Université Louis Pasteur de Strasbourg École Européenne de Chimie, Polymère et Matériaux de Strasbourg







THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur à l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I

Discipline : Chimie

Par

Sébastien GOEB

Construction d'entités luminescentes autour des unités thiophènes, bipyridines et

boradiazaindacènes.

Soutenue le 6 Novembre 2006 devant la commission d'examen :

Pr. Mir Wais HOSSEINI Pr. Edwin CONSTABLE Dr. Jean RONCALI Dr. Antoinette DE NICOLA Dr. Raymond ZIESSEL Rapporteur Interne Rapporteur Externe Directeur de Thèse Directeur de Thèse

« La vie c'est comme une bicyclette, il faut avancer pour ne pas perdre l'équilibre. »

Albert Einstein.

Remerciements

Le 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 – Strasbourg I).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Dr. Raymond Ziessel pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Son enthousiasme débordant et ses vastes connaissances scientifiques m'ont permis de mener à bien mes travaux de recherche.

Tous mes remerciements d'adressent également au Dr. Antoinette De Nicola pour la patience avec laquelle elle m'a guidé tout au long de ces années. Ses précieux conseils ainsi que la méthodologie de travail qu'elle m'a transmise ont été indispensables à la réussite de mon travail.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance au Dr. Gilles Ulrich pour ses conseils avisés et sa bonne humeur.

Je suis sensible à l'honneur que me font le Pr. Mir Wais Hosseini, le Pr. Edwin Constable et le Dr. Jean Roncali en acceptant de juger mon travail.

J'adresse mes remerciements au Pr. Barigelletti, au Pr. Harriman, au Dr. Pascal Retailleau, au Pr. Aldo Roda et au Dr. Michel Schmitt pour leur collaboration.

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres du laboratoire, passagers ou permanents, qui ont contribué à la bonne ambiance au sein de l'équipe.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus chaleureux à mon épouse, Elsa, pour le soutien illimité dont elle a fait preuve durant ces années et pour les sacrifices personnels qu'elle accepte de faire pour rester à mes côtés.

Liste des abréviations

Α	accepteur	K	kelvin
bpy	2,2'-bipyridine	λ	longueur d'onde
BSA	albumine sérique bovine	LDA	lithium diisopropylamide
CCM	chromatographie sur couche	LEC	Light Emitting Capacitor
	mince	LMCT	Ligand Metal Charge Transfer
Coll.	collaborateurs	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular
СТ	Charge Transfer		Orbital
D	donneur	MLCT	Metal Ligand Charge Transfer
dec	décomposition	Ν	normal
DMAP	4-diméthylaminopyridine	NHS	N-hydroxysuccinimide
DMF	diméthylformamide	OLED	Organic Light-Emitting Diode
DMSO	diméthylsulfoxyde	PEG	polyéthylène glycol
3	coefficient d'extinction	GP	groupement protecteur
	molaire	RMN	résonance magnétique
EDCI	1-(3-diméthylaminopropyle)-3-		nucléaire
	éthylcarbodiimide	RPE	résonance paramagnétique
équiv.	équivalent		électronique
ESMS	Electro-Spray Mass	τ	temps de vie
	Spectroscopy	Tamb	température ambiante
еT	electron Transfer	TBAPF ₆	tetra-n-butylammoniumhexa-
φ	rendement quantique		fluorophosphate
FAB	Fast Atom Bombardment	TEOA	triéthyl orthoacétate
Fc	ferrocène	Terpy	terpyridine
φ _t	efficacité de transfert	TES	triéthylsilyle
номо	Highest Occupied Molecular	THF	tétrahydrofurane
	Orbital	TIPS	triisopropylsilyle
Ι	intensité	TMS	triméthylsilyle
IR	infrarouge	u.a.	unité arbitraire
irrev.	irréversible	UV	ultra violet

Table des Matières

Aı	vant-propos	11
C]	HAPITRE I : Introduction	13
1.	Processus de transfert d'électron et d'énergie	15
	1.1. Les processus de transfert	16
	1.2. Transitions radiatives et non radiatives	17
	1.3. Durée de vie et rendement quantique de luminescence	19
	1.4. Les mécanismes de transfert d'énergie 1.4.1. Le mécanisme de Förster 1.4.2. Le mécanisme de Dexter	20
2.	Les complexes Ru (II)- et Os (II)-polypyridiniques	22
	2.1. Systèmes organométalliques existants	
	2.1.1. Les complexes de porphyrine	
	2.1.2. Les complexes de lanthandes	
	2.2. Les complexes polypyridiniques de Ruthénium et d'Osmium	
	2.2.1. Nature et proprietes photophysiques	
	2.2.2. Applications	
	2.2.2.1. Transferr a chergie er / oa a cicerron	
	2.2.2.2.1 Notocatalyse 2.2.2.3 Détection	33
	2.2.2.4. Électroluminescence	
3.	Les dérivés du boradiazaindacène (bodipys)	35
	3.1. Propriétés des bodipys	
	3.2. Applications	
	3.2.1. Marquage	
	3.2.2. Détection	
	3.2.3. Antennes moléculaires	39
4.	Objectifs du travail de thèse	40
	4.1. Transfert de complexe à complexe	41
	4.1.1. Synthèse des ligands	

	4.1.2. Synthèse des complexes	43
	4.2. Transfert de complexe à bodipy	43
C] mo	HAPITRE II : Synthèse et étude de ligands polytopiques où alternent odules bipyridines et (dialkylthiényl)éthynyles	des .53
1.	Synthèse des ligands	.53
	1.1. Formation de liaisons C-C catalysée par du palladium	54
	1.2. Stratégie de synthèse	
	1.2.1. Préparation des dérivés du thiophène et de la bipyridine	58
	1.2.1.1. Préparation des dérivés du thiophène	58
	1.2.1.2. Préparation des dérivés de la bipyridine	60
	1.2.2. Préparation des ligands	61
	1.2.3. Limitation de la méthode	63
	1.3. Nouvelle strategie de synthese	64
	1.3.1. Synthese du compose cle	66
	1.3.2. Symulese des ligands nossédant un nombre pair de hippridine	69
	1.3.2.1. 1 reparation des ligands possedant un nombre junt de bipyriaine	09
	1 3 3 Caractérisation des ligands	72
2.	Propriétés physico-chimiques des ligands	.77
	2.1. Comportement électrochimique	77
	2.1.1. Introduction sur la voltampérométrie cyclique	77
	2.1.2. Comportement électrochimique des ligands	79
	2.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	81
	2.3. Spectroscopie de fluorescence	82
3.	Conclusion	.87
C	HAPITRE III : Synthèse et propriétés des complexes Ru(II) et Os(II) des liga	nds
po	lytopiques	.91
1.	Synthèse et propriétés des complexes du dimère	.93
	1.1. Synthèse des complexes	94
	1.1.1. Synthèse des complexes homonucléaires	95
	1.1.1.1. Les complexes de ruthénium(II)	95
	1.1.1.2. Les complexes d'osmium(II)	96
	1.1.2. Synthèse des complexes hétéronucléaires, RuOs et ReOs	97

	1.2. Caractérisation et propriétés physico-chimiques	
	1.2.1. Caractérisation par RMN	99
	1.2.2. Propriétés électrochimiques	100
	1.2.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	104
	1.2.4. Spectroscopie d'émission	107
	1.2.5. Etude du transfert d'énergie	109
2.	Synthèse et propriétés des complexes du trimère	
	2.1. Synthèse des complexes	
	2.1.1. Stratégie de synthèse	111
	2.1.2. Préparation des différents fragments	113
	2.1.2.1. Les fragments externes	113
	2.1.2.2. Les fragments internes	
	2.1.3. Préparation des complexes	
	2.1.3.1. Les complexes mononucléaires	
	2.1.3.2. Les complexes dinucleaires	
	2.1.3.3. Les complexes trinucleaires	
	2.2. Caractérisation et propriétés physico-chimiques	
	2.2.1. Caractérisation par RMN	120
	2.2.2. Propriétés électrochimiques	
	2.2.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	
	2.2.4. Spectroscopie d'emission	130
3.	Conclusion	
3.	Conclusion	
3. C	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent	
3. C	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes	
3. Cl	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy	
3. C. 1.	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy 1.1. Synthèse du bodipy accepteur	
3. C 1.	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy 1.1. Synthèse du bodipy accepteur 1.2. Propriétés physiques de l'accepteur	
3. C	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy 1.1. Synthèse du bodipy accepteur 1.2. Propriétés physiques de l'accepteur 1.2.1.Comportement électrochimique	132 s à grand 135 138 138 138 141
3. C	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy 1.1. Synthèse du bodipy accepteur 1.2. Propriétés physiques de l'accepteur 1.2.1.Comportement électrochimique 1.2.2.Spectroscopie d'absorption UV-Visible	132 s à grand 135 138 138 138 141 141 143
 3. C. 1. 2. 	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy 1.1. Synthèse du bodipy accepteur 1.2. Propriétés physiques de l'accepteur 1.2.1.Comportement électrochimique 1.2.2.Spectroscopie d'absorption UV-Visible Vers la synthèse de complexes Ru(II) et Os(II) de bodipy	132 a grand 135 138 138 138 141 141 143 144
 3. C. 1. 2. 	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy 1.1. Synthèse du bodipy accepteur 1.2. Propriétés physiques de l'accepteur 1.2.1.Comportement électrochimique 1.2.2.Spectroscopie d'absorption UV-Visible Vers la synthèse de complexes Ru(II) et Os(II) de bodipy 2.1. Formation de la liaison bore – carbone	132 s à grand 135 138 138 138 141 141
 3. C. 1. 2. 	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy 1.1. Synthèse du bodipy accepteur 1.2. Propriétés physiques de l'accepteur 1.2.1.Comportement électrochimique 1.2.2.Spectroscopie d'absorption UV-Visible Vers la synthèse de complexes Ru(II) et Os(II) de bodipy 2.1. Formation de la liaison bore – carbone	132 s à grand 135 138 138 138 138 141 143 144 143 144 145
3. C 1. 2.	 Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy 1.1. Synthèse du bodipy accepteur	132 s à grand 135 138 138 138 138 141 141 141 143 144 145 146
3. C. 1. 2.	 Conclusion	132 s à grand 135 138 138 138 138 141 141 143 144 144 145 146 147
3. C 1. 2.	Conclusion HAPITRE IV : Synthèse et propriétés de systèmes luminescent déplacement de Stokes Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy 1.1. Synthèse du bodipy accepteur 1.2. Propriétés physiques de l'accepteur 1.2.1.Comportement électrochimique 1.2.2.Spectroscopie d'absorption UV-Visible Vers la synthèse de complexes Ru(II) et Os(II) de bodipy 2.1. Formation de la liaison bore – carbone 2.2. Etudes de tandems donneur-accepteur organiques 2.2.1. Synthèse des tandems par substitution des fluors 2.2.1.1. Synthèse de tandems symétriques 2.2.1.2. Synthèse de composés dissymétriques	132 s à grand 135 138 138 138 138 141 141 141 143 144 145 145 146 147 149
3. C 1. 2.	Conclusion	132 s à grand 135 135 138 138 138 138 141 141 143 144 145 146 149 150
3. C 1. 2.	Conclusion	132 s à grand 135 138 138 138 138 138 141 141 141 141 145 145 146 147 150

	2.2.1.3.2. Comportement électrochimique	
	2.2.1.3.3. Comportement spectroscopique	
	2.2.1.4. Synthèse des ligands	159
	2.2.2. Synthèse des tandems par réaction de couplage	
	2.2.2.1. Synthèse de tandems symétriques	
	2.2.2.2. Synthèse d'un tandem dissymétrique	
	2.2.2.3. Propriétés physico-chimiques	
	2.2.2.3.1. Comportement électrochimique	
	2.2.2.3.2. Comportement spectroscopique	
	2.2.2.4. Synthèse des complexes	
	2.2.2.5. Spectroscopie d'absorption	
	2.3. Conclusion	
3.	Vers le marquage de protéines	174
	3.1. Introduction	
	3.1. Introduction	
	 3.1. Introduction 3.2. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel 3.2.1. Synthèse du marqueur 	
	 3.1. Introduction 3.2. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel 3.2.1. Synthèse du marqueur 3.2.2. Propriétés photophysiques 	
	 3.1. Introduction 3.2. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel 3.2.1. Synthèse du marqueur 3.2.2. Propriétés photophysiques 3.2.3. Application : greffage sur la protéine BSA 	
	 3.1. Introduction 3.2. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel 3.2.1. Synthèse du marqueur 3.2.2. Propriétés photophysiques 3.2.3. Application : greffage sur la protéine BSA 	
	 3.1. Introduction 3.2. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel	
4.	 3.1. Introduction 3.2. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel 3.2.1. Synthèse du marqueur 3.2.2. Propriétés photophysiques 3.2.3. Application : greffage sur la protéine BSA 3.3. Problématique de la solubilité dans l'eau Conclusion 	
4. <i>C</i>	 3.1. Introduction 3.2. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel 3.2.1. Synthèse du marqueur 3.2.2. Propriétés photophysiques 3.2.3. Application : greffage sur la protéine BSA 3.3. Problématique de la solubilité dans l'eau Conclusion 	
4. <i>C</i>	 3.1. Introduction 3.2. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel 3.2.1. Synthèse du marqueur 3.2.2. Propriétés photophysiques 3.2.3. Application : greffage sur la protéine BSA 3.3. Problématique de la solubilité dans l'eau Conclusion 	

Avant-propos

Imaginez un ordinateur miniature aussi puissant que les superordinateurs d'aujourd'hui. Impossible ? Peut-être pas, si ses minuscules circuits électroniques sont câblés au moyen de molécules. C'est l'un des objectifs pour lequel la recherche dans le domaine de l'électronique moléculaire connaît depuis ces vingt dernières années un essor considérable.

Aujourd'hui, l'électronique moléculaire apparaît comme l'électronique du futur. Par rapport aux circuits intégrés sur silicium, les molécules présentent l'avantage d'être plus petites. L'utilisation des matériaux moléculaires permettra de diminuer significativement la taille des composants et donc d'en mettre un plus grand nombre par unité de surface pour gagner en rapidité ou en densité de stockage. En outre, l'électronique moléculaire utilise de faibles courants, ce qui autorisera un gain énergétique par rapport à la consommation électrique des circuits intégrés sur silicium.

Le domaine de l'électronique moléculaire peut être divisé en trois catégories. D'abord, celle des fonctions simples de l'électronique : il s'agit de créer des matériaux et des assemblages de matériaux moléculaires capables de fournir les fonctions simples utilisées en électronique, en optique ou en optoélectronique tels des conducteurs, isolants, semiconducteurs, émetteurs de lumière, capteurs chimiques... La deuxième catégorie est représentée par les circuits électroniques à la miniaturisation limite. Ils sont constitués par des molécules ayant individuellement des propriétés " actives " du type transistor. La troisième catégorie consiste à élaborer des ensembles intelligents biomimétiques remplissant une fonction complexe.

Dans l'électronique classique, l'un des principaux obstacles pour diminuer la taille des systèmes à l'échelle nanoscopique est celui des connecteurs qui relient entre eux les différents composants. La mise au point de puces électroniques à composition moléculaire totale nécessitera le passage par des systèmes hybrides alliant électronique classique et moléculaire. L'idée est donc de remplacer peu à peu les microcomposants par des homologues moléculaires de taille nanométrique, afin de réduire au minimum les circuits. Afin d'assurer une transmission efficace des informations entre ces derniers, les connections moléculaires présentent des avantages incontestables.

L'étude du transfert d'énergie au sein même d'une molécule est donc un domaine largement étudié. Il peut avoir lieu le long d'un axe polarisé conjugué comme dans les fils moléculaires ou, plus simplement, de façon unidirectionnel entre deux chromophores formant une diade (ou tandem donneur accepteur).

INTRODUCTION



CHAPITRE I

Introduction

Les travaux de cette thèse peuvent être classés en deux grandes parties. La première s'intéresse à l'élaboration de molécules photosensibles permettant la propagation d'énergie ou d'électron sur de longues distances. La synthèse et les études des propriétés photophysiques d'une série de ligands (monomère au pentamère) construits autour des unités bipyridines et thiophènes ont été réalisés (**Chapitre II**). Ensuite, les complexes d'osmium et de ruthénium qui leurs sont associés ont été préparés et étudiés (**Chapitre III**). La deuxième partie de ce mémoire traite de la synthèse et des propriétés spectrales de nouveaux fluorophores organiques. L'utilisation de l'unité thiényle comme substituant d'un dérivé boré du dibenzopyrrométhène a permis l'obtention de diades à grand déplacement de Stokes qui fluorescent dans le proche infrarouge (**Chapitre IV**).

Ce chapitre d'introduction traitera dans un premier temps des processus de transfert d'énergie ou d'électron photoinduits pouvant avoir lieu au sein d'une molécule. Les propriétés et les applications de plusieurs chromophores organométalliques et organiques seront ensuite discutées et plus particulièrement celles des complexes polypyridiniques de ruthénium (II) et d'osmium (II), et des dérivés du boradiazaindacène (bodipy). Finalement, les objectifs et les systèmes ciblés pour ce travail de thèse seront exposés.

1. Processus de transfert d'électron et d'énergie

Dans le domaine de l'électronique moléculaire,¹ la synthèse de molécules hautement conjuguées² est un objectif très important. Un intérêt tout particulier a été porté aux architectures moléculaires pour lesquelles les transferts d'électron ou d'énergie ont lieu sur de

longues distances.³ Dans ce but, de nombreux édifices photosensibles (chromophores reliés par un espaceur) ont été étudiés. Les chromophores peuvent être des entités organiques⁴ ou inorganiques;⁵ si les niveaux énergétiques sont appropriés, il est possible d'associer les deux.⁶ Ces systèmes peuvent être simples telles que les diades (**Figure 1a**)⁴ ou plus complexes, les polyades (**Figure 1b**).⁵ Ces dernières peuvent être un enchaînement de sousunités identiques où le transfert d'électron ou d'énergie se ferait par saut entre les sites. L'efficacité du transfert énergétique dans ce type de système dépend de la nature du donneur et de l'accepteur, mais également de la capacité de l'espaceur à assurer la communication entre les centres photo-actifs.



Figure 1. Représentation schématique d'une diade (a) et d'une polyade (b)

1.1. Les processus de transfert

Pour observer un transfert d'énergie ou d'électron photoinduit entre deux entités, elles doivent posséder des orbitales d'énergie différente. L'excitation lumineuse de l'entité de plus haute énergie (donneur) pourra, sous certaines conditions, entraîner un transfert énergétique vers la seconde entité (accepteur).

Depuis les années 1970, les phénomènes de désactivation des états excités sont d'un intérêt majeur pour les scientifiques. Les processus de désactivation de ces états peuvent être liés à (**Figure 2**) :⁷

- un transfert d'énergie de D (donneur) vers A (accepteur) passant par un état A* électroniquement excité (**Figure 2a**)⁸

- un transfert d'électron photoinduit passant par un état transitoire électroniquement excité
 D* (Figure 2b)⁹

- un transfert d'électron, appelé transfert d'intervalence, avec passage direct d'un électron de D vers A à travers un état transitoire vibroniquement excité. Ce transfert est effectif dans les systèmes à valence mixte (**Figure 2c**).¹⁰



Figure 2. Représentation des processus de transfert d'énergie ou d'électron dans des systèmes donneur-accepteur illustrés dans chaque cas par un exemple

1.2. Transitions radiatives et non radiatives

Lorsqu'une onde électromagnétique entre en interaction avec les électrons des molécules qui constituent la matière, l'absorption d'un photon d'énergie suffisante permet la promotion d'un électron de l'état fondamental vers des états électroniques d'énergie supérieure. Par un phénomène de relaxation complexe (k_{rel}) entre niveaux vibrationnels et électroniques, l'électron relaxe rapidement dans le premier état excité (S_1) en équilibre vibrationnel avec le milieu extérieur. À partir de cet état, deux processus de désactivation peuvent avoir lieu (Figure 3).



Figure 3. Diagramme simplifié des niveaux d'énergie de Perrin-Jablonski

- *Transition non-radiative* : la molécule dans son état excité revient à l'état fondamental sans émission de photon. L'énergie est cédée de façon très rapide par collision vibrationnelle avec l'environnement. Les désactivations non-radiatives peuvent se faire par conversion interne (k_{nr}) entre des états de même multiplicité de spin ou par un croisement intersystème (k_{ic}) entre des états de multiplicité de spin différent.

Le processus de désactivation non radiatif est d'autant plus efficace que le fluorophore interagit avec le solvant. Ceci explique que le rendement quantique de fluorescence est généralement faible dans les milieux polaires et souvent beaucoup plus forts dans les milieux apolaires.

- *Transition radiative* : la molécule dans son état excité relaxe à l'état fondamental avec émission de photons. Les transitions radiatives peuvent alors être classées par les règles de sélections spectroscopiques en transitions permises ou interdites. Les transitions singulet-singulet (fluorescence k_{rf}) sont permises, par contre les transitions triplet-singulet (phosphorescence k_{rp}) sont formellement interdites car les fonctions de spin appartenant à des termes de multiplicités différents sont orthogonales. Une faible probabilité de transition subsiste néanmoins lorsqu'il y a un couplage spin-orbite, comme dans le cas des complexes métalliques.

En général, les processus énergétiques photoinduits font intervenir les niveaux S_0 , S_1 et T_1 . Le croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ est favorable par rapport à la conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$, si la différence d'énergie entre S_0 et S_1 est grande. Ce cas concerne notamment les complexes de métaux de transition où le couplage spin-orbite est important, le croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ l'emporte sur la fluorescence de sorte que de nombreux photons absorbés par la molécule contribuent au peuplement de l'état triplet T_1 . Autrement dit, tous les processus photophysiques émaneront de l'état excité le plus bas en énergie et ceci indépendamment de la longueur d'onde de la lumière incidente.¹¹

1.3. Durée de vie et rendement quantique de luminescence

La durée de vie et le rendement quantique sont deux valeurs physiques qui caractérisent les états excités d'une molécule.

La durée de vie τ correspond à la durée moyenne pendant laquelle la molécule reste à l'état excité avant de retourner à son état fondamental. La durée de vie est plus longue dans l'état triplet que celle de l'état singulet. La combinaison des désactivations radiatives et non-radiatives subies par chaque état excité détermine sa durée de vie :

$$\tau = 1/(k_r + k_{nr}) \tag{1}$$

Le rendement quantique d'émission $\boldsymbol{\Phi}$ est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par la molécule. Il peut être exprimé en fonction des constantes de vitesse des processus respectifs, selon l'équation :

$$\Phi = k_r / (k_r + k_{nr}) \qquad (2)$$

Ainsi ces équations permettent de déterminer les constantes de vitesse k_r et k_{nr} en fonction des quantités mesurables τ et Φ :

$$k_r = \Phi / \tau$$
 et $k_{nr} = (1 - \Phi) / \tau$ (3)

En pratique, le rendement quantique du composé étudié est déterminé par comparaison avec un composé fluorescent de référence. Pour minimiser les erreurs liées aux facteurs de correction du système de détection, il est souhaitable que les deux composés puissent être excités à la même longueur d'onde et que leurs spectres d'émission couvrent le même domaine.

1.4. Les mécanismes de transfert d'énergie

Le transfert d'énergie intramoléculaire entre un donneur et un accepteur peut avoir lieu selon certaines conditions. Des travaux préliminaires sur ce phénomène ont été effectués par T. H. Förster en 1948.¹² Ce n'est que dans les années cinquante que deux théories virent le jour. Tout d'abord en 1953, D. C. Dexter proposa un mécanisme selon lequel le transfert était basé sur un double échange d'électron favorisé par le recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur d'énergie.¹³ Six années plus tard, T. H. Förster proposa un autre mécanisme où le transfert d'énergie reposait sur les interactions dipolaires. Ce mécanisme de résonance nécessite un recouvrement spectral entre le donneur et l'accepteur.¹⁴

1.4.1. Le mécanisme de Förster

Ce mécanisme, appelé mécanisme coulombique ou de résonance, définit un transfert d'énergie par interaction dipôle-dipôle, et ne nécessite donc pas d'interaction orbitalaire spécifique entre le donneur et l'accepteur.



Figure 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 calculée à partir des paramètres structuraux et spectroscopiques s'exprime de la façon suivante :

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

 $\Phi_{\rm F}$ 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).

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 $1/R_{CC}^6$. Il s'agit d'un mécanisme de résonance qui a lieu à travers l'espace, sans échange d'électron entre le donneur dans son état excité D* et l'accepteur A.

1.4.2. Le mécanisme de Dexter

Ce mécanisme est décrit comme un double échange d'électron. Il nécessite un bon recouvrement entre les orbitales HOMO et LUMO du donneur et de l'accepteur.



Figure 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 :

$$k_d = \frac{2H_{DA}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda_{\rm RT}}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\neq}}{RT}\right) \quad (5)$$

Le couplage électronique H_{DA} diminue exponentiellement avec la distance. ΔG^{\neq} correspond à l'énergie d'activation du processus. λ_{RT} décrit l'énergie de réorganisation du système accompagnant le transfert d'énergie.

Dans certains cas, ces deux mécanismes peuvent avoir lieu simultanément dans un même système. Il reste tout de même possible, grâce à la nature des transitions impliquées et à la distance entre le donneur et l'accepteur, de déterminer quelle composante, et donc quel mécanisme, est prédominant. La principale différence entre ces deux modèles est la distance sur laquelle ces interactions peuvent avoir lieu. Le mécanisme de Dexter n'est efficace que pour des distances très courtes (<10 Å) car un fort recouvrement orbitalaire est requis, alors que le mécanisme de Förster s'applique à des distances beaucoup plus longues (jusqu'à 100 Å)¹⁵ et est fortement dépendant du recouvrement spectral du spectre d'émission du donneur et du spectre d'absorption de l'accepteur.

Les systèmes moléculaires de type donneur accepteur nécessitent l'association de deux chromophores énergétiquement différents. Ces derniers peuvent être des complexes organométalliques ou des composés organiques.

2. Les complexes Ru (II)- et Os (II)-polypyridiniques

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation central métallique lié à un ou plusieurs ligands qui sont des molécules ou des ions susceptibles de fournir un doublet électronique au cation.

Il existe différents systèmes photoactifs de ce type, parmi les plus courants, les complexes de porphyrines, les complexes de lanthanides et de polypyridines.

2.1. Systèmes organométalliques existants

2.1.1. Les complexes de porphyrine

Les porphyrines¹⁶ sont des molécules à structures cycliques ayant une place importante dans le métabolisme respiratoire des êtres vivants. En effet, elles entrent dans la composition de l'hémoglobine impliquée dans le transport de l'oxygène.



Figure 6. Représentation générale d'une porphyrine "base libre" et d'une porphyrine métallée

Une porphyrine est un macrocycle hétérocyclique constitué de 4 sous-unités pyrroles reliées sur les carbones "alpha" par 4 ponts méthènes. Les porphyrines peuvent se combiner avec des métaux, s'associant ainsi avec elles dans la cavité centrale. Il existe des porphyrines contenant un atome de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, de zinc..., et de nombreux autres métaux.

En raison de leur structure électronique particulière, les porphyrines sont des molécules très colorées. Elles présentent dans le domaine de l'ultra-violet et du visible deux types de bandes d'absorption, attribuées à des transitions π - π *:

- une bande très intense ($\epsilon > 105\ 000\ M^{-1}\ cm^{-1}$) située entre 380 et 450 nm, appelée bande de Soret ou bande B. Elle est caractéristique de l'aromaticité de la molécule
- une série de bandes située dans le visible appelées bandes Q, moins intenses ($\epsilon \sim 10$ 000 M⁻¹ cm⁻¹) mais néanmoins responsable de la couleur des porphyrines. Le nombre de bandes Q permet généralement de distinguer les porphyrines "base libre" et les métallo-porphyrines. Les bases libres présentent quatre bandes Q alors que les métallo-porphyrines, qui ont une symétrie plus grande, n'en ont que deux (voire une) en général.

L'énergie et l'intensité de ces bandes dépendent des substituants de la porphyrine, du métal, des ligands additionnels sur le métal et des déformations du macrocycle.

Le champ d'application de ces macrocycles tétrapyrroliques est très vaste : catalyseurs d'oxygénation de substrat organique,¹⁷ dégradation de matière organique¹⁸ ou encore matériaux pour l'optoélectronique comme le fils moléculaire photonique composé par trois types de chromophores d'énergie différente élaboré par J. S. Lindsey¹⁹ (**Figure 7**).



Figure 7. Représentation du fil moléculaire élaboré par J. S. Lindsey

La sélection judicieuse de ces derniers permet la propagation énergétique le long de l'axe constitué par un enchaînement de méso-arylporphyrines de zinc liées entre elles grâce à des ponts éthynes. Ainsi, l'excitation du chromophore de plus haute énergie, un dérivé boré du dipyrrométhène, conduit à l'émission du chromophore de plus basse énergie, la porphyrine non compléxée. Lors de ce processus, l'exciton transite très rapidement par l'ensemble des porphyrines de zinc avec une efficacité globale 76%.

2.1.2. Les complexes de lanthanides

La série chimique des lanthanides est composée par les métaux de transition situés entre les éléments de numéros atomiques 57 (La) à 70 (Yb) inclus. Ceux-ci sont aussi appelés plus communément terres rares, même si ce terme n'est pas très approprié étant donné qu'en dehors du prométhium, ils sont relativement abondants. Les lanthanides sont des éléments dont les orbitales 4f sont, en général, partiellement ou complètement remplies. Ces orbitales f sont relativement internes, ce qui explique que les ions des éléments de ces séries forment des liaisons chimiques généralement de caractère ionique.

Les propriétés spectroscopiques, électroniques et magnétiques particulières des lanthanides permettent leur utilisation dans de nombreux domaines en tant que matériaux luminescents,²⁰ catalyseurs²¹ ou encore marqueurs luminescents²² pour des applications en analyse biologique.

Pour le marquage biomédical, des rendements quantiques élevés et des temps de vie de luminescence de l'ordre de la milliseconde, permettent leur utilisation en microscopie de luminescence en temps résolu, en s'affranchissant de la fluorescence résiduelle des milieux biologiques (exemple **Figure 8**).



Figure 8. Marqueur biologique développé au laboratoire par N. Weibel²³ permettant d'exploiter la fluorescence en temps résolu

La conception et l'étude de complexes d'ions lanthanides, principalement l'europium et le terbium ont fait l'objet de nombreuses études permettant l'obtention de composés luminescents stables. L'aspect primordial de cette recherche est la possibilité d'optimiser les propriétés luminescentes du centre métallique par un choix approprié de ligands. Les bandes d'émission caractéristiques de ces complexes en solution proviennent exclusivement du niveau ${}^{5}D_{n}$.

2.2. Les complexes polypyridiniques de Ruthénium et d'Osmium

2.2.1. Nature et propriétés photophysiques

Les polypyridines sont une famille de ligands bi ou tridentates (Figure 9).



Figure 9. Représentation de quelques polypyridines

Ils possèdent une première orbitale moléculaire vacante (LUMO) énergétiquement accessible. En plus d'être photostables, ils forment facilement avec les métaux de transitions d⁶ des complexes de type $[M(L)_2]^{2+}$ et $[M(L)_3]^{2+}$ qui présentent une bande de transfert de charge du métal vers le ligand très intense dans le visible.

Les centres chélatants de type bipyridine (bpy), phénanthroline (phen) et terpyridine (tpy) sont particulièrement adaptés à la conception de systèmes photo- ou électro-actifs permettant le transfert d'énergie ou d'électron sur de longues distances.

D'un point de vue structurale, la terpyridine offre des propriétés plus adaptées à la synthèse de ligands pontés. En effet, la connection entre les ligands de type bipyridine et phénanthroline par un espaceur n'est pas possible le long de l'axe de coordination alors que la position 4' de la terpyridine le permet (**Figure 10**). De plus, les complexes de bipyridine et de phénanthroline sont chiraux,²⁴ chaque unité $M(bpy)_3^{n+}$ ou $M(phen)_3^{n+}$ existe sous deux formes énantiomériques alors que les complexes $M(tpy)_2^{n+}$ ne le sont pas.



Figure 10. Représentation de complexes dinucléaires basés sur la bipyridine, la phénanthroline et la terpyridine indiquant leur géométrie

Cependant, d'un point de vue photophysique, les propriétés des chélates bidentates bipyridines et phénanthrolines sont plus intéressantes que celles des chélates tridentates terpyridines. Il est connu qu'en solution à température ambiante, les complexes $Ru(bpy)_3^{2+}$ et $Ru(phen)_3^{2+}$ luminescent avec des temps de vie long (temps de vie du ³MLCT de l'ordre de

0,1 à 1 μ s)²⁵ alors que le complexe Ru(tpy)₂²⁺ ne luminesce que très peu avec des temps de vie du ³MLCT de l'ordre de 250 ps.²⁶

L'état fondamental, tout comme les états excité des complexes Ru(II) et Os (II) polypyridiniques font intervenir les orbitales liantes π et antiliantes π^* localisées sur les ligands, ainsi que les niveaux t_{2g} et e_g, provenant des orbitales d centrées sur le métal (**Figure 11**).



Figure 11. Transitions électroniques dans un complexe octaédrique ML₆

À l'état fondamental, seules les orbitales liantes π et les orbitales t_{2g} sont peuplées. Lorsque ces composés sont excités par de la lumière, il est possible d'y distinguer trois transitions principales :²⁷

• Transition entre orbitales moléculaires localisées sur le métal (MC : Metal Centered) ou transitions d-d

Transitions entre orbitales moléculaires localisées sur le ligand (LC : Ligand Centered)
 ou transitions π-π*

• Transitions entre orbitales moléculaires localisées dans différentes zones se faisant par un déplacement de la charge électronique du ligand vers le métal ou vice versa. Ces transitions sont appelées transitions à transfert de charge (CT : Charge Transfer). Deux types de transitions peuvent être distinguées : le transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) et le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT).

Ces complexes présentent une bande de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) très intense dans la partie visible du spectre d'absorption. Cette dernière est responsable de la coloration de ces complexes.

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 ¹MLCT. Par un phénomène complexe de relaxation entre les niveaux vibrationnels et électroniques, l'électron relaxe rapidement vers le niveau vibrationnel le plus bas en énergie de l'état excité ¹MLCT ($\mathbf{k}_{rel} = 10^{11}$ à 10^{14} s⁻¹). Le ruthénium ou l'osmium (atome lourd) sont responsables d'un croisement intersystème quantitatif très rapide (~100 fs) vers l'état excité ³MLCT. À partir de ce niveau, le retour à l'état fondamental du complexe peut être radiatif (\mathbf{k}_{r}), ou non-radiatif (\mathbf{k}_{nr}). La désactivation radiative est appelée phosphorescence (**Figure 12**).



Figure 12. Diagramme simplifié de Jablonski. k_{rel} , k_{isc} , k_r , k_{nr} , k_{rxn} , représentent respectivement les constantes de vitesse de relaxation vers l'état ¹MLCT (k_{rel}), de croisement intersystème (k_{isc}), de désactivation radiactive (k_r), de désactivation non-radiative (k_{nr}), et de transfert d'énergie ou d'électron (k_{rxn})

2.2.2. Applications

Les complexes polypyridiniques de ruthénium (II) et d'osmium (II) luminescents présentent des propriétés photochimiques et photophysiques remarquables.²⁵ Ils sont principalement utilisés pour l'étude de processus de transfert d'énergie et d'électron

photoinduits à travers un espaceur. Ces complexes possèdent également des propriétés permettant leurs applications dans de nombreux autres domaines comme ceux des antennes moléculaires,²⁸ des cellules photovoltaïques,²⁹ de la photocatalyse,³⁰ de la détection,³¹ du marquage biologique³² et de l'électroluminescence.³³

2.2.2.1. Transfert d'énergie et / ou d'électron

Dans les systèmes de type D-A, les complexes métalliques peuvent être donneur ou accepteur d'énergie ou d'électron, et le pont les reliant est généralement organique. Ce dernier joue un rôle primordial dans les processus de transfert intramoléculaire d'énergie ou d'électron photo-induits.³⁴ Il peut soit favoriser le processus de transfert en jouant le rôle de coupleur électronique ou à l'inverse interdire toute communication en jouant le rôle d'isolant.

De nombreux modèles pour l'étude du transfert intramoléculaire d'énergie ont déjà été synthétisés. Les diades pontées de façon covalente D-A, sont des systèmes exemplaires pour l'étude de transfert d'énergie et / ou d'électron.

La Figure 13 représente des diades de complexes bipyridiniques où les chromophores sont reliés par un espaceur flexible (a) ou rigide (b). La chaîne alkyle reliant les complexes ruthénium et osmium dans la molécule 1^{35} n'assure pas une bonne interaction électronique entre ces sites. L'interaction est donc de type dipôle – dipôle et le mécanisme de transfert photoinduit est de type Förster. La vitesse de transfert Ru \rightarrow Os est modérément rapide, de l'ordre de 4,5 x 10^8 s⁻¹. Dans un système similaire 2^{36} où l'espaceur est rigide et conjugué, l'interaction électronique entre les deux chromophores est plus élevée. La vitesse de transfert Ru \rightarrow Os est plus rapide, de l'ordre de 250 x 10^8 s⁻¹. Le mécanisme de transfert à lieu à travers les liaisons, il est de type Dexter. La nature de l'espaceur utilisé permet donc de moduler le mécanisme et la vitesse de transfert d'information.



Figure 13. Représentation de diades élaborées par les équipes (a) de M. Kamachi et (b) de R. Ziessel

Plusieurs travaux se sont également intéressés à la propagation d'énergie ou d'électron sur de plus longues distances, en modulant la taille de l'espaceur. C'est dans cette optique que s'inscrivent les travaux réalisés en 1994 par l'équipe de J. P. Sauvage.³⁷ Une série de complexes bis-terpyridiniques dans lesquels les centres Ru et Os étaient reliés par l'intermédiaire d'un espaceur comportant un certain nombre de groupements *p*-phénylènes a été synthétisé (**Figure 14**).



Figure 14. Diades développées par l'équipe de J. P. Sauvage

Dans les composés **3** (n = 0, 1, 2), la distance entre les métaux est de 11, 16 et 20 Å respectivement. L'irradiation à 500 nm de ces composés se traduit par un transfert d'énergie rapide du Ru vers l'Os selon le mécanisme double échange d'électron (type Dexter), avec une constante de vitesse $k_{en} > 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Cette constante de transfert d'énergie n'a pas pu être déterminée exactement car la durée de vie résiduelle de l'état excité de la sous-unité [Ru(terpy)₂] est trop courte pour la sensibilité des appareils de mesure utilisés.

En 1999, l'équipe de V. Balzani a développé de nouveaux fils moléculaires basés sur un espaceur similaire mais en utilisant un dérivé de la 2,2'-bipyridine comme centre chélatant.³⁸ Ces travaux ont permis de mesurer les vitesses de transfert entre les centres métalliques (3,7 x 10^{-8} à 1,3 x 10^{-8} s⁻¹) et ont calculé un facteur d'atténuation β de 0,32 Å⁻¹.



Figure 15. Diades développpées par V. Balzani et coll.

Au même moment, des travaux ont été réalisés au laboratoire par A. Khatyr (**Figure 16**).³⁹ Les études photophysiques ont mis en évidence un transfert d'énergie du centre Ru (II) vers le centre Os (II) avec un coefficient d'atténuation très faible $\beta = 0,11$ Å⁻¹. Ce transfert est observé même pour le composé n = 5 où la distance séparant les deux chromophores est supérieure à 50 Å.



Figure 16. Diades synthétisées par A. Khatyr

Les processus énergétiques de transfert ayant lieu dans tous ces systèmes dinucléaires peuvent être schématisés de la façon suivante (Figure 17) :



Figure 17. Représentation des niveaux énergétiques dans une diade $Ru(L)_3^{2+} / Os(L)_3^{2+}$

L'excitation de l'entité ruthénium (à environ 500 nm) entraîne la promotion d'un électron dans le niveau ¹MLCT centré sur le ligand. L'électron relaxe rapidement vers le niveau ³MLCT du ruthénium avant d'être transféré sur le niveau ³MLCT centré sur l'osmium. La désactivation de cet état excité entraîne une émission hu'.

Afin d'étudier le comportement photophysique de complexes polynucléaires de taille croissante dans lesquels la distance entre les centres photoactifs reste identique, A. Khatyr a continué son travail par la synthèse de polyades (**Figure 18**).⁴⁰ Ces travaux ont montré que l'irradiation de ces molécules se traduit vraisemblablement par un saut d'énergie d'un site à l'autre comme dans le processus de la photosynthèse.⁴¹



Figure 18. Polyades Ru(-Ru)_n-Ru synthétisées par A. Khatyr

2.2.2.2. Photocatalyse

La photocatalyse est un outil utilisé principalement pour la dégradation de composés polluants organiques dans les milieux gazeux ou liquides.

La photocatalyse positive, dont l'objectif est la synthèse de produits organiques est moins répandue. Un travail très récent de l'équipe de H. Garcia présente la réduction photocatalytique sélective de groupements carbonyles dans la réaction de Meerwein-Ponndorf-Verley.⁴² Cette réduction s'effectue dans l'isopropanol en milieu neutre en utilisant $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ comme photocatalyseur, un viologène (V²⁺) comme relais électronique et la triéthanolamine (TEOA) comme donneur d'électron.



Schéma 1. Représentation du cycle catalytique de la réduction d'un groupement carbonyle

L'irradiation lumineuse du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ provoque son passage à l'état excité $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$. Cet état triplet excité très réducteur transfert un électron aux viologènes en donnant les espèces $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ et le radical cation (V^{*+}) . La présence en large excès de l'isopropanol permet la formation du viologène VH⁺ qui est l'agent réducteur. Le cycle est complet lorsque $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ est réduit par la TEOA.

2.2.2.3. Détection

La détection des anions inorganiques et celle des cyanures utilisés dans la production de matériaux tels que les nylons et les plastiques est une thématique très étudiée. L'utilisation d'un complexe de ruthénium dans la détection des cyanures à permis à l'équipe de F. N. Castellano de mettre au point la première sonde luminescente basée sur la mesure des temps de vie (**Figure 19**).⁴³ Ainsi, l'augmentation de la concentration en cyanure conduit à une

diminution du temps de vie du complexe à l'état excité. Cette méthode de détection novatrice présente l'avantage d'être indépendante de l'intensité d'émission de l'échantillon.



Figure 19. Sonde luminescente développée par l'équipe de F. N. Castellano

2.2.2.4. Électroluminescence

Les propriétés rédox ainsi que la stabilité photochimique et thermique des complexes polypyridiniques permettent leur utilisation pour la construction de diodes luminescentes.

Les OLEDs (Organic Light Emetting Devices) sont encore en phase de développement et n'apparaîteront dans la grande distribution qu'aux alentours de 2010. Une cellule OLED basique consiste en une succession de couches organiques fines prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Les couches organiques comprennent la couche d'injection, la couche de transport de lacunes, une couche émettrice et une couche de transport d'électron. Lorsqu'un courant approprié est appliqué à la cellule, les charges positives et négatives se recombinent dans la couche émettrice pour produire des excitons. Ceux-ci relaxent en émettant dans certaines conditions des photons.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur ce type de diodes comme ceux de A. J. Bard à l'aide du complexe de ruthénium $Ru(bpy)_3(ClO_4)_2$.⁴⁴



Figure 20. Représentation de la diode réalisée par l'équipe de A. J. Bard

Les processus de transfert énergétique photoinduit sont également largement étudiés dans les molécules à composante uniquement organique.

3. Les dérivés du boradiazaindacène (bodipys)

Les fluorophores organiques qui absorbent et émettent de la lumière dans les régions du visible et du proche infrarouge du spectre électromagnétique présentent un grand intérêt. Leur fort coefficient d'extinction molaire et leur rendement quantique élevé en font de bons candidats pour des applications dans différents domaines tels que l'imagerie médicale,⁴⁵ les marqueurs biologiques,⁴⁶ les matériaux moléculaires⁴⁷ ou encore les diodes.⁴⁸ Néanmoins, ils se caractérisent souvent par des temps de vie et des déplacements de Stokes faibles.



Figure 21. Représentation des chromophores organiques communs

Les fluorophores les plus communément utilisés sont les dérivés de la fluorescéine, de la rhodamine et des cyanines (**Figure 21**). Généralement, la fluorescence de ces composés est due à la désactivation du premier niveau S_1 .

Les dérivés de la fluorescéine, solubles dans l'eau, possèdent des coefficients d'extinction molaire et des rendements quantiques d'émission élevés. Cependant, ils présentent des inconvénients majeurs : une irradiation longue entraîne leur dégradation (phénomène de photoblanchiment), leur fluorescence est sensible au pH et est réduite significativement en dessous d'un pH de 7. Enfin, leur luminescence est souvent affectée lorsqu'ils sont conjugués à des biomolécules.

Les dérivés de la rhodamine sont généralement utilisés pour le marquage biologique. Ils sont photostables et insensibles aux variations de pH. Cependant ils sont très peu solubles dans l'eau.

La modulation du nombre de groupements vinyles des cyanines permet de modifier fortement leurs niveaux énergétiques permettant des émissions comprises entre 400 et 1500 nm. Cependant, leur faible rendement quantique de fluorescence (< 50%) s'explique par la flexibilité de leur squelette.

Depuis quelques années, les dérivés borés du dipyrrométhène (bodipy) sont particulièrement étudiés. Ce sont des colorants de type cyanine plan stabilisés par complexation d'un atome de bore. Le nom bodipy est une marque déposée par la firme Molecular Probes.

3.1. Propriétés des bodipys

La structure générale d'un bodipy est représentée dans la Figure 22.





Le premier bodipy a été synthétisé par A. Treibs et F. H. Kreuzer en 1968.⁴⁹ Ces composés présentent des propriétés physiques et spectrales remarquables. Ils possèdent une absorption intense dans le visible ($\varepsilon > 80000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et possèdent des rendements quantiques de fluorescence élevés ($\phi > 70\%$). De plus, ils sont chimiquement et photochimiquement stables et sont solubles dans une grande variété de solvants organiques.

Les bodipys présentent une caractéristique supplémentaire particulièrement intéressante. En effet, il est possible de moduler les niveaux énergétiques des orbitales de ces composés en modifiant la nature des substituants R_1 à R_7 (**Figure 22**).⁵⁰ Ainsi, il est possible de réduire la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO de deux façons :

- en modifiant le caractère inductif des substituants R
- en étendant la délocalisation des électrons π, particulièrement grâce aux positions R₁ et R₇.

Cela permet de moduler leur longueur d'onde d'émission de 500 à 850 nm environ.

La classe des bodipys peut être divisée en plusieurs groupes, les dérivés borés du dipyrrométhène (Figure 23a),^{50a-f} ceux du dibenzopyrrométhène (Figure 23b)^{50i-l} et les dérivés des aza-bodipys (Figure 23c).^{50m-o}


Figure 23. Représentation de plusieurs bodipys et aza-bodipys

Les premiers absorbent la lumière entre 500 et 680 nm environ. Les effets inductifs des substituants placés autour du noyau diazaindacène permettent de moduler ces valeurs de l'ordre de 20 nm. Lorsqu'un substituant aromatique est placé en position alpha des atomes d'azote, une diminution importante de la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO est observée. Cet effet est particulièrement important lorsque ces groupements sont des entités thiényles, des substituants aromatiques vinyliques, ou encore lorsque la rotation du cycle aromatiques est bloquée.

En ajoutant au noyau diazaindacène deux groupements benzo [a,h] (**Figure 23b**) un effet bathochrome important est observé. Une fois encore, les substituants placés en position alpha des atomes d'azotes permettent de moduler ses niveaux d'énergie.

Finalement, les dérivés aza-bodipys, développés très récemment par les équipes de D. F. O'Shea et de E. M. Carreira, possèdent des propriétés proches des bodipys classiques avec des longueurs d'onde d'émission comprises entre 650 et 750 nm environ.

3.2. Applications

Les applications des bodipys sont nombreuses, principalement dans les domaines de la biologie moléculaire et de la biochimie.⁵¹ Ils présentent également un intérêt dans la synthèse de cristaux liquides fluorescents et d'organogels,⁵² comme dopants dans les cristaux liquides,⁵³ comme colorants dans les lasers⁵⁴ et constituants de dispositifs optoélectroniques,¹⁹ ou encore en électroluminescence.⁵⁵

3.2.1. Marquage

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

Voici représenté ci-dessous un exemple de marquage de membrane, effectué par le groupe de T. Sugawara.⁵⁶



Figure 24. Images de microscopie de fluorescence des vésicules contenant trois différents bodipys lipophiles

Les vésicules contiennent chacune un bodipy lipophile différent, possédant sa propre longueur d'onde d'émission. Les bodipys sont localisés à l'intérieur des bicouches membranaire, permettant ainsi de visualiser directement la dynamique de la membrane par microscopie de fluorescence. Il existe d'autres exemples de marquage en milieu biologique⁵⁷ comme par exemple ces cellules de souris (type NIH 3T3) marquées par un bodipy vendu par la firme Molecular Probes (**Figure 25**).





3.2.2. Détection

Les sondes permettant la détection d'ion par un changement de fluorescence sont particulièrement intéressante car facile à observer.

Les propriétés de luminescence des bodipys leur permettent de s'intégrer dans cette famille de sonde. Des systèmes dérivés du bodipy permettent de détecter entre autres, fluctuations de pH,⁵⁸ métaux lourds,⁵⁹ métaux de transition,⁶⁰ amines chirales,⁶¹ gaz⁶² etc...

L'équipe de J. Yoon a développé récemment deux sondes (**Figure 26**)⁶³ permettant la détection sélective du cuivre et du plomb, très toxique.⁶⁴



Figure 26. Fluorophores sélectifs développés par l'équipe de J. Yoon

3.2.3. Antennes moléculaires

Très récemment, l'équipe de E. U. Akkaya a mis au point un nouveau système d'antenne qui est le premier exemple de transfert d'énergie efficace dans un système bichromophorique bodipy – pérylènediimide.⁶⁵ Ce système semble particulièrement intéressant dans l'optique de construire des dendrimères basés sur le même concept.

Un système d'antenne nécessite la présence d'une multitude de chromophores périphériques capables de transférer toute l'énergie qu'ils absorbent à un module central unique. C'est le résultat obtenu dans ce travail puisque toute l'énergie absorbée par les bodipys lors d'une excitation lumineuse d'énergie hv est transférée par un mécanisme de type Förster vers le cœur pérylènediimide. Ce dernier émet alors une onde radiative d'énergie hv'.



Figure 27. Système d'antenne réalisé par l'équipe de E. U. Akkaya

4. Objectifs du travail de thèse

Le travail de cette thèse s'intéresse à la synthèse et à l'étude de systèmes photosensibles dans le but d'étudier les phénomènes de transfert d'énergie ou d'électron intramoléculaires photoinduits. Ces phénomènes peuvent être étudiés entre deux complexes, mais aussi entre un complexe et une entité organique.

4.1. Transfert de complexe à complexe

L'objectif de la première partie de ce travail de thèse était la synthèse et l'étude des processus énergétiques ayant lieu au sein de diades et de polyades constituées par des complexes bipyridiniques de ruthénium et d'osmium pontés par des espaceurs éthynylthiényles afin de les comparer aux systèmes existants (**Figure 28**).



Figure 28. Systèmes cibles

Le choix du centre chélatant s'est porté sur la bipyridine, dont la chimie est très bien connue au laboratoire. Elle permet la réalisation de ligands polytopiques linéaires lorsqu'elle est substituée en position 5 et 5', en assurant après complexation des temps de vie à l'état excité supérieurs à ceux de la terpyridine.

Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont mis en évidence que les espaceurs comportant des triples liaisons favorisaient la communication entre les sites.⁶⁶ Elles ont l'avantage d'être linéaires, photostables et d'assurer une excellente transmission électronique. Toutefois, elles présentent l'inconvénient majeur d'entraîner des problèmes de solubilité lorsque plus de trois triples liaisons successives sont utilisées.

Pour ce travail, il a été choisi d'associer deux triples liaisons à un groupement de type 3,4dibutylthiophène (**Figure 29**).



Figure 29. Espaceur de type 3,4-dibutyl-2,5-diéthynylthiophène

L'utilisation d'oligothiophènes⁶⁷ associés à des triples liaisons pour la construction de molécules quasi linéaires a déjà été étudiée.^{68,1b} Plus particulièrement, en 1999, un travail publié par les équipes d'E. C. Constable et de F. Barigelletti a révélé l'efficacité de l'unité thiényle comme espaceur dans ce type de systèmes.⁶⁹ En effet, le thiophène permet l'obtention de propriétés photophysiques intéressantes, notamment en terme de rendement quantiques et de durée de vie.⁷⁰ En plus d'être stable à la chaleur et à la lumière, cet espaceur sera également très important pour la solubilisation des fils moléculaires dans les solvants organiques. En effet de nombreuses réactions chimiques permettent de les fonctionnaliser. Dans la littérature, la majorité des édifices moléculaires dérivés du thiophène ne présentent qu'un seul groupement alkyle sur l'hétérocycle.⁷¹ Néanmoins, l'utilisation de deux chaînes grasses en positions 3 et 4 présente plusieurs avantages dont :

- la synthèse de composés symétriques
- l'absence de problèmes liés à la régioisomérie
- l'augmentation de la solubilité.

Le choix du groupement alkyle s'est porté sur la chaîne butyle pour plusieurs raisons :

• elles semblaient suffisantes pour solubiliser les fils moléculaires

• le rendement trouvé dans la littérature⁷² concernant l'étape de couplage est meilleur avec ce groupement.

4.1.1. Synthèse des ligands

La stratégie synthétique élaborée consistait dans un premier temps à synthétiser de façon contrôlée les ligands polytopiques (**Figure 30**) avant de les complexer au ruthénium et à l'osmium.



Figure 30. Ligands cibles

Les ligands cibles souhaités (n = 0 à 4) ont été obtenus en utilisant une stratégie de synthèse itérative basée sur des réactions de di-couplage de type Sonogashira d'un synthon clé autour d'un maillon central.

4.1.2. Synthèse des complexes

Il s'agissait ensuite de synthétiser les complexes associés aux ligands en contrôlant efficacement le positionnement des métaux le long de l'axe polarisé.

L'utilisation des précurseur *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O et *cis*-[Os(bpy)₂Cl₂] a permis la synthèse de six complexes à partir du ligand comportant deux unités bipyridine (**Figure 28**, n = 1). Le complexe mixte constitué par du ruthénium et de l'osmium a montré un transfert énergétique efficace entre les deux chromophores.

Cette méthode de complexation s'est révélée inappropriée pour la synthèse contrôlée des complexes de taille supérieure. Ainsi, les complexes à trois unités bipyridine (**Figure 28**, n = 2) ont été réalisés par des réactions de couplage entre fragments préalablement complexés.

4.2. Transfert de complexe à bodipy

L'objectif ultime de cette seconde partie de travail était la synthèse et l'étude de nouveaux dispositifs photosensibles organométalliques dérivés du boradibenzopyrrométhène en utilisant un complexe polypyridinique comme donneur et le bodipy comme accepteur⁷³ (**Figure 31**).



Figure 31. Représentation du système cible

Le bodipy choisi est un boradibenzopyrrométhène (structure générale **Figure 32**) substitué en R_3 et R_9 par un groupement méthoxy et en R_1 et R_{11} par un groupement thiényle. Cet accepteur de basse énergie permet d'avoir une émission dans le proche infrarouge.



Figure 32. Représentation générale d'un bodipy de type difluorobora dibenzopyrrométhène

La réalisation des systèmes cibles a nécessité le développement de la synthèse de bodipy à structure délocalisée. C'est ainsi qu'en utilisant le centre bore comme agent structurant, il a été possible d'associer le bodipy à différents donneurs d'énergie pour former des diades. Deux espaceurs ont été élaborés, les groupements éthynyle et éthynylphényléthynyle. Seul le second a permis la synthèse d'un composé cible où le donneur est un complexe de bipyridine. Cependant, plusieurs systèmes organiques ont été synthétisés afin de valider l'efficacité du transfert vers le bodipy et la méthode de synthèse employée.



Figure 33. Exemple représentatif des diades synthétisées

- a) I. Jestin, P. Frère, N. Mercier and Coll., J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 8150; b) A. Harriman, R. Ziessel, Coord. Chem. Rev., 1998, 171, 331; c) R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, J. Org. Chem., 1996, 61, 6906; d) K. S. Schanze, T. S. Bergstedt, B. T. Hauser, Adv. Mater., 1996, 8, 531; e) M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor, Introduction to Molecular Electronics, Edward Arnold: London, 1995.
- 2 J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173.
- 3 W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 7877.
- 4 J. L. Wang, X. F. Duan, B. Jiang, L. B. Gan, J. Pei, J. Org. Chem., 2006, 71, 4400.
- 5 N. Aratani, H. S. Cho, T. K. Ahn, S. Cho, D. K. H. Sumi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9668.
- 6 F. Chaignon, J. Torroba, E. Blart, M. Borgström, L. Hammarström, F. Odobel, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 1272.
- 7 V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, **1996**, *76*, 759.
- J. M. Serin, D. W. Brousmiche, J. M. J. Frechet, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 11848;
 K. E. Sapsford, L. Berti, I. L. Medintz, Angew. Chem., Int. Ed., 2006, 45, 5462.
- 9 P. D. W. Boyd, J. Phys. Chem., 1996, 100, 15926.
- C. Lambert, G. Nöll, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 8434; J. P. Launay, Chem. Soc.
 Rev., 2001, 30, 386.
- 11 M. Kasha, Faraday Soc. Disc., **1950**, 9, 14 ; G. A. Crosby, Acc. Chem. Res., **1975**, 8, 231.
- 12 T. Förster, Ann. Phys., **1948**, 2, 55.
- 13 D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 1953, 21, 836.
- 14 T. H. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, **1959**, 27, 7.
- 15 P. R. Selvin, J. E. Hearst, Proc. Nat. Acad. Sci., USA, **1994**, 91, 10024.
- D. Dolphin, *The Porphyrins*, Ed. Academic Press : New York, 1978 ; K. M. Kadish, K.
 M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Ed. Academic Press, 2000.
- H. Kameyama, F. Narumi, T. Hattorie, H. Kamezama, J. Mol. Catalysis A, 2006, 258, 172.
- 18 M. Fukushima, K. Tatsumi, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 9337.
- 19 R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 9759.
- 20 H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, Angew. Chem., Int. Ed., 2002, 41, 2495.

- D. A. Evans, S. G. Nelson, M. R. Gagné, A. R. Muci, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 9800; M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 10241; P. F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 7157; M. A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 3276; K. Uotsu, H. Sasai, M. Shibasaki, Tetrahedron: Asymmetry, 1995, 6, 71.
- E. P. Diamandis, *Clin. Biochem.*, **1988**, *21*, 139 ; R. A. Evangelista, A. Pollak, B. Allore, E. F. Templeton, R. C. Morton, E. P. Diamandis, *Clin. Biochem.*, **1988**, *21*, 173 ; E. P. Diamandis, R. C. Morton, *J. Immunol. Methods*, **1988**, *112*, 43.
- N. Weibel, L. J. Charbonnière, M. Guardigli, A. Roda, R. Ziessel, J. Am. Chem. Soc.,
 2004, 126, 4888.
- 24 F. R. Keene, Chem. Soc. Rev., **1998**, 27, 185 ; F. R. Keene, Chem. Soc. Rev., **1997**, 166, 121.
- A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.
- 26 J. R. Winkler, T. L. Netzel, C. Creutz, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 2381.
- 27 G. A. Grosby, Acc. Chem. Res., 1975, 8, 231.
- V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, Acc. Chem. Res., 1998, 31, 26.
- C. Houarner, E. Blart, P. Buvat, F. Odobel, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, 4, 200;
 D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, *128*, 4146; P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, *127*, 808.
- 30 S. H. Bossmann, S. Jockusch, P. Schwarz, B. Baumeister, S. Göb, C. Schnabel, L. Payawan, M. R. Pokhrel, M. Wörner, A. M. Braun, N. J. Turro, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2003, 2, 477.
- 31 S. Aoki, M. Zulkefeli, M. Shiro, M. Kohsako, K. Takeda, E Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9129.
- 32 K. K. W. Lo, W. K. Hui, C. K. Chung, K. H. K. Tsang, D. C. M. Ng, N. Zhu, K. K. Cheung, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1434.

- G. B. Cunningham, Y. Li, S. Liu, K. S. Schanze, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 12569;
 J. Slinker, D. Bernards, P. L. Houston, H. D. Abruna, S. Bernhard, G. G. Malliaras, Chem. Commun., 2003, 2392.
- R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, F. Scandola, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 7099; P. J. Dandliker, R. E. Holmlin, J. K. Barton, Science, 1997, 275, 1465; S. O. Kelley, N. M. Jackson, M. G. Hill, J. K. Barton, Angew. Chem., Int. Ed., 1999, 38, 941; A. Harriman, Angew. Chem., Int. Ed., 1999, 38, 945; J. R. Winkler, H. B. Gray Chem. Rev., 1992, 92, 369; G. McLendon, R. Hake, Chem. Rev., 1992, 92, 481; G. L. Closs, J. R. Miller, Science, 1988, 240, 440; M. N. Paddon-Row, Acc. Chem. Res., 1994, 27, 18; P. Klan, P. J. Wagner, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 2198.
- 35 M. Furue, T. Yoshidzumi, S. Kinoshita, T. Kushida, S. Nozakura, M. Kamachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 1632.
- 36 A. Harriman, R. Ziessel, *Chem. Commun.*, **1996**, 1707.
- J. P. Sauvage, J. P. Collin, J. C. Charbon, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.*, 1994, 94, 993; F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J. P. Collin, J. P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 7692; M. Beley, S. Chodorowski, J. P. Collin, J. P. Sauvage, L. Flamigni, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 2543.
- B. Schlicke, P. Belser, L. De Cola, E. Sabbioni, V. Balzani, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 4207
- A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, C. Benniston, Angew. Chem., Int. Ed., 2000, 39, 4287; A. Khatyr, Thèse de l'Université Louis Pasteur, 2000.
- 40 A. Khatyr, R. Ziessel, J. Org. Chem., 2000, 65, 7814.
- 41 J. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornethwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdel, N. W. Isaacs, *Nature*, **1995**, *374*, 517.
- 42 J. R. Herance, B. Ferrer, J. L. Bourdelande, J. Marquet, H. Garcia, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 3890.
- P. Anzenbacher, D. S. Tyson, K. Jursikova, F. N. Castellano, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 6232.
- 44 F. G. Gao, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 7426.
- 45 S. Sando, E. T. Kool, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 9686.

- R. P. Haughland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, 6th ed, **1996**, Molecular Probes, Eugene, OR ; C. Jung, B. K. Müller, D. C. Lamb, F. Nolde,
 K. Müllen, C. Brauchle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5283.
- 47 F. M. Raymo, M. Tomasulo, J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 7343.
- 48 C. T. Chen, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4389.
- 49 A. Treibs, F. H. Kreuzer, Ann. Chem., **1968**, 718, 208.
- a) R. P. Haugland, H. C. Kang, U.S. Patent 5, 248, 782, Sept. 28, 1993; b) H. C. Kang, 50 R. P. Haugland, U.S. Patent 5, 274, 113, Dec. 28, 1993 ; c) H. C. Kang, R. P. Haugland, U.S. Patent 5, 187, 288, Feb. 16, 1993; d) T. Rohand, M. Baruah, W. Qin, N. Boens, W. Dehaen, Chem. Comm., 2006, 266 ; e) K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, New J. Chem., 2001, 25, 289 ; f) J. Chen, A. Burghart, A. Derecskei-Kovacs, K. Burgess, J. Org. Chem., 2000, 65, 2900 ; g) V. A. Azov, A. Schlegel, F. Diederich, Angew. Chem., Int. Ed., 2005, 44, 4635 ; h) J. H. Boyer, A. M. Haag, G. Sathayamoorthi, M. L. Soong, K. Thangarai, Heteroatom. Chem, 1993, 4, 39; i) H. C. Kang, R. P. Haugland, U.S. Patent 5, 433, 896, Jul.18, 1995; j) Y. Wu, D. H. Klaubert, H. C. Kang, Y. Z. Zhang, U.S. Patent 6, 005, 113, Dec. 21, 1999 ; k) M. Wada, S. Ito, H. Uno, T. Murashima, N. Ono, T. Urano, Y. Urano, Tetrahedron Lett., 2001, 42, 6711 ; 1) Z. Shen, H. Röhr, K. Rurack, H. Uno, M. Spieles, B. Schultz, G. Reck, N. Ono, Chem. Eur. J., 2004, 10, 4853 ; m) W. Zhao, E. M. Carreira, Chem. Eur. J., 2006, 12, 7254; n) S. O. McDonnell, D. F. O'Shea, Org. Lett., 2006, 16, 3493 ; o) S. O . McDonnell, M. J. Hall, L. T. Allen, A. Byrne, W. M. Gallagher, D. F. O'Shea, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 16360.
- 51 http://probes.invitrogen.com
- 52 F. Camerel, L. Bonardi, M. Schmutz, R. Ziessel, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 4548.
- 53 D. A. Higgins, X. Liao, J. E. Hall, E. Mei, J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 5874.
- T. G. Pavlopoulos, M. Shah, J. H. Boyer, *Appl. Opt.*, **1988**, 27, 4998 ; J. B. Prieto, F. L. Arbeloa, V. M. Martinez, I. L. Arbeloa, Chemical Physics, **2004**, 296, 13 ; I. Garcia-Moreno, A. Costela, L. Campo, R. Sastre, F. Amat-Guerri, M. Liras, F. L. Arbeloa, J. B. Prieto, I. L. Arbeloa, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 3315.
- A. Hepp, G. Ulrich, R. Schmechel, H. von Seggern, R. Ziessel, Synthetic Metals, 2004, 146, 11; R. Y. Lai, A. J. Bard, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 5036.

- 56 K. Yamada, T. Toyota, K. Takakura, M. Ishimaru, T. Sugawara, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 667.
- 57 R. Reents, M. Wagner, J. Kuhlmann, H. Waldmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 43, 2711.
- 58 M. Baruah, W. Qin, N. Basaric, W. M. De Borggraeve, N. Boens, J. Org. Chem.,
 2005, 70, 4152.
- K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 968; L. Zeng, E. W. Miller, A. Pralle, E. Y. Isacoff, C. J. Chang, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 10.
- 60 B. Turfan, E. Akkaya, Org. Letter, **2002**, *4*, 2857.
- 61 G. Beer, K. Rurack, J. Daub, *Chem. Comm.*, **2001**, 1138.
- Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 3357.
- K. Qi, E. J. Jun, L. Xu, S. J. Kim, J. S. J. Hong, Y. J. Yoon, J. Yoon, J. Org. Chem., 2006, 71, 2881.
- 64 Y. Jina, Y. Liaob, C. Lua, G. Lia, F. Yuc, X. Zhic, J. Xud, S. Liud, M. Liud, J. Yang *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2006**, *63*, 313.
- 65 M. D. Yilmaz, O. A. Bozdemir, E. U. Akkaya, Org. Lett., **2006**, *8*, 2871.
- A. C. Benniston, A. Harriman, V. Grosshenny, R. Ziessel, New J. Chem., 1997, 21, 405; R. Ziessel, Synthesis, 1999, 11, 1839.
- 67 B. Jousselme, P. Blanchard, M. Allain, E. Levillain, M. Dias, J. Roncali, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, 3488.
- 68 J. M. Tour, Acc. Chem. Res., 2000, 33, 791.
- E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Shofield, S. Encinas, N. Armaroli, F. Barigelletti, L. Flamigni, E. Figgemeier, J. G. Vos, *Chem. Commun.*, 1999, 869; S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.*, 2002, *8*, 137.
- A. De Nicola, Y. Liu, K. S. Schanze, R. Ziessel, *Chem. Commun.*, 2003, 288; A. De Nicola, C. Ringenbach, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 183; L. Trouillet, A. De Nicola, S. Guillerez, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1611; K. A. Walters, L. Trouillet, S. Guillerez, K. S. Schanze, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 5496.

- N. Masashi, T. Kazuo, O. Tetsuo, H. Yutaka, A. Yasuyuki, I. Osamu, J. Org. Chem.,
 2006, 71, 1761; W. T. Iris, Y. Jiaming, B. Ronald, Org. Lett., 2006, 8, 183; S.
 Toyofumi, S. Teizi, K. Takeshi, T. Kazuo, O. Tetsuo, A.Yoshio, J. am. Chem. Soc.,
 2005, 127, 8082; R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, J. Org. Chem.,
 1996, 61, 6906-6921.
- 72 M. Kumada and Coll., *Tetrahedron*, **1982**, *22*, 3347.
- 73 C. W. Wan, A. Burghart, J. Chen, F. B., L. B. Johansson, M. F. Wolford, T. GyumKim, M. R. Topp, R. M. Hochstrasser, K. Burgess, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4430.

CHAPITRE II



CHAPITRE II

Synthèse et étude de ligands polytopiques où alternent des modules bipyridines et (dialkylthiényl)éthynyles

La première étape de la préparation de complexes photoactifs (diades ou polyades) est l'élaboration des ligands qui leurs sont associés.

Ce chapitre s'intéresse à la synthèse et à l'étude d'une série d'oligomères possédant un nombre contrôlé et croissant de centres chélatants pontés par des espaceurs. La première méthodologie de synthèse a rapidement montré ses limites alors qu'une stratégie plus élaborée a permis d'obtenir les composés souhaités. Ces derniers ont été caractérisés, puis leurs propriétés photophysiques ont été étudiées.

1. Synthèse des ligands

Les ligands polytopiques cibles sont constitués par plusieurs centres chélatants reliés entre eux par un espaceur. La présence de triples liaisons et de cycles aromatiques permet d'envisager l'utilisation de réactions de couplages carbone-carbone pour leur synthèse. En effet, celle-ci repose sur des séquences de couplages catalysés par des complexes de palladium.



Figure 1. Ligands cibles

1.1. Formation de liaisons C-C catalysée par du palladium

Durant ces dernières décennies, la réaction d'alkynylation catalysée par des complexes de Palladium est devenue une méthode universelle. Actuellement, la méthode la plus utilisée est un mélange de la réaction de Castro-Stephens¹ et de l'alkynylation de Heck,² connue sous le nom de réaction de Sonogashira.³



Schéma 1. Comparaison des cycles catalytiques d'alkynylation selon Heck-Cassar et Sonogashira

L'alkynylation de Heck, développée en 1975 consiste à utiliser le palladium à l'état d'oxydation (II). La même année, Cassar⁴ publie une nouvelle méthode de couplage faisant cette fois-ci appel à un complexe de palladium à l'état d'oxydation (0). Cette nouvelle méthode permet d'éviter la formation de butadiyne observée précédemment lors de la réduction de Pd^{II} en Pd⁰ (**Schéma 1**). Cette méthode a été utilisée initialement afin de fonctionnaliser un halogénure d'aryle ou de vinyle avec un alcyne monosubstitué en présence de complexe tétrakis(triphenylphosphine) de palladium [Pd(PPh₃)₄].

Dans les deux cas, Heck et Cassar établirent que l'espèce active du catalyseur lors des réactions de couplage était l'entité " $Pd^{0}(PPh_{3})_{2}$ " provenant soit de la réduction *in situ* du $[Pd^{II}(PPh_{3})_{2}(AcO)_{2}]$ impliquant la formation de la butadyine, soit de la thermolyse du

complexe $[Pd(PPh_3)_4]$. Une fois cette espèce zérovalente formée, le cycle catalytique se déroule comme suit :

- Addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur l'espèce catalytique [Pd⁰(PPh₃)₂]
- Substitution de l'halogènure du palladium par l'acétylure
- Élimination réductrice du composé couplé et régénération de [Pd⁰(PPh₃)₂] qui perpétue le cycle catalytique.

D'autres conditions réactionnelles plus douces ont été mises au point par Sonogashira et coll.⁵ en combinant au palladium (II) du cuivre (I) comme co-catalyseur en présence d'un excès d'amine. Le cuivre de degré d'oxydation (I) active l'acétylure et assiste son addition sur le palladium. Ils ont ainsi obtenu de très bons rendements de couplage sans chauffer le milieu réactionnel.

Sonogashira





Schéma 2. Cycle catalytique de couplage de Sonogashira proposé par C. Amatore et Coll.

Le mécanisme de ces réactions de couplage a été étudié en détail avec des techniques électrochimiques de cinétique rapide en 1993 par Amatore et coll.⁶ Dans leurs travaux basés sur la RMN du phosphore couplée à l'électrochimie analytique, ils ont mis en évidence le rôle joué par les anions dans ces réactions. Ils en déduisent que l'espèce catalytique est en réalité le $[Pd^{0}(PPh_{3})_{2}X]^{-}$ (X = Cl, Br, I,...), l'étape suivante d'addition oxydante d'un halogénure organique conduit à la formation de l'intermédiaire réactionnel pentacoordiné (**Schéma 2**). Après substitution de l'halogénure par un acétylure, le centre métallique subit une élimination réductrice pour régénérer l'espèce active.

Il résulte de ces travaux que la formation de l'espèce catalytique active " $Pd^{0}(PPh_{3})_{2}$ " s'avère être une réaction secondaire qui ralentit les réactions de couplage. Ceci peut s'expliquer par la grande stabilité de l'intermédiaire réactionnel du composé de palladium (II) tétracoordiné (**Schéma 1**).

D'un point de vue général l'utilisation des conditions de couplage catalysé par du Palladium présente l'avantage d'utiliser directement l'alcyne terminal sans aucune étape antérieure de métallation (ndlr. Conditions de Castro-Stephens).

Conditions de Castro-Stephens

 $R_1 \longrightarrow Cu + XR_2 \longrightarrow R_1 \longrightarrow R_1$

Conditions de Heck

 $R_1 \longrightarrow H$ + $XR_2 \longrightarrow R_1 \longrightarrow R_1 \longrightarrow R_2$

Conditions de Cassar

 $R_1 \longrightarrow H$ + $XR_2 \longrightarrow R_1 \longrightarrow R_1 \longrightarrow R_2$

Conditions de Sonogashira

 $R_1 \longrightarrow H$ + $XR_2 \longrightarrow R_1 \longrightarrow R_1 \longrightarrow R_2$

Schéma 3. Récapitulatif des conditions de couplage

Pour la réalisation du présent travail, les conditions de Cassar et de Sonogashira seront privilégiées et largement utilisées.

1.2. Stratégie de synthèse

L'objectif de ce travail est la synthèse contrôlée d'une série de ligands polytopiques possédant un nombre croissant de centres chélatants (m = 1 à 5).



Schéma 4. Stratégie de synthèse

Le choix s'est porté sur une stratégie itérative, simple et modulable (**Schéma 4**) : itérative, pour que chaque ligand synthétisé soit le point de départ de la synthèse de son homologue de taille supérieure (m + 2), simple, pour qu'un minimum d'étape soit nécessaire à la construction des ligands, et modulable, pour qu'il soit envisageable d'introduire des substituants différents.

Globalement, il s'agit d'une synthèse multi-étape basée sur une alternance de réactions de couplage et d'iodation. Elle s'appuie sur un maillon précurseur central, aux extrémités duquel s'effectue la construction des oligomères en utilisant un composé clé **10** : la 5-éthynyl-5'- [(3',4'-dibutylthiényl)éthynyl]-2,2'-bipyridine.

Les composés comportant un nombre pair de centres chélatants sont synthétisés à partir de la molécule 2, le 3,4-dibutylthiophène (m = 0). En traitant son dérivé diiodé par le synthon 10

il est possible de rallonger la molécule de deux unités éthynyl-bipyridine-éthynylthiènyles et d'accéder ainsi au ligand possédant deux unités bipyridines (m = 2). Une nouvelle étape de diiodation suivie d'un couplage avec **10** permettra d'ajouter une fois encore deux centres chélatants et d'obtenir le ligand (m = 4).

La synthèse des composés comportant un nombre impair de centres chélatants s'articule autour de la molécule **8a** (m = 1). De la même façon, le traitement de son dérivé diiodé par le synthon **10** permet d'accéder au ligand de taille supérieure possédant deux unités éthynylbipyridine-éthynylthiènyles supplémentaires (m = 3). Une nouvelle étape de diiodation suivie d'un couplage avec **10** permettra d'ajouter une fois encore deux centres chélatants (m = 5). A chaque étape de couplage sur les dérivés diiodés, il est envisageable de moduler la nature du substituant périphérique de l'oligomère. Cette synthèse, ainsi que la préparation des synthons de départ vont maintenant être détaillés.

1.2.1. Préparation des dérivés du thiophène et de la bipyridine

Il a fallu dans un premier temps préparer les trois molécules nécessaires à la synthèse des oligomères : **3a**, **3b** et **7c**.



Figure 2. Structure des molécules 3a, 3b et 7c

1.2.1.1. Préparation des dérivés du thiophène

Les molécules **3a** (3,4-dibutyl-2-iodothiophène) et **3b** (3,4-dibutyl-2,5-diiodothiophène) sont obtenues en deux étapes à partir d'un produit commercial, le 3,4-dibromothiophène (**1**), (**Schéma 5**).

La première étape, commune au deux molécules, est un double couplage de Kumada⁷ catalysé par un complexe de Nickel ([1,3-bis(diphenylphosphino)propane]-nickel(II)chloride. Ce type de couplage permet la formation d'une liaison carbone-carbone entre un halogénure d'aryle et un réactif de Grignard. Il s'agit dans un premier temps de former le magnésien du bromobutane dans de l'éther en présence d'un léger défaut de magnésium. Le Grignard est ensuite canulé sur une solution de 3,4-dibromothiophène en présence d'une quantité catalytique du complexe de Nickel. La solution est placée à reflux pendant seize heures. Parfois, au cours de cette réaction, la formation d'un composé secondaire, le 3butylthiophène, est observée. Il résulte de l'hydrolyse du magnésien formé par un échange halogène métal entre un atome de brome porté par l'hétérocycle et le Grignard butylique. Ce produit présente une polarité quasiment similaire à celle du composé **2**. La séparation par distillation au four à boules est la seule façon efficace d'obtenir le composé souhaité avec un très bon rendement (92%).



Schéma 5. Synthèse des dérivés du thiophène i) *n*-BuMgBr, [Ni(dppp)Cl₂] (cat., 2%), Et₂O, 92% ; ii) HgO, I₂ (1 équiv.), benzène, 21% ; iii) HgO, I₂ (2 équiv.), benzène, 93%

La monoiodation du 3,4-dibutylthiophène (1) conduit au composé **3a**. Le choix de l'atome d'iode s'explique par le fait que les iodures d'aryle présentent la meilleure réactivité dans les réactions de couplage.⁸ Cette réaction est réalisée en utilisant de l'iode en présence d'oxyde de mercure (II). En fin de réaction, trois produits sont présents dans le milieu réactionnel : une fraction du produit de départ **2** qui n'a pas réagi, le composé attendu **3a** et le composé diiodé **3b**. Une fois encore, la polarité de ces composés empêche leur séparation par colonne de chromatographie. La séparation par distillation au four à boules est moins efficace que dans le cas précédent. Après purification, le rendement n'est que de 21%, malgré un rendement de réaction proche de 90% (déterminé par RMN ¹H).

La synthèse du dérivé diiodé s'effectue dans les mêmes conditions en utilisant deux équivalents d'iode. La réaction est quasiment quantitative. Une simple colonne de chromatographie sur silice est suffisante pour obtenir le produit souhaité (93%). Ces réactions permettent de produire les produits désirés à l'échelle du gramme.



Schéma 6. Synthèse des dérivés de la bipyridine i) HBr, MeOH, 88% ; ii) Br₂, 180°C, 6, 48%, 7a, 40% ; iii) Acétylène-TMS, [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (cat., 6%), CuI (cat., 6%), THF, *i*-Pr₂NH, 77% ; iv) KF, THF, MeOH, 97%

La synthèse des dérivés monobromés (6) et dibromés (7a) de la 2,2'-bipyridine en position 5 a déjà été mise au point au laboratoire.⁹ Elle s'effectue à partir de l'intermédiaire dibromohydrate 5 (Schéma 6) obtenu en ajoutant une solution aqueuse de HBr (48%) à une solution alcoolique de 2,2'-bipyridine. Le sel formé précipite dans le milieu après ajout d'éther. Les composé 5 est ensuite scellé sous vide avec du brome (2 équivalents) et chauffé à 180°C pendant 48 heures. Après purification par trois recristallisations successives dans le dichlorométhane, les composés dibromé 7a et monobromé 6 sont obtenus respectivement avec des rendements de 40 et 48%. La 5,5'-di(triméthylsilyl)éthynyl-2,2'-bipyridine **7b**,¹¹ s'obtient par un double couplage de type Sonogashira entre la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine 7a et le triméthylsilylacétylène, catalysé par le dichlorure de bis(triphénylphosphine) palladium et l'iodure de cuivre, dans un mélange THF / *i*-Pr₂NH à température ambiante. Après purification par colonne de chromatographie sur alumine, la molécule désirée est obtenue avec un rendement de 77%. La déprotection du triméthylsilyle s'opère avec du fluorure de potassium dans un mélange THF / MeOH. La réaction est rapide. À température ambiante, après 4 heures, la 5,5'-diéthynyl-2,2'-bipyridine 7c est obtenue avec un rendement de 97%.

La préparation complète de cette dernière à partir de la 2,2'-bipyridine commerciale est donc réalisée avec un rendement global de 30%.

Pour purifier les dérivés de la bipyridine par chromatographie sur colonne, il est préférable d'utiliser l'alumine comme phase stationnaire. Le phénomène de traînée est moins important et, de ce fait, la séparation est meilleure.

1.2.2. Préparation des ligands

Dans un premier temps, la molécule **10**, unité d'incrémentation pour la synthèse des ligands, a été obtenue par réaction de couplage entre le thiophène monoiodé **3a** et la bipyridine diacétylénique **7c**.



Schéma 7. i) [Pd(PPh₃)₄] (cat., 6%), *n*-propylamine, 60°C, 27%

Cette réaction relativement aisée à mettre en œuvre, a toutefois posé de gros problèmes de purification. En effet, deux autres sous-produits se sont formés, la bis{5'-[(3,4-dibutylthiényl)éthynyl]-2,2'-bipyridine-5-yl}butadiyne **11** et la 5,5'-bis[(3,4-dibutylthiényl) éthynyl]-2,2'-bipyridine **8a** (**Figure 3**). Le composé **8a** est le produit de dicouplage attendu. En fait, il est le premier de la série des ligands et par conséquent la molécule de départ pour la synthèse des ligands à nombre de sites chélatants impairs. Le produit désiré **10** a finalement été obtenu avec un rendement faible de 15%, le produit **8a** avec un rendement de 27% et le produit **11** avec un rendement de 14%.



Figure 3. Représentation des sous-produits obtenus lors de la synthèse de 10 dans les conditions de Sonogashira

Afin d'améliorer ce rendement en évitant la formation de **11**, la même réaction a été réalisée dans les conditions de Cassar (**Schéma 1** et **Schéma 2**). Les composés **10** et **8a** ont alors été obtenus avec des rendements respectifs de 20 et 17%. Cette méthode est donc légèrement meilleure, elle permet une séparation plus aisée des composés obtenus, mais n'est toujours pas des plus satisfaisante.

L'étape suivante à mettre en œuvre était la diiodation de 8a.



Schéma 8. i) *i*-Pr₂NH, *n*-BuLi, I₂, THF, -78°C, 83%

L'échantillon du composé **8a** utilisé était le sous-produit de la préparation de **10**. Néanmoins, la synthèse de ce composé avait déjà été réalisée au laboratoire avec un rendement de 60%.¹⁰ Les deux protons présents à chaque extrémité de ce premier ligand **8a** sont acides, leur pKa se situe aux alentours de 30. Par réaction avec un ou deux équivalents d'une base forte, il est donc possible de générer un anion ou un dianion. C'est d'ailleurs sur ce principe que repose toute la stratégie de synthèse. L'utilisation d'une base forte non nucléophile semblait nécessaire car des additions nucléophiles de *n*-BuLi en position 6 et 6' de la bipyridine ont déjà été observées. Par conséquent, le choix de la base s'est porté sur le LDA obtenu en traitant la diisopropylamine par le *n*-BuLi.

La déprotonation de **8a** par 2,2 équivalents de LDA à -78°C dans du THF anhydre, entraîne un changement de couleur important. La solution passe du jaune au brun foncé. Après 2 heures à -30°C une solution d'iode est introduite et la solution vire peu à peu au jaune. Après purification sur colonne d'alumine le produit **9** est obtenu avec un bon rendement de 83%.

La synthèse du deuxième ligand possédant trois unités bipyridines, 8c, est réalisée par une réaction de couplage entre le dérivé diiodé 9 et le synthon d'incrémentation 10. Pour éviter la formation de la butadiyne, les conditions de Cassar en utilisant la *n*-propylamine à la fois comme base et comme solvant ont été utilisées. Après purification le produit désiré est obtenu avec 86% de rendement.



Schéma 9. i) [Pd(PPh₃)₄] (cat., 12%), *n*-propylamine, 60°C, 86%

Il convient, pour améliorer la compréhension de ce travail, de simplifier la nomenclature des ligands en les nommant simplement par leur nombre de bipyridines. Ainsi, le molécules possédant une unité bipyridine sera appelé monomère, celui possédant deux unités bipyridines sera appelé dimère et ainsi de suite pour les composés de taille supérieure.

1.2.3. Limitation de la méthode

Pour atteindre le ligand de taille supérieure portant cinq unités bipyridines, une séquence diiodation / couplage sur le trimère **8c** devait suivre. La synthèse du trimère diiodé a malheureusement été un échec. Après ajout de la base, la solution jaune du trimère virait immédiatement au bleu nuit. Mais, la décoloration de la solution observée dans le cas du monomère après introduction de l'iode, n'a pas eu lieu. C'est seulement quelques minutes après avoir placé la solution à l'air libre que la décoloration s'est produite.

L'étape de diiodation résulte de deux réactions consécutives : dans un premier temps la déprotonation du ligand et dans un second temps la substitution nucléophile. Pour s'assurer de la formation de l'anion, la nature de l'électrophile a été modifiée. La réaction a alors été réalisé dans des conditions identiques en utilisant D_2O , un électrophile puissant, à la place de l'iode. La RMN a révélé que le produit obtenu en fin de réaction était en tout point identique à la molécule de départ. Ce n'est donc pas la nature de l'électrophile qui pose problème mais celle de l'espèce formée en présence de LDA. L'utilisation d'autres bases telles que *n*-BuLi ou *t*-BuLi a donnée le même résultat.

La couleur bleue observée a orienté nos recherches vers la formation d'un radical anion, d'autant plus que le LDA est connu pour sa capacité à transférer un électron.¹¹ La même réaction a donc été reproduite dans un tube RPE pour analyser l'espèce présente. Les résultats ont permis de mettre en évidence la formation d'un radical. Néanmoins, la concentration de l'espèce radicalaire formée, était nettement inférieure à celle du ligand. Il est probable que seule une infime proportion du trimère ait été réduite en acceptant un ou plusieurs électrons.

Néanmoins, pour valider la synthèse des ligands possédant un nombre pair de centres chélatants, le dimère, premier oligomère de la série, a été préparé. Il résulte de la réaction de couplage dans les conditions de Cassar entre le thiophène diiodé **3b** et le synthon d'incrémentation **10**.



Schéma 10. i) [Pd(PPh₃)₄] (cat., 12%), *n*-propylamine, 60°C, 70%

Une nouvelle fois, pour atteindre le ligand de taille supérieure, une séquence de diiodation / couplage était nécessaire. Le résultat obtenu pour cette étape était similaire à celui du trimère : la réaction de diiodation n'a pas fonctionnée et la difficulté de former le dianion est certainement la cause de l'absence de réactivité.

Ainsi, cette stratégie n'a pas permis la synthèse de la totalité des composés souhaités, seul le monomère, le dimère et le trimère ont pu être préparés. Une nouvelle méthodologie a donc été envisagée et développée.

1.3. Nouvelle stratégie de synthèse

L'objectif, lors de l'élaboration de cette nouvelle méthodologie, était de palier au problème précédemment observé en modifiant au minimum la première stratégie. Cette dernière était basée sur l'enchaînement d'une réaction d'halogénation du maillon central suivie d'un couplage avec l'alcyne vrai porté par le synthon d'incrémentation.



Schéma 11. Nouvelle stratégie de synthèse

Dans la nouvelle méthodologie, l'iodure est le synthon d'incrémentation et la fonction alcyne vrai se trouve sur le maillon central. La séquence itérative devient alors réaction de couplage / déprotection (**Schéma 11**). En effet, le synthon clé d'incrémentation **12**, porte à ses deux extrémités un atome d'iode et une fonction alcyne vrai protégée. Une fois le couplage effectué entre l'extrémité iodé de **12** et le maillon central diacétylène, le produit obtenu est déprotégé pour devenir à son tour le maillon central diacétylène.

1.3.1. Synthèse du composé clé

Le composé clé **12** est une molécule dissymétrique. Or, dans la synthèse envisagée (**Schéma 12**), le produit de départ est une bipyridine symétrique, la 5,5'-dibromo-2,2'bipyridine. Afin d'optimiser cette synthèse, il a été essentiel d'utiliser une méthode permettant de différencier efficacement les positions 5 et 5' de la bipyridine de départ. A cet effet, des groupements protecteurs des alcynes vrais présentant des réactivités différentes ont été utilisés.

Il existe deux grandes classes de fonctions protectrices des alcynes vrais. Les plus utilisés sont des dérivés silylés, apolaires, les groupements TMS (triméthylsilyle) et TIPS (triisopropylsilyle) étant les plus connus. La nature des groupements alkyles modifie significativement la réactivité de ces composés. En effet, l'augmentation de l'encombrement autour de l'atome de silicium diminue sa réactivité. Ainsi, deux groupements silylés différents utilisés simultanément peuvent être déprotégés sélectivement.¹²

La deuxième classe de groupements protecteurs communément employée est celle de – CH_2OH et de ses dérivés, notamment – $C(Me)_2OH$. Ces deux groupements polaires présentent des réactivités totalement différentes. Ainsi, le premier est déprotégé en milieu oxydant basique à température ambiante quand le second nécessite un milieu basique à une température élevée.

La différenciation des positions 5 et 5' a lieu lors de la première étape de la synthèse. Durant cette étape clé, une fonction acétylène protégée de chaque classe est introduite par réaction de couplage. Cette approche présente deux avantages majeurs. En effet, le choix judicieux de ces groupements permet :

- de faciliter la purification en jouant sur la polarité des groupements protecteurs
- de déprotéger sélectivement les acétylènes



Schéma 12. Synthèse du composé clé i) $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (cat., 12%), CuI (cat., 12%), THF, *i*-Pr₂NH, Tamb, HC= CGP, puis HC= CCMe₂OH, 13a : 33%, 13b : 31% ; ii) NaOH, toluène anhydre, 130°C, 14a : 88%, 14b : 97% ; iii) Pour 15a : 3,4-dibutyl-2-iodothiophène, $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (cat., 6%), CuI (cat., 6%), THF, *i*-Pr₂NH, 82% ; Pour 15b : 3,4-dibutyl-2-iodothiophène, $[Pd(Ph_3)_4]$ (cat., 6%), benzène, Et₃N, 60°C, 86% ; iv) LDA, NIS, THF, -78°C, 80%

La réaction s'effectue dans des conditions classiques de couplage de Sonogashira, en présence de [PdCl₂(PPh₃)₂] et de CuI. La bipyridine est placée dans une solution dégazée de THF et de diisopropylamine. Un équivalent d'un groupement d'acétylène silylé est alors ajouté, puis quatre heures plus tard le dérivé de l'alcool propargylique. Après une nuit, les molécules **13a** ou **13b** sont obtenues après une séparation facile sur colonne de chromatographie d'alumine avec un rendement d'environ 30%. Les bipyridines symétriques portant les fonctions de protection silylées ont également été isolées avec des rendements similaires.

Chaque fonction protectrice des molécules **13a** et **13b** peut être déprotégée sélectivement.¹³ Les groupements silylés,¹⁴ sont typiquement déprotégés en milieu polaire protique en présence d'une base ou de dérivés fluorés tels que KF ou *n*-Bu₄NF. La déprotection du 2-méthylbutyn-2-ol s'effectue quant à elle dans du toluène ou du benzène à reflux en présence de NaOH ou KOH. La disparition rapide par évaporation de la molécule

d'acétone formée à chaque déprotection constitue la force motrice de cette réaction. En milieu anhydre, même à chaud, les groupements silylés résistent à un milieu basique. Cette spécificité a permis la déprotection sélective du dérivé de l'alcool propargylique et la formation des composés **14a** et **14b** avec de très bons rendements en présence d'un équivalent de NaOH dans du toluène anhydre à reflux.

Il s'agissait ensuite de réaliser une nouvelle réaction de couplage avec un équivalent de 3,4-dibutyl-2-iodothiophène catalysé par du palladium afin d'obtenir les composés **15a** et **15b** (82% et 86%). C'est à cet instant que le choix de la conservation du groupement protecteur silylé s'est révélé être important. En effet, ce type de groupement protecteur, à l'inverse du dérivé de l'alcool propargylique, autorise en milieu anhydre, l'utilisation de bases fortes non nucléophiles.¹⁵ Cependant, le traitement de **15a** par LDA puis I₂ a conduit au produit souhaité **16** mais également à un produit secondaire inattendu **17** (**Schéma 13**) en quantité non négligeable (20%).



Schéma 13. i) LDA, I₂. THF, -78°C, 16, 26%, 17, 20%

En RMN du proton, ce composé **17** se caractérise par la présence de deux singulets caractéristiques à 0,29 ppm et 0,36 ppm correspondants aux deux groupements protecteurs TMS et par une absence de signal du proton porté par l'unité thiophène à 6,91 ppm. La formation de ce produit s'explique par une attaque nucléophile de l'intermédiaire lithié sur un groupement TMS d'une seconde molécule. L'utilisation d'un groupement protecteur plus encombré (TES) dans le composé **15b** a permis d'éviter cette réaction parasite.

Le composé **12** a ainsi pu être obtenu après déprotonation de **15b** à l'aide de LDA et ajout de NIS avec un rendement de 86%. Malgré le faible rendement de l'étape de dissymétrisation de la molécule de départ, le synthon d'incrémentation **12** a été synthétisé avec un rendement global de 20%.

1.3.2. Synthèse des ligands

L'objectif de ce travail était la synthèse d'une série de fils moléculaires possédant un nombre croissant d'unités bipyridines. Pour valider la méthode, il a été décidé de synthétiser les ligands portant de une à cinq bipyridines, c'est à dire du monomère au pentamère.

1.3.2.1. Préparation des ligands possédant un nombre pair de bipyridine

Deux ligands possèdent un nombre pair de bipyridines, le dimère et le tétramère. Tous deux ont été construits autour d'un maillon central.



Schéma 14. Synthèse des ligands portant un nombre pair d'unités bipyridines i) $[Pd(PPh_3)_4]$ (cat., 6%), benzène, Et₃N, 60°C, 18a, 53%, 19a, 87% ; ii) K₂CO₃, THF, MeOH, 18b, 96%, 19b, 81% ; iii) 3,4-dibutyl-2-iodothiophène, $[Pd(PPh_3)_4]$ (cat., 6%), benzène, Et₃N, 60°C, 8b, 70%, 19c, 33%

En couplant le 3,4-dibutyl-2,5-diiothiophène, **3b**, à deux équivalents de **14b** (**Schéma 14**), le maillon central protégé **18a** a été obtenu avec un rendement de 53%. Un couplage dans les conditions de Cassar catalysé par du [Pd(PPh₃)₄] a été préféré à un couplage classique de Sonogashira pour éviter l'homocouplage des fonctions alcynes vrais. Cette méthode a d'ailleurs été employée pour toutes les autres réactions de couplage.

C'est à partir de cette molécule, **18a**, présentant à chacune de ces extrémités un groupement protecteur TES que la partie itérative de la synthèse débute. L'itération consiste à alterner des réactions de déprotection et des réactions de couplage. Après la réaction de déprotection, si la taille souhaitée est atteinte, il est possible d'achever la synthèse du ligand par couplage avec le 3,4-dibutyl-2-iodothiophène, **3a**. Ainsi, la déprotection du dimère protégé **18a** en solution dans un mélange THF/MeOH en présence de K₂CO₃ a permis d'obtenir le dimère déprotégé **18b** avec un excellent rendement de 96%. Ce composé couplé à **3a** a fourni le premier ligand pair : le dimère **8b**. Le tétramère protégé **19a** a été obtenu par couplage avec **12**. Ces deux réactions s'opèrent dans des conditions de couplage classique avec de bons rendements de 70 et 87% respectivement. Une nouvelle fois les deux groupements TES du composé **19a** ont été éliminés en présence de K₂CO₃ pour former le tétramère déprotégé, **19b**, très peu soluble. Le rendement de l'étape de terminaison du tétramère **19c** est faible. Il s'explique principalement par l'insolubilité du composé déprotégé et par des problèmes de purification. Il a alors été décidé de limiter la synthèse des ligands pairs à un produit contenant quatre unités bipyridines.

1.3.2.2. Préparation des ligands possédant un nombre impair de bipyridine

La synthèse des ligands portant un nombre impair d'unités bipyridines a été réalisée de façon similaire à celle des ligands pairs. Toujours basée sur une alternance de réactions de déprotection et de couplage (**Schéma 15**), cette synthèse a été réalisée autour de la 5,5'-diéthynyl-2,2'-bipyridine **7c**.



Schéma 15. Synthèse des ligands portant un nombre impair d'unités bipyridines i) $[Pd(PPh_3)_4]$ (cat., 12%), benzène, Et₃N, 60°C, **20a**, 93%, **21a**, 86% ; ii) K₂CO₃, MeOH, THF, 90% ; iii) 3,4-dibutyl-2-iodothiophène, $[Pd(PPh_3)_4]$ (cat., 12%), benzène, Et₃N, 60°C, **8c**, 86%, **21c**, 38% ; iv) KF, MeOH, THF, 80%

Ce maillon central (représenté en rouge sur le **Schéma 15**) avait déjà été synthétisé pour être utilisé lors de la première stratégie. Il en est de même pour le monomère, **8a**.

Il s'agissait, dans un premier temps, de réaliser la synthèse du trimère protégé **20a**. Il a été construit par couplage de type Sonogashira autour de la 5,5'-diéthynyl-2,2'-bipyridine avec deux équivalents de synthon **12**. Une nouvelle fois, les conditions de Cassar ont été préférées pour éviter tout problème d'homocouplage. La réaction de déprotection s'est effectuée sans

difficulté à l'aide de K_2CO_3 et a conduit à l'acétylénique vrai **20b** avec un excellent rendement de 90%. A l'inverse du tétramère protégé, la faible solubilité de ce composé n'a pas altéré la réactivité du composé. La réaction de terminaison par couplage avec deux équivalents de thiophène monoiodé a entraîné la formation du trimère **8c** avec un très bon rendement de 90% après purification. De la même façon, pour accroître la taille du ligand, un couplage avec le synthon **12** a permis l'obtention du premier composé portant cinq bipyridines. Ce couplage effectué dans les mêmes conditions que précédemment est très efficace. Le produit pur est obtenu après recristallisation dans un mélange chloroforme / méthanol avec un très bon rendement de 86%. La taille élevée du composé obtenu par rapport à celles des produits de départ ainsi que le bon rendement de réaction a permis d'éviter une purification fastidieuse par colonne de silice.

La méthode employée jusque là pour la déprotection des composés silylés n'a pas fonctionnée sur la molécule **21a**. L'utilisation d'une source de fluorure a donc été envisagée. Le produit déprotégé **21b** a été obtenu en utilisant du fluorure de potassium dans un mélange protique polaire de tétrahydrofurane et de méthanol. Ce composé, très peu soluble, précipite au fur et à mesure qu'il se forme ; une simple filtration après évaporation partielle du solvant a permis de l'obtenir avec un bon rendement de 80%.

Finalement, après un dernier couplage avec le thiophène monoiodé **3a**, le pentamère **21c** est obtenu avec 38%. Comme précédemment pour le tétramère la faible solubilité du composé déprotégé et des difficultés de purification expliquent ce faible rendement.

1.3.3. Caractérisation des ligands

Tous les composés ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, RMN ¹³C, IR, de Masse, point de fusion et analyse centésimale.

En particulier, la spectroscopie par RMN du proton a permis à chaque étape de s'assurer sans aucune ambiguïté de la nature de la molécule synthétisée. Chaque groupement présente ses propres caractéristiques. Le groupement protecteur TES résonne sous forme d'un triplet à 1,05 et un quadruplet à 0,69 ppm intégrant respectivement pour neuf et six protons. La déprotection de ce groupement entraîne la disparition de ces multiplets et l'apparition d'un singulet caractéristique correspondant au proton de l'alcyne vrai aux environs de 3,30 ppm.


Figure 4. Sélection de déplacements chimiques caractéristiques en RMN ¹H et ¹³C

Après couplage avec le thiophène monoiodé pour finaliser la synthèse d'un ligand, le signal de l'alcyne vrai disparaît. Un nouveau singulet, caractéristique du proton thiényle terminal, apparaît à 6,92 ppm. Si le ligand déprotégé est utilisé pour passer au ligand de taille supérieur (par couplage avec le synthon 12), les multiplets caractéristiques du groupement TES font à nouveau leur apparition.

Cette méthode d'analyse permet également de s'assurer du nombre de chaque fragment. Ainsi, le multiplet présent à 2,72 ppm, correspondant aux signaux des groupements méthylènes des chaînes butyles internes portées par les thiophènes, permet de comptabiliser le nombre de groupements thiényles disubstitués. Un triplet à 2,53 ppm, correspondant aux signaux des groupements méthylènes des chaînes butyles externes des thiophènes révèle la présence d'un groupement thiényle terminal. Le nombre d'unités bipyridines peut de la même façon être quantifié. Elles présentent en effet trois massifs distincts aux environs de 8,78, 8,44 et 7,90 ppm intégrant chacun pour deux protons par bipyridine.



Figure 5. Représentation des spectres RMN ¹H des cinq ligands finaux

Les spectres de RMN ¹³C des ligands présentent également des sondes qui permettent, en corrélation avec les spectres RMN ¹H, de s'assurer de la structure des molécules. En effet, l'augmentation du nombre d'unités bipyridines entraîne l'apparition de nouveaux signaux des carbones des ponts éthynyles. Le nombre de pics situés entre 87,2 et 93,8 ppm permet de comptabiliser le nombre de triples liaisons présentes dans le composé. Pour les monomère, dimère et trimère, il y a parfaite correspondance entre les deux. Pour les deux ligands de taille supérieure, un recouvrement des pics est observé : le tétramère ne présente que cinq signaux, le pentamère trois mais avec des intensités différentes. L'environnement chimique similaire dans chaque ligand des carbones sp des triples liaisons permet d'assigner les pics à 87-88 ppm aux carbones sp proches des thiophènes et ceux à 92-94 ppm aux carbones sp proches des bipyridines. Les carbones sp proches des thiophènes placés aux extrémités présentent un signal à environ 88 ppm alors que ceux placés proches des groupements thiényles internes présentent un signal aux environs de 87 ppm. De la même façon les carbones sp proches des bipyridines externes présentent un signal à 92 ppm et ceux placés proches des unités bipyridines internes présentent un signal à environ 94 ppm (Figure 4a). Une seule exception pour le pentamère où tous les signaux des carbones sp proches des bipyridines présentent un signal unique à 93,4 ppm avec une intensité cinq fois supérieur à celle du signal présent à 88,1 ppm. Ces valeurs sont en adéquation avec les résultats obtenus dans la littérature.¹⁶

La spectroscopie Infrarouge apporte également des informations intéressantes quant à la nature des triples liaisons. Ces dernières, en effet, absorbent entre 2200 et 2100 cm⁻¹. Mais de façon plus fine une vibration aux environs de 2200 cm⁻¹ indique la présence d'une ou plusieurs triples liaisons $C_{sp} \equiv C_{sp}C$, à 2155 cm⁻¹ elle indique la présence d'une ou plusieurs triples liaisons $C_{sp} \equiv CSi$ et à 2100 cm⁻¹ la présence d'une ou plusieurs liaisons triples de type $C_{sp} \equiv CH$. L'ensemble des données spectroscopiques est compilé dans le **Tableau 1**.

	IR Do- c	13 C RMN	¹ H RMN	¹ Η RMN δι
	UC≣C	UC≣ C	Uthio	Овру
Monomère	2200	91,9 ; 87,9	2,75 (4H) 2,53 (4H)	8,77 (2H) 8,41 (2H) 7,88 (2H)
Dimère protégé	2198 ; 2156	93,3 ; 87,1	2,70 (4H)	8,73 (4H) 8,38 (4H) 7,85 (4H)
Dimère déprotégé	2200 ; 2107	93,3 ; 87,2 ; 81,6 ; 80,6	2,74 (4H)	8,77 (4H) 8,41 (4H) 7,88(4H)
Dimère	2197	93,4 ; 91,9 ; 88,0 ; 87,2	2,75 (8H) 2,53 (4H)	8,78 (4H) 8,43 (4H) 7,89 (4H)
Trimère protégé	2197 ; 2156	97,2 ; 93,4 ; 87,3 ; 87,2	2,75 (8H)	8,76 (6H) 8,41 (6H) 7,89 (6H)
Trimère déprotégé	2200 ; 2100	Trop peu soluble	2,75 (8H)	8,77 (6H) 8,56 (6H) 7,97 (6H)
Trimère	2199	93,4 ; 93,3 ; 91,9 ; 88,1 ; 87,3 ; 87,2	2,72 (12H) 2,53 (4H)	8,78 (6H) 8,43 (6H) 7,89 (6H)
Tétramère protégé	2197 ; 2155	91,7 ; 93,5 ; 93,4 ; 87,2 ; 87,1	2,75 (12H)	8,76 (8H) 8,41 (8H) 7,89 (8H)
Tétramère déprotégé	2197 ; 2112	Trop peu soluble	2,75 (12H)	8,78 (8H) 8,43 (8H) 7,91 (8H)
Tétramère	2197	93,8 ; 92,2 ; 88,4 ; 87,7 ; 87,6	2,75 (16H) 2,53 (4H)	8,78 (8H) 8,43 (8H) 7,90 (8H)
Pentamère protégé	2192 ; 2153	93,4 ; 87,27 ; 87,18	2,75 (16H)	8,76 (10H) 8,40 (10H) 7,89 (10H)
Pentamère déprotégé	2194 ; 2110	Trop peu soluble	2,75 (16H)	8,78 (10H) 8,42 (10H) 7,91 (10H)
Pentamère	2195	93,4 ; 88,1 ; 87,3	2,75 (20H) 2,53 (4H)	8,78 (10H) 8,44 (10H) 7,90 (10H)

Tableau 1. Récapitulatif des caractéristiques spectrales des différents ligands

2. Propriétés physico-chimiques des ligands

2.1. Comportement électrochimique

2.1.1. Introduction sur la voltampérométrie cyclique

Une manière d'obtenir des informations sur l'aptitude des molécules à accepter ou à donner des électrons est d'étudier les variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse (voltampérométrie cyclique). La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode permet d'accéder aux voltampérogrammes et d'en déduire les potentiels d'oxydoréduction et la réversibilité des transferts d'électron.

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

Pour pouvoir imposer le potentiel d'électrode, le faire varier et produire ainsi des réactions électrochimiques, il faut opérer dans une cellule d'électrolyse comportant trois électrodes auxquelles un circuit extérieur se trouve connecté. Le potentiel de l'électrode principale où doivent avoir lieu les réactions que l'on désire produire, électrode dite de travail peut être contrôlé avec l'aide d'une électrode de référence. La mesure se manifeste alors par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité peut être mesurée sur le circuit extérieur, à l'aide de la troisième électrode dite contre électrode. Celle des deux électrodes qui est traversée par le courant dans le sens correspondant à un processus de réduction est désignée par le terme de cathode. L'autre électrode, traversée par le courant dans le sens qui correspond à un processus d'oxydation, est désignée par le terme d'anode. Une inversion du sens du courant dans le circuit (au cours de la variation du potentiel) intervertit les rôles des deux électrodes.

Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique entre l'électrode indicatrice et la contre électrode, nécessaire pour que la tension entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant

progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique. L'automatisation complète du tracé permet l'enregistrement du voltampérogramme.



Figure 6. Montage expérimental pour la voltampérométrie cyclique

Les électrodes et les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes :

- Électrode de travail (T) : disque de platine de 2 mm de diamètre
- Électrode de référence (R) : fil d'argent plongeant dans une solution comprenant un électrolyte support comme nBu₄NPF₆ (0,1M) ou une électrode au calomel saturée (ESC)
- Électrode auxiliaire : fil de platine ; Électrolyte support : nBu₄NPF₆ (0,1M)
- Vitesse de balayage : 200 mV/s.

Le graphe courant-tension (Voltamogramme) obtenu par cette méthode dans le cas d'un système réversible permet de déterminer les caractéristiques suivantes (**Figure 7**) :

- Epc = potentiel de pic cathodique, Epa = potentiel de pic anodique
- Ipc = Courant de pic cathodique, Ipa = Courant de pic anodique.



Figure 7. Voltamogramme théorique

Pour les couples redox, le rapport de concentration [Ox]/[Red] à la surface de l'électrode, est relié au potentiel par l'équation de Nernst :

$E = E^{0} + 0.059/n \log [Ox]/[Red]$

Où E^0 est le potentiel formel de réduction à l'équilibre du couple considéré, noté souvent $E_{1/2}$. Lorsque le processus est réversible et que n représente le nombre d'électrons échangés par molécule, on a :

$$E_{1/2} = (Epa+Epc) / 2$$
 $\triangle Ep = |Epa-Epc| = 0.59 / n (mV)$

La voltampérométrie cyclique est une méthode électroanalytique basée sur des mesures dans des conditions de microélectrolyse dynamique (hors équilibre). Les courbes obtenues (qui sont caractéristiques de la solution électrolytique) peuvent être utilisées à des fins d'analyse pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles présentes. Les courbes voltampérométriques peuvent aussi être utilisées pour mesurer des paramètres de cinétique : soit de cinétique électrochimique, soit de cinétique chimique lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique.



2.1.2. Comportement électrochimique des ligands

Figure 8. Voltampérogramme des différents ligands réalisé dans le THF en utilisant le ferrocène comme référence interne.

Pour localiser le niveau énergétique de ces oligomères (LUMO) et interpréter les résultats obtenus lors de l'étape de lithiation des ligands, des études de voltampérométrie cyclique ont

été réalisées dans une solution à 0,1 M de n-Bu₄NPF₆ dans du THF anhydre. Tous les potentiels sont référencés par rapport à une référence interne, le ferrocène (0,38 V / ESC).

Tous les ligands sont inactifs dans la partie anodique du voltampérogramme. Cela indique que les groupements thiényles ne sont pas oxydés à l'inverse d'autres composés déjà analysés.¹⁷ En revanche, une activité est observée dans la partie cathodique du voltampérogramme. Les oligomères présentent une vague unique aux alentours des -1,70 V correspondant à la réduction des fragments bipyridines substituées.

Il est intéressant de noter que la réduction du monomère est plus aisée de 0,46 V par rapport à une bipyridine non substituée.¹⁸ Ce phénomène s'explique en partie par la présence des deux groupements éthynyles inductifs attracteurs en positions 5 et 5'. L'augmentation de la taille, de la conjugaison et de l'accumulation des effets électroniques permet d'expliquer l'évolution des potentiels d'oxydoréduction (**Figure 9**).



Figure 9. Représentation des potentiels de réduction des bipyridines en fonction du ligand

Ainsi, le dimère et le trimère sont réduits à des potentiels identiques, de 80 mV inférieur à celui du monomère. Les tétramère et pentamère sont également réduits au même potentiel, de 20 mV inférieur à celui des deux oligomères de taille inférieure.

Ces mesures ont donc révélés que le monomère présente un potentiel différent des quatre autres ligands. Sa réduction est plus difficile et est probablement inaccessible avec les réactifs de lithiation utilisés (LDA, *n*-BuLi). Dans le cas des oligomères de taille supérieure, la réduction est probablement accessible et le radical anion stabilisé par la délocalisation. Notons que les espèces colorées sont obtenues à -78°C, température à laquelle les processus rédox pourraient être réversibles.

La réduction de tous ces ligands est irréversible au sens électrochimique, c'est à dire que la différence entre les deux maximums de chaque vague est supérieure à 60 mV.



2.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Figure 10. Spectres d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane à 10^{-5} M

Les ligands finaux, le monomère **8a**, le dimère **8b**, le trimère **8c**, le tétramère **19c** et le pentamère **21c**, présentent deux bandes. La bande d'absorption d'énergie la plus haute, correspond à une transition de type π - π * localisée sur les bipyridines.¹⁹ Elle est plus ou moins intense suivant la taille de la molécule, mais toujours située aux environs de 280 nm. La bande d'absorption de plus basse énergie, probablement une bande de transfert de charge induite par l'alternance de groupements inductifs donneur et accepteur, présente un déplacement bathochrome lié à l'augmentation du nombre de modules bipy-thiophènes. Les maxima d'absorption se situent entre 367 nm dans la cas du monomère et 419 nm dans le cas du pentamère. Néanmoins cet effet apparaît de moins en moins prononcé avec l'augmentation de la taille des ligands. Ainsi, la valeur de la longueur d'onde du maximum d'absorption augmente de 32 nm entre le tétramère et finalement de 3 nm entre le tétramère et le pentamère. Ce phénomène d'atténuation (**Figure 10**) est en accord d'autres travaux observés dans la littérature.²⁰

La valeur du coefficient d'extinction molaire augmente progressivement de 60 000 M^{-1} cm⁻¹ pour le monomère à 320 000 M^{-1} cm⁻¹ pour le pentamère alors que le nombre total d'électrons π augmente de 24 à 104. Cette augmentation quasi linéaire de la valeur du coefficient d'extinction molaire est liée à l'ajout successif de modules éthynylbipy/éthynylthiophènes. Ces valeurs sont en adéquation avec la nature de cette bande d'absorption.

Les mêmes tendances sont observées pour les séries des ligands protégés et déprotégés. De plus, des bandes d'absorption supplémentaires situées entre 300 et 350 nm apparaissent et sont probablement dues à des transitions de type π - π * localisés sur les fragments éthynyles externes.²¹ La présence de transitions de type n- π * localisée sur les polypyridines et actives dans cette région spectrale n'a pas clairement été établie et peuvent être superposées aux transition π - π * ou dans le pied de la bande de transfert de charge.²²

2.3. Spectroscopie de fluorescence

L'ensemble de ces ligands fluorescent très fortement et leurs maxima d'émission se situent entre 426 et 465 nm. Comme précédemment dans le cas de l'absorption UV-Visible un effet bathochrome est observé au fur et à mesure que la taille des ligands augmente, avec une



Figure 11. Spectres d'émission dans le dichlorométhane 10⁻⁶ M (excitation aux longueurs d'ondes du maximum d'absorption données dans le **Tableau 1**)

atténuation sensible pour les oligomères supérieurs. Ainsi, la valeur de la longueur d'onde d'émission maximale augmente de 28 nm entre le monomère et la dimère, de 8 nm entre le dimère et le trimère, de 2 nm entre le trimère et le tétramère et finalement d'une seule unité entre le tétramère et le pentamère. Tous les signaux sont larges et une bande additionnelle est observée à plus basse énergie. La dissymétrie observée entre les spectres d'absorption et d'émission de ces ligands confirme la nature hautement polarisée de la bande d'absorption.

Des résultats similaires sont observés pour les ligands protégés et déprotégés. Les variations des maximums d'absorption et d'émission reportées dans la **Figure 12** mettent en évidence la formation d'un plateau.



Figure 12. Représentation des maxima d'absorption et d'émission, a) des ligands protégés*,b) des ligands finaux. * les ligands déprotégés présentent des caractéristiques similaires

L'étude des spectres d'émission a permis de mettre en évidence la valeur élevée des rendements quantiques qui se situent entre 33 et 43% (**Tableau 2**). Ces résultats sont intéressants puisque l'augmentation de la taille des molécules ne semble pas faciliter les processus de désactivations non radiatifs de l'état excité comme cela est souvent le cas.^{22a}

Les spectres d'excitation de ces ligands sont tous superposables avec les spectres d'absorption. Cela confirme que l'émission de lumière émane de la bande d'absorption de plus basse énergie.

Les déplacements de Stokes, variant de 3770 cm⁻¹ dans le cas du monomère à 2360 cm⁻¹ dans le cas du pentamère et sont en accord avec le présence d'une bande de transfert de charge hautement polarisée et non avec une transition classique de type $S_0 \rightarrow S_1$ d'un état émissif de type π - π *.

Pour confirmer la présence de cette bande de transfert de charge des études ont été réalisées sur le trimère en utilisant des solvants de polarité différente (**Figure 13**). Dans le solvant le plus polaire, l'acétonitrile, un effet bathochrome de 14 nm ainsi que l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 463 nm sont observés. L'ajout de méthanol dans le

chloroforme induit un effet hypsochrome de 5 nm ainsi qu'une diminution importante de l'absorbance (**Figure 13a**). L'influence de la polarité du solvant est également significative en émission.



Figure 13. a) Spectres d'absorptions du trimère dans différents solvants, b) Spectres d'émission du trimère dans différents solvants

Ainsi, l'utilisation de cyclohexane induit un déplacement du maximum d'émission vers le bleu à l'inverse du mélange chloroforme / méthanol (**Figure 13b**). De tels résultats ont déjà été observés dans le cas de composés aromatiques portant des fonctions éthynyles. Ils suggèrent une interaction entre deux états excités singulet π - π * et transfert de charge.²³ De plus, les mesures de fluorescence réalisées dans une solution dégazée de dichlorométhane montrent les mêmes résultats. Cela permet d'exclure la présence d'un état triplet de basse

L'ensemble des données spectroscopiques et électrochimiques est résumé dans le tableau 2.

énergie.²⁴

	$\lambda_{max} (nm),$ ($\epsilon (M^{-1} cm^{-1})$)	λ_{em}^{a} (nm)	Φ _{em} ^b (%)	Potentiel cathodique ^c (V)
Monomère	367 (60 000)	426	33	-1,78
Dimère protégé	390 (100 000)	450 (474)	38	-1,70
Dimère déprotégé	395 (85 000)	449 (473)	38	-1,72
Dimère	405 (120 000)	454 (482)	38	-1,70
Trimère protégé	410 (165 000)	461 (488)	42	-1,71
Trimère déprotégé	419 (120 000)	465 (493)	43	-1,69
Trimère	411 (155 000)	462 (488)	43	-1,70
Tétramère protégé	417 (270 000)	463 (490)	34	-1,69
Tétramère déprotégé	417 (240 000)	460 (487)	33	-1,67
Tétramère	416 (260 000)	464 (493)	31	-1,68
Pentamère protégé	419 (345 000)	464 (493)	43	-1,66
Pentamère déprotégé	419 (310 000)	465 (495)	42	-1,68
Pentamère	419 (320 000)	465 (493)	43	-1,68

Tableau 2. Propriétés spectroscopiques et rédox des ligands. Mesures réalisées dans du dichlorométhane à Tamb. ^a Excitation dans la bande d'absorption la moins énergétique, la valeur entre parenthèse correspond à l'épaulement supplémentaire. ^b Calculs effectués avec comme référence le sulfate de quinine en solution dans H₂SO₄ 1N ; erreur estimée \pm 10%. ^c Valeur calculée suivant la formule $\Delta(E_c - E_a)/2$ en Volts, potentiels standardisés en utilisant la ferrocène comme référence interne $E_{1/2}(Fc/Fc^+) = 0,38$ V

3. Conclusion

Le travail présenté ci-dessus décrit la synthèse contrôlée d'une série d'oligomères de taille croissante. La stratégie de synthèse mise en œuvre, basée sur une alternance de réactions de couplage et de déprotection a permis de contrôler avec précision la taille des ligands à chaque étape. Des ligands possédant de un à cinq centres chélatants ont ainsi pu être obtenus avec de bons rendements.

L'utilisation de deux groupements protecteurs différents des fonctions alcynes vrais a grandement facilité la synthèse du composé clé de la stratégie, le synthon **12**. En effet, l'utilisation simultanée des groupements TES et 2-hydroxyprop-2-yle présente deux avantages majeurs. D'une part leur polarité opposée permet une séparation efficace des différents produits obtenus en fin de réaction. D'autre part il est possible de les déprotéger de façon sélective. Malgré une étape de dissymétrisation donnant un rendement médiocre et les trois étapes supplémentaires, le synthon **12** a été obtenu avec un rendement global de 20%.

A partir de réactions de couplage entre cette molécule clé et deux précurseurs centraux différents, les composés **7c** et **18b**, il a été possible de synthétiser de façon contrôlée des ligands pairs dans un cas, impairs dans l'autre.

Néanmoins, au vu des rendements obtenus lors des réactions de terminaison dans le cas du tétramère (33%) et du pentamère (38%), il semble difficile d'un point de vue synthétique de poursuivre la synthèse d'oligomères de taille supérieure en conservant la même stratégie.

Les ligands synthétisés, portant de un à cinq centres chélatants, ont des dimensions comprises entre 2,2 et 7,4 nm (distance entre les groupements thiényles terminaux). Les études photophysiques ont révélé un effet bathochrome en absorption et en émission lorsque le nombre d'électrons π délocalisés passe de 24 à 104. Néanmoins, cet effet s'atténue avec l'augmentation du nombre de centres chélatants.

Tous les ligands synthétisés au cours de ce travail fluorescent fortement en solution à température ambiante lorsqu'ils sont excités dans leur bande d'absorption de plus basse énergie. Les rendements quantiques observés sont bons, ils se situent entre 31 et 43%. Il est particulièrement intéressant de relever que la proportion de désactivation des états excités par des processus non radiatif n'est pas corrélée à la taille des ligands.

Les études de voltampérométrie cyclique ont permis de mettre en évidence que le premier potentiel de réduction, correspondant au niveau énergétique de la LUMO, reste quasiment constant au fur et à mesure que la taille des ligands augmente, à l'exception du monomère qui est plus difficile à réduire. La stabilité thermique et photochimique des ces plateformes les rend particulièrement attractives pour la construction de complexes métalliques où chaque métal servirait de relais dans des processus de transfert d'énergie.

- 1 C. E. Castro, R. D. Stephens, J. Org. Chem., **1963**, 28, 2163.
- 2 H. A. Dieck, F. R. Heck, Organomet. Chem., **1975**, 93, 259.
- K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 4467 ; K.
 Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 291 ; Y. Tohda, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, 1977, 777.
- 4 L. Cassar, J. Organometal. Chem., **1975**, 93, 253.
- 5 K. Sonogaschira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *16*, 4467 ; S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogaschira, N. Hagihara, *Synthesis*, **1980**, 627.
- 6 C. Amatore, A. Jutand, A. Saurez, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 9531.
- 7 K. Tamao, K. Zumitani, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 4374.
- 8 N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. ReV.*, **1995**, *95*, 2457.
- 9 V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, J. Org. Chem., 1997, 62, 1491.
- 10 A. De Nicola, Y. Liu, K.S. Schanze, R. Ziessel, *Chem. Comm.*, 2003, 288.
- E. C. Ashby, A. K. Deshpande, G. S. Patil, J. Org. Chem., 1995, 60, 663-672; G.R. Newkome, D. C. Hager, J. Org. Chem., 1982, 47, 599; N. D. Kimpe, Z. P. Yao, N. Schamp, Tetrahedron Lett., 1986, 27, 1707; C. Shen, C. Ainsworth, Tetrahedron Lett., 1979, 20, 89.
- 12 K. H. Schweikart, V. L. Malinovskii, A. A. Yasseri, J. Li, A. B. Lysenko, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 7431.
- 13 J.G. Rodriguez, J. Esquivias, A. Lafuente, C. Diaz, J. Org. Chem, 2003, 68, 8120.
- 14 E. W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.*, **1978**, 7, 15; C. Rücker, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1009.
- E. Viola, C. Lo Sterzo, F. Trezzi, *Organometallics*, 1996, 15, 4352; M.J. Marsella, Z.
 Q. Wang, R. J. Reid, K. Yoon, *Org. Lett.*, 2001, 3, 885; T. H. Kim, T. M. Swager, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2003, 42, 4803.
- P. Lang, G. Magnin, G. Mathis, A. Burger, J. F. Biellmann, J. Org. Chem., 2000, 65, 7825.
- Y. Liu, A. De Nicola, O. Reiff, R. Ziessel, K. S. Schanze, J. Phys. Chem. A, 2003, 107, 3476-3485.
- 18 P. S. Braterman, J. I. Song, J. Org. Chem., **1991**, 56, 4678.
- 19 M. K. De Armond, C. M. Carlin, *Coord. Chem. Rev.*, **1981**, *36*, 325.
- A. Khatyr, R. Ziessel, J. Org. Chem., 2000, 65, 7814; R. Dembinski, T. Bartik, B.
 Bartik, M. Jaeger, J. Gladysz, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 810.

- 21 H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1971, 44, 2226.
- 22 M. Klessinger, J. Michl in *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, Weinheim, Germany, **1994**.
- 23 A. Harriman, A. Mayeux, A. De Nicola, R. Ziessel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 2229.
- S. P. Kaiwar, A. Vodacek, N. V. Blough, R. S. Pilato, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 3311; R. S. Pilato, K. A. Van Houten, in *Multimetallic and Macromolecular Inorganic Photochemistry*; V. Ramamurthy, K. S. Schanze, Eds., Marcel Dekker: New York, 1999, Vol. 4, 185.

CHAPITRE III



CHAPITRE III

Synthèse et propriétés des complexes de Ru(II) et Os(II) des ligands polytopiques

La synthèse d'une série de ligands de taille croissante a été décrite dans le chapitre précédent. Ce chapitre présente la synthèse des complexes de ruthénium et d'osmium qui sont associés à ces ligands polytopiques afin d'en étudier les propriétés électrochimiques, de fluorescence et de transfert d'énergie intramoléculaire.

1. Synthèse et propriétés des complexes du dimère

La présence de deux centres chélatants dans le dimère offre la possibilité de former plusieurs types de complexes métalliques (**Tableau 1**), d'une part des complexes mononucléaires où une seule des deux bipyridines est coordinée au métal et d'autre part des complexes dinucléaires où les deux bipyridines sont coordinées. Ces derniers se divisent en deux catégories. Lorsque l'espèce métallique est la même, le complexe est dit homonucléaire. Lorsque les métaux sont différents, le complexe est alors hétéronucléaire.

Bu Bu	Bu N N M ₁	Bu N N N	n+
	M_1	M_2	n
Dimère	-	-	0
Ru	Ru(bpy) ₂	-	2
RuRu	Ru(bpy) ₂	Ru(bpy) ₂	4
Os	Os(bpy) ₂	-	2
OsOs	Os(bpy) ₂	Os(bpy) ₂	4
RuOs	Ru(bpy) ₂	Os(bpy) ₂	4
ReOs	Re(CO) ₃ Cl	Os(bpy) ₂	2

Tableau 1. Molécules cibles

1.1. Synthèse des complexes

Tous ces complexes sont obtenus par complexation du ligand ou d'un complexe mononucléaire.

Les complexes $[Ru^{II}(bpy)_2L](PF_6)_2$ (L étant un dérivé de la 2,2'-bipyridine) se synthétisent classiquement en deux temps.¹ Dans un premier temps, le complexe précurseur *cis*- $[Ru^{II}(bpy)_2Cl_2]^{\bullet}2H_2O$, décrit par Meyer et coll',² est placé en présence d'un équivalent du ligand L dans de l'éthanol à une température comprise entre 60 et 110°C. Puis, l'ajout d'une solution d'H₂O saturée en KPF₆ permet l'échange des contres ions chlorures des composés $[Ru^{II}(bpy)_2L]Cl_2$ formés par des ions PF₆⁻. La phase aqueuse est ensuite extraite au dichlorométhane, purifiée par chromatographie sur colonne et le produit obtenu est recristallisé.

La synthèse des complexes $[Os^{II}(bpy)_2L](PF_6)_2$ (L étant un dérivé de la 2,2'-bipyridine) s'effectue en suivant le même mode opératoire en utilisant le précurseur *cis*- $[Os^{II}(bpy)_2Cl_2]$ également décrit par Meyer et coll.³

Enfin, pour la synthèse des complexes $Re(CO)_3ClL$ (L étant un dérivé de la 2,2'-bipyridine), le complexe précurseur $Re(CO)_5Cl$ décrit par Calderazzo et coll.⁴ est placé dans du toluène à

80°C. Ceci entraîne la perte de deux groupements CO. Le complexe activé ainsi formé est placé en présence d'un équivalent de ligand L et maintenu à 80°C pendant douze heures. Le complexe obtenu est purifié par colonne de chromatographie et recristallisé.

Pour faciliter la compréhension du manuscrit, les complexes ont été nommés en fonction du ou des noyaux métalliques qu'ils portent, et pour alléger les dessins, les charges n'ont pas été reportées sur les schémas.

1.1.1. Synthèse des complexes homonucléaires

Les travaux de complexation sur le dimère ont permis l'élaboration de quatre complexes homonucléaires de ruthénium et d'osmium.

1.1.1.1. Les complexes de ruthénium(II)

Dans un premier temps, l'objectif était de synthétiser le complexe dinucléaire de ruthénium suivant la méthode décrite précédemment, en utilisant deux équivalents du précurseur *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂].2H₂O (**Schéma 1**).

Cette réaction de complexation a été réalisée dans une solution d'éthanol à 80°C. Après douze heures de réaction, le ligand et le précurseur étaient complètement consommés mais deux complexes étaient présents. Pour ce type de composés, très polaires, c'est la charge plus que la structure qui détermine la polarité du produit. Ainsi, une différence importante de rétention frontale entre deux complexes de même nature suggère un nombre de centres métalliques différents. Il est alors aisé de déduire que les deux composés présents en fin de réaction étaient les complexes mono- et dinucléaires du ruthénium. Il a été décidé de stopper la réaction et de ne pas rajouter de précurseur afin d'obtenir en une seule étape les deux composés homonucléaires.



Schéma 1. i) cis-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂]•2H₂O, EtOH, 80°C ; ii) KPF₆, H₂O, Ru, 20%, RuRu, 50%

L'échange des contres ions Cl⁻ par les contres ions PF_6^- permet d'augmenter significativement la solubilité des complexes dans les solvants organiques tels que l'acétone ou le dichlorométhane et de faciliter leur séparation sur colonne de chromatographie. Une nouvelle fois, l'utilisation de l'alumine permet de limiter le phénomène de traînée. Finalement, les deux produits ont été isolés, et conformément à nos prévisions se sont révélés être les complexes mono- (20%) et dinucléaire (50%) de ruthénium.

1.1.1.2. Les complexes d'osmium(II)

De la même façon, l'objectif était dans un premier temps de synthétiser le complexe dinucléaire d'osmium (**Schéma 2**) en utilisant deux équivalents du précurseur *cis*-[Os^{II}(bpy)₂Cl₂]. Dans un premier temps, la méthodologie utilisée pour le ruthénium a été reproduite. Après deux jours de réaction, seule une infime partie du ligand était consommée. La température a alors été portée à 110°C dans un tube de Schlenk fermé en utilisant un écran de protection. Finalement, après trois journées supplémentaires, la réaction a été arrêtée alors qu'une partie du ligand et du précurseur était encore présente. Une nouvelle fois, la différence de polarité observée entre les deux complexes obtenus était significative et indiquait la présence des produits de mono-(**Os**) et de dicomplexation (**OsOs**). En utilisant des conditions similaires ces composés ont pu être isolés avec des rendements respectifs de 50% et 15%.



Schéma 2. i) *cis*-[Os^{II}(bpy)₂Cl₂], EtOH, 110°C ; ii) KPF₆, H₂O, Os, 50%, OsOs, 15%

Ces rendements, ainsi que les conditions de réaction, indiquent que la complexation de l'osmium est moins efficace que celle du ruthénium. En effet, le complexe dinucléaire d'osmium (**OsOs**) n'est obtenu qu'avec 15% de rendement alors que celui-ci est de 50% dans le cas du ruthénium (**RuRu**).

1.1.2. Synthèse des complexes hétéronucléaires, RuOs et ReOs

Les résultats précédents ont montré que la complexation de l'osmium était la moins efficace et que l'obtention de complexe mononucléaire était favorisée. Le composé **Os** a donc

été choisi comme produit de départ pour la synthèse des complexes mixtes. Ainsi les complexes hétéronucléaires **RuOs** et **ReOs** ont été obtenus après purification avec de très bons rendements de 80 et 85% respectivement (**Schéma 3**).



Schéma 3. i) *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂]•2H₂O, EtOH, 60°C ; ii) KPF₆, H₂O, 80% ; iii) Toluène, 80°C ; iv) Re(CO)₅Cl, toluène, 80°C, 85%

1.2. Caractérisation et propriétés physico-chimiques

La totalité de ces composés a été caractérisée par RMN ¹H, IR, UV-Vis, voltampérométrie cyclique, spectrométrie de masse et analyse élémentaire. L'association des ces différentes méthodes a permis de s'assurer de la pureté et de la nature des composés.

1.2.1. Caractérisation par RMN



Figure 1. Représentation des spectres RMN ¹H (200 MHz) réalisés dans le CDCl₃ pour a) le dimère et dans l'acétone- d_6 pour b) le complexe **Os** et c) le complexe **OsOs**

Cette méthode d'analyse est peu utilisée dans la caractérisation des complexes métalliques. Les pics larges et très peu définis généralement obtenus ne permettent pas une interprétation efficace des spectres, particulièrement dans le cas de l'osmium.

Dans ce travail, la parfaite définition des spectres RMN du proton (**Figure 1**) a été essentielle pour comptabiliser à chaque étape le nombre de bipyridines complexées, notamment dans la région aromatique du spectre (**Figure 1a**). Le ligand libre présente plusieurs signaux caractéristiques. Les trois massifs à 8,8, 8,4 et 7,9 ppm correspondent respectivement aux

protons 6 et 6', 3 et 3', 4 et 4' des unités bipyridine et le singulet à 6,92 ppm correspondent aux protons placés en alpha du souffre sur les groupements thiényles externes. Une bipyridine complexée par du ruthénium ou de l'osmium présente elle aussi trois massifs distincts mais à des déplacements chimiques différents. Ils se situent à 8,8, 8,0 et 7,5 ppm.

Si l'on considère le complexe mononucléaire dissymétrique d'osmium (**Figure 1b**), on constate que les protons présents sur les groupements thiényles terminaux sont non équivalents, ils présentent deux singulets différents à 7,20 et 7,25 ppm (le déblindage observé entre les protons du ligand et du complexe est du au solvant). D'autre part, il existe une superposition de certains signaux des bipyridines complexées avec la bipyridine qui ne l'est pas. Néanmoins, le signal caractéristique des protons 3 et 3' de la bipyridine non complexée reste encore visible et intègre dans ce cas pour deux protons.

Dans le cas du complexe **OsOs** (**Figure 1c**), la présence d'un seul singulet à 7,25 ppm confirme le caractère symétrique de la molécule et la disparition du signal caractéristique des protons 3 et 3' de la bipyridine non complexée la présence de deux centres métalliques. En parallèle, l'ajout de seize protons supplémentaires à chaque complexation permet de s'assurer du nombre de centres métalliques.

Les résultats obtenus dans le cas de complexes de ruthénium sont identiques.

La spectroscopie infra-rouge permet de confirmer la présence du fragment $\text{Re}(\text{CO})_3$ dans le complexe ReOs avec trois signaux caractéristiques à 2196, 2021 et 1819 cm⁻¹ correspondant à la vibration de liaisons C=O.⁵

1.2.2. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des complexes du dimère ont été obtenues par voltampérométrie cyclique dans une solution de TBAPF₆ dans d'acétonitrile contenant du ferrocène comme référence interne. La **Figure 2** représente les voltampérogrammes obtenus pour chacun des complexes et le **Tableau 1** compile l'ensemble des potentiels mesurés (par rapport à l'électrode de référence SCE) dans une fenêtre comprise entre +1,6 V et -2,1 V.



Figure 2. Voltampérogrammes des complexes du dimère

Dans chacun des cas un phénomène d'oxydation centré sur le métal et de réductions successives centrées sur les ligands sont observés.

Dans les complexes de $[M(bipy)_3]^{2+}$, l'oxydation est centrée sur le métal :

$$[M^{II}L_3]^{2+} \leftrightarrows [M^{III}L_3]^{3+} + 1e^{-1}$$

Elle fait intervenir l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO) et conduit à la formation du complexe M(III) de configuration $4d^5$. Le potentiel d'oxydation mesuré pour le

couple Ru(III) / Ru(II) est en général situé aux environs de 1,31 V et celui du couple Os(III) / Os(II) aux environs de 0,85 V.

Ainsi, pour les complexes **Ru** et **RuRu** une unique vague réversible, mettant en jeu un et deux électrons respectivement, dans la partie anodique du voltampérogramme est observée à +1,32 V. Il est important d'observer que la vague Ru(II/III) du complexe dinucléaire de ruthénium **RuRu** se situe au même potentiel que celle du complexe mononucléaire. Cela implique que les deux métaux sont oxydés au même potentiel et donc que l'interaction entre ces deux métaux est faible.

Le déplacement anodique de l'oxydation ($\Delta V = 50 \text{ mV}$) centrée sur le métal dans le cas de ces deux composés par rapport au complexe de référence $[Ru(bipy)_3](PF_6)_2$ s'explique par l'effet inductif attracteur des groupements éthynyles. Néanmoins, cet effet est atténué par l'effet inductif donneur des groupements dibutylthiophènes.⁶

L'osmium est plus facile à oxyder que le ruthénium. Le voltampérogramme de **Os** présente une vague réversible aux environs de 0,88 V. Une nouvelle fois le complexe dinucléaire présente un signal unique en oxydation avec un déplacement anodique ($\Delta V = 60$ mV) par rapport au complexe de référence pour des raisons identiques à celles invoquées précédemment.

Comme l'on pouvait s'y attendre, la faible interaction entre les deux centres métalliques du complexe hétéronucléaire **RuOs** induit la présence de deux vagues réversibles en oxydation, impliquant un électron chacune, à des potentiels quasi-similaires à ceux de ses homologues mononucléaires (**Tableau 1**). Pour le complexe **ReOs**, une vague réversible d'oxydation est observée pour l'osmium alors que le rhénium présente une vague d'oxydation quasi- réversible.

La vague irréversible située à un potentiel d'environ 1,70 V dans chaque cas correspond à l'oxydation des unités dibutylthiophènes.⁷

	Potentiel anodique (V), ΔE (mV)	Potentiel cathodique (V), ΔΕ (mV)
Ru	1,32 (60), 1e ⁻ 1,69 (irrev.)	-0,98 (60), 1e ⁻ -1,34 (80), 1e ⁻ -1,69 (irrev.)
RuRu	1,32 (60), 2e ⁻ 1,76 (irrev.)	-0,99 (70), 2e ⁻ -1,37 (70), 2e ⁻ -1,73 (irrev.)
Os	0,89 (60), 1e ⁻ 1,72 (irrev.)	-0,94 (60), 1e ⁻ -1,26 (80), 1e ⁻ -1,68 (irrev.)
OsOs	0,89 (60), 2e 1,79 (irrev.)	-0,95 (60), 2e ⁻ -1,29 (70), 2e ⁻ -1,69 (irrev.)
RuOs	0,88 (60), 1e ⁻ 1,34 (70), 1e ⁻ 1,80 (irrev.)	-0,95 (60), 2e ⁻ -1,32 (70), 2e ⁻ -1,73 (irrev.)
ReOs	0,87 (60), 1e 1,36 (90), 1e 1,72 (irrev.)	-0,97 (60), 1e -1,35 (70), 1e -1,70 (irrev.)
[Ru(bpy)3] ^{2+ 8}	1,27 (60)	-1,35 (60) -1,54 (70) -1,79 (70)
[Os(bpy)3] ²⁺⁹	0,83 (60)	-1,25 (60) -1,54 (70) -1,80 (70)
[Re(bpy)(CO)₃Cl] ¹⁰	1,32 (irrev.)	-1,35 (60)

Tableau 2. Propriétés électrochimiques des complexes du dimère. L'électrolyte est une solution de TBAPF₆ à 0,1 M dans CH₃CN. Les mesures ont été réalisées à température ambiante et les potentiels (\pm 10 mV) sont reportés en Volt par rapport à une électrode de référence de Pt⁰ en utilisant Fc/Fc⁺ comme référence interne à 0,38 V ($\Delta E_p = 70$ mV). Pour les processus irréversibles, le potentiel anodique ou cathodique du pic est donné

Les réductions se font au niveau des plus basses orbitales moléculaires non occupées (LUMO) des ligands :

$[M^{II}L_3]^{2+} + 1e^{-} \leftrightarrows [M^{II}L_2L^{-}]^{+}$

Ainsi, chaque complexe présente trois vagues de réduction dans la partie cathodique du voltampérogramme, dont deux sont réversibles. Elles correspondent à la réduction des bipyridines substituées ou non. Pour chacun des complexes, la première réduction est située à un potentiel moins négatif que celle des complexes de référence ($\Delta V = 0,30 V$ à 0,40 V). Cela indique clairement que la première réduction de chacun de ces complexes est centrée sur les unités bipyridines du ligand ditopique. Une nouvelle fois le potentiel de cette première réduction est identique pour les complexes mono et dinucléaires ce qui suggère un environnement équivalent pour les deux métaux. Les deux vagues suivantes correspondent à la réduction successive des deux bipyridines non substituées. Le dernière d'entre elle est perturbée par un important phénomène d'adsorption qui ne permet pas de déterminer avec exactitude son potentiel.

1.2.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La totalité des mesures photophysiques ainsi que leur interprétation ont été réalisé par l'équipe du Dr. F. Barigelletti à l'université de Bologne.

Les spectres d'absorption des complexes sont représentés dans la **Figure 3** et les données correspondantes sont répertoriées dans le **Tableau 3**. Le spectre d'absorption du ligand a déjà été étudié dans le chapitre précédent. La bande d'absorption présente à 278 nm correspond à un transfert de type π - π * localisé sur les bipyridines. La bande d'énergie plus basse à 405 nm ($\epsilon = 120\ 000\ M^{-1}\ cm^{-1}$) est due à un mélange de transition de type π - π * localisé sur le groupement thiényle^{11,12} et de type transfert de charge ¹CT provenant de l'interaction entre les groupements alkyles et les fragments éthynylthiényles.¹³

La Figure 3a permet de comparer les spectres d'absorption du ligand et des complexes mononucléaires **Ru** et **Os**. La bande d'absorption de plus haute énergie correspondant à une transition de type π - π * localisée sur les bipyridines voit la valeur de son coefficient d'extinction molaire augmenter avec le nombre de bipyridines présentent sur la molécule. Ainsi, sa valeur passe de 32 000 dans le cas du ligand à 92 000 et 89 000 dans le cas des complexes **Ru** et **Os** respectivement. Par rapport au ligand, la bande d'absorption d'énergie la plus basse subit un effet bathochrome et est moins intense (434 et 435 nm avec ε = 83 500 et 75 000 M⁻¹ cm⁻¹). Cette bande d'absorption peut être attribuée à un mélange d'une transition de type transfert de charge du métal vers le ligand ¹MLCT (typiquement avec un $\varepsilon \approx 10\ 000 - 20\ 000\ M^{-1}\ cm^{-1}$)^{14,15} et de bande de transfert de charge ¹CT centrée sur le ligand. Pour le complexe **Os** une bande d'absorption supplémentaire est présente jusqu'à 650 nm ($\varepsilon = 8000\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 530 nm) et correspond à une transition interdite de type ³MLCT.^{14,16}



Figure 3. Spectres d'absorption UV-Visible réalisés dans le dichlorométhane pour le ligand et dans l'acétonitrile pour les complexes

La **Figure 3b** permet de comparer les spectres d'absorption des complexes homométalliques dinucléaires **RuRu** et **OsOs**, ainsi que les complexes hétérométalliques dinucléaires **RuOs** et **ReOs**. Ces composés présentent tous une bande d'absorption intense de haute énergie localisée sur les bipyridines aux environs de 290 nm avec un ε compris entre 154 000 et 177 000 M⁻¹ cm⁻¹ pour les composés **RuRu**, **OsOs** et **RuOs** et de 105 000 M⁻¹ cm⁻¹ pour le composé **ReOs**. L'ajout de deux bipyridines non substituées par centre métallique explique cette importante augmentation par rapport au ligand. L'augmentation est plus modérée pour le composé **ReOs** car il ne compte que deux bipyridines non substituées supplémentaires. Comme pour les composés mononucléaires, une bande d'absorption de plus basse énergie est présente aux environs de 445 nm avec un coefficient d'extinction molaire compris entre 112 000 et 123 000 M⁻¹ cm⁻¹. L'augmentation du nombre de centres métalliques par rapport aux complexes mononucléaires explique les effets bathochrome et hyperchrome subis par cette bande qui est un mélange de ¹MLCT et de ¹CT. Pour tous ces complexes, il est important de noter que le pic maximum qui entoure la bande de transfert de charge du métal vers le ligand se situe dans une petite fenêtre, entre 434 et 447 nm. Cela indique probablement que les deux centres métalliques ne sont pas en forte interaction (cf. électrochimie). Néanmoins, la présence de la bande d'absorption centrée sur le ligand dans la même zone que la ¹MLCT peut masquer certains effets, et les données obtenues en absorption n'aident pas à donner une conclusion ferme de l'interaction entre les métaux. Une nouvelle fois, dans le cas des complexes contenant de l'osmium une bande d'absorption ³MLCT de plus basse énergie s'étendant jusqu'à 670 nm est présente.

	$\lambda \max (nm),$ ($\epsilon (M^{-1} cm^{-1})$)
Dimère	278 (39 000), 405 (120 000)
Ru	287 (92 000), 434 (83 500)
RuRu	288 (155 000), 444 (123 000)
Os	291 (88 400), 435 (75 000), 530 (8000)
OsOs	290 (154 000), 447 (112 000), 528 (18 000)
RuOs	288 (177 000), 443 (115 000), 530 (11 000)
ReOs	290 (105 000), 442 (113 000), 530 (10 000)
$\left[\mathrm{Ru}(\mathrm{bpy})_3\right]^{2+}$	288 (76 600), 452 (14 600)
$\left[Os(bpy)_3\right]^{2+}$	290 (78 000), 478 (11 100), 579 (3300)
$[\text{Re(bpy)(CO)}_3(\text{H}_2\text{O})]^+$	288 (~23 000), ~320 (~13 000)

Tableau 3. Propriétés d'absorption du ligand et des complexes du dimère. Mesures

 réalisées dans le dichlorométhane pour le dimère et dans l'acétonitrile pour les

 complexes

1.2.4. Spectroscopie d'émission

Les spectres de luminescence sont représentés dans la **Figure 4** et les données correspondantes compilées dans le **Tableau 4**. Le ligand présente un spectre de fluorescence typique d'un oligomère basé sur du thiophène^{17,18,19,20,21} ($\lambda_{em} = 460$ nm, $\Phi_{em} = 0,38$ et $\tau < 1$ ns dans le dichlorométhane). Pour tous les complexes, la fluorescence du ligand disparaît et est remplacée par un signal d'intensité plus faible emmenant d'un état excité de plus basse énergie.



Figure 4. Spectres de fluorescence des complexes du dimère réalisés dans l'acétonitrile (λ_{exc} = 445 nm et 337 nm pour **ReOs**). a) 298 K ; b) 77K

Pour **Ru** et **RuRu** à température ambiante, la longueur d'onde d'émission, l'aspect de la courbe, les rendements quantiques et les temps de vie suggèrent une émission de type transfert de charge ³(Ru \rightarrow **Dimère**) CT. Cela implique que le niveau émissif n'est pas spatialement localisé sur le résidu bipyridine directement coordiné au métal mais est diffus sur l'ensemble du ligand ditopique. Ceci est en accord avec les résultats obtenus en électrochimie concernant la première réduction centrée sur le fragment organique. Cette

dernière est plus aisée de l'ordre de 0,35 V que celle du complexe de référence du fait de l'ampleur de la délocalisation de la LUMO. Le complexe mononucléaire de ruthénium **Ru** présente une intensité de fluorescence plus élevée que celle du complexe dinucléaire **RuRu**, $\Phi_{em} = 4,2.10^{-3}$ et $\Phi_{em} = 2,9.10^{-3}$ respectivement à température ambiante. Cependant, l'allure générale du spectre et les temps de vie sont quasi-similaires. Donc, même si l'interaction entre les deux métaux semble assez faible, elle implique tout de même des modifications électroniques majeures. Les résultats observés à 77 K pour les complexes **Ru** et **RuRu** indiquent une contribution importante des niveaux ³MLCT associés à des niveaux ³LC.

Finalement, un effet hypsochrome apparaît au niveau de la bande d'émission du complexe **RuRu** en passant de 77 K à température ambiante (690 nm à 710 nm). Ce comportement semble indiquer que l'émission MLCT comprend une contribution plus importante des niveaux LC pour le complexe **Ru** que pour le complexe **RuRu**.

Pour les complexes **Os** et **OsOs** les propriétés de luminescence peuvent être attribuées²² à des états excités ³(Os \rightarrow **Dimère**) CT. Une nouvelle fois, le complexe mononucléaire présente une intensité de luminescence légèrement plus important que le complexe dinucléaire ($\Phi_{em} = 8,4.10^{-4}$ pour $\Phi_{em} = 6,4.10^{-4}$) à température ambiante alors que l'aspect des spectres et les temps de vie sont similaires. En passant de température ambiante à 77 K, les deux complexes présentent un effet hypsochrome, comme cela est attendu pour une transition de type MLCT.²³

Pour le complexe hétéronucléaire **RuOs**, l'excitation à 445 nm permet de peupler les niveaux centrés sur le ligand (¹LC), le ruthénium (¹RuLCT) et l'osmium (¹OsLCT). Au vu de l'aspect de son spectre d'absorption, il paraît raisonnable de supposer que seule une petite partie de la lumière (< 25%) est absorbée par le ligand (avec la formation des états ¹LC). L'autre partie (> 75%) se réparti de façon équivalente entre les deux métaux avec le formation des états ¹MLCT. La bande d'émission maximum peut être attribuée à la transition ³(Os \rightarrow **Dimère**) CT et aucune luminescence du ruthénium n'est détectée. L'aspect de la courbe d'émission du complexe **RuOs** ainsi que son intensité sont similaires à celle du complexe **OsOs**. Cela indique un transfert total de l'énergie absorbée par le ruthénium vers l'osmium. Un raisonnement identique s'applique dans le cas du complexe **ReOs** où une longueur d'onde d'excitation de 337 nm permet de peupler les niveaux ¹ReLCT, ¹OsLCT et ¹LC. L'absence du complexe mononucléaire de rhénium empêche l'estimation des ratios d'absorption des différents fragments de la molécule. La seule observation intéressante est que l'émission résulte totalement de l'osmium et qu'une nouvelle fois le transfert énergétique entre les deux métaux est totale quelque soit la température.
	298 K				77 K	
	$\lambda_{em}\left(nm ight)$	\$ em	τ(ns)	10 ⁻⁴ kr	λ _{em} (nm)	τ (µs)
Dimère	560	0,38	< 1	$>4 \times 10^4$	-	$< 1 \ge 10^{-3}$
Ru	710	4,2 x 10 ⁻³	170	2,5	710	3 ,8 ^d
RuRu	710	2,9 x 10 ⁻³	165	1,8	690	4,2 ^d
Os	928	8,4 x 10 ⁻⁴	12	7,0	840	2,0
OsOs	928	6,4 x 10 ⁻⁴	12.5	5,1	840	1,8
RuOs	928	5,8 x 10 ⁻⁴	11	5,3	840	1,8
ReOs	928	6,0 x 10 ⁻⁴	10	6,0	840	1,7
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	615	1,5 x 10 ⁻²	170	8,8	582	5,0
$\left[Os(bpy)_3\right]^{2+}$	743	3,2 x 10 ⁻³	49	6,5	710	0,8
$[\text{Re(bpy)(CO)}_3(\text{H}_2\text{O})]^+$	530	1,2 x 10 ⁻²	62	19,4	500	0,1

Tableau 4. Propriétés d'émission du ligand et des complexes. Les mesures ont été réalisées dans des solvants non dégazés, le dichlorométhane pour le ligand et l'acétonitrile pour les complexes. Les longueurs d'onde d'excitation sont $\lambda_{exc} = 445$ nm pour les spectres de luminescence et 407 nm pour les mesures de temps de vie

1.2.5. Étude du transfert d'énergie

Le cas des composés hétéronucléaires est particulièrement intéressant. Ainsi, l'excitation des complexes **ReOs** et **RuOs** au longueurs d'ondes respectives de 337 et 445 nm offre la possibilité d'étudier le processus de transfert d'énergie $\text{Re} \rightarrow \text{Os}$ et $\text{Ru} \rightarrow \text{Os}$. Etant donné l'absence de complexe mononucléaire de référence dans le cas du rhénium, les études seront basées uniquement sur le composé **RuOs**.

Il est possible de calculer la vitesse de transfert intramoléculaire d'énergie k_{TE} à l'aide de la formule suivante :²⁴

$$k_{TE} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_o} \quad (1)$$

où τ_0 est la durée de vie de l'état triplet du complexe de ruthénium **RuRu** ($\tau_0 = 165$ ns) et τ la durée de vie de l'état triplet du ruthénium dans le complexe dinucléaire étudié. Sachant qu'il n'est pas possible de détecter l'émission du ruthénium dans ce cas, la valeur de τ n'est pas mesurable. Une autre équation équivalente est alors utilisable, elle s'appuie sur les intensités d'émission.

$$k_{TE} = \frac{1}{\tau_o} \left(\frac{I_o}{I} - 1 \right)$$
 (2)

Le ratio des intensités pour **RuRu** (I_0) et **RuOs** (I) est choisi de tel sorte que $I_0/I = 10$. La valeur de la vitesse de transfert du ruthénium vers l'osmium est alors $k_{TE} \ge 5.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

En se basant sur les résultats obtenus en émission de fluorescence, l'équipe du Dr. F. Barigelletti a mis en évidence que le transfert est de type Dexter. C'est un mécanisme de transfert à double échange d'électron détaillé dans la **Figure 5**.



Figure 5. Représentation schématique du mécanisme de transfert d'énergie de type Dexter

L'excitation du complexe RuOs par un rayonnement lumineux d'une longueur d'onde de 445 nm génère le passage à l'état excité du fragment ruthénium (i). Ce dernier réduit ensuite le fragment organique en lui transférant un de ses électrons (ii). L'osmium (II) réduit à son tour le ruthénium (III) en ruthénium (II), alors que le fragment organique reste sous sa forme réduite (iii). Le ligand transfert ensuite un électron à l'osmium (III) qui est réduit à l'état d'oxydation (II) (iv). Le retour à l'état fondamental (v) se fait par émission de phosphorescence hv'.

2. Synthèse et propriétés des complexes du trimère

Le trimère est un ligand polytopique constitué par trois sous-unités bipyridines et quatre sous-unités thiényles. Il est donc possible d'envisager la synthèse de plusieurs complexes à base de ruthénium et d'osmium. L'enjeu de ce travail réside dans la mise au point d'une méthode efficace et fiable permettant la synthèse contrôlée de complexes constitués par un, deux ou trois centres métalliques identiques ou différents. L'enjeu est la localisation précise de centre accepteur (Os) le long de l'axe moléculaire.

2.1. Synthèse des complexes

2.1.1. Stratégie de synthèse

Même si le composé trinucléaire de ruthénium **RuRuRu** peut être obtenu avec un faible rendement (30%) à partir du trimère par réaction avec le précurseur [Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O, le rendement est insignifiant lorsque la même réaction est réalisée à l'aide du précurseur [Os(bpy)₂Cl₂]. Le manque de réactivité du précurseur d'osmium et l'instabilité des espèces intermédiaires peuvent expliquer cette différence majeure. Les travaux antérieurs réalisés sur le dimère ont montré que la réaction de complexation par les précurseurs de ruthénium et d'osmium n'est pas complète. Il en découle que cette même réaction réalisée sur le trimère entraînerait la formation de cinq composés différents (**Figure 6**) non séparables pas colonne de chromatographie.



Figure 6. Totalité des produits obtenus lors de la complexation du trimère par la méthode de complexation classique

Afin de contrôler la synthèse des complexes, une stratégie proche de celle employée pour la synthèse des ligands a été développée. En assemblant des sous-unités préalablement complexées ou libres, et en conservant les deux fonctions nécessaires à la réalisation d'un couplage croisé de type Sonogashira (iodo et alcyne vrai), il devient possible de synthétiser de façon contrôlée de nombreux complexes symétriques mono-, di- ou trinucléaires de ruthénium ou d'osmium (**Tableau 5**).



	M_1	M_2	M_3	n
Trimère	-	-	-	0
BpyRuBpy	-	Ru(bpy) ₂		2
RuBpyRu	$Ru(bpy)_2$	-	Ru(bpy) ₂	4
RuRuRu	Os(bpy) ₂	$Ru(bpy)_2$	Ru(bpy) ₂	6
BpyOsBpy	-	Os(bpy) ₂	-	2
OsBpyOs	$Ru(bpy)_2$	-	Os(bpy) ₂	4
OsOsOs	Os(bpy) ₂	$Os(bpy)_2$	Os(bpy) ₂	6
RuOsRu	Ru(bpy) ₂	Os(bpy) ₂	Ru(bpy) ₂	6
OsRuOs	Os(bpy) ₂	Ru(bpy) ₂	Os(bpy) ₂	6

Tableau 5. Molécules cibles

2.1.2. Préparation des différents fragments

Pour la synthèse des huit complexes souhaités, six fragments différents basés sur deux composés clés 9 et 12 utilisés lors de la synthèse des ligands (voir Chapitre II) sont nécessaires. Leur complexation par les précurseurs du ruthénium ou de l'osmium, suivie dans certains cas d'une étape de déprotection permet l'obtention de l'ensemble des synthons et metallo-synthons nécessaires à la réalisation de nos objectifs (Figure 7).



Figure 7. Ensemble des fragments nécessaires à la synthèse des complexes (M = Ru ou Os)

2.1.2.1. Les fragments externes

La synthèse des composés **RuH** et **OsH** (**Schéma 4**) a dans un premier temps été réalisée directement à partir du composé **10**, l'équivalent déprotégé de **12**. Le résultat de cette étape n'a pas été concluant, il semblerait qu'une partie du précurseur s'insère dans la liaison C–H de la fonction alcyne.²⁵

L'étape de complexation a donc été réalisée sur le composé **12** à l'aide des précurseurs *cis*-[Ru(bpy)₂C₁₂]•2H₂O ou *cis*-[Os(bpy)₂Cl₂] avec succès. Une nouvelle fois, la complexation de l'osmium est moins efficace. La déprotection qui permet d'aboutir aux complexes désirés, **RuH** et **OsH**, donne de très bons résultats, la présence du centre métallique ne perturbe pas la réaction. L'utilisation du fluorure de potassium pour la déprotection nécessite un échange de contre ion par une solution de KPF₆.



Schéma 4. Synthèse des fragments externes. i) cis-[Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O ou cis-[Os(bpy)₂Cl₂], EtOH, 90°C ; ii) KPF₆, H₂O, **RuTES**, 82%, **OsTES**, 47% ; iii) KF, H₂O, THF, EtOH ; iv) KPF₆, H₂O, **RuH**, 94%, **OsH**, 96%

2.1.2.2. Les fragments internes

Le premier fragment interne est la molécule **9**, le monomère diiodé. La complexation de ce composé par les précurseurs de ruthénium et d'osmium permet d'obtenir les composés **IRuI** et **IOsI** avec les rendements habituellement observés de 94 et 44% respectivement.



Schéma 5. Synthèse des fragments internes. i) *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂] •2H₂O ou *cis*-[Os(bpy)₂Cl₂], EtOH, 90°C ; ii) KPF₆, H₂O, **IRuI**, 94%, **IOsI**, 44%

2.1.3. Préparation des complexes

L'association par des réactions de couplage de type Sonogashira des fragments préalablement synthétisés, permet l'obtention de huit complexes mono-, di- ou trinucléaires symétriques. Ainsi, l'utilisation du maillon central non complexé **9** et d'un fragment externe complexé **RuH** ou **OsH** conduit à la formation d'un complexe dinucléaire MBpyM (**RuBpyRu** et **OsBpyOs**). A l'inverse, l'utilisation d'un maillon central complexé et d'un fragment externe non complexé conduit à la formation d'un complexe mononucléaire BpyMBpy (**BpyRuBpy** et **BpyOsBpy**). Finalement en associant des fragments internes et externes complexés, il est possible d'obtenir des complexes trinucléaires MMM (**RuRuRu** et **OsOsOs**).

2.1.3.1. Les complexes mononucléaires

La synthèse de deux complexes mononucléaires du trimère est envisageable en couplant les molécules **IRuI** ou **IOsI** à la molécule **10**. Quelques réactions de ce type avaient déjà été réalisées au laboratoire,²⁶ les mêmes conditions opératoires ont donc été conservées.



Schéma 6. Synthèse des complexes mononucléaires. i) [Pd(PPh₃)₄] (cat., 12%), CH₃CN, *i*-Pr₂NH, 60°C, **BpyRuBpy**, 84%, **BpyOsBpy**, 53%

Ainsi, l'utilisation d'un catalyseur commun de palladium, le [Pd(PPh₃)₄], associé à la diisopropylamine dans l'acétonitrile permet d'obtenir les composés désirés avec des

rendements de 53 et 84%. Aucune hypothèse n'a été avancée pour expliquer la différence de réactivité entre les complexes iodés de ruthénium et d'osmium.

2.1.3.2. Les complexes dinucléaires

La synthèse des complexes dinucléaires nécessite l'utilisation du maillon central non complexé **9** et des fragments externes complexés **RuH** et **OsH**. Les premières tentatives de couplage ont été réalisées en suivant les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Malheureusement cette méthode a donné de très mauvais résultats.

Les composés souhaités ont finalement été obtenus en utilisant des conditions opératoires différentes.²⁷ L'association du $[Pd(PPh_3)_4]$ et du CuI dans un mélange DMF / *i*-Pr₂NH à température ambiante semblent être les conditions donnant les meilleurs résultats. Une nouvelle fois une différence de réactivité significative est observée mais cette fois-ci à la faveur de l'osmium puisque les rendements sont de 48 et 83% (**Schéma 7**).



Schéma 7. Synthèse des complexes dinucléaires. ii) [Pd(PPh₃)₄] (cat., 10%), CuI (cat., 20%), DMF, *i*-Pr₂NH, **RuBpyRu**, 48%, **OsBpyOs**, 83%

Il apparaît finalement que les complexes portant la fonction iodo présentent une meilleure réactivité lorsque le centre métallique est le ruthénium. A l'inverse les complexes portant la fonction alcyne vrai présentent une réactivité meilleure lorsque le métal est l'osmium.





Schéma 8. Synthèse du complexe trinucléaire d'osmium OsOsOs. i) [Pd(PPh₃)₄] (cat., 10%), CuI (cat., 20%), DMF, *i*-Pr₂NH, 80%

En associant les fragments complexés par des réactions de couplage il est envisageable d'obtenir les quatre complexes symétriques trinucléaires. C'est la méthode qui a été retenue pour la synthèse du composé **OsOsOs**. En couplant la molécule **IOsI** à deux équivalents de **OsH (Schéma 8)**, ce complexe a été obtenu avec un très bon rendement de 80%. La même réaction a été tentée pour la synthèse du complexe **RuRuRu** mais les résultats ont été très mauvais, plusieurs complexes non séparables étaient présents en fin de réaction. Ce composé a finalement été obtenu en utilisant la méthode de complexation classique avec un rendement de 30%. Les produits mono- et dinucléaires synthétisés lors de cette réaction n'ont pas été isolés.



RuRuRu

Schéma 9. Synthèse du complexe trinucléaire de ruthénium RuRuRu. i) *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O, EtOH, 90°C ; ii) KPF₆, H₂O, 30%

De la même façon que pour le complexe trinucléaire d'osmium **OsOsOs**, il est envisageable de réaliser la synthèse des complexes trinucléaires hétéronucléaires **RuOsRu** et



Schéma 10. Synthèse du complexe trinucléaire RuOsRu. i) *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O, EtOH, 90°C ; ii) KPF₆, H₂O, 80%

OsRuOs par des réactions de couplage de fragments complexés. Néanmoins, au vu des mauvais résultats obtenus lors de la préparation du complexe **RuRuRu** cette méthode n'a pas été retenue. Il paraissait plus judicieux de réaliser des réactions de complexation classique sur les complexes **BpyOsBpy** et **OsBpyOs**. Ces deux derniers ont été préférés aux complexes **BpyRuBpy** et **RuBpyRu** car la complexation du ruthénium est beaucoup plus efficace. Le complexe **RuOsRu** (**Schéma 10**) a ainsi pu être obtenu avec un excellent rendement de 80%. Ce résultat est assez surprenant au vu du rendement de 30% obtenu lors de la synthèse du composé **RuRuRu** mais pourrait être du à la présence des contre ions PF_6^- sur le composé **RuBpyRu**.

De la même façon le dernier complexe trinucléaire **OsRuOs** a été obtenu à partir du composé **OsBpyOs** (**Schéma 11**). Encore une fois le rendement de complexation est élevé, il est de 89%.



Schéma 11. Synthèse du complexe trinucléaire OsRuOs. i) *cis*-[Ru(bpy)₂C₁₂]•2H₂O, EtOH, 90°C ; ii) KPF₆, H₂O, 89%

2.2. Caractérisation et propriétés physico-chimiques

Tous ces composés ont été purifiés par colonne de chromatographie d'alumine afin de limiter le phénomène de traînée suivi d'une recristallisation typiquement réalisée dans un mélange acétone / *n*-hexane. Ils ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, RMN ¹³C, IR, de Masse et analyse centésimale. L'association de ces différentes méthodes a permis d'établir avec certitude la nature et la pureté des composés.

2.2.1. Caractérisation par RMN

Tous les composés décrits précédemment ont été caractérisés par RMN du proton et du carbone. Une nouvelle fois, la définition obtenue pour l'ensemble des complexes est remarquable et permet une interprétation efficace des spectres.



Figure 8. Spectres RMN ¹H réalisés dans $CDCl_3$ pour a) ligand **10** et b) ligand **9** et dans l'acétone-*d6* pour c) complexe **OsH** et d) complexe **IOsI**. Seule la partie aromatique est représentée. L'encart représente le signal des carbones sp des fonctions alcynes. * signal du carbone portant l'atome d'iode

Les ligands 10 (Figure 8a) et 9 (Figure 8b) présentent plusieurs signaux intéressants. Dans la partie aromatique du spectre proton, trois massifs distincts intègrent pour deux protons et sont caractéristiques d'une bipyridine. Ainsi, le signal à 7,9 ppm correspond aux protons H₄ et H₄', celui à 8,4 ppm aux protons H₃ et H₃' puis finalement à 8,7 ppm aux protons H₆ et H₆'. La présence de substituants différents autour de la bipyridine du ligand 10 explique le dédoublement des signaux aromatiques. Le singulet présent à 6,9 ppm est caractéristique d'un groupement thiényle terminal. La complexation de ces ligands par un métal (ruthénium ou osmium) entraîne des modifications intéressantes dans l'allure du spectre RMN. Le proton caractéristique du groupement thiényle terminal (utilisé comme référence lors de la calibration) ainsi que le proton de la fonction alcyne vrai sont fortement déblindés $(\Delta \delta = 0.4 \text{ ppm et } 0.8 \text{ ppm respectivement})$. La complexation entraîne le déplacement du signal caractéristique des protons H₃ et H₃' et l'apparition d'un nouveau massif à 7,5 ppm. Ainsi, une bipyridine non complexée substituée en position 5 et 5' présente trois massifs distincts à 7,4, 7,9 et 8,7 ppm intégrant chacun pour deux protons alors que le signal de son homologue complexé se caractérise par la présence de trois massifs à 7,5, 8,1 et 8,8 ppm intégrant chacun respectivement pour quatre, douze et six protons.



Figure 9. Spectres RMN ¹H dans l'acétone- d_6 pour a) complexe **BpyOsBpy**, b) **OsBpyOs** et c) **OsOsOs**. Seule la partie aromatique est représentée. L'encart représente le signal des carbones sp des fonctions alcynes

En utilisant ces modifications, il est alors possible de s'assurer de la structure des complexes du trimère obtenus après les réactions de couplage. La présence d'un signal à 8,4 ou 8,5 ppm indique la présence d'une ou plusieurs bipyridines non complexées, la valeur de son intégration leur nombre. En parallèle, l'intégrale du signal à 7,5 ppm caractéristique des bipyridines complexées permet de confirmer le résultat précédent. Ainsi, les complexes **BpyOsBpy (Figure 9a)** et **BpyRuBpy** présentent le signal des protons H₃ et H₃' des bipyridines libres à 8,5 ppm intégrant pour quatre protons (deux bipyridines) et le signal à 7,5 ppm caractéristique des bipyridines complexée). Pour les complexées intégrant pour quatre protons également (une bipyridine complexée). Pour les complexes **OsBpyOs** et **RuBpyRu**, ces deux signaux sont encore présents mais intègrent pour deux protons (une bipyridine libre) et huit protons (deux bipyridines complexées) respectivement. Finalement, lorsque toutes les bipyridines sont complexées, **OsOsOs** et **RuRuRu**, le signal à 8,5 ppm disparaît et celui à 7,5 ppm intègre pour douze protons.



Figure 10. Attribution des signaux des carbones sp des fonctions alcynes

La présence des centres métalliques à également une influence sur les déplacements chimiques des carbones sp des triples liaisons (**Figures 9** et **10**). Dans le ligand, le déplacement chimique des carbones sp reliés aux bipyridines est de 94 ppm dans la partie interne (carbones 3a et 6a) et de 92 ppm dans la partie externe (carbone 2a), celui des carbones sp reliés aux thiophènes de 87 ppm dans la partie interne (carbones 4a et 5a) et de 88 ppm dans la partie externe (carbone 1a). Lorsque la bipyridine centrale est complexée, l'influence sur les carbones 1b, 2b, 3b et 4b est faible, alors que les déplacements chimiques des carbones 5b et 6b qui lui sont adjacents passent respectivement de 87 et 94 ppm à 90 et 92 ppm. Ce phénomène est général puisque les complexes dinucléaires présentent quatre carbones à 90 et 92 ppm (carbones 1c, 2c, 3c et 4c). Finalement lorsque toutes les bipyridines sont complexées, tous les signaux sont regroupés autour de 90 et 92 ppm.



Figure 11. Spectres RMN ¹H dans l'acétone-*d6* pour a) complexe **OsRuOs et** b) **RuOsRu**. Seule la partie aromatique est représentée. L'encart représente le signal des carbones sp des fonctions alcynes

Dans le cas des complexes hétéronucléaires **OsRuOs** et **RuOsRu**, la RMN du proton et du carbone (**Figure 11**), même si elle permet d'affirmer que toutes les bipyridines sont complexées par un métal, est insuffisante pour déterminer avec certitude leur position. La spectroscopie de masse devient alors un outil essentiel de caractérisation de ces composés. Ainsi les spectres d'ESMS présentent les signaux suivants : pour **RuOsRu** à 452,6 [Ru/Os/Ru - $4PF_6$]⁴⁺, 572,1 [Ru/Os/Ru - $3PF_6$]³⁺, 751,3 [Ru/Os/Ru - $2PF_6$]²⁺, 1050,1 [Ru/Os/Ru - PF_6]⁺ (valeurs théoriques de 452,58, 572,09, 751,35, 1050,12), et pour **OsRuOs** a 467,4 [Os/Ru/Os - $4PF_6$]⁴⁺, 589,9 [Os/Ru/Os - $3PF_6$]³⁺, 773,6 [Os/Ru/Os - $2PF_6$]²⁺, 1079,8 [Os/Ru/Os - PF_6]⁺ (valeurs théoriques de 467,43, 589,91, 773,63, 1079,83). L'absence de pics additionnels correspondant à d'éventuelles interversions de métaux confirme la stabilité des complexes formés.

2.2.2. Propriétés électrochimiques

Les mesures ont été réalisées dans l'acétonitrile en utilisant TBAPF₆ en sel de fond. Les complexes du trimère (**Figures 12** et **13**) présentent des propriétés électrochimiques équivalentes à celles des complexes du dimère étudiés précédemment. Chaque complexe présente trois vagues dans la partie cathodique du voltampérogramme correspondant à la réduction des bipyridines. La première réduction, réversible, est beaucoup plus aisée que celle du complexe de référence [Ru(bpy)₃]Cl₂ ($\Delta_{ep} = 0,40$ V). Elle peut être attribuée à la réduction des bipyridines présentet sur le fragment organique. Les deux réductions suivantes correspondent aux bipyridines non substituées.



Figure 12. Voltampérogrammes des complexes homonucléaires du trimère

Dans le cas des complexes homonucléaires, la partie anodique du voltampérogramme présente deux vagues. La première située à 0,92 V pour les complexes d'osmium ou à 1,36 V pour les complexes de ruthénium correspond à leur oxydation respective. La seconde, irréversible correspond à l'oxydation des unités dibutylthiophènes.⁷

Dans le cas des complexes hétéronucléaires **RuOsRu** et **OsRuOs**, la partie anodique du voltampérogramme présente trois vagues. Les deux premières à 0,90 et 1,35 V, réversibles, correspondent à l'oxydation successive de l'osmium(II) et du ruthénium(II) dans la molécule. Finalement, la vague irréversible à 1,70 V correspond une nouvelle fois à l'oxydation des unités dibutylthiophènes.

Dans les complexes du trimère comme dans les complexes du dimère, l'oxydation du premier métal n'a pas d'influence sur le potentiel de l'oxydation suivante. Ceci suggère une faible interaction entre les différents métaux d'un même composé. Ainsi, dans tous les complexes synthétisés, le potentiel d'oxydation de l'osmium se situe aux environ de 0,91 V et celui du ruthénium vers 1,36 V.



Figure 13. Voltampérogrammes des complexes hétéronucléaires du trimère

L'ensemble des résultats obtenus par mesures électrochimiques est compilé dans le tableau suivant (**Tableau 6**).

	Potentiel anodique (V), ΔE (mv)	Potentiel cathodique (V), ΔE (mv)
BpyRuBpy	1,36 (60), 1e ⁻ , 1,64 (irrev.)	-0,95 (60), -1,36 (70) -1,70 (irrev.)
RuBpyRu	1,36 (60), 2e ⁻ , 1,65 (irrev.)	-0,98 (60), -1,43 (70), -1,68 (irrev.)
RuRuRu	1,35 (60), 3e ⁻ , 1,70 (irrev.)	-0,98 (60), -1,39 (80), -1,71 (irrev.)
BpyOsBpy	0,92 (60), 1e ⁻ , 1,72 (irrev.)	-0,91 (60), -1,30 (80), -1,69 (irrev.)
OsBpyOs	0,91 (60), 2e ⁻ , 1,70 (irrev.)	-0,94 (60), -1,33 (70), -1,56 (60)
OsOsOs	0,92 (60), 3e ⁻ , 1,70 (irrev.)	-0,95 (70), -1,36 (70), -1,60 (irrev.)
RuOsRu	0,90 (70), 1e ⁻ , 1,34 (70), 2e ⁻ , 1,70 (irrev.)	-0,97 (70), -1,33 (80), -1,72 (irrev.)
OsRuOs	0,91 (60), 2e ⁻ , 1,35 (70), 1e ⁻ , 1,71 (irrev.)	-0,96 (70), -1,35 (70), -1,73 (irrev.)
[Ru(bpy) 3] ²⁺⁸	1,27 (60)	-1,35 (60), -1,54 (70), -1,79 (70)
$[Os(bpy)_3]^{2+9}$	0,83 (60)	-1,25 (60), -1,54 (70), -1,80 (70)

Tableau 6. Propriétés électrochimiques des complexes du trimère. L'électrolyte est une solution de TBAPF₆ à 0,1 M dans CH₃CN. Les mesures ont été réalisées à température ambiante et les potentiels (± 10 mV) sont reportés en Volt par rapport à une électrode de référence de Pt⁰ en utilisant Fc/Fc⁺ comme référence interne à 0,38 V ($\Delta_{ep} = 70$ mV). Pour les processus irréversibles, le potentiel anodique ou cathodique du pic est donné

2.2.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption des complexes sont représentés dans la **Figure 14** et les données correspondantes sont compilées dans le **Tableau 7**. Le spectre d'absorption du ligand (**Figure 14f**) a déjà été étudié dans le chapitre précédent. La bande d'absorption présente à 282 nm correspond à un transfert de type π - π * localisé sur les bipyridines. La bande d'énergie plus basse à 411 nm (ε = 155 000 M⁻¹ cm⁻¹) est due à un mélange de transition de type π - π *



localisé sur le groupement thiényle^{11,12} et de type transfert de charge ¹CT provenant de l'interaction entre les groupements alkyles et les fragments éthynylthiényles.¹³

Figure 14. Spectres UV-Visible réalisés dans l'acétonitrile pour les complexes et dans le dichlorométhane pour le ligand

Les mesures d'absorption UV-Visible des complexes ont été réalisées dans l'acétonitrile à une concentration d'environ 10^{-5} M à température ambiante. Tous les complexes présentent aux environs de 290 nm une bande d'absorption intense attribuée aux transitions π - π * localisées sur les bipyridines non substituées. Logiquement, la valeur de son coefficient d'absorption molaire est fonction du nombre de centres métalliques et passe de 100 000 M⁻¹ cm⁻¹ pour les complexes mononucléaires à environ 240 000 M⁻¹ cm⁻¹ pour les complexes trinucléaires.

Les **Figures 14a** et **14b** permettent de comparer les spectres d'absorption des métallosynthons complexés par le ruthénium et l'osmium respectivement. Dans chacun de ces complexes, la bande d'absorption comprise entre 360 et 480 nm peut être attribuée au mélange d'une transition de type transfert de charge ¹CT centrée sur le ligand et d'une bande de transfert de charge du métal vers le ligand ¹MLCT. L'ajout d'une unité thiophène sur les métallo-synthons **RuH** ou **OsH** augmente l'étendu de la délocalisation sur le fragment organique (**IRuI** ou **IOsI**). La valeur du coefficient d'extinction molaire de cette bande d'absorption est alors augmentée et son maximum déplacé vers les plus basses énergies. Pour les complexe d'osmium une bande d'absorption supplémentaire est présente jusqu'à 600 nm ($\epsilon \sim 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 510 nm) et correspond à une transition interdite de type ³MLCT.^{14,16}

Les **Figures 14c** et **14d** permettent de comparer les spectres d'absorption des complexes homométalliques mono-, di- et trinucléaires de ruthénium et d'osmium. En plus de l'absorption des bipyridines non substituées, ces composés présentent deux bandes d'absorption intense aux environs de 410 et 460 nm. Celle de plus haute énergie peut être attribuée à un transfert de charge ¹CT centré sur le ligand et la seconde à une transition de type transfert de charge du métal vers le ligand ¹MLCT. L'augmentation du nombre de centres métalliques induit des effets bathochrome et hyperchrome sur ces bandes. Une nouvelle fois, dans le cas des complexes contenant de l'osmium une bande d'absorption ³MLCT de plus basse énergie s'étendant jusqu'à 670 nm est présente.

Finalement, les spectres d'absorption des complexes **RuOsRu** et **OsRuOs** (**Figure 14e** et **14f**) présentent un aspect similaire aux autres complexes trinucléaires **RuRuRu** et **OsOsOs**.

	λmax (nm), (ε (M ⁻¹ cm ⁻¹))
Trimère	282 (50 000), 411 (155 000)
RuTES	288 (87 000), 396 (34 500), 422 (39 500)
RuH	288 (81 000), 395 (27 500), 421 (32 500)
IRuI	289 (86 000), 397 (37 000), 449 (70 000)
BpyRuBpy	288 (98 000), 383 (109 000), 469 (95 000)
RuBpyRu	288 (169 000), 399 (97 000), 458 (143 000)
RuRuRu	289 (221 000), 400 (94 000), 461 (157 000)
OsTES	291 (80 500), 422 (40 000), 503 (11 000)
OsH	291 (80 000), 415 (34 000), 508 (10 500)
IOsI	292 (79 000), 455 (59 000), 521 (10 000)
BpyOsBpy	291 (102 000), 378 (122 000), 474 (96 500)
OsBpyOs	291 (198 000), 393 (111 000), 464 (167 500)
OsOsOs	291 (227 000), 470 (165 500)
RuOsRu	290 (233 000), 400 (98 500), 470 (179 000)
OsRuOs	290 (250 000), 400 (102 000), 466 (153 000)
$\left[\operatorname{Ru}(\operatorname{bpy})_3\right]^{2+}$	288 (76 600), 452 (14 600)
$\left[Os(bpy)_3\right]^{2+}$	290 (78 000), 478 (11 100), 579 (3300)

Tableau 7. Propriétés d'absorption du ligand et des complexes du trimère. Mesures réalisées dans le dichlorométhane pour le dimère et dans l'acétonitrile pour les complexes

2.2.4. Spectroscopie d'émission

Les études photophysiques approfondies de ces complexes ont été confiées à l'équipe du Professeur A. Harriman de l'université de Newcastle. Tous les composés n'ont pas encore été étudiés mais des études préliminaires ont été réalisées sur les complexes mononucléaires **RuH**, **IRuI** et **BpyRuBpy**.

Ces composés fluorescent à température ambiante dans l'acétonitrile dégazée (**Figure 15**). Les maxima d'émission sont déplacés vers le rouge lorsque le nombre d'unité thiényle augmente (**Tableau 8**). Les rendements quantiques de luminescence (ϕ_{em}) ont été calculés par rapport au complexe de référence [Ru(bpy)₃]²⁺ et diminuent lorsque la conjugaison augmente, alors que les temps de vie (τ_{em}) augmentent.



Figure 15. Spectres de luminescence des complexes **RuH**, **IRuI** et **BpyRuBpy**. Mesures réalisées à température ambiante dans l'acétonitrile (excitation à 420 nm)

La constante de vitesse radiative (k_{rad}) est également dépendante de l'étendu de la conjugaison et diminue lorsque celle-ci augmente. Cette diminution est attendue mais l'évolution opposée des temps de vie suggère des états excités compliqués.

	$\lambda_{em} (nm)$	τ_{em} (ns)	\$ em (%)	$\mathbf{k_{rad}} \ (s^{-1})$	$\mathbf{k_{NR}}$ (s ⁻¹)
RuH	670	550	15 x 10 ⁻³	2730	9,7 x 10 ⁵
IRuI	677	770	11 x 10 ⁻³	1430	$18 \ge 10^5$
BpyRuBpy	690	1400	6,6 x 10 ⁻³	465	$13 \ge 10^5$
$\left[\mathbf{Ru}(\mathbf{bpy})_3\right]^{2+}$	627	970	62 x 10 ⁻³	6400	7,1 x 10 ⁵

Tableau 8. Propriétés photophysiques des complexes. Mesures réalisés à température ambiante dans uns solution dégazée d'acétonitrile

Les spectres de luminescence de ces composés, et principalement celui du complexe **RuH**, sont relativement larges et présentent du côté des hautes énergies plusieurs épaulements. Pour les analyser, la déconvolution de ces spectres a été réalisée (**Figure 16**). Ils peuvent tous être reproduits par quatre gaussiennes. Ce phénomène indique que l'émission de ces complexes émane de plusieurs niveaux chauds localisés autour de la bande de transfert de charge du métal vers le ligand.



Figure 16. Déconvolution des spectres d'émission des complexes **RuH**, **IRuI** et **BpyRuBpy** réalisés à température ambiante

Aucun résultat supplémentaire n'est pour le moment disponible et il semblerait que les émissions de tous les complexes présentent plusieurs niveaux chauds.

3. Conclusion

Deux séries de complexes ont été synthétisées. Les complexes du dimère ont été construits à partir du fragment organique contenant deux sites chélatants pontés par des unités éthynylthyiényles. La synthèse de ces composés s'est révélée être assez aisée et il en découle que la complexation de ruthénium et plus efficace que celle de l'osmium.

La stratégie utilisée pour la synthèse des complexes de taille supérieure contenant trois unités bipyridines sur l'axe principal a permis de contrôler efficacement la position des métaux. Ainsi, huit complexes du trimère ont été construits par des réactions de couplage de type Sonogashira entre des synthons métallés ou libres.

Tous les complexes synthétisés ont tous été caractérisés par les méthodes d'analyses courantes et les études photophysiques et électrochimiques ont révélé plusieurs aspects intéressants. Il a notamment été montré que le transfert d'énergie entre les deux métaux ruthénium et osmium dans le complexe du dimère **RuOs** est quantitatif et que le mécanisme de transfert est de type Dexter.

Les études photophysiques des complexes du trimère sont encore en cours mais les résultats préliminaires semblent indiquer que les phénomènes d'émission sont du à plusieurs niveaux chauds.

La synthèse contrôlée des complexes de plus grande taille semble envisageable par des réactions de couplage mais nécessiterait un nombre important d'étapes de synthèse et de purification.

- 1 P. J. Steel, E. C. Constable, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, 1397.
- 2 B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 3334.
- 3 E. M. Kober, J. V. Caspar, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4587.
- 4 F. Zingales, M. Graziani, F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Acta*, **1967**, *1*, 172.
- 5 A. Juris, S. Campagna, I. Bidd, J.M., Lehn, R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4007.
- 6 V. Grosshenny, A. Harriman, F. M. Romero, R. Ziessel, J. Phys. Chem., **1996**, 100, 17472.
- A. Barbieri, B. Ventura, F. Barigelletti, A. De Nicola, M. Quesada, R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 7359.
- 8 V. Grosshenny, A. Harriman, F. M. Romero, R. Ziessel, J. Phys. Chem., **1996**, 100, 17472.
- 9 V. Grosshenny, A. Harriman, M. Hissler, R. Ziessel, J. Chem. Soc.-Faraday Trans., **1996**, 92, 2223.
- 10 J.C. Luong, L. Nadjo, M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 5790.
- 11 R.S. Becker, J. S. deMelo, A. L. Macanita, F. Elisei, J. Phys. Chem., 1996, 100, 18683.
- M Belletete, L. Mazerolle, N. Desrosiers, M. Leclerc, G. Durocher, Macromolecules, 1995, 28, 8587.
- 13 C. Ringenbach, A. De Nicola, R. Ziessel, J. Org. Chem., 2003, 68, 4708.
- 14 V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, 1996, 96, 759.
- A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, von Zelewsky, A. Coord. Chem. Rev., 1988, 84, 85.
- E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, J. Phys. Chem., 1986, 90, 3722.
- 17 T. M. Pappenfus, K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6301.
- 18 C. Rothe, S. Hintschich, A. P. Monkman, M. Svensson, M. R. Anderson, J. Chem. Phys., 2002, 116, 10503.
- 19 R.S. Becker, J. S. deMelo, A. L. Macanita, F. Elisei, J. Phys. Chem., 1996, 100, 18683.
- M Belletete, L. Mazerolle, N. Desrosiers, M. Leclerc, G. Durocher, Macromolecules, 1995, 28, 8587.
- P. A. van Hal, J. Knol, B. M. W. Langeveld-Voss, S. C. J. Meskers, J. C. Hummelen,
 R. A. J. Janssen, J. Phys. Chem. A, 2000, 104, 5974.
- 22 E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, J. Phys. Chem., 1986, 90,3722.

- Y. Liu, Y. Li, K. S. Schanze, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 2002, 1;
 K. R. Barqawi, Z. Murtaza, T. J. Meyer, J. Phys. Chem., 1991, 95, 47; J. P. Claude,
 T. J. Meyer, J. Phys. Chem., 1995, 99, 51; Z. Murtaza, D. K. Graff, A. P. Zipp, L. A.
 Worl, W. E. Jones, W. D. Bates, T. J. Meyer, J. J. Phys. Chem., 1994, 98, 10504; C.
 Goze, J. C. Chambron, V. Heitz, D. Pomeranc, X. J. Salom-Roig, J. P. Sauvage,
 Morales, A. F.; Barigelletti, F. Eur. J. Inorg. Chem., 2003, 3752; L. Hammarström,
 F.Barigelletti, L. Flamigni, M. T. Indelli, N. Armaroli, G. Calogero, M. Guardigli, A.
 Sour, J. P. Collin, J. P. Sauvage, J. Phys. Chem. A, 1997, 101, 9061.
- V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, 1996, 96, 759;
 V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Accounts Chem. Res.*, 1998, 31, 26; F. Barigelletti, L. Flamigni, J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Chem. Commun.*, 1997, 333; F. R. Keene, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, 166, 121; L. De Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 177, 301; F. Barigelletti, L. Flamigni, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, 29, 1; A. Harriman, R. Ziessel, *Chem. Commun.*, 1996, 1707; C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, F. Scandola, E. Ishow, A. Gourdon, J. P. Launay, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 2402; F. Weldon, L. Hammarstrom, E. Mukhtar, R. Hage, E. Gunneweg, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, W. R. Browne, A. L. Guckian, J. G. Vos, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 4471.
- A. M. McDonagh, C. E. Powell, J. P. Morrall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *Organometallics*, 2006, 22, 1402; C. J. Adams, L. E. Bowen, M. G. Humphrey, J. P. L. Morrall, M. Samoc, L. J. Yellowlees, *Dalton Trans.*, 2004, 4130.
- 26 M. Hissler, R. Ziessel, New J. Chem., **1997**, 21, 843.
- 27 C. Hortholy, C. Coudret, J. Org. Chem., 2003, 68, 2167.

CHAPITRE IV



CHAPITRE IV

Synthèse et propriétés de systèmes luminescents à grand déplacement de Stokes

Les applications récentes en biotechnologie et en électronique moléculaire nécessitent la conception de nouveaux fluorophores avec des propriétés bien définies comme la stabilité, des rendements quantiques élevés, de larges déplacements de Stokes. La famille des bodipys a reçu une attention particulière en raison de leurs propriétés photophysiques intéressantes comme de forts coefficients d'extinction molaire, des rendements de fluorescence élevés et modulables sur une vaste gamme spectrale, et une excellente stabilité photochimique. Toutefois, un des inconvénients majeur de tels systèmes moléculaires est le faible déplacement de Stokes, très recherché dans l'imagerie multi-couleur où l'utilisation d'une seule longueur d'onde d'excitation serait souhaitable.

L'objectif du travail exposé dans ce chapitre était la synthèse de complexes polypyridiniques contenant une unité boradiazaindacène comme accepteur d'énergie. Cet objectif a nécessité la mise au point de nouveaux systèmes fluorescents. La stratégie de synthèse utilisée, basée sur une nouvelle chimie du bore a permis la construction de systèmes donneur-accepteur se caractérisant par des déplacements de Stokes virtuels importants.

1. Synthèse et propriétés de l'accepteur, le bodipy

1.1. Synthèse du bodipy accepteur

La méthode communément utilisée pour la synthèse d'un bodipy symétrique difluoré est représenté ci-dessous :



Schéma 1. i) p-TsOH cat, CH₂Cl₂; ii) DDQ; iii) Et₃N, BF₃·Et₂O

Il conduit au composé difluoré en trois étapes par condensation de deux unités pyrroles portant les groupements R_1 , R_2 et R_3 sur un aldéhyde ou un chlorure d'acide portant le groupement R_4 . La limitation de cette méthode réside dans la difficulté à obtenir le pyrrole de départ souhaité.

Cette réaction n'est pas adaptée à la synthèse des dérivés borés du dibenzopyrrométhène car la condensation d'un isoindole sur un aldéhyde ou un chlorure d'acide est très peu efficace. Néanmoins, par condensation d'un tétrahydrobicycloisoindole sur un aldéhyde suivie d'une retro Diels-Alder, la synthèse de dibenzopyrrométhène a été réalisée.¹ En 1995, une autre méthode permettant d'accéder à ces composés a été brevetée par la firme Molecular Probes (**Schéma 2**).²



Schéma 2. Synthèse des dérivés borés du dibenzopyrrométhène développée par la firme Molecular Probes

Cette méthode est intéressante à plusieurs titres. En effet, elle permet de s'affranchir de la chimie fastidieuse du pyrrole et de synthétiser les bodipys en grosse quantité. En modulant la nature des réactifs de départ, elle permet d'accéder en cinq étapes à un très large éventail de composés.

Au vu des résultats obtenus lors de travaux antérieurs,³ il apparaît que la nature du substituant R_1 placé en alpha de l'azote modifie fortement les niveaux énergétiques du bodipy. Le groupement thiényle permet d'obtenir une émission à une longueur d'onde supérieure à 700 nm. Fort de l'expérience acquise lors de la synthèse des fils moléculaires et des résultats obtenus dans le brevet précédemment cité, le premier objectif de ce travail était de synthétiser les composés cibles **7a** et **7b** (**Schéma 3**), afin d'obtenir un émetteur dans le proche infrarouge.



Schéma 3. Synthèse des bodipys cibles. i) *n*-BuLi, chloroformate d'éthyle, THF, -78°C, 2a, 89%, 2b, 93% ; ii) NH₂-NH₂, EtOH, 95°C, 3a, 69%, 3b, 84% ; iii) 75°C, 4a, 87%, 4b, 98% ; iv) Pb(OAc)₄, THF, 5a, 95%, 5b, 94% ; v) NH₄OAc, NH₄Cl, CH₃COOH, EtOH, reflux, 6a, 50%, 6b, 46% ; vi) *i*-Pr₂EtN, BF₃.Et₂O, CH₂Cl₂, 7a, 80%, 7b, 89%

Au laboratoire, quelques dérivés borés du dibenzopyrrométhène avaient déjà été synthétisés en suivant méticuleusement la procédure brevetée. Il a été observé que l'absence de chaîne alkyle entraîne des problèmes de solubilité dans les solvants classiques. Pour éviter ce phénomène, les composés de départ **1a** et **1b** dérivés du thiophène ont été choisis. Ils diffèrent par leur groupement R qui est une chaîne alkyle à deux carbones dans le composé commercial **1a** et à dix carbones dans le composé **1b**. La synthèse de cette molécule s'effectue par une substitution nucléophile sur le bromodécane par le thiophène lithié.⁴



Schéma 4. Synthèse du 2-décylthiophène. i) Bromodécane, n-BuLi, THF, 70%

La première étape de la synthèse est une réaction d'addition / élimination entre les molécules 1a ou 1b lithiées et le chloroformate d'éthyle, entraînant la formation des esters 2a ou **2b** avec de très bons rendements de 89 et 93% respectivement. La réaction de l'hydrazine dans l'éthanol à 95°C sur ces esters conduit aux composés 3a et 3b avec des rendements de 69 et 84%. L'étape suivante consiste à condenser le carbohydrazide à un dérivé commercial de l'acétophénone. Ce type de réaction s'effectue en général dans un solvant alcoolique (MeOH, EtOH ou i-PrOH) à reflux pour favoriser l'élimination de la molécule d'eau. Ces conditions n'ont pas permis d'accéder aux hydrazones 4a et 4b. Finalement, en travaillant sans solvant avec une catalyse acide, ils ont été obtenus avec des rendements respectifs de 87 et 98%. Le traitement de ces deux composés avec du tétraacétate de plomb provoque une migration intramoléculaire⁵ du groupement acétylthiényle et conduit aux molécules **5a** et **5b** (95 et 94%). La condensation de ces deux composés avec des sels d'ammonium conduit aux dibenzopyrromethènes 6a et 6b respectivement. Le mécanisme de cette réaction n'a pas encore été élucidé totalement. Le bis-isoindolylméthane intermédiaire apparaîtrait après l'élimination d'une molécule de formaldéhyde⁶ ou de méthanol.⁷ En suivant le mode opératoire développé dans le brevet précédemment cité² (**Tableau 1**, essai 1), les rendements de cette étape se sont avérés extrêmement faibles. Plusieurs conditions opératoires ont été testées en modifiant le solvant, la source d'azote, la température et la durée. Après quelques essais il est apparu que l'utilisation d'éthanol à chaud associée à l'acétate d'ammonium permettait d'augmenter significativement le rendement et la cinétique de cette réaction (essai 5). Les meilleures conditions ont été obtenues à l'essai 8 où un rendement de 50% a été atteint. Finalement, les bodipys **7a** et **7b** ont été obtenus par réaction de **6a** et **6b** avec du trifluorure de bore en présence de la base d'Hünig.

Les essais de solubilité ont montré que la présence des groupements éthyles était suffisante pour solubiliser correctement le bobipy. Pour s'affranchir de l'étape d'alkylation, ce dernier servira de base à l'ensemble des travaux.

Essai	Solvant (mL)	Source d'ammonium (équiv.)	Durée (h)	Température (°C)	Rendement (%)
1	MeOH ; CH ₃ COOH (1,5) (0,7)	NH ₄ OH (150)	48	25	4
2	CH ₃ COOH (0,7)	NH ₄ OH (500)	15	60	4
3	$\begin{array}{c} \text{MeOH} ; \text{CH}_3\text{COOH} ; \text{H}_2\text{O} \\ (7) & (3) & (0,5) \end{array}$	NH ₄ Cl ; NH ₄ OAc (4) (4)	15	70	5
4	MeOH ; CH ₃ COOH (12) (3)	NH ₄ OAc (16)	48	25	5
5	EtOH ; CH ₃ COOH (4) (2)	NH ₄ OAc (32)	10	60	28
6	EtOH ; CH ₃ COOH (2) (0,6)	NH4OAc (16)	0,25	80	35
7	EtOH ; CH ₃ COOH (2) (0,4)	NH ₄ OAc (4)	1	90	41
8	EtOH ; CH ₃ COOH (2) (0,4)	NH4OAc ; NH4Cl (4) (1)	1	90	50

Tableau 1. Récapitulatif des conditions testées pour la réaction de condensation conduisant à6a (essais réalisés à partir de 50 mg de produit)

1.2. Propriétés physiques de l'accepteur

Le bodipy **7a** a été caractérisé par toutes les méthodes d'analyses habituelles. Ces propriétés électrochimiques et photophyiques sont détaillées dans les paragraphes suivants.

1.2.1. Comportement électrochimique

Le bodipy **7a** présente deux vagues d'oxydoréduction réversibles dans la partie anodique du voltampérogramme. Ces oxydations réversibles sont observées à des potentiels de 0,45 V et 1,04 V, correspondant à un électron chacune. Cette double oxydation, entraînant la formation du diradical chargé 2+ dans la fenêtre d'utilisation du dichlorométhane est propre aux dérivés borés du dibenzopyrromethène. En effet, les dérivés du difluoroboradiazaindacène de plus haute énergie ne présentent qu'une oxydation aux alentours de 0,95 V, la deuxième n'étant probablement pas observée dans des conditions d'analyse similaires.⁸

Dans la partie cathodique, deux vagues sont également présentes, correspondant chacune à un électron. La première réduction, réversible, se situe à un potentiel de -0,95 V et la seconde, irréversible, à un potentiel -1,77 V. Encore une fois, ce phénomène n'est pas observé pour les dérivés difluoroboradiazaindacènes dans la fenêtre d'observation, puisqu'ils ne présentent qu'une vague de réduction aux alentours de -1,45 V (**Figure 1**). Les voltampérogrammes représentés dans cette figure ont été calibrés par rapport au ferrocène dont le potentiel d'oxydoréduction se situe à 0,38 V (Δ Ep = 70 mV). Pour le bodipy **7a**, il a été ajouté en fin de manipulation car il se superpose à la première oxydation de ce composé et n'est donc pas représenté sur son voltampérogramme. À titre de comparaison, un bodipy classique référencié par rapport au ferrocène a été ajouté dans la **Figure 1**.



Figure 1. Voltampérogramme du bodipy **7a** et d'un dérivé boré du diazaindacène. L'électrolyte est une solution de TBAPF₆ à 0,1 M dans le CH_2Cl_2 . Les mesures ont été réalisées à température ambiante et les potentiels (± 10 mV) sont reportés en Volt par rapport à une électrode de référence de Pt^0

1.2.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Le spectre d'absorption du bodipy **7a** (**Figure 2**) présente une bande intense à 727 nm avec un coefficient d'absorption molaire de 90 000 M⁻¹ cm⁻¹ correspondant aux transitions $S_0 \rightarrow S_1$. Une seconde bande, de plus haute énergie, se situant autour de 380 nm avec un ε de 25 000 M⁻¹ cm⁻¹, pourrait correspondre aux transitions $S_0 \rightarrow S_2$.⁹



Figure 2. Spectres d'absorption UV-Visible et de fluorescence des bodipy **7a** et **7c** réalisés dans le dichlorométhane à Tamb

L'excitation de la molécule dans sa bande d'absorption de plus basse énergie $S_0 \rightarrow S_1$ entraîne une émission dans le proche infrarouge à 780 nm, avec un rendement quantique de fluorescence de 20%. L'effet du groupement thiényle sur les niveaux énergétique est donc significatif puisqu'une molécule similaire avec un groupement anisole en alpha des azotes **7c**,² utilisée comme référence pour le calcul du rendement quantique, fluoresce à une longueur d'onde de 704 nm. La durée de vie de l'état excité du bodipy **7a** est de 7,2 ns et le déplacement de Stokes de 950 cm⁻¹ est en adéquation avec la nature organique de ce fluorophore. Ses propriétés photophysiques sont résumées dans le tableau ci-dessous (**Tableau 2**). Le spectre d'excitation peut être superposé au spectre d'absorption, indiquant que le processus de fluorescence émane d'un niveau énergétique unique.

	$\frac{\lambda_{\max}^{a}}{(\epsilon (M^{-1}$	(nm), ¹ cm ⁻¹))	λ _{em} (nm)	${\displaystyle \Phi_{ m em} \over \left(\% ight)^{ m b}}$	Δ Stokes (cm ⁻¹)	τ _{em} (ns)
Meo S F F F F S	380 (25 000)	727 (90 000)	780	20	950	7,2

Tableau 2. Propriétés photophysiques du bodipy 7a. ^a Mesures réalisées dans du dichlorométhane à Tamb. ^b Calculs effectués avec comme référence le bodipy 7c ($\Phi_{em} = 49\%$) en solution dans le dichlorométhane ; erreur estimée de ± 10%.

Les spectres d'absorption et d'émission du composé **7a** ont également été obtenus dans d'autres solvants : l'hexane, le diéthyléther, le tétrahydrofurane, l'acétonitrile et le méthanol. Les maxima d'absorption et d'émission se sont révélés indépendants de la polarité du solvant, indiquant qu'aucun changement significatif du moment dipolaire n'a lieu à l'état excité. Ces résultats sont en faveur d'un état excité singulet.

Après avoir optimisé la synthèse du bodipy **7a** et confirmé l'effet important du groupement thiényle sur ses niveaux énergétiques, l'objectif était de mettre au point de nouveaux tandems donneur-accepteur.

2. Vers la synthèse de complexes Ru(II) et Os(II) de bodipy

Au laboratoire, des travaux récents ont permis de mettre en évidence pour la première fois la présence d'un niveau énergétique triplet émissif à une longueur d'onde de 774 nm pour un dérivé difluoroboradiazaindacène.¹⁰ Les composés étudiés comportaient une ou deux unités bodipys reliées par un pont éthynylphényle à une unité terpyridine complexée par du ruthénium.

Dans l'objectif d'étudier le transfert énergétique dans une diade complexes / bodipy et de localiser un éventuel triplet émissif d'un dérivé boré du dibenzopyrrométhène localisé dans le proche infrarouge ($\lambda > 1000$ nm), l'association du bodipy **7a** à des complexes métalliques de ruthénium et d'osmium par l'intermédiaire d'un espaceur a été envisagée. Les systèmes cibles sont représentés dans la **Figure 3**.



Figure 3. Systèmes cibles
Récemment, une nouvelle méthodologie synthétique a été développée au laboratoire et a d'ailleurs fait l'objet de deux dépôts de brevet.¹¹ Elle s'intéresse à l'étude de la fonctionnalisation de l'atome de bore.¹² Les premiers travaux ont été réalisés sur des dérivés boradiazaindacène et ont montré que la substitution des atomes de fluors par un ou deux carbanions permet la création d'une ou deux liaisons bore – carbone.¹³

2.1. Formation de la liaison bore – carbone

Un connecteur permettant de relier les centres chélatants au bodipy par le bore est la triple liaison. Elle représente un espaceur de choix puisqu'elle est peu encombrante et qu'il est aisé de générer un anion sur un alcyne vrai.

Avant de s'intéresser à la synthèse des molécules cibles, il s'agissait de vérifier si la réactivité de l'atome de bore dans les dérivés borés du dibenzopyrrométhène avec les carbanions était la même que celle des boradiazaindacènes. Afin d'optimiser la synthèse, une molécule modèle **8** a été préparée. (**Schéma 5**).



Schéma 5. Synthèse de la molécule de référence pour valider la méthode de formation de la liaison B-C. i) 4-éthynyltoluène, EtMgBr, THF, 70°C, 62%

Le 4-éthynyltoluène a été choisi car le groupement méthyle qu'il porte est une sonde pratique en RMN du proton. La création de la liaison B–C s'effectue par réaction de l'acétylure sur le F-Bodipy. Les réactions de substitution des fluors dans les travaux cités précédemment étaient réalisées avec des lithiens à basse température. Cette méthode n'est malheureusement pas adaptable aux composés borés du dibenzopyrrométhène puisque les lithiens entraînent leur décomposition. Une solution alternative était les réactifs de Grignard utilisés pour substitués des halogénures sur du bore trigonal.¹⁴ Ce choix a été conforté par des résultats similaires obtenus sur des complexes β -diketiminate de bore (III).¹⁵ La réaction d'un lithien entraîne une attaque nucléophile sur un carbone avec la perte du caractère tétraédrique

du bore, alors que l'action d'un réactif d'un alkyl magnésien permet la substitution du fluorure sur le bore.

Les premiers essais réalisés à température ambiante ont été encourageants. La procédure a ensuite été optimisée pour réduire la durée de réaction. La formation de l'anion s'effectue par action de l'éthylmagnésium sur l'alcyne dans du THF anhydre à une température de 60° C. Le Grignard est ensuite ajouté au bodipy **7a** à température ambiante et la solution est maintenue sous agitation à une température de 70° C pendant une nuit. Un traitement classique suivi d'une colonne de chromatographie sur silice conduit au produit désiré avec un rendement de 62%.

La formation de la liaison B–C entraîne une modification importante de l'allure du spectre RMN ¹¹B. Le bodipy **7a** présente un triplet intense à un déplacement chimique de + 4,98 ppm avec une constante de couplage de 32 Hz, alors que le bore substitué par deux atomes de carbone présente un singulet situé autour de -7,0 ppm. Il est important de souligner que l'utilisation d'un mélange CDCl₃/CCl₄ est la seule condition de solvant permettant d'obtenir des spectres RMN ¹H et ¹³C parfaitement définis.

2.2. Études de tandems donneur-accepteur organiques

Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire par le Dr. Christine Goze sur des dérivés borés du bodipy ont montré qu'un transfert d'énergie efficace était possible entre un chromophore et le coeur boradiazaindacène lorsqu'ils sont reliés par le bore. Pour que de tels systèmes soient efficaces, l'interaction électronique entre le donneur et l'accepteur doit rester relativement faible. Cela permet d'éviter que le système ne se comporte comme un chromophore unique avec des orbitales délocalisées sur l'ensemble de la molécule. La présence de l'atome de bore entre le donneur et l'accepteur est donc essentielle puisqu'elle permet de rompre la délocalisation entre les deux chromophores.

Ce phénomène de transfert permet d'obtenir des composés possédant une longueur d'onde d'absorption variable, dépendante de la nature du chromophore, tout en conservant une longueur d'onde d'émission constante. Ainsi, l'excitation du chromophore à une longueur d'onde hv entraîne un transfert d'énergie vers le cœur dipyrrométhène et son émission à une longueur d'onde hv' (où hv' < hv). La valeur énergétique de cette différence est appelée déplacement de Stokes (**Figure 4**).



Figure 4. Schématisation du transfert d'énergie dans un tandem donneur accepteur de bodipy

Les composés étudiés par le Dr. Christine Goze étaient construits autour d'un cœur 8méthyl-1,3,5,7-tetraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène possédant une émission à environ 540 nm. Les chromophores utilisés étaient des groupements polyaromatiques (fluorène, pyrène, pérylène, anthracène...) avec des maxima d'absorption compris entre 284 nm et 464 nm.

Le bodipy étudié dans ce travail de thèse possède des caractéristiques photophysiques différentes, notamment en ce qui concerne sa longueur d'onde d'émission. Il s'agissait donc dans un premier temps de s'assurer que le transfert énergétique entre un donneur et ce composé soit possible avant de s'intéresser à la synthèse de complexes.

2.2.1. Synthèse des tandems par substitution des fluors

Pour cette synthèse, l'espaceur acétylénique est présent au préalable sur le groupement donneur afin de relier ce dernier au bodipy par simple substitution des fluors. Trois fluorophores organiques absorbant à 342, 399 et 474 nm ont été choisis (**Figure 5**). Une fois

associés au bodipy, les édifices moléculaires formés devraient émettre à une seule longueur d'onde, proche de celle du composé difluoré **7a**, aux alentours de 720-760 nm.



Figure 5. Structure des chromophores utilisés

Le dérivé acétylénique du fluorène (9) avait déjà été synthétisé au laboratoire,¹⁶ sa synthèse n'a donc pas été effectuée pour ce travail. Celle des dérivés du pyrène (10) et du pérylène (11) a été réalisée en trois étapes (**Schéma 6**).



Schéma 6. i) HBr, H₂O₂, MeOH, Et₂O, 0°C, 12, 95%; 14, 93%; ii) HC \equiv CCH₂OH, [Pd(PPh₃)₄] (cat. 6%), *n*-propylamine, 60°C, 13, 87%, 15, 84%; iii) MnO₂, KOH, THF, Tamb, 10, 84%, 11, 82%

Dans un premier temps, l'action de HBr en présence d'eau oxygénée conduit aux produits de monobromation avec de bons rendements.¹⁷ Parfois, la présence de produit dibromé a été observée dans des proportions inférieures à 5%. Dans ce cas là, les produits sont très difficiles à séparer. Ce phénomène explique le choix du groupement protecteur utilisé lors de l'étape de couplage. En effet, la polarité induite par la fonction hydroxyle permet une séparation efficace des deux composés présents en fin de réaction. Les acétylènes **13** et **15** ont été obtenus après purification avec des rendements de 87 et 84% respectivement. La déprotection de ces composés est très efficace et conduit aux produits souhaités avec des rendements de 84% pour le pyrène **10** et de 82% pour le pérylène **11**.

2.2.1.1. Synthèse de tandems symétriques

En utilisant les conditions opératoires mises au point pour la synthèse du composé **8** (Schéma 5), les trois tandems symétriques **16**, **17** et **18** ont pu être synthétisés (Schéma 7). Les rendements obtenus sont variables. Ils sont bons dans le cas du fluorène et médiocres pour le pérylène. Il semblerait que le la nature de l'anion est une influence sur la stabilité du bodipy **7a**.



Schéma 7. Synthèse des tandems par réaction de substitution. i) $HC \equiv -X$, EtMgBr, THF, 70°C, 16, 76%, 17, 46% et 18, 29%

2.2.1.2. Synthèse de composés dissymétriques

Dans la perspective de conférer à ces composés des propriétés supplémentaires, il semblait intéressant de substituer les fluors par deux groupements différents. Une première approche consiste à insérer un par un, en deux étapes, les substituants. Plusieurs tentatives ont été réalisées en utilisant le 1-éthynyltoluène dans des conditions de température variable. Tous les essais ont conduit à la formation du composé disubstitué et le produit de mono-substitution n'a jamais été observé. Il semblerait que la formation de la première liaison B–C favorise l'attaque du second acétylure sur le bore.

La seconde approche consiste à introduire simultanément deux magnésiens dans une solution du bodipy **7a** pour former le produit mixte souhaité en une seule étape. Pour des problèmes de purification, cette solution n'est envisageable que si les deux substituants présentent des polarités différentes. Or, l'introduction d'un fluorène, d'un pyrène ou d'un pérylène sur le bodipy **7a** ne modifie que très peu sa polarité. La synthèse d'un composé mixte a été tentée par action de deux équivalents de EtMgBr sur un équivalent de 1-éthynylpyrène (**Schéma 8**).



Schéma 8. Synthèse d'un composé mixte. i) EtMgBr (2 équiv.), 1-éthynylpyrène (1 équiv.), THF, 70°C, **19**, 28%, **20**, 35% et **17**, 22%

L'anion de l'acétylénique a été formé de façon habituelle à 60°C. L'introduction simultanée des anions sur le bodipy **7a** a provoqué une modification immédiate de la couleur de la solution. En fait, les produits **19** et **20** se sont formés à température ambiante alors qu'un

chauffage à 70°C a été nécessaire pour consommer totalement le 1-éthynylpyrène **10** restant. Cela indique une réactivité plus importante de l'éthylmagnésium et confirme que la formation d'une première liaison B–C favoriserait l'attaque du second carbanion.

La différence de polarité entre les produits formés a permis de les séparer efficacement par une colonne de chromatographie sur silice. Les rendements obtenus de 28%, 35% et 22% pour les composés **19**, **20** et **17** respectivement sont en parfait accord avec le raisonnement exposé ci-dessus.

2.2.1.3. Propriétés physico-chimiques

Tous les composés ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, RMN ¹³C, RMN ¹¹B, IR, de Masse, point de fusion et analyse centésimale.

2.2.1.3.1. Structures cristallographiques

Par recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 / n -hexane, des monocristaux des composés **8** (tolyle / tolyle), **19** (éthyle / pyrène) et **20** (éthyle/ éthyle) ont été obtenus, et pour chacun une structure aux rayons X a pu être résolue (**Figure 6, 7** et **8**).

Dans les trois composés, l'atome de bore hybridé sp³ est un tétraèdre distordu avec des angles C_1 , BC_1 , plus ouvert que les angles N_1BN_2 . Le corps bis-isoindole est quasiment plat. La distance entre le plan qu'il forme et l'atome de bore est de 0,051 Å dans le composé **8**, de 0,138 Å dans le composé **19** et de 0,283 Å dans le composé diéthylé **20**.



Figure 6. Structure cristallographique du composé 8

Longueurs d	Angles (°)	
B-N ₁ : 1 ,588	B-N ₂ : 1,608	N ₁ BN ₂ : 107,45
$B-C_{1'}: 1,580$	B-C ₁ : 1,580	$C_{1'}BC_{1''}: 118,12$
$C_{1'}$ - $C_{2'}$: 1,199	C_1 , C_2 ,: 1,194	$C_{1'}BN_2$: 109,86
N_1 - C_1 : 1,399	N_2 - C_8 : 1,401	$C_{1''}BN_1: 111, 10$
N ₁ -C ₄ : 1,363	N ₂ -C ₅ : 1,366	
C_4 - C_{T1} : 1,462	$C_5-C_{T1'}: 1,471$	* 44,19

Tableau 3. Caractéristiques structurelles du composé 8. * déviation moyenne desgroupements thiényles par rapport au plan du bis-isoindole

Dans le composé **8**, les deux atomes de soufre des groupements thiényles pointent dans des directions opposées. La déviation moyenne de ces groupements par rapport au plan du bis-isoindole est de 44,19° et la valeur moyenne de la liaison les reliant de 1,467 Å. La valeur moyenne de 1,364 Å pour la longueur des liaisons N₁-C₄ et N₂-C₅ indique un caractère π plus important que pour les liaisons N₁-C₁ et N₂-C₈ (longueur de liaison moyenne : 1,400 Å). La valeur des liaisons B-Csp est de 1,580 Å. Elles sont plus longues que les liaisons B-Csp du composé trigonal *tris*(3,3-dimethyl-1-butynyl)borane (d_{B-C} = 1,519 Å), mais proches de celles de son analogue tétragonal substitué par une pyridine (d_{B-C} = 1,592-1,593 Å).¹⁸



Figure 7. Structure cristallographique du composé 19

Longueurs d	Angles (°)	
B-N ₁ : 1,603	B-N ₂ : 1,599	N ₁ BN ₂ : 106,63
$B-C_{1'}: 1,592$	B-C ₁ : 1,596	C ₁ ·BC ₁ : 112,55
$C_{1'}$ - $C_{2'}$: 1,212	C_1 , C_2 ,: 1,536	$C_{1'}BN_2$: 111,08
N_1 - C_1 : 1,388	N ₂ -C ₈ : 1,393	$C_{1''}BN_1: 109, 1$
N ₁ -C ₄ : 1,364	N ₂ -C ₅ : 1,368	
C_4 - C_{T1} : 1,450	$C_5-C_{T1'}: 1,462$	* 66,30

Tableau 4. Caractéristiques structurelles du composé 19. * déviation moyenne desgroupements thiényles par rapport au plan du bis-isoindole

Dans le composé **19**, les deux atomes de soufres des groupements thiényles pointent dans des directions similaires. La déviation moyenne de ces groupements par rapport au plan du bis-isoindole est de 66,30° et la valeur moyenne de la liaison les reliant de 1,456 Å. La valeur moyenne de 1,366 Å pour la longueur des liaisons N₁-C₄ et N₂-C₅ indique un caractère π plus important que pour les liaisons N₁-C₁ et N₂-C₈ (longueur de liaison moyenne : 1,391 Å). Les deux liaisons B-Csp et B-Csp³ ont des longueurs très proches.



Figure 8. Structure cristallographique du composé **20**. * déviation moyenne des groupements thiényle par rapport au plan du bis-isoindole

Longueurs d	Angles (°)	
B-N ₁ : 1,615	B-N ₂ : 1,609	N_1BN_2 : 104,99
B-C _{1'} : 1,614	B-C ₁ : 1,597	$C_{1'}BC_{1''}: 115,18$
$C_{1'}$ - $C_{2'}$: 1,518	C_1 , - C_2 , : 1,531	$C_{1'}BN_2: 111,04$
N_1 - C_1 : 1,395	N ₂ -C ₈ : 1,395	C_{1} , BN ₁ : 107,39
N ₁ -C ₄ : 1,356	N_2 - C_5 : 1,353	
C_4 - C_{T1} : 1,442	$C_5-C_{T1'}: 1,450$	* 88,18

Tableau 5. Caractéristiques structurelles du composé 20. * déviation moyenne desgroupements thiényles par rapport au plan du bis-isoindole

Les deux atomes de soufres des groupements thiényles du bodipy **20** pointent dans des directions opposées. La déviation moyenne de ces groupements par rapport au plan du bisisoindole est de 88,18° et la valeur moyenne de la liaison les reliant de 1,446 Å. La valeur moyenne de 1,354 Å pour la longueur des liaisons N₁-C₄ et N₂-C₅ indique une nouvelle fois un caractère π plus important que pour les liaisons N₁-C₁ et N₂-C₈ (longueur de liaison moyenne : 1,395 Å).

Au vu de ces trois structures cristallographiques il paraît évident que l'encombrement autour du bore influence le positionnement des groupements thiényles et à fortiori l'angle dièdre qu'ils forment avec le plan du bis-isoindole. De la même manière les longueurs des liaisons reliant les groupements thiényle aux isoindoles sont modifiées. Ainsi, plus l'encombrement augmente, plus cet angle est important et plus cette liaison est longue. L'ensemble de ces données cristallographiques est reporté dans un tableau en annexe (p 252).

2.2.1.3.2. Comportement électrochimique

Tous ces composés présentent au moins deux vagues d'oxydoréduction dans la partie anodique du voltampérogramme (**Tableau 6**). Dans tous les cas, la première oxydation s'effectue à un potentiel d'environ 0,42 V. Cela indique que l'énergie de l'orbitale HOMO n'est pas modifiée d'un composé à l'autre. Par rapport au composé de référence **7a**, une oxydation irréversible apparaît à environ 0,96 V pour tous les composés comportant au moins une liaison B-Csp ; elle n'est pas observée dans le composé **20**. Le potentiel d'oxydation de la vague réversible située à 1,03 V dans le composé difluoré semble s'être déplacée pour se situer à 1,16 V dans les composés 8 et 16 pour des raisons électrostatiques d'accumulation des charges. Dans les composés 17 et 18 cette vague est masquée par l'oxydation irréversible du pyrène et du pérylène respectivement. Les propriétés du composé mixte 19 dans la partie anodique du voltampérogramme sont similaire au composé 17, l'influence du groupement éthyle est très faible. Finalement, la substitution des deux atomes de fluor par les groupements éthyles montre très peu d'influence sur les potentiels d'oxydation de la partie bis-isoindole.

MeO		
S x_1^B x_2 S	Potentiel anodique (V), (Δep (mV))	Potentiel cathodique (V), (Δep (mV))
$7a$ $X_1 = X_2 = F$	0,43 (70) ; 1,03 (70)	-0,92 (70) ; -1,77 (irrev.)
8 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -\text{Tolyle}$	0,41 (70) ; 0,97 (irrev.) ; 1,17 (110)	-1,12 (80) ; -1,91 (irrev.)
16 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -Fluorène$	0,41 (70) ; 0,98 (irrev.) ; 1,16 (90)	-1,11 (80) ; -1,92 (irrev.)
17 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -Pyrene$	0,40 (80) ; 0,97 (irrev.) ; 1,28 (irrev.)	-1,09 (80) ; -1,90 (irrev.)
18 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -Pérylène$	0,40 (80) ; 0,97 (irrev.) ; 1,18 (irrev.)	-1,09 (80) ; -1,90 (irrev.)
19 $X_1 = Ethyl$ $X_2 = \equiv -Pyrene$	0,40 (80) ; 0,94 (irrev.) ; 1,26 (irrev.)	-1,20 (70) ; -1,96 (irrev.)
20 $X_1 = X_2 = Ethyl$	0,42 (80) ; 1,05 (90)	-1,39 (90) ; -2,22 (irrev)
9 2-éthynyl-9,9-dibutyl- 9 <i>H</i> -fluorène	1,66 (irrev.)	-
10 1-éthynylpyrène	1,30 (irrev.)	-
11 1-éthynylpérylène	1,22 (irrev.)	-

Tableau 6. Propriétés électrochimiques des bodipys. a) 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

En réduction, tous les composés présentent deux signaux. Une première vague réversible et une seconde irréversible, toutes deux très significativement influencées par la nature du groupement placé sur le bore. Ainsi, par rapport au bodipy **7a**, les potentiels de réduction sont cathodiquement déplacés de :

- 170 mV et 130 mV pour les groupements éthynylpyrène et éthynylpérylène (17 et 18)
- 190 mV et 150 mV pour les groupements tolyle (8) et fluorène (16)
- 280 mV et 190 mV pour l'association des groupements éthyle et éthynylpyrène (19)
- 470 mV et 450 mV pour le groupement éthyle (20).

La nature des substituants placés sur le bore modifie donc significativement le niveau énergétique de l'orbitale LUMO alors que l'énergie de la HOMO reste quasiment inchangée.



2.2.1.3.3. Comportement spectroscopique

Figure 9. Spectres d'absorption UV-Visible et de fluorescence des composés 16, 17 et 18 réalisés dans le dichlorométhane à Tamb

Les composés 16, 17 et 18 présentent une bande d'absorption intense de faible énergie correspondant à une transition localisée sur le cœur boradibenzopyrrométhène, présentant une effet hypsochrome ($\Delta\lambda = 30$ nm) par rapport au bodipy 7a, avec un coefficient d'extinction molaire quasiment inchangé d'environ 85 000 M⁻¹ cm⁻¹ (Figure 9). La présence du fluorène entraîne un déplacement de cette bande vers les plus hautes énergies (5 nm). Comme cela était envisagé, chacun de ces bodipys présente également une bande d'absorption intense de plus haute énergie située à 324, 371 et 466 nm dues aux groupements fluorène, pyrène et pérylène respectivement. Ces résultats indiquent que les groupements donneurs et accepteurs ne sont pas en interaction et que leur association par le bore n'entraîne pas de recombinaison orbitalaire. C'était le résultat escompté.

L'excitation des ces bodipys dans la bande de plus basse énergie provoque l'émission d'une onde radiative dans le proche infrarouge avec un rendement quantique d'environ 30 % (**Tableau 7**).

Lorsqu'un rayonnement est émis dans la zone d'absorption du chromophore aromatique (UV proche), l'énergie absorbée est transférée en partie sur le cœur boradibenzopyrrométhène avec une efficacité comprise entre 53 et 73% alors que le déplacement de Stokes virtuel est particulièrement élevé. Celui-ci émet alors un signal lumineux dans le proche infrarouge (\approx 750 nm) et l'émission résiduelle des chromophores est d'environ 1%. Cette caractéristique est remarquable au vu des différences énergétiques des niveaux mis en jeu.



Figure 10. Spectres d'absorption UV-Visible et de fluorescence réalisés dans le dichlorométhane à Tamb

L'influence de la nature du substituant placé sur le bore est particulièrement perceptible avec les composés mixte **19** et diéthylé **20**. En effet, la bande d'absorption de plus basse énergie de ces composés subit un effet hypsochrome significatif par rapport à leurs homologues diacétylés **17** alors que la valeur du coefficient d'extinction molaire reste constante. Ainsi, ces composés présentent un maximum d'absorption à 680 nm ($\Delta\lambda = 47$ nm) et à 641 nm ($\Delta\lambda = 86$ nm) respectivement. Logiquement, la bande d'absorption du composé **19** situé à 371 nm correspondant à une transition localisée sur le pyrène, voit la valeur de son coefficient d'absorption molaire réduite de moitié par rapport au bodipy **17**.

Les rendements quantiques de ces deux bodipys lorsque l'excitation intervient dans la bande de plus basse énergie sont supérieurs à ceux observés dans les composés **16**, **17** et **18**. Il semblerait que cette variation soit liée à l'encombrement des substituants placés sur le bore.

La bande d'émission des bodipys **19** et **20** subit également un effet hypsochrome. Pour le composé **19**, l'excitation de la molécule dans la bande d'absorption du pyrène conduit à

l'émission du cœur boradibenzopyrrométhène avec une efficacité de transfert de 46% alors que l'émission résiduelle du pyrène est de l'ordre de 1%. Pour le composé **20**, le spectre du fluorescence subit un effet hypsochrome important ($\Delta\lambda = 46$ nm) puisque l'émission de ce composé se situe à 692 nm, dans le domaine du visible.

MeO OMe							
S X ₁ X ₂ S	λ _{max} (ε (Μ	^a (nm), ⁻¹ cm ⁻¹))	λ _{em} (nm)	$\Phi_{em}^{\ b}(\%),$ $(\lambda_{ex}(nm))$	ф _t (%) ^с	$\frac{\Delta \text{ Stokes}}{(\text{cm}^{-1})^{\text{d}}}$	τ _{em}
7a $X_1 = X_2 = F$	353 (29 000) 380 (25 000)	650 (ép, 21 000) 727 (90 000)	780	20 (727)	-	950	7,2
16 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -Fluorène$	300 (97 000) 324 (121 000)	640 (ép, 18 000) 709 (86 000)	750 750	18 (324) 29 (709)	62	17 500	4,6
17 X ₁ = X ₂ = = -Pyrène	351 (100 000) 371 (131 000)	653 (ép, 24 000) 721 (85 000)	755 755	24 (371) 33 (721)	73	13 700	6,5
18 $X_1 = X_2 = \equiv -Pérylène$	438 (94 000) 466 (118 000)	660 (ép, 26 000) 721 (82 000)	755 755	16 (466) 30 (721)	53	8 200	5,6
19 $X_1 = Ethyl$ $X_2 = \equiv -Pyrene$	351 (59 000) 371 (70 000)	624 (ép, 25 000) 680 (78 000)	734 734	22 (371) 48 (680)	46	13 700	6,3
$\frac{20}{X_1 = X_2 = Ethyl}$	301 (17 000) 358 (12 000)	595 (ép, 22 000) 641 (82 000)	692	54 (641)	-	1 150	5,2

Tableau 7. Propriétés photophysiques des bodipys. ^a Mesures réalisées dans du dichlorométhane à Tamb. ^b Calculs effectués avec comme référence le bodipy **7c** (Φ em = 49%)² en solution dans le dichlorométhane ; erreur estimée de ± 10%. ^c Efficacité du transfert d'énergie de l'éthynylène 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 Calculs effectués pour une excitation dans la bande de haute énergie

2.2.1.4. Synthèse des ligands

Après avoir validé et optimisé la méthode de substitution du fluor et observé que le dérivé du dibenzopyrrométhène était un bon accepteur d'énergie, la synthèse d'un premier ligand a été tentée par réaction entre le bodipy **7a** et la 5-éthynyl-2,2'-bipyridine **21c** (**Schéma 9**). Cette dernière a été obtenue par un couplage de Sonogashira entre la 5-bromo-2,2'-bipyridine **21a** (voire **Chapitre II**) et l'acétylène-TMS suivie d'une étape de déprotection. La réaction de substitution du fluor a malheureusement échouée car l'addition de l'EtMgBr sur cette bipyridine entraîne immédiatement sa dégradation.



Schéma 9. Première tentative d'association des unités bodipy et bipyridine. i) Acétylène-TMS, [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (cat. 6%), CuI (cat., 6%), THF, *i*-Pr₂NH, 76% ; ii) KF, THF, MeOH, 83%

Afin de palier au phénomène de dégradation de l'anion et à un éventuel problème stérique lié à la proximité sites chélatants / bodipy, la synthèse d'un autre ligand possédant cette fois-ci un espaceur éthynylphényle a été envisagée (**Schéma 10**).

Il a fallu dans un premier temps préparer le bloc espaceur-bipyridine. Le composé de départ est le 1,4-dioodobenzène commercial dont il a fallu différencier les positions 1 et 4. La stratégie est similaire à celle utilisée pour la différentiation des positions 5 et 5' de la dibromo-2,2'-bipyridine dans le **Chapitre II**. Ainsi, la première étape de couplage permet de fonctionnaliser différemment les positions 1 et 4 en assurant une séparation efficace des produits finaux et conduit à **22** avec un rendement de 45%. La déprotection sélective du 2-méthylbutyn-2-ol en présence de NaOH dans du toluène à reflux permet l'obtention de **23** avec un excellent rendement de 91%. Le couplage de ce composé avec la bipyridine monobromé **21a** conduit à **24** avec 82% de rendement. Finalement, le produit de déprotection

25 est obtenu par action de KF dans un mélange de solvants polaires avec un excellent rendement de 90%. Malheureusement, l'action de l'EtMgBr sur ce composé a entraîné sa décomposition.



Schéma 10. Deuxième tentative d'association des unités bodipy et bipyridine. i) $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (cat., 12%), CuI (cat., 12%), THF, *i*-Pr₂NH, Tamb, HC= CTES, puis HC= CCMe₂OH, 45% ; ii) NaOH, toluène anhydre, 130°C, 91% ; iii) Composé **21a**, $[Pd(PPh_3)_4]$ (cat., 6%), benzène, Et₃N, 60°C, 82% ; iv) KF, THF, MeOH, H₂O, Tamb, 90% ; v) EtMgBr, THF, 70°C

L'association de la bipyridine et du bodipy par l'utilisation d'un acétylure semblait à cet instant compromise. Il a donc fallu développer une nouvelle méthodologie permettant d'accéder au produit désiré **26**.

2.2.2. Synthèse des tandems par réaction de couplage

La présence de deux liaisons triples entre les bipyridines et le bore permet d'envisager la construction de la molécule **26** en associant différentes briques via un couplage de type Sonogashira (**Figure 11**).



Figure 11. Choix du site de couplage. X = halogénure

La possibilité **A** a immédiatement été éliminée. En effet, les travaux réalisés par le Dr. Christine Goze sur les dérivés diacétyléniques vrais des boradiazaindacène ont révélé leur très faible réactivité dans les réactions de Sonogashira ainsi que leur tendance à l'homocouplage.^{8,19}

Les deux autres possibilités paraissaient envisageables, mais le choix s'est porté sur la solution **B** pour différentes raisons. D'une part, il semblait possible de synthétiser le composé diiodé par réaction de substitution des fluors. D'autre part, la bipyridine acétylénique **21c** avait déjà été synthétisée.

Avant de s'intéresser à la synthèse des complexes cibles, un premier travail permettant d'analyser l'influence de la nature de l'espaceur a été réalisé en synthétisant une série de tandems donneur-accepteur organique.

2.2.2.1. Synthèse de tandems symétriques

L'introduction des fonctions halogénées sur le composé 7a nécessite la synthèse de la molécule 28 (Schéma 11). Elle présente une fonction iodo nécessaire à la réaction de

couplage et une fonction alcyne vrai permettant la création de la liaison B–C. Sa synthèse s'effectue en deux étapes. La première consiste à dissymétriser le 1,4-diiodobenzène par une réaction de couplage avec l'alcool propargylique. La déprotection de cette fonction protectrice s'est révélée dans le cas présent plus efficace que celle de son homologue diméthylé utilisé précédemment. Elle s'effectue par oxydation de la fonction hydroxy, suivi d'une étape de décarboxylation et conduit à **28** avec un rendement 81%.



Schéma 11. i) [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (cat. 6%), CuI (cat., 6%), THF, *i*-Pr₂NH, Tamb, HC≡ CH₂OH, 46% ; ii) MnO₂, KOH, THF, Tamb, 81%

En utilisant les conditions de substitution des atomes de fluor, la réaction de l'acétylénique **28** sur le bodipy **7a**, conduit au synthon clé diiodé **29** avec un bon rendement de 78% (**Schéma 12**). Ce composé donne accès à un large panel de molécules nouvelles en le couplant avec des dérivés acétyléniques $\equiv -D$.



Schéma 10. i) Composé 28, EtMgBr, THF, 70°C, 78%; ii) $\equiv -D$, [Pd(PPh_3)_4] (cat., 6%), benzène, Et_3N, 60°C

Afin de moduler la longueur d'onde d'absorption des molécules cibles de 335 à 526 nm, plusieurs chromophores ont été utilisés (**Figure 12**). Les composés 30^{20} , 31^{21} et 32^{22} avaient déjà été synthétisés au laboratoire. L'utilisation des composés polypyridiniques **30** et **31** permet d'envisager la synthèse de complexes de métaux de transition originaux.



Figure 12. Structure des sous unités D utilisées

Le couplage de tous ces alcynes avec le bodipy **29** par la méthode classique au Pd^0 a donné des résultats satisfaisants avec des rendements élevés et confirme la généralité de la méthode.



Tableau 8. Tandems symétriques obtenus par réaction de couplage

Elle est également intéressante puisqu'elle permet de s'affranchir de la formation de l'acétylure sur le chromophore, qui peut dans certains cas être instable en milieu basique. Le composé **26**, ligand cible, a pu être obtenu grâce à cette méthode avec un bon rendement.



Schéma 13. i) $[Pd(PPh_3)_4]$ (cat., 6%), HC= -TMS, benzène, Et₃N, 60°C, 80%; ii) K₂CO₃, THF, MeOH

Pour ouvrir la synthèse de ces tandems à un éventail encore plus large, il était intéressant de valider la voie **C** (**Figure 11**). Elle permettrait de synthétiser les tandems directement à partir des chromophores halogénés. Le bodipy 29 a dans ce but été couplé à l'acétylène-TMS (**Schéma 13**) pour donner **38** avec un rendement de 80%. L'étape de déprotection a malheureusement été un échec. Le produit déprotégé (observé par plaque) se dégrade au fur et à mesure de sa formation et n'a pas pu être isolé.

2.2.2.2. Synthèse d'un tandem dissymétrique

Afin d'étendre cette méthode à la synthèse de composés mixtes, un bodipy présentant deux chromophores différents a été synthétisé en une étape (**Schéma 14**). Pour éviter tout problème de séparation, ils ont été choisis de telle sorte que leur polarité respective soit différente. En effet, l'introduction d'une unité pyrène, apolaire, ne modifie que très peu la polarité du produit final alors qu'elle est largement augmentée par l'ajout d'une unité bipyridine polaire. Les deux produits symétriques et le produit souhaité formés en fin de réaction, sont donc facilement séparables et le composé **39** est obtenu avec un rendement de 43%.



Schéma 14. Synthèse d'un composé mixte par réaction de couplage. i) $[Pd(PPh_3)_4]$ (cat., 6%), composé 10, composé 31, benzène, Et₃N, 60°C, 43%

2.2.2.3. Propriétés physico-chimiques

Tous ces bodipys ont été caractérisés par les méthodes d'analyses classiques. Leurs propriétés électrochimiques et photophyiques sont détaillées dans les paragraphes suivants.

2.2.2.3.1. Comportement électrochimique

Les résultats observés par analyse électrochimique sont reportés dans le **Tableau 9**. En oxydation, tous ces bodipys présentent au moins trois vagues. La première se trouve à un potentiel très proche de la valeur observée pour le bodipy de référence **7a** confortant l'absence d'effet significatif du substituant D sur l'oxydation du bis-isoindole. La deuxième oxydation du bodipy, réversible, voit son potentiel passer de 1,03 V à 1,17 V environ pour des raisons électrostatiques invoquées précédemment. Dans les composés **35**, **36** et **39**, cette dernière se superpose à la formation du radical cation des groupements éthynylpyrène ou éthynylpérylène. De plus, tous les bodipys présentent une oxydation irréversible à un potentiel d'environ 0,97 V.

L'introduction des groupements éthynylphényles sur le bore modifie sensiblement les potentiels de réduction qui sont plus difficiles de l'ordre de 0,20 V par rapport au bodipy de référence **7a**.

Le tris-bodipy **37** présente des caractéristiques particulières. En effet, ce dernier présente deux vagues réversibles de plus que le composé diiodé **29**. Elles correspondent à l'oxydation et à la réduction des deux entités difluoroboradiazaindacène.²³

En conclusion, l'introduction d'un groupement éthynylphényle ne modifie pas quasiment pas l'oxydation du bodipy mais entraîne une réduction plus difficile que celle du composé de référence **7a**. Les orbitales HOMO et LUMO sont ainsi déplacées vers les plus hautes énergies et leur différence d'énergie augmente. Ces résultats sont similaires à ceux observés lorsque le pont est une fonction éthynyle simple.

MeO OMe		
x ₁ X ₂	Potentiel anodique (V), $(\Delta_{Ep}(mV))$	Potentiel cathodique (V), $(\Delta_{Ep} (mV))$
7a	0,43 (70) ; 1,03 (70)	-0,92 (70) ; -1,77 (irrev.)
29 $X_1 = X_2 = I$	0,41 (60) ; 0,98 (irrev.) ; 1,16 (80)	-1,09 (80) ; -1,90 (irrev.)
38 $X_1 = X_2 = \equiv -TMS$	0,42 (70) ; 0,99 (irrev.) ; 1,16 (80)	-1,09 (90) ; -1,89 (irrev.)
$33 \\ X_1 = X_2 = \equiv -Terpyridine$	0,41 (80) ; 0,97 (irrev.) ; 1,17 (90)	-1,13 (70) ; - 2,00 (irrev.)
26 X ₁ = X ₂ = \equiv -Bipyridine	0,41 (80) ; 0,98 (irrev.) ; 1,16 (80)	-1,12 (70) ; -1,99 (irrev.)
34 $X_1 = X_2 = \equiv -MeBipy$	0,41 (80) ; 0,97 (irrev.) ; 1,17 (90)	-1,09 (70) ; -1,96 (irrev.)
35 $X_1 = X_2 = \equiv -Pyrène$	0,40 (80) ; 0,96 (irrev.) ; 1,26 (irrev.)	-1,10 (80) ; -1,93 (irrev.)
$36 \\ X_1 = X_2 = \equiv -Pérylène$	0,40 (70) ; 0,95 (irrev.) ; 1,19 (irrev.)	-1,11 (80) ; -1,60 (*) ; -1,96 (irrev.)
37 $X_1 = X_2 = \equiv -Bodipy$	0,42 (80) ; 0,95 (irrev.) ; 0,99 (2e ⁻ , 70) ; 1,16 (90)	-1,10 (70) ; -1,34 (2e ⁻ , 80) ; -2,00 (irrev.)
39 $X_1 = \equiv -Pyrène$ $X_2 = \equiv -Bipyridine$	0,41 (70) ; 0,97 (irrev.) ; 1,27 (irrev.)	-1,12 (70) ; -1,93 (irrev.)
1-éthynylbenzène	-	-2,00 (irrev.)
10 1-éthynylpyrène	1,30 (irrev.)	-
11 1-éthynylpérylène	1,22 (irrev.)	-

Tableau 9. Propriétés électrochimiques des bodipys. 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. * phénomène d'adsorption sur l'électrode de travail

2.2.2.3.2. Comportement spectroscopique

Les spectres d'absorption et d'émission réalisés à température ambiante dans le dichlorométhane sont représentés dans la **Figure 13**. Tous les composés présentent une bande d'absorption intense de faible énergie à 708 nm avec un coefficient d'extinction molaire compris entre 79 000 et 86 000 M^{-1} cm⁻¹ (**Tableau 10**). Elle correspond à l'absorption du cœur boradibenzopyrrométhène et subit un effet hypsochrome de l'ordre de 20 nm par rapport au bodipy de référence **7a**. Cet effet est en accord avec les résultats observés en électrochimie.

À l'absorption du cœur boradibenzopyrrométhène vient s'ajouter celle des substituants placés sur le bore. Ainsi, la présence du groupement éthynylphényle induit la présence d'une bande d'absorption aux alentours de 300 nm (composés 29 et 38). Dans certains cas, elle sera superposée avec les bandes d'absorption des chromophores ajoutés par réaction de couplage. C'est ainsi que les composés 33 et 34 présentent deux bandes d'absorption intenses à 297 et 340 nm environ correspondant à des transitions $\pi - \pi^*$ localisées sur les fragments polypyridiniques. Les composés 35 et 36 présentent également des bandes d'absorption supplémentaires aux alentours de 380 et de 450 nm correspondant respectivement à l'absorption des unités pyrènes et pérylènes. La bande d'absorption intense du composé 37 située à 526 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 153 000 M⁻¹ cm⁻¹ correspond à des transitions localisées sur les deux unités boradiazaindacènes. Finalement, le spectre d'absorption du composé dissymétrique 39 est en accord avec ceux des composés 34 et 35. L'excitation de ces composés dans la bande d'absorption de plus basse énergie localisée sur le cœur boradibenzopyrrométhène entraîne une émission à 750 nm avec un rendement quantique d'environ 40%. Néanmoins cette valeur diminue en présence de groupements polypyridiniques sur le bore (composés 33, 34 et 39). Lorsque l'excitation se situe dans la bande d'absorption du chromophore de plus haute énergie, la longueur d'onde de l'émission principale résultante est la même.

L'efficacité de ce transfert semble être lié à deux phénomènes distincts. D'une part, à la nature de l'espaceur et d'autre par à la nature du chromophore donneur. Ainsi, cette efficacité est diminuée de 20 à 40% lorsqu'un pont éthynyle est remplacé par un pont éthynylphényle alors que l'émission résiduelle du donneur reste très faible, de l'ordre de 2%. Deux composés présentent des efficacités de transfert supérieures aux autres, les bodipys bis-pyrène **35** et le tris-bodipy **37**. Ceci peut s'expliquer par le recouvrement orbitalaire existant entre les spectres



Figure 13. Spectres d'absorption UV-Visible et de fluorescence réalisés dans le dichlorométhane à Tamb

MeO							
x ₁ X ₂	λ _{max} (ε (Μ	^a (nm), - ¹ cm ⁻¹))	λ _{em} (nm)	$\Phi_{em}^{\ b}(\%),$ (λ_{ex})	¢ t (%) ^c	$\frac{\Delta \text{ Stokes}}{(\text{cm}^{-1})^{d}}$	τ _{em} (ns)
	353 (29 000) 380 (25 000)	650 (ép, 21 000) 727 (90 000)	780	20 (727)	-	950	7,2
29 $X_1 = X_2 = I$	266 (75 000) 377 (22 000)	640 (ép, 21 000) 709 (84 000)	750 750	20 (377) 45 (709)	45	13 200	4,6
38 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -TMS$	300 (116 000) 386 (19 000)	643 (ép, 22 000) 708 (81 000)	750 750	18 (386) 43 (708)	42	12 500	6,8
33 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -\text{Terpyridine}$	297 (101 000) 335 (130 000)	640 (ép, 22 000) 709 (86 000)	750 750	8 (320) 22 (709)	37	16 500	7,5
34 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -Bipyridine$	297 (91 000) 342 (95 000)	638 (ép, 19 000) 708 (81 000)	750 750	9 (330) 19 (709)	47	16 000	6,6
35 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -Pyrène$	309 (115 000) 399 (135 000)	640 (ép, 22 000) 708 (83 000)	750 750	23 (399) 40 (708)	58	11 800	5,6
36 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -Pérylène$	345 (68 000) 445 (102 000) 474 (122 000)	640 (ép, 21 000) 708 (84 000)	750 750	15 (445) 40 (708)	38	9 100	7,5
37 $X_1 = X_2 =$ $\equiv -Bodipy$	318 (115 000) 526 (153 000)	640 (ép, 19 000) 708 (79000)	750 750	30 (526) 45 (708)	67	5 700	7,5
39 $X_1 = \equiv -Pyrène$ $X_2 = \equiv -Bipyridine$	344 (76 000) 376 (76 000) 398 (71 000)	640 (20 000) 708 (80 000)	750 750 750	15 (330) 18 (399) 34 (708)	45 53	15 800	6,9

Tableau 10. Propriétés photophysiques des bodipys. ^a Mesures réalisées dans du dichlorométhane à Tamb. ^b Calculs effectués avec comme référence le bodipy **7c** (Φ em = 49%) en solution dans le dichlorométhane; erreur estimée de ± 10%. ^c Efficacité du transfert d'énergie de l'éthynylène vers le bodipy, calculée en divisant le rendement quantique obtenu en excitant dans le chromophore, par le rendement quantique obtenu en excitant dans la partie bodipy. ^d Calculs effectués pour une excitation dans la bande de haute énergie

d'émission des chromophores donneurs 10 et 32, et le spectre d'absorption du bodipy accepteur 7a. Dans le cas du pyrène ce phénomène à lieu avec la bande S_2 du bodipy située aux alentours de 400 nm, alors que dans le cas du tris-bodipy le recouvrement à lieu avec la bande d'absorption S_1 . Dans ce dernier cas, une efficacité maximale est attendue. C'est en effet ce qui est observé.

En modifiant la nature du chromophore placé sur le bore, il est donc possible de moduler la longueur d'onde d'absorption de ces composés, tout en conservant une longueur d'onde d'émission constante.

2.2.2.4. Synthèse des complexes

Afin d'accéder aux complexes cibles associés au ligand **26**, plusieurs essais de complexation par la méthode classique ont été réalisés. Ils n'ont pas été concluants et ont révélé l'instabilité de ce dérivé boradibenzopyrrométhène dans les solvants alcooliques. Les complexes souhaités n'ont donc pas pu être obtenus par cette voie de synthèse (**Schéma 15**).



Schéma 15. Tentative de complexation. i) *cis*-[M(bpy)₂Cl₂], EtOH, 60°C

La dernière solution envisageable consistait, au vu des résultats obtenus dans le chapitre précédent, à synthétiser les complexes cibles par des réactions de couplage entre la molécule **29** et la bipyridine préalablement complexée.

Pour éviter l'insertion du métal dans la liaison \equiv C–H, la réaction de complexation de la bipyridine a été réalisée sur le composé silylé **21b**. L'étape de complexation suivie de

l'échange de contre ions par une solution de KPF_6 conduit directement aux produits déprotégés **40a** ou **40b** avec des rendements respectifs de 78 et 48% (**Schéma 16**).



Schéma 16. i) *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂]·2H₂O ou *cis*-[Os(bpy)₂Cl₂], EtOH, 90°C ; ii) KPF₆, H₂O, 40a, 78%, 40b, 49% ($\delta \equiv C-H : 4,10 \text{ ppm}$)

La présence d'un produit unique en fin de réaction exclut l'insertion du métal dans la liaison C–H et suggère la déprotection de la fonction TMS lors de l'échange d'ions. Il est fort probable que la présence d'ions fluorures dans la solution de KPF_6 soit à l'origine de ce phénomène.



Schéma 17. i) Complexes 40a ou 40b, [Pd(PPh₃)₄] (cat., 10%), CuI (cat., 20%), pyridine, THF, 41a, 57%, 41b, 67%

La première tentative de couplage a été réalisée en suivant la procédure utilisée pour la synthèse des complexes du trimère, à savoir [Pd(PPh₃)₄], CuI, DMF, *i*-Pr₂NH. L'utilisation du DMF, au même titre que celle des solvants alcooliques, entraîne la dégradation du bodipy. Différents solvants ont alors été testés. L'association du THF pour solubiliser le bodipy, et de la pyridine pour solubiliser les complexes, s'est révélée efficace. Néanmoins, l'utilisation de

deux équivalents de **40a** ou **40b** pour la réaction de couplage (**Schéma 17**) n'entraîne que la formation des produits de mono-couplage **41a** et **41b** avec des rendements de 57 et 67%. Plusieurs tentatives de couplage ont été réalisées à partir des composés **41a** et **41b** en modulant la nature des catalyseurs et des solvants afin d'obtenir les complexes désirés, mais toutes ont échoué.

Les deux complexes de ruthénium et d'osmium obtenus ont néanmoins été caractérisés sans ambiguïté par RMN ¹H, RMN ¹³C, analyse élémentaire et spectre de masse. Avant d'envisager une autre voie de synthèse et pour s'assurer de l'intérêt de ces produits, ils ont été confiés à l'équipe du Prof. S. Campagna (Université de Messine, Italie) afin de réaliser des études photophysiques préliminaires.

2.2.2.5. Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption de ces composés ont tout de même été réalisés au laboratoire et présentent quatre bandes d'absorption distinctes. Celle de plus haute énergie, située à environ 290 nm, avec un coefficient d'extinction molaire d'environ 100 000 est attribuée aux transitions π - π * localisées sur les bipyridines non substituées. La bande d'absorption présentant un maximum à 380 nm environ est la superposition des transitions π - π * localisées sur la bipyridine substituée et de la S₂ du fragment boradibenzopyrrométhène. À environ 470 nm la bande d'absorption correspond au niveau ³MLCT localisé sur le fragment complexé.



Figure 14. Spectres d'absorption réalisés dans le dichlorométhane des complexes 41a et 41b

Cette absorption s'étend à des longueurs d'onde plus élevées pour le complexe d'osmium. Finalement la bande d'absorption de plus basse énergie est attribué à la bande S_1 du bodipy. Elle est due à l'absorption du triplet qui est active en raison d'un couplage spin orbite efficace avec l'osmium.

Quelques mesures de spectroscopie d'émission ont été réalisées. Lorsque l'excitation à lieu dans la partie complexée, c'est à dire à environ 470 nm, une très faible émission résiduelle du niveau ³MLCT est observée et le bodipy ne fluorescence que très peu. Si cette excitation intervient à une longueur d'onde de 713 nm, au maximum d'absorption du bodipy, ce dernier ne fluorescence qu'avec un rendement inférieur à 1%. Ce résultat est encourageant puisqu'il laisse supposer que l'énergie absorbée est transférée vers le niveau triplet du fragment bodipy, qui devrait émettre au-delà des 1000 nm.

2.3. Conclusion

Même si la synthèse de complexes utiles à la localisation d'un éventuel niveau triplet émissif du bodipy n'a pas été totalement fructueuse, deux types de tandems organiques donneur-accepteur ont été synthétisés avec de bons rendements. Tous deux présentent des propriétés photophysiques très intéressantes. En effet, l'association du bodipy présentant des niveaux énergétiques bas avec un chromophore aromatique de plus haute énergie permet de créer des systèmes pour lesquels l'excitation lumineuse provoque un transfert énergétique unidirectionnel. Lorsque le chromophore est relié au bodipy par un pont éthynylphényle ce transfert est moins efficace que lorsque l'espaceur est un pont éthynyl simple.

Concernant la nature du transfert d'énergie entre les chromophores organiques et le bodipy, il est raisonnable de penser qu'il ai lieu par résonance (mécanisme de type Förster). D'une part, les propriétés photophysiques confirment une faible interaction électronique entre le bodipy et les chromophores. D'autre part, il existe un recouvrement entre l'absorption $S_0 \rightarrow S_2$ ou $S_0 \rightarrow S_1$ du bodipy et la fluorescence des chromophores. Enfin, les deux chromophores sont relativement proches l'un de l'autre.

La nature des substituants placés sur le bore peut fortement perturber les niveaux énergétiques du cœur boradibenzopyrrométhène. Deux phénomènes sont à prendre en considération : les effets électroniques et l'encombrement stérique.

Deux observations semblent indiquer que les effets électroniques des substituants placés sur le bore ne sont pas à l'origine de ces perturbations. Il est connu que l'augmentation du caractère donneur (inductif ou mésomère) des substituants placés autour du cœur bisisoindole a pour effet de déplacer l'émission vers le proche infrarouge. Or, dans le cas présent, la substitution de deux atomes de fluors par deux groupements éthyle provoque l'effet inverse. De plus, une partie des travaux réalisés pas le Dr. Christine Goze sur la chimie du bore corrobore cette hypothèse. En effet, la substitution des deux atomes de fluor par deux groupements phényle ou deux groupements anisole conduit à des molécules aux caractéristiques électrochimiques et spectrales identiques.

Au vu des résultats obtenus au cours de ce travail, il semblerait que l'encombrement stérique des substituants placés sur le bore soit à l'origine des modifications énergétiques observées sur le cœur boradibenzopyrrométhène. En effet, les structures cristallographiques montrent clairement que l'augmentation de l'encombrement autour du bore à pour effet d'augmenter la valeur de l'angle dièdre entre le plan formé par le corps bis-isoindole et les groupements thiényles. Ceci a pour effet de diminuer le recouvrement orbitalaire entre ces deux sous-unités et donc de réduire la délocalisation des électrons π sur le cœur dibenzopyrrométhène. Ce phénomène pourrait expliquer les différences énergétiques entre certains composés.

3. Vers le marquage de protéines

3.1. Introduction

Parmi les méthodes physiques d'investigation des milieux biologiques, la fluorescence, de par sa grande sensibilité d'analyse et ses résolutions (spectrale, spatiale, temporelle et d'orientation) offre des possibilités très intéressantes pour l'analyse de cellules ou de tissus. De plus, il s'agit du seul moyen d'investigation actuel ayant une résolution spatiale suffisante pour préciser la distribution de la sonde fluorescente. Le principe général est d'illuminer l'échantillon fluorescent à une longueur d'onde absorbée par le fluorophore et de ne recueillir que la lumière correspondant à la fluorescence réémise, grâce à l'utilisation de filtres et de miroirs spécifiques.

Les caractéristiques photophysiques des composés **17** et **19** permettent d'envisager l'utilisation de ce type de tandem dans le marquage biologique. En effet, le pyrène possède une absorption intense à une longueur d'onde de 371 nm environ. Elle est située dans une zone où l'irradiation est possible avec des lasers peu onéreux (laser ion-argon) ou lampe xénon. La valeur importante du déplacement de Stokes permettrait de s'affranchir de l'utilisation de filtres spécifiques utilisés habituellement. De plus, l'émission dans le proche infra-rouge suscite de plus en plus d'intérêt²⁴ pour l'imagerie *in vivo*. C'est la zone dans

laquelle l'absorption de l'eau et de l'hémoglobine est minimale (**Figure 15**),²⁵ mais également la zone où l'auto fluorescence des tissus est minimale.²⁶



Figure 15. Spectres d'absorption de l'eau et de l'hémoglobine²⁵

3.2. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel

Le marqueur cible sera constitué par (Figure 16) :

- un cœur boradibenzopyrométhène assurant l'émission dans le proche infrarouge

- une unité pyrène reliée au bore par un espaceur éthynyle afin d'assurer un transfert efficace d'énergie

- une fonction de greffage.



Figure 16. Marqueur cible

3.2.1. Synthèse du marqueur

Les esters succinimiques sont des fonctions réactives vis-à-vis des nucléophiles. De ce fait, ils sont de bons candidats pour le greffage covalent sur des protéines. En particulier, ils réagissent sélectivement avec les fonctions amines accessibles sur les résidus lysines des protéines pour former des liaisons peptidiques très stables (**Schéma 18**).²⁷



Schéma 18. Réactivité d'un ester succinimique

La distance séparant le marqueur luminescent et la biomolécule sur laquelle il est greffé est d'une grande importance. Certaines sondes voient leur fluorescence éteinte par des phénomènes de transferts d'électrons avec les bases nucléiques.²⁸ C'est dans le but de maintenir les deux systèmes éloignés qu'un espaceur a été envisagé. Pour des raisons évidentes de synthèse le choix s'est porté sur l'éthynylphényle.



Schéma 19. Synthèse de la fonction de greffage. i) 2-amino-2-méthylpropanol, SOCl₂, CH₂Cl₂, 88% ; ii) Acétylène-TMS, [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (cat., 6%), CuI (cat., 6%), THF, *i*-Pr₂NH, 98% ; iii) K₂CO₃, THF, MeOH, H₂O, 99%

Dans un premier temps il a fallu s'intéresser à la synthèse du précurseur de la fonction de greffage (**Schéma 19**). Cette molécule doit posséder deux fonctions essentielles : une fonction alcyne vrai permettant de générer la liaison B–C par le biais d'un magnésien et un acide protégé. Le choix de ce groupement s'est porté sur la 2,2-diméthyloxazoline, car il résiste à des milieux basiques et nucléophiles.²⁹ Sa synthèse a été réalisée en trois étapes. Le chlorure

de 4-iodobenzoyle commercial est transformé par addition du 2-amino-2-méthylpropanol en l'oxazoline **42** avec un rendement de 88%. La réaction de couplage avec l'acétylène-TMS est quasiment quantitative (98%) tout comme l'étape de déprotection (99%).

Pour s'assurer de la stabilité de l'oxazoline **44** et de la réactivité du magnésien qui lui est associée, le bodipy **45** a été synthétisé (**Schéma 20**). La durée de la réaction est similaire à celle de l'éthynylpyrène et aucun produit de décomposition n'a été observé. Le produit désiré a été isolé avec un rendement de 79%.



Schéma 20. Composé 44, EtMgBr, THF, 70°C, 79%

La première étape de la synthèse du marqueur (Schéma 21) est l'introduction simultanée de l'oxazoline 44 et de l'éthynylpyrène 10. Les deux anions sont générés séparément à une température de 60°C, puis mélangés à température ambiante avant d'être canulés sur le bodipy 7a. La différence de polarité induite par la fonction oxazoline permet une séparation aisée des trois composés formés. La molécule dissymétrique 46 est obtenue avec un rendement de 43%. Ce composé semble présenté une stabilité chimique supérieure à son homologue difluoré. En effet, des conditions réactionnelles variées ont été utilisées à chaque étape pour transformer l'oxazoline en ester sans aucune dégradation du cœur dibenzopyrrométhène, ni aucune substitution sur le bore. L'oxazoline 46 a été partiellement hydrolysée par une solution d'acide sulfurique à 3M dans du THF à 75°C. Pour faciliter la purification, l'amino ester résultant a été transestérifié par du méthoxyde de sodium pour conduire à l'ester méthylique correspondant 47 avec un rendement de 80%. Sa saponification par de la soude à température ambiante conduit au carboxylate correspondant. Instable quand il n'est pas en solution, il est immédiatement traité par la N-hydroxysuccinimide en présence du 1-[3-(diméthylamino)propyl]-3-éthylcarbodiimide (EDCI) et de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) pour donner proprement l'acide activé 48 avec un bon rendement de 47% après une

colonne de chromatographie rapide sur silice. De façon prévisible, la réaction testée avec la *n*-propylamine est instantanée et conduit à l'amide secondaire **49** avec un rendement de 81%.



Schéma 21. Synthèse du marqueur biologique. i) Composé **44**, composé **10**, EtMgBr, THF, 70°C, 43% ; ii) H₂SO₄ 3M, THF, 75°C ; iii) MeONa, THF, Tamb, 80% ; iv) NaOH, H₂O, THF, MeOH, Tamb ; v) DMAP, EDCI, *N*-hydroxysuccinimide, CH₂Cl₂, Tamb, 67% ; vi) *n*-PrNH₂, 81%

3.2.2. Propriétés photophysiques

Tous les composés intermédiaires ainsi que l'amide final ont été caractérisés par les méthodes classiques. Les spectres d'absorption et d'émission du marqueur **48** sont représentés



Figure 17. Spectres d'absorption et d'émission du marqueur 48 réalisés dans le dichlorométhane à Tamb

MeO OMe						
x	λ_{\max}^{a} (nm), (ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹))	λ _{em} (nm)	$\Phi_{em}{}^{b}(\%),$ $(\lambda_{ex}(nm))$	¢ _t (%) ^c	Δ Stokes (cm ⁻¹) ^d	τ _{em} (ns)
$X = \begin{cases} 46 \\ 0 \\ N \end{cases}$	351 (63 000)650 (ép, 20 000)371 (76 000)717 (79 000)	752 752	14 (371) 32 (717)	44	13 700	6,0
$X = \bigvee_{O}^{A7} \bigvee_{O}^{O}$	351 (65 000)650 (ép, 21 000)371 (79 000)716 (83 000)	751 751	16 (324) 38 (716)	42	13 700	6,3
$X = \bigvee_{O}^{P^{s^{s}}} \bigvee_{O}^{H} \bigvee_{O}^{H}$	351 (66 000) 650 (ép, 22 000) 371 (80 500) 717 (84 000)	752 752	17 (466) 42 (717)	41	13 700	5,5

Tableau 11. Propriétés photophysiques des bodipys. ^a Mesures réalisées dans du dichlorométhane à Tamb. ^b Calculs effectués avec comme référence le bodipy **7c** (Φ em = 49%) en solution dans le dichlorométhane ; erreur estimée de ± 10%. ^c Efficacité du transfert d'énergie de l'éthynylène 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 Calculs effectués pour une excitation dans la bande de haute énergie

dans la **Figure 17** et sont en parfait accord avec les résultats attendus. Ainsi, l'excitation de ce composé dans la bande d'absorption du pyrène à 371 nm conduit à une émission unique à 752 nm avec un transfert énergétique de l'ordre de 40%.La formation de la fonction amide ne perturbe pas le transfert d'énergie du pyrène vers le cœur boradibenzopyrrométhène (**Tableau 11**).

3.2.3. Application : greffage sur la protéine BSA

La protéine BSA (protéine Sérum Albumine Bovine) a été choisie comme protéine test pour le marquage à l'aide du composé **48**. Cette protéine, très stable et très souvent utilisée comme modèle pour le marquage biologique possède 59 résidus lysine qui peuvent réagir potentiellement avec des fonctions esters activés.³⁰

Les études de marquage de la protéine BSA on été réalisés par l'équipe l'équipe du Professeur Aldo Roda à Bologne. Les études préliminaires ont révélées un important problème de solubilité en milieu aqueux. L'utilisation d'une quantité importante de DMSO (\approx 90%) est nécessaire à la réalisation du marquage ce qui limite fortement sont utilisation en milieu biologique. De plus, il semblerait que le marquage diminue fortement l'efficacité de transfert du pyrène vers le bodipy.

Ces molécules sont d'un intérêt certain pour le marquage multichrome d'ADN, mais pour pouvoir envisager leur application en milieux biologiques, un travail sur la solubilité en milieu aqueux est indispensable.

3.3. Problématique de la solubilité dans l'eau

Pour augmenter la solubilité de ce marqueur dans l'eau, une solution envisageable est de rajouter sur le système existant des groupements hydrosolubles. D'eux d'entres eux pourraient être utiliser dans le cas présent, les groupements sulfonate ou les PEG (PolyEthylèneGlycol). Le premier confère une excellente solubilité en milieu aqueux et s'applique à la chimie du pyrène.³¹ Il présente néanmoins l'inconvénient majeur de supprimer la solubilité dans les solvants organiques communs de la molécule sur lequel il est greffé. Le second présente les mêmes avantages tout en préservant la solubilité dans les milieux organiques. C'est donc ce dernier groupement qui a été retenu.

Des travaux récents ont montré que certains PEG étaient utilisables dans les réactions de couplage de Sonogashira, notamment sur le pyrène.³² La structure d'un marqueur cible a été
établie afin de lui conférer toutes les propriétés nécessaires (**Schéma 22**). Par rapport au composé **48**, plusieurs modifications ont été apportées. La plus significative est l'ajout d'un groupement PolyEthylèneGlycol permettant de solubiliser la molécule dans un milieu aqueux.



Schéma 22. Rétro synthèse du marqueur cible

Le site de greffage a été éloigné encore d'avantage du bodipy avec une chaîne alkyle. Finalement, l'utilisation de deux unités pyrènes permet de doubler le coefficient d'absorption molaire dans la zone d'excitation. La fonction NHS est introduite lors de la dernière étape. Cette fonction peut être obtenue par réaction de *N*-hydroxysuccinimide sur un ester éthylique, introduit lors du couplage de l'heptanoate d'éthyle sur le bromopyrène **50**. Ce dernier résulte du mono couplage d'un PEG acétylène avec le composé dibromé **51** obtenu par réaction du magnésien du 1-bromo-6-éthynylpyrène sur le bodipy **7a**.

La synthèse du 1-bromo-6-éthynylpyrène nécessaire à l'obtention du bodipy dibromé **51** est similaire à celle du 1-iodo-4-éthynylbenzène. La première étape de dibromation est réalisée dans le tétrachlorure de carbone en présence de Br_2 et conduit au 1,6-dibromopyrène **52** avec 32% de rendement.³³ La dissymétrisation de ce composé s'effectue par un mono couplage de Sonogashira avec l'alcool propargylique pour faciliter la purification. Finalement, le composé **53** est déprotégé pour former le pyrène souhaité **54** avec 92% de rendement.



Schéma 23. Synthèse du 1-bromo-6-éthynylpyrène. i) Br_2 , CCl_4 , 32%; ii) $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (cat., 6%), CuI (cat., 6%), THF, *i*-Pr₂NH, Tamb, HC= CH₂OH, 44%; iii) MnO₂, KOH, THF, Tamb, 92%

Le deuxième élément essentiel à la synthèse du marqueur cible est le dérivé acétylénique du PEG **55** (**Schéma 24**).³² Il s'obtient facilement en une étape à partir d'un PEG commercial par une substitution nucléophile de son alcoolate sur le 3-bromopropyne.



Schéma 24. Synthèse du dérivé acétylénique du PEG. i) 3-bromopropyne, NaH, toluène, 85%

Le magnésien du 1-bromo-6-éthynylpyrène a été formé dans les conditions standard à l'aide de l'EtMgBr sans qu'aucune réaction parasite ne soit observée. Son addition sur le bodipy **7a** a permis la formation du composé dibromé **51** avec un excellent rendement de

90%. L'étape suivante de couplage avec le PEG a nécessité la mise au point de conditions opératoires adaptées, plus douces que celles utilisées dans la littérature.³² Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un mélange de $[Pd(PPh_3)_4]$ (5% mol) et de CuI (10% mol) dans la pipéridine à 60°C.³⁴ Le produit de mono couplage **50** a ainsi pu être obtenus avec 38% de rendement.

Le produit formé a montré une solubilité dans l'eau suffisante pour un éventuel marquage en milieu biologique. Des études photophysiques ont dans un premier temps été réalisées dans les conditions habituelles de solvant. Ce bodipy présente des caractéristiques d'absorption et d'émission similaire au composé **38**. Malheureusement, les mêmes mesures réalisées dans l'eau ont montré que l'état excité se désactive sans aucune émission radiative. La désactivation de cet état pourrait être lié à un couplage vibrationnel avec l'eau. Il semblerait que toute la classe des dérivés boradibenzopyrrométhènes présente la même caractéristique, supprimant tout intérêt pour un éventuel marquage en milieu aqueux.

4. Conclusion

Le travail présenté ci-dessus décrit la synthèse de plusieurs familles de composés dérivés du difluoroboradibenzopyrrométhène **7a**. L'addition de chromophores acétyléniques sur le bore a permis la création de nouveaux composés à grands déplacements de Stokes. La nature du chromophore de haute énergie permet de moduler la longueur d'onde d'excitation tout en conservant une longueur d'onde d'émission constante. La nature de l'espaceur est importante puisque qu'elle modifie la qualité du transfert entre les deux chromophores.

Le composé tris-bodipy **37** présente un intérêt tout particulier car il ouvre la voie à la synthèse de dendrimères de bodipy. En effet, la substitution des atomes de fluor par l'acétylure du composé **28** suivi d'une réaction de couplage avec quatre équivalents du bodipy acétylénique **32** conduirait à l'oligomère comportant sept unités bodipys. En répétant cet enchaînement de réactions il est envisageable d'augmenter progressivement la taille des dendrimères de façon contrôlée.

Le grand déplacement de Stokes que présente ces molécules, permet leur utilisation dans le marquage biologique en supprimant l'utilisation fastidieuse de filtres. Les problèmes d'émission rencontrés dans l'eau peuvent êtres contournés en modifiant la nature du bodipy tout en conservant des caractéristiques spectrales quasi identiques.

- 1 M. Wada, S. Ito, H. Uno, T. Murashima, N. Ono, T. Urano, Y. Urano, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 6711.
- H. C. Kang, R. P. Haugland, U.S. Patent 5, 433, 896, Jul.18, 1995; Y. Wu, D. H.
 Klaubert, H. C. Kang, Y. Z. Zhang, U.S. Patent 6, 005, 113, Dec. 21, 1999.
- A. Burghart, H. Kim, M. B. Welch, L. H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess, J. Org. Chem., **1999**, 64, 7813.
- 4 S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, J. Mater. Chem., 2003, 13, 197.
- 5 A. R. Katritzky, P. A. Harris, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5049 ; A. Kotali, P. G. Tsoungas, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 4321.
- 6 E. Maekawa, Y. Suzuki, S. Sugiyama, *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 847-854.
- 7 C. G. Zhan, P. Spencer, D. A. Dixon, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 2853.
- 8 G. Goze, Thèse de l'Université Louis Pasteur, 2005.
- 9 J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7801.
- M. Galletta, S. Campagna, M. Quesada, G. Ulrich, R. Ziessel, *Chem. Commun.*, 2005, 4222.
- G. Ulrich, R. Ziessel, C. Goze, *Brevet Français*, 2006, FR 2005-1518; G. Ulrich, R.
 Ziessel, C. Goze, S. Goeb, A. De Nicola, *Brevet Français*, 2006, FR 2005-1515.
- 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.
- G. Ulrich, C. Goze, M. Guardigli, A. Roda, R. Ziessel, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2005, 44, 3694.
- 14 J. Soulié, P. Cadiot, Bull. Chem. Soc. Fr., 1966, 3846.
- 15 B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 2405.
- Préparé par une procédure adapté de K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y. Y. Lin, C. Tsai, S.
 S. Sun, *Organometallics*, 2001, 20, 2262.
- V. Punita, A. K. Bhatt, G. Ramachandraiah, A. V. Bedekar, *Tetrahedron. Lett.*, 2003, 44, 4085.
- 18 M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg Chem.*, 2002, 2069.
- 19 C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, Org. Lett., 2006, 20, 4445.
- 20 V. Grosshenny, R. Ziessel, J. Organomet. Chem., 1993, 453, 19.

- 21 G. Ulrich, R. Ziessel, J. Org. Chem., 2004, 69, 2070.
- 22 R. Ziessel, J. Suffert, M. T. Youinou, J. Org. Chem., 1996, 61, 6535.
- 23 R. Y. Lai, A. J. Bard, J. Phys. Chem. B., 2003, 107, 5036.
- A. Gomez-Hens, M. P. Aguilar-Caballos, *Trends Anal. Chem.*, 2004, 23, 127; J. V. Frangioni, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2003, 7, 626; E. M. Sevick-Muraca, J. P. Houston, M. Gurfinkel, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2002, 6, 642; C. Sun, J. Yang, L. Li, X.Wu, Y. Liu, S. Liu, *J. Chromatogr. B*, 2004, 803, 173; M. Funovics, R. Weissleder, C. H. Tung, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, 377, 956.
- 25 R. Weissleder, *Nat. Biotechnol.*, **2001**, *19*, 316.
- 26 R. Weissleder, V. Ntziachristos, Nat. Med., 2003, 9, 123.
- 27 G. T. Hermanson, *Bioconjugate Techniques*, Academic Press, San Diego, 1996.
- R. P. Haughland, Handbook of Fluorescent Probes and Research Products, 9th ed, Molecular Probes.
- A. I. Meyers, D. L. Temple, D. Haidukewych, E. D. Mihelich, J. Org. Chem., 1974, 39, 2787.
- 30 C.C. Goodno, H.E. Swaisgood, G.L. Catignani Anal. Biochem., 1981, 115, 203.
- 31 A. Som, S. Matile, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, *22*, 3874.
- H. Maeda, T. Maeda, K. Mizuno, K. Fujimoto, H. Shimizu, M. Inouye, *Chem. Eur. J.*,
 2006, 12, 824.
- 33 J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, J. Chem. Soc., Perkin I., 1972, 1622.
- J. Wu, M. D. Watson, L. Zhang, Z. Wang, K. Müllen, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 177; J. Xu, A. Egger, B. Bernet, A. Vasella, Helv. Chim. Acta, 1996, 79, 2004; T. Lowary, M. Meldal, A. Helmboldt, A. Vasella, K. Bock, J. Org. Chem., 1998, 63, 9657.

CONCLUSION



Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur l'étude des phénomènes de transfert d'information au sein de deux types de systèmes photoactifs : des complexes polynucléaires de ruthénium(II) et d'osmium(II), et des dérivés du boradiazaindacène (bodipys).

La première partie de ce travail a consisté à synthétiser une série de ligands polytopiques à base de bipyridine pontées par des groupements éthynylthiényles. Ces ligands ont été construits en utilisant une stratégie de synthèse itérative permettant de contrôler efficacement le nombre de sites chélatants. Cette stratégie est basée sur une succession de réactions de couplage de type Sonogashira autour d'un maillon précurseur central. Les ligands comportant de une à cinq unités bipyridines ont été synthétisés et leur bonne solubilité en milieu organique a permis d'étudier leur comportement spectroscopique en solution.

La synthèse de deux séries de complexes a ensuite été réalisée. Pour obtenir les six complexes du dimère, la méthode de complexation classique habituellement utilisée s'est révélée efficace. La synthèse du complexe hétéro-dinucléaire de ruthénium et d'osmium a été motivée par l'étude du transfert intramoléculaire d'énergie. Ainsi, ce dernier s'opère de l'état excité triplet ³RuLCT vers l'état excité triplet ³OsLCT selon un mécanisme de double échange d'électron de type Dexter.

Le positionnement des métaux sur le ligand de taille supérieur s'est révélé plus compliqué à contrôler. Néanmoins, cet objectif a été atteint en réalisant la synthèse des complexes du trimère par des réactions de couplages entre des fragments bipyridiniques complexés ou libres. Les études photophysiques de ces composés ne sont pas achevées mais de études préliminaires ont révélé des états excités complexes constitués par plusieurs niveaux chauds.

Les extensions éventuelles de ce travail consisteraient à :

• synthétiser les complexes hétéronucléaires dissymétriques du trimère RuRuOs et OsOsRu,

• synthétiser une nouvelle série de ligands et de complexes en remplaçant la triple liaison par une liaison double puis une liaison simple afin d'observer les modifications des propriétés photophysiques,

• étendre éventuellement les propriétés de transfert d'énergie au domaine macroscopique par la synthèse de polymères.

L'objectif de la seconde partie de ce travail était l'étude des processus photoinduits de transfert d'énergie au sein de diades en utilisant un dérivé boré du diazaindacène (bodipy) comme accepteur d'énergie et un complexe de ruthénium ou d'osmium comme donneur.

Les bodipys présentent une forte luminescence dont l'énergie est facilement modulable en modifiant les substituants placés autour du noyau indacène. Un effet majeur est observé lorsque l'étendue de la délocalisation des électrons π est augmentée par l'ajout de groupements aromatiques en alpha des atomes d'azote et notamment par un groupement thiényle. De cette façon un composé boré du dibenzopyrrométhène émettant dans le proche infrarouge a été synthétisé.

Par ailleurs, des travaux inédits sur la fonctionnalisation de l'atome de bore ont été développés. Ils ont permis de synthétiser un nombre important de diades organiques possédant une longueur d'onde d'absorption variable tout en conservant une émission d'énergie constante. Deux types de diades caractérisées par des déplacements de Stokes importants ont été décrits et l'influence de la nature de l'espaceur reliant le donneur à l'accepteur a été étudiée. L'excitation du chromophore de haute énergie entraîne un transfert d'énergie, probablement de type Förster, vers le bodipy.

Après avoir valider l'efficacité de ce transfert, deux complexes cibles ont pu être synthétisés. Les études photophysiques approfondies n'ont pas encore été réalisées mais les études préliminaires semblent indiquer que la fluorescence du bodipy s'éteigne. La présence du complexe favoriserait donc un croisement intersystème avec le niveau triplet du bodipy,^{ref} plus bas en énergie et donc non détectable sur les appareils actuellement disponible sur le site.

Les propriétés photophysiques particulières des diades organiques synthétisées ont permis d'envisager leur utilisation comme marqueur biologique, notamment en utilisant le groupement pyrène comme donneur d'énergie. Une molécule cible possédant une fonction dédiée au marquage a alors été synthétisée mais des problèmes liées à la solubilité en milieux aqueux ont limités son utilisation. Cependant des études préliminaires ont pu être réalisées et ont révélé un problème majeur : les dérivés borés du dibenzopyrrométhène semblent ne pas fluorescer dans l'eau.

Ce travail sur la fonctionnalisation de l'atome de bore est une première approche de cette chimie innovante. Elle ouvre la voie à la construction de nouveaux systèmes aux 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...). Pour finaliser ce travail, il serait intéressant :

• d'optimiser la synthèse des complexes pour obtenir le système hétéronucléaire de ruthénium et d'osmium,

• de modifier les groupements périphériques du noyau diazaindacène pour obtenir un marqueur émettant dans le proche infra-rouge en milieu aqueux.

EXPERIMENTAL SECTION



Experimental section

1. General methods

1.1. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

The ¹H and ¹³C spectra were recorded at room temperature on a Brucker AC 200 MHz, a Brucker Avance 300 MHz, and a Brucker Avance 400 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 (¹¹B) MHz NMR spectra were recorded at room temperature using glass residual B₂O₃ 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 Lamda 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 (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 m²) 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, tetrahydrofurane or acetonitrile containing doubly recrystallized tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) as supporting electrolyte. The quoted half-wave potentials were reproducible within $\approx 20 \text{ mV}$.

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.

$$\Phi_{exp} = \Phi_{ref} \frac{F\{1 - exp(-A_{ref} \ln 10)\}n^2}{F_{ref}\{1 - exp(-A \ln 10)\}n_{ref}^2}$$
(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 ($\Phi_{ref} = 0.78$ in H₂O, $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$)¹, [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ ($\Phi_{ref} = 0.062$ in deaerated CH₃CN)² and Bodipy **7c** ($\Phi_{ref} = 0.49$ in CH₂Cl₂, $\lambda_{exc} = 670 \text{ nm}$)³. Luminescence lifetime were measured on a TI QuantaMaster spectrofluorimeter, using TimeMaster software with Time-Correlated Single Photon Mode coupled to a Stroboscopic system. The excitation source was a thyratron-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

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

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

³ Y. Wu, D. H. Klaubert, H. C. Kang, Y. Z. Zhang, U.S. Patent 6, 005, 113, Dec. 21, **1999**.

nm. The instrument response function was determined by using a light-scattering solution (LUDOX).

2. Reagents

Acetic acid, 2-amino-2-méthylpropanol, ammonium acetate, ammonium chloride, ammonium hydroxide, boron trifluoride diethyl etherate, n-butyllithium, cuprous iodide, decylamine-N,N*n*-(3-dimethylaminopropyl)-*N*'-ethylcarbodiimide, dimethyl-*n*-oxide, N,N-dimethyl-4aminopyridine, ethyl magnesium bromide 1 M in THF, ethyl chloformate, ethynyltriethylsilane, ethynyltrimethylsilane, ferrocene, hydrobromic acid 48%, hydrogen peroxide, N-hydroxysuccinimide, iodide, manganese dioxide, 2-methyl-3-methyn-2-ol, npropylamine, lead tetraacetate, polyethylene glycol 550 monomethyl ether, potassium carbonate, potassium fluoride, potassium hexafluorophosphate, potassium hydroxide, 2propyn-1-ol, p-toluene sulfonic acid, pyridine, sodium hydroxide, tetrabutylammonium, thionyl chloride, triethylamine, were obtained from commercial sources and used without 5-bromo-2,2'-bipyridine,⁴ 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine,^{ref} purification. 2further $cis-[Ru(bpy)_2Cl_2].2H_2O,^6$ decylthiophene,⁵ $cis-[Os(bpy)_2Cl_2],^7$ 4-formyl-2:2';6':2"terpyridine,⁸ Re(CO)₅Cl,⁹ [Pd(PPh₃)₂Cl₂],¹⁰ and [Pd(PPh₃)₄]¹¹ were prepared and purified according to literature procedures. Diisopropylamine, dichloromethane, acetonitrile, diethylether, toluene and tetraydrofuran were dried over suitable reagents and distilled under argon immediately prior to use.

⁴ V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, J. Org. Chem., **1997**, 62, 1491.

⁵ S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, J. Mater. Chem., 2003, 13, 197.

⁶ G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. Whitten, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 4947.

⁷ E. M. Kober, J. V. Caspar, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4587.

⁸ J. P. Colin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5679.

⁹ F. Zingales, M. Graziani, F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Acta*, **1967**, *1*, 172.

¹⁰ O. Dangles, F. Guibe, G. Balavoine, J. Org. Chem., 1987, 52, 4984.

¹¹ D.R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **1972**, *13*, 121.

CHAPTER II

General Procedure Following Experimental Conditions 1. A Schlenk flask was charged with the iodo and ethynyl derivatives, $Pd(PPh_3)_4$ (6 mol %), and finally with argon degassed benzene and triethylamine or *n*-propylamine. The yellow solution was heated at 60°C until complete consumption of the starting material (determined by TLC), and then the solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography or recrystallization.

General Procedure for the Removal of the Triethylsilyl Group Conditions 2. To a solution of the triethylsilyl protected compound in THF and MeOH was added K_2CO_3 (10 equiv) as a solid. The mixture was stirred at room temperature until the complete consumption of the starting material (determined by TLC), and then the solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography (alumina, hexane-dichloromethane) or recrystallization.

3,4-Dibutylthiophene (2):¹²

To magnesium turnings (562 mg, 23.10 mmol) in ether (15 mL) was added Bu Bu_. dropwise 1-bromobutane (4.64 g, 33.92 mmol) at room temperature, and an ice bath was used to maintain a mild reflux. The mixture was stirred at room temperature until the disappearance of the magnesium and transferred via a cannula to a solution 3,4-dibromothiophene (2.00)8.32 mmol) of g, and [1,3bis(diphenylphosphino)propane]-nickel(II)chloride (89 mg, 0.19 mmol) in ether (30 mL) at 0°C. The mixture was then refluxed for 16 h before being poured into a solution of

¹² C. Ringenbach, A. De Nicola, R. Ziessel, J. Org. Chem., 2003, 68, 4708.

hydrochloric acid 10%. The aqueous layer was extracted with ether and the organic extracts were washed with water and then brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed, and the residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with cyclohexane and by distillation under reduced pressure (0.2 mmHg, 80°C) to give 1.49 g (92%) of **2** as colorless liquid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 6.89 (s, 2H), 2.51 (t, 4H, ³*J* = 7.7 Hz), 1.61 (m, 4H), 1.41 (m, 4H), 0.92 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 141.8, 119.9, 31.9, 28.5, 22.7, 14.0.

3,4-Dibutyl-2-iodothiophene (3a):¹¹

Bu Bu To a solution of 3,4-dibutylthiophene **2** (1.00 g, 5.09 mmol) in benzene (5 mL) at 0°C were added alternatively, in a small portion, mercuric oxide (1.02 g, 4.58 mmol) and iodine (1.32 g, 5.25 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 6 h before filtration on Celite. The filtrate was poured into water, and the aqueous layer was extracted with ether. The organic extracts were washed with a saturated solution of sodium thiosulfate, water, and then brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with cyclohexane and distillation at reduced pressure (0.2 mmHg, 100°C) of the main fraction (650 mg) afforded 315 mg (21%) of **3a** as colorless oil; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.05 (s, 1H), 2.55 (m, 4H), 1.41 (m, 8H), 0.92 (m, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 145.9, 141.8, 125.2, 74.6, 31.8, 30.4, 22.8, 22.5, 14.0.

3,4-Dibutyl-2,5-diiodothiophene (3b):¹¹

Bu Bu To a solution of 3,4-dibutylthiophene **2** (1.50 g, 7.66 mmol) in benzene (5 mL) at 0°C were added mercuric oxide (3.56 g, 16.44 mmol) and iodine (6.98 g, 27.50 mmol). The mixture was stirred at room temperature overnight. After filtration through Celite, the solvent was removed by rotary evaporation. After addition of water and ether, the aqueous layer was extracted with ether, and the organic extracts were washed with a saturated solution of sodium thiosulfate, water, and then brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with cyclohexane to give 3.19 g (93%) of **3b** as a colorless liquid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 2.56 (m, 4H), 1.40 (m, 8H), 0.94 (t, 6H, ³J = 6.9 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 146.2, 77.8, 32.1, 31.3, 22.7, 13.9.

5,5'-Bis[2-(trimethylsilyl)-1-ethynyl]-2,2'-bipyridine (7b):

To a solution of 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (1.00 S g, 3.18 mmol) in a mixture of THF (80 mL) and diisopropylamine (15 mL) were added

Pd(PPh₃)₂Cl₂ (223 mg, 0.32 mmol) and CuI (63 mg, 0.32 mmol). The solution was argondegassed for 30 min. The ethynyltrimethylsilane (787 mg, 8.03 mmol) was then added. The solution was stirred overnight at room temperature and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (v/v 20/80) to give 861 mg (77%) of **7b** as a white solid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.71 (d, 2H, ⁴J = 2.0 Hz), 8.35 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 7.85 (dd, 2H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), 0.28 (s, 18H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.1, 151.9, 139.6, 120.4, 120.2, 101.8, 99.3, -0.2.

5,5'-Diethynyl-2,2'-bipyridine (7c):

To a solution of 5,5'-bis[2-(trimethylsilyl)-1-ethynyl]-2,2'bipyridine (500 mg, 1.43 mmol) **7b** in THF (20 mL) and MeOH (8 mL) was added KF (416 mg, 7.18 mmol). The solution was stirred for 2 h at room temperature and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (v/v 30/70) to give 285 mg (97%) of **7c** as a white solid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.76 (d, 2H, ⁴J = 2.0 Hz), 8.38 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 7.89 (dd, 2H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), 3.30 (s, 2H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.5, 152.3, 140.0, 120.6, 119.5, 81.5, 80.6. 3,4-Dibutyl-2,5-bis{5'[(3,4-dibutylthien-2-ylethynyl)-2,2'-bipyridin-5-yl]ethynyl} thiophene (8b):



Prepared following exptl conditions 1; from 3,4-dibutyl-2,5-diiodothiophene (50 mg, 0.11 mmol), **10** (98 mg, 0.25 mmol), Pd(PPh₃)₄ (16 mg, 1.33 x 10^{-2} mmol) in *n*-propylamine (5 mL) for 5 h; recrystallization in a mixture of dichloromethane-methanol to give 84 mg (70%) of **8b** as a yellowsolid.

Prepared following exptl conditions 1; from **18b** (50 mg, 83.32 x 10⁻³ mmol) and **3a** (59 mg, 0.18 mmol), Pd(PPh₃)₄ (11 mg, 9.94 x 10⁻³ mmol) in benzene (20 mL) and triethylamine (10 mL) for 48 h; recrystallization in a mixture of dichloromethane-methanol to give 56 mg (70%) of **8b** as a yellow solid; mp: 149-151°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.78 (m, 4H), 8.43 (m, 4H), 7.89 (m, 4H), 6.92 (s, 2H), 2.75 (m, 8H), 2.53 (m, 4H), 1.53 (m, 24H), 0.98 (m, 18H); ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ 154.2, 153.7, 151.4, 151.3, 147.9, 147.7, 142.3, 138.9, 138.8, 122.4, 120.9, 120.6, 120.3, 119.5, 117.8, 93.4, 91.9, 88.0, 87.2, 32.4, 32.3, 31.9, 28.7, 28.4, 28.1, 22.7, 22.6, 14.0; IR (KBr, cm⁻¹): 3049, 2956, 2930, 2859, 2197, 1634, 1588, 1527, 1464; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 277 (40000), 405 (140000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 989.5 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₆₄H₆₈N₄S₃: C, 77.69; H, 6.93; N, 5.66. Found: C, 77.45; H, 6.71; N, 5.35.

5,5'-Bis[(3,4-dibutyl-5-{[5'-(3,4-dibutylthien-2-ylethynyl)-2,2'-bipyridin-5-yl]ethynyl} thien-2-yl)ethynyl]-2,2'-bipyridine (8c):



Prepared following exptl conditions 1; from 9 (81 mg, 9.62 x 10^{-2} mmol), 10 (92 mg, 0.23 mmol), Pd(PPh₃)₄ (13 mg, 1.13 x 10^{-2} mmol) in *n*-propylamine (5 mL) for 18 h. The

precipitate obtained was filtered and washed by centrifugation with pentane; recrystallization in a mixture of dichloromethane-methanol to give 120 mg (86%) of **8c** as a an orange solid. Prepared following exptl conditions 1; from **20b** (100 mg, 0.10 mmol), 3,4-dibutyl-2iodothiophene (71 mg, 0.22 mmol), Pd(PPh₃)₄ (14 mg, 1.20 x 10^{-2} mmol), triethylamine (15 mL) and benzene (40 mL); recrystallization in a mixture of chloroform and methanol to give 115 mg (86%) of **8c** as an orange solid; mp: 208-210°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.78 (m, 6H), 8.43 (m, 6H), 7.89 (m, 6H), 6.92 (s, 2H), 2.72 (m, 12H), 2.53 (m, 4H), 1.52 (m, 32H), 0.98 (m, 24H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.2, 154.1, 153.7, 151.4, 151.3, 147.9, 147.7, 142.3, 138.9, 138.7, 122.4, 120.9, 120.6, 120.4, 120.3, 119.54, 119.47, 117.8, 93.44, 93.39, 91.9, 88.1, 87.3, 87.2, 32.4, 32.3, 31.9, 28.7, 28.4, 28.1, 22.7, 22.6, 14.0; IR (KBr, cm⁻¹): 3048, 2954, 2927, 2857, 2199, 1618, 1588, 1528, 1464; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 280 (50000), 411 (155000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1385.6

 $([M + H]^+, 100);$ Anal. Calcd for $C_{90}H_{92}N_6S_4$: C, 77.99; H, 6.69; N, 6.06. Found: C, 77.88; H, 6.32; N, 6.09.

5,5'-Bis[(3,4-dibutyl-5-iodothienyl)ethynyl]-2,2'-bipyridine (9):



To a solution of diisopropylamine (105 mg, 1.05 mmol) in THF (1 mL) at -78° C, were added dropwise *n*-butyllithium (0.59 mL, 0.99 mmol, 1.66 M in

hexanes). The solution was warmed to 0°C for 10 min and then recooled to -78°C. **8a** (155 mg, 0.33 mmol) was then added dropwise via a cannula, and the solution was stirred at -30°C for 1 h. The solution was then recooled to -78°C and stirred for 30 min. Iodine (184 mg, 0.72 mmol) was added in the solution as a solid. The mixture was stirred at -78°C for 1 h, then quenched with a satured solution of NH₄Cl. The aqueous layer was extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with a saturated solution of sodium thiosulfate, water, and then brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-hexane (ν/ν 50/50) to give 234 mg of **9** (83%) as a yellow solid; mp: 140-142°C; ¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.74 (d, 2H, ⁴J = 1.4 Hz), 8.41 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.86 (dd, 2H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 2.78 (m, 4H), 2.53 (m, 4H), 1.51 (m, 16H), 0.98 (m, 12H); ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ 154.4, 151.5, 148.0, 147.0, 139.0, 123.5, 120.8, 120.7, 94.1, 87.0, 77.5, 32.9, 32.3, 31.1, 29.2, 23.1, 14.1, 14.0; IR (KBr, cm⁻¹): 3049, 2950, 2924,

2853, 2197, 2134, 1621, 1587, 1529, 1459; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 277 (23000), 382 (69000); MS (FAB⁺): m/z (nature of the peak, relative intensity) 845.1 ([M + H]⁺, 100%); Anal. Calcd for C₃₈H₄₂I₂N₂S₂: C, 54.03; H, 5.01; N, 3.32. Found: C, 54.12; H, 4.89; N, 3.48.

5-[(3,4-Dibutylthien-2-yl)ethynyl]-5'-ethynyl-2,2'-bipyridine (10):



Prepared following exptl conditions 1; from 5,5'diethynyl-2,2'-bipyridine (231 mg, 1.13 mmol), 3,4dibutyl-2-iodothiophene (364 mg, 1.13 mmol),

 $Pd(PPh_3)_4$ (155 mg, 0.13 mmol) and *n*-propylamine (20 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (*v*/*v* 10/90) to give 92 mg (20 %) of **10** as a colourless viscous liquid and 119 mg (17 %) of **8a** as yellow solid.

For **10**: ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.75 (m, 2H), 8.39 (m, 2H), 7.87 (m, 2H), 3.30 (s, 1H), 2.74 (m, 2H), 2.52 (m, 2H), 1.50 (m, 8H), 0.93 (m, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.7, 153.6, 152.2, 151.2, 147.9, 142.2, 139.9, 138.7, 122.4, 120.9, 120.6, 120.4, 119.2, 117.7, 91.8, 88.0, 81.5, 80.7, 32.2, 31.9, 28.7, 28.0, 22.7, 22.6, 14.0; IR (KBr, cm⁻¹): 3051, 2956, 2927, 2857, 2200, 1636, 1587, 1529, 1464; (FAB⁺) m/z (nature of the peak, relative intensity) 399.1 ([M + H]⁺, 100%); Anal. Calcd for C₂₆H₂₆N₂S: C, 78.35; H, 6.58; N, 7.03. Found: C, 78.20; H, 6.30; N, 6.68.

For 5,5'-Bis[(3,4-dibutylthienyl)ethynyl]-2,2'-bipyridine (8a):



mp: 126-128°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.77 (d, 2H, ⁴J = 2.1 Hz), 8.41 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz), 7.88 (dd, 2H, ³J =

8.1 Hz, ${}^{4}J = 2.1$ Hz), 2.75 (m, 4H), 6.92 (s, 2H), 2.53 (m, 4H), 1.50 (m, 32H), 0.98 (m, 6H), 0.96 (m, 6H); 13 C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 153.8, 151.2, 147.8, 142.2, 138.7, 122.3, 120.7, 120.5, 117.8, 91.9, 87.9, 32.2, 31.9, 28.7, 28.0, 22.7, 22.6, 14.0, 13.9; IR (KBr, cm⁻¹): 3050, 2954, 2926, 2856, 2200, 1619, 1587, 1524, 1460; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 272 (18000), 373 (60000); MS (FAB⁺): m/z (nature of the peak, relative intensity) 593.3 ([M + H]⁺, 100%); Anal. Calcd for C₃₈H₄₄N₂S₂: C, 76.98; H, 7.48; N, 4.72. Found: C, 76.73; H, 7.25; N, 4.39.





To a mixture of 5,5'-diethynyl-2,2'-bipyridine (206 mg, 1.01 mmol), 3,4-dibutyl-2iodothiophene (325 mg, 1.01 mmol) and diisopropylamine (5 mL) in a Schlenk flask equipped with a septum were added THF (10 mL), CuI (19 mg, 0.10 mmol), and PdCl₂(PPh₃)₂ (43 mg, 0.06 mmol). The solution was argon-degassed for 30 min and stirred overnight at room temperature, and then the solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (v/v 5/95) to give 37 mg of 11 (14%) as a yellow solid; mp: 175-177°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.81 (d, 2H, ⁴J = 2.1 Hz), 8.77 (d, 2H, ⁴J = 2.1 Hz), 8.42 (d, 2H, ${}^{3}J = 8.3$ Hz), 8.44 (d, 2H, ${}^{3}J = 8.3$ Hz), 7.95 (dd, 2H, ${}^{3}J = 8.3$ Hz, ${}^{4}J =$ 2.1 Hz), 7.89 (dd, 2H, ${}^{3}J = 8.3$ Hz, ${}^{4}J = 2.1$ Hz), 2.74 (m, 4H), 2.53 (m, 4H), 1.42 (m, 16H), 0.98 (m, 6H), 0.96 (m, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 155.1, 153.4, 152.7, 152.3, 148.0, 142.3, 140.3, 138.8, 122.5, 121.2, 120.9, 120.5, 118.7, 117.8, 91.8, 88.3, 80.2, 77.8, 32.3, 31.9, 28.7, 28.1, 22.7, 22.6, 14.0, 13.9; IR (KBr, cm⁻¹): 3050, 2950, 2928, 2858, 2195, 1622, 1579, 1527, 1460; UV-vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 384 (100000); MS (FAB⁺): m/z (nature of the peak, relative intensity) 795.3 ([M + H]⁺, 100%), 397.2 ([M/2]⁺, 20%); Anal. Calcd for C₅₂H₅₀N₄S₂: C, 78.55; H, 6.34; N, 7.05. Found: C, 78.41; H, 6.03; N, 6.98.

5-[(3,4-Dibutyl-5-iodothien-2-yl)ethynyl]-5'-(triethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine (12):



To a solution of diisopropylamine (76 mg, 0.75 mmol) in THF (2 mL) at -78° C, were added dropwise *n*-butyllithium (0.45 mL, 0.63

mmol, 1.53 M in hexanes). After 15 min, **15b** (176 mg, 0.34 mmol) in THF (1.5 mL) was added dropwise via a cannula; the solution turned dark green. Still at -78° C, NIS (110 mg, 0.49 mmol) in THF (1.5 mL) was added dropwise via a cannula. The discolouration was instantaneous. The mixture was quenched with a satured solution of NH₄Cl. The aqueous layer was extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with hexane-

dichloromethane-ethyl acetate (*v*/*v* 98.4/0.8/0.8) to give 175 mg (80%) of **12** as a brownish viscous liquid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.73 (m, 2H), 8.39 (m, 2H), 7.88 (m, 1H), 7.84 (m, 1H), 2.77 (m, 2H), 2.53 (m, 2H), 1.50 (m, 8H), 1.06 (m, 9H), 0.97 (m, 6H), 0.71 (m, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 153.9, 153.8, 152.0, 151.0, 147.1, 146.1, 139.5, 138.4, 123.1, 120.5, 120.3, 120.2, 103.0, 96.9, 93.6, 86.7, 77.4, 32.4, 31.8, 30.7, 28.7, 22.6, 22.57, 13.86, 13.84, 7.4, 4.3; IR (KBr, cm⁻¹): 2956, 2930, 2873, 2858, 2198, 2157, 1619, 1587, 1530, 1462, 1403; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 639.1 ([M + H]⁺, 100), 523.1 ([M – TES]⁺, 20); Anal. Calcd for C₃₂H₃₂IN₂SSi: C, 60.17; H, 6.15; N, 4.39. Found: C, 59.81; H, 5.82; N, 4.06.

5-(3-Hydroxy-3-methylbutynyl)-5'-(trimethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine (13a):



To a solution of 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (1.00 g, 3.18 mmol) in a mixture of THF (80 mL) and diisopropylamine (15 mL) were added

Pd(PPh₃)₂Cl₂ (223 mg, 0.32 mmol) and CuI (63 mg, 0.32 mmol). The solution was argondegassed for 30 min. The ethynyltrimethylsilane (344 mg, 0.35 mmol) was then added and, after 4 h, the 2-methyl-3-butyn-2-ol (535 mg, 0.64 mmol) too. The solution was stirred overnight at room temperature and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (ν/ν 20/80) to dichloromethane to give 340 mg (33%) of **13a** as a white solid; mp: 83-85°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.71 (m, 2H), 8.35 (m, 2H), 7.83 (m, 2H), 2.58 (s, 1H), 1.63 (s, 6H), 0.27 (s, 9H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.1, 152.1, 151.7, 139.8, 139.5, 120.7, 120.5, 120.4, 120.0, 101.7, 99.5, 98.4, 79.1, 65.6, 31.4, -0.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3535, 2981, 2893, 2158, 2072, 1637, 1589, 1531, 1460; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 335.1 ([M + H]⁺, 100), 261.2 ([M – TMS]⁺, 15); Anal. Calcd for C₂₀H₂₂N₂OSi: C, 71.82; H, 6.63; N, 8.38. Found: C, 71.60; H, 6.31; N, 8.20.

5-(3-Hydroxy-3-methylbutynyl)-5'-(triethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine (13b):



To a solution of 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (1.00 g, 3.18 mmol) in a mixture of THF (80 mL) and diisopropylamine (15 mL) were added Pd(PPh₃)₂Cl₂

(223 mg, 0.32 mmol) and CuI (63 mg, 0.32 mmol). The solution was argon-degassed for 30 min. The triethylsilylacetylene (491 mg, 0.35 mmol) was then added and, after 4 h, the 2-methyl-3-butyn-2-ol (535 mg, 0.64 mmol) too. The solution was stirred overnight at room temperature and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (ν/ν 20/80) to dichloromethane to give 372 mg (31%) of **13b** as a white solid; mp: 79-81°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.71 (m, 2H), 8.31 (m, 2H), 7.80 (m, 2H), 3.85 (s, 1H), 1.59 (s, 6H), 1.02 (m, 9H), 0.66 (m, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.0, 153.9, 152.1, 151.6, 139.9, 139.6, 120.8, 120.6, 120.5, 120.1, 102.9, 98.7, 97.2, 78.9, 65.4, 31.3, 7.4, 4.3; IR (KBr, cm⁻¹): 3430, 2956, 2912, 2875, 2157, 1637, 1589, 1531, 1460; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 377.2 ([M + H]⁺, 100), 261.2 ([M – TES]⁺, 15); Anal. Calcd for C₂₃H₂₈N₂OSi: C, 73.36; H, 7.49; N, 7.44. Found: C, 73.09; H, 7.17; N, 7.28.

5-Ethynyl-5'-(trimethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine (14a):



To a solution of **13a** (910 mg, 2.81 mmol) in anhydrous toluene (50 mL) was added sodium hydroxyde (124 mg, 3.10 mmol). The mixture was refluxed (130°) for 5 h. The

solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to give 660 mg (88 %) of **14a** as a white solid; mp: 93-95°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.73 (m, 2H), 8.36 (m, 2H), 7.87 (m, 2H), 3.30 (s, 1H), 0.28 (s, 9H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.5, 154.0, 152.2, 152.0, 139.9, 139.7, 120.5, 120.4, 119.2, 101.8, 99.4, 81.6, 80.6, -0.2; IR (KBr, cm⁻¹): 3300, 3053, 2936, 2159, 2109, 1638, 1588, 1532, 1458; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 277.1 ([M + H]⁺, 100), 203.2 ([M – TMS]⁺, 20); Anal. Calcd for C₁₇H₁₆N₂Si: C, 73.87; H, 5.83; N, 10.13. Found: C, 73.71; H, 5.78; N, 10.10.

5-(Triethylsilyl)ethynyl-5'-ethynyl-2,2'-bipyridine (14b):



To a solution of **13b** (1.00 g, 2.65 mmol) in anhydrous toluene (70 mL) was added sodium hydroxyde (116 mg, 2.90 mmol). The mixture was refluxed (130°) for 5 h. The

solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to give 820 mg (97 %) of **14b** as a white solid; mp: 88-90°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.71 (m, 2H), 8.35 (m, 2H), 7.85 (m, 2H), 3.29 (s, 1H), 1.05 (m, 9H), 0.69 (m, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.7, 154.0, 152.2, 139.9, 139.8, 120.6, 120.5, 120.4, 119.2, 103.0, 97.2, 81.5, 80.6, 7.5, 4.3; IR (KBr, cm⁻¹): 3299, 3048, 2956, 2935, 2912, 2875, 2153, 1632, 1588, 1531, 1458; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 319.1 ([M + H]⁺, 100), 203.1 ([M – TES]⁺, 25); Anal. Calcd for C₂₀H₂₂N₂Si: C, 75.42; H, 6.96; N, 8.80. Found: C, 75.47; H, 6.81; N, 8.64.

5-[(3,4-Dibutylthien-2-yl)ethynyl]-5'-(trimethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine (15a):



To a mixture of **14a** (610 mg, 2.20 mmol) and 3,4-dibutyl-2-iodothiophene (782 mg, 2.43 mmol) in a Schlenk flask equipped with a

septum were added THF (65 mL), diisopropylamine (11.42 g, 144.27 mmol, 16 mL), CuI (22 mg, 0.11 mmol) and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (77 mg, 0.11 mmol). The solution was argon-degassed for 30 min and stirred overnight at room temperature. The solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (ν/ν 50/50) to give 816 mg (82%) of **15a** as a yellow-brown viscous liquid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.73 (m, 2H), 8.36 (m, 2H), 7.86 (m, 2H), 6.91 (s, 2H), 2.73 (m, 2H), 2.52 (m, 2H), 1.50 (m, 8H), 0.96 (m, 6H), 0.28 (s, 9H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.3, 153.7, 152.1, 151.2, 147.9, 142.2, 139.7, 138.7, 122.4, 120.8, 120.6, 120.3, 120.2, 101.8, 99.4, 91.8, 87.9, 32.2, 31.9, 28.7, 28.0, 22.7, 22.5, 14.0, -0.2; IR (KBr, cm⁻¹): 3055, 2957, 2931, 2874, 2859, 2200, 2159, 1642, 1587, 1529, 1463; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 471.1 ([M + H]⁺, 100), 397.3 ([M – TMS]⁺,

50); Anal. Calcd for C₂₉H₃₄N₂SSi: C, 73.99; H, 7.28; N, 5.95. Found: C, 73.71; H, 7.00; N, 5.77.

5-[(3,4-Dibutylthien-2-yl)ethynyl]-5'-(triethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine (15b):

D. .

iodothiophene (425 mg, 1.32 mmol), Pd(PPh₃)₄ (83 mg, 0.07 mmol), Et₃N (5 mL) and benzene (20 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (ν/ν 10/90) to give 528 mg (86%) of **15b** as a yellow viscous liquid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.73 (m, 2H), 8.39 (m, 2H), 7.86 (m, 2H), 6.91 (s, 2H), 2.74 (m, 2H), 2.53 (m, 2H), 1.50 (m, 8H), 1.03 (m, 9H), 0.96 (m, 6H), 0.70 (m, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.2, 153.8, 152.2, 151.2, 147.9, 142.2, 139.7, 138.7, 122.3, 120.8, 120.6, 120.4, 120.3, 117.8, 103.1, 97.1, 91.8, 87.9, 32.2, 31.9, 28.7, 28.0, 22.7, 22.6, 14.0, 13.9, 7.5, 4.3; IR (KBr, cm⁻¹): 3048, 2956, 2931, 2873, 2858, 2200, 2156, 1630, 1587, 1529, 1463; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 513.2 ([M + H]⁺, 100), 397.2 ([M – TES]⁺, 10); Anal. Calcd for C₃₂H₄₀N₂SSi: C, 74.95; H, 7.86; N, 5.46. Found: C, 74.75; H, 7.61; N, 5.24.

5-[(3,4-Dibutyl-5-iodothien-2-yl)ethynyl]-5'-(trimethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine (16):

To a solution of diisopropylamine (51 mg, 0.50 mmol) in THF (1 mL) at -78° C, were added dropwise *n*-butyllithium (0.30 mL,

Prepared following exptl conditions 1; from **14b** (382 mg, 1.20 mmol), 3,4-dibutyl-2-

0.23 mmol, 1.66 M in hexanes). The solution was warmed to 0°C for 10 min and then recooled to -78°C. **15a** (153 mg, 0.33 mmol) was then added dropwise via a cannula, and the solution was stirred at -30°C for 1 h. The solution was then recooled to -78°C and stirred for 30 min. Iodine (124 mg, 0.49 mmol) was added in the solution as a solid. The mixture was stirred at -78°C for 1 h and quenched with a satured solution of NH₄Cl. The aqueous layer was extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with a saturated solution of sodium thiosulfate, water, and then brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (v/v 7/93) to give 50 mg (26%) of **16** as a brown viscous liquid and 38 mg (20 %) of **17** as a colorless viscous liquid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.73 (m, 2H), 8.39 (m, 2H), 7.88 (m, 1H), 7.84 (m, 1H), 2.77 (m, 2H), 2.53

(m, 2H), 1.50 (m, 8H), 0.97 (m, 6H), 0.29 (s, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.2, 154.0, 152.1, 151.2, 147.3, 146.3, 139.8, 138.7, 123.1, 120.7, 120.4, 120.3, 101.8, 99.5, 93.6, 86.8, 77.4, 32.5, 32.0, 30.7, 28.9, 22.8, 22.7, 14.1, 13.9, -0.1; IR (KBr, cm⁻¹): 2956, 2932, 2875, 2854, 2196, 2162, 1623, 1587, 1538, 1462, 1408; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 597.1 ([M + H]⁺, 100), 523.0 ([M – TMS]⁺, 25); Anal. Calcd for C₂₉H₃₃IN₂SSi: C, 58.38; H, 5.57; N, 4.70. Found: C, 58.09; H, 5.38; N, 4.48.

For 5-[(3,4-Dibutyl-5-trimethylsilylthien-2-yl)ethynyl]-5'-(trimethylsilyl)ethynyl-2,2'bipyridine (17):



3,4-Dibutyl-2,5-bis({5'-[triethylsilyl)ethynyl]-2,2'-bipyridin-5-yl}ethynyl)thiophene (18a):



Prepared following exptl conditions 1; from **14b** (400 mg, 1.26 mmol), **3b** (257 mg, 0.57 mmol), Et₃N (4 mL) and benzene (10 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (ν/ν 10/90) to dichloromethane-hexane (ν/ν 30/70) to give 250 mg (53%) of **18a** as a yellow solid; mp: 136-139°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.73 (m, 4H), 8.38 (m, 4H), 7.85 (m, 4H), 2.70 (m, 4H), 1.50 (m, 8H), 1.02 (m, 24H), 0.70 (m, 12H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.1, 154.0, 152.2, 151.2, 147.6, 139.7, 138.7, 120.6, 120.5, 120.4, 120.3, 120.2, 119.4, 103.0, 97.1, 93.3, 87.1, 32.3, 28.3, 22.7, 13.9, 7.5, 4.3; IR (KBr, cm⁻¹): 3053, 2957, 2935, 2874, 2198, 2156, 1638, 1588, 1530, 1458; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm

(ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 274 (45000), 308 (55000), 337 (60000), 390 (100000), 420 (78000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 829.2 ([M + H]⁺, 100), 713.2 ([M – TES]⁺, 30), 598.2 ([M – 2 TES]⁺, <5); Anal. Calcd for C₅₂H₆₀N₄SSi₂: C, 75.31; H, 7.29; N, 6.76. Found: C, 75.15; H, 6.99; N, 6.52.

3,4-Dibutyl-2,5-bis[(5'-ethynyl-2,2'-bipyridin-5-yl)ethynyl]thiophene (18b):



Prepared following exptl conditions 2; from **18a** (150 mg, 0.18 mmol); chromatography on alumina, eluting with

dichloromethane-hexane (50/50) to dichloromethane to give 105 mg (96%) of **18b** as a yellow solid; mp: 177-179°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.77 (m, 4H), 8.41 (m, 4H), 7.88 (m, 4H), 3.31 (s, 2H), 2.74 (m, 4H), 1.52 (m, 8H), 0.99 (m, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.6, 154.0, 152.3, 151.3, 147.7, 140.0, 138.9, 120.7, 120.5, 120.4, 119.5, 119.3, 93.3, 87.2, 81.6, 80.6, 32.4, 28.4, 22.7, 14.0; IR (KBr, cm⁻¹): 3317, 3303, 2955, 2927, 2868, 2854, 2200, 2107, 1619, 1583, 1529, 1461; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 269 (30000), 302 (35000), 395 (85000), 418 (65000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 601.3 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₄₀H₃₂N₄S: C, 79.97; H, 5.37; N, 9.33. Found: C, 79.65; H, 5.05; N, 9.05.

3,4-Dibutyl-2,5-bis[(5'-{[3,4-dibutyl-5-({5'-[(triethylsilyl)ethynyl]-2,2'-bipyridin-5-yl}ethynyl)thien-2-yl]ethynyl}-2,2'-bipyridin-5-yl)ethynyl]thiophene (19a):



Prepared following exptl conditions 1; from **18b** (107 mg, 0.18 mmol), **12** (250 mg, 0.39 mmol), Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0.02 mmol), Et₃N (10 mL) and benzene (50 mL); chromatography on silica gel treated with dichlorométhane-triethylamine (ν/ν 70/30), eluting with dichloromethane-hexane (ν/ν 5/95) to dichloromethane-hexane (ν/ν 50/50) to give 251 mg (87%) of **19a** as a orange solid; mp: 203-205°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.76 (m, 8H), 8.41 (m, 8H), 7.89 (m, 8H), 2.75 (m, 12H), 1.57 (m, 32H), 1.03 (m, 36H), 0.71 (m, 12H); ¹³C

NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.0, 153.8, 152.2, 151.2, 147.6, 139.7, 138.7, 138.6, 120.6, 120.5, 120.3, 120.2, 119.4, 103.0, 97.1, 93.5, 93.4, 87.2, 87.1, 32.4, 28.3, 22.7, 14.0, 7.5, 4.3; IR (KBr, cm⁻¹): 3048, 2955, 2930, 2873, 2197, 2155, 1620, 1585, 1529, 1459; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 274 (70000), 327, (85000), 417 (270000), 434 (260000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1622.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₁₀₄H₁₀₈N₈S₃Si₂: C, 76.99; H, 6.61; N, 6.91. Found: C, 76.70; H, 6.52; N, 6.71.

3,4-Dibutyl-2,5-bis{[5'-({3,4-dibutyl-5-[(5'-ethynyl-2,2'-bipyridin-5-yl)ethynyl]thien-2-yl}ethynyl)-2,2'-bipyridin-5-yl]ethynyl}thiophene (19b):



Prepared following exptl conditions 2; from **19a** (200 mg, 0.12 mmol); recrystallization in a mixture of dichloromethane and

methanol to give 139 mg (81%) of **19b** as a orange solid; mp: >265°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.78 (s, 8H), 8.43 (m, 8H), 7.91 (m, 8H), 3.31 (s, 2H), 2.75 (m, 12H), 1.53 (m, 24H), 1.00 (m, 18H); IR (KBr, cm⁻¹): 3299, 2954, 2925, 2869, 2855, 2197, 2112, 1636, 1587, 1529, 1461; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 270 (80000), 305 (80000), 417 (240000), 432 (225000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1394.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₉₂H₈₀N₈S₃: C, 79.27; H, 5.78; N, 8.04. Found: C, 79.41; H, 5.38; N, 7.78.

3,4-Dibutyl-2,5-bis[(5'-{[3,4-dibutyl-5-({5'-[(3,4-dibutylthien-2-yl)ethynyl]-2,2'bipyridin-5-yl}ethynyl)thien-2-yl]ethynyl}-2,2'-bipyridin-5-yl)ethynyl]thiophene (19c):



Prepared following exptl conditions 1; from **19b** (100 mg, 0.07 mmol), **3a** (51 mg, 0.16 mmol), Pd(PPh₃)₄ (10 mg, 8.60 10^{-3} mmol), Et₃N (10 mL) and benzene (100 mL); recrystallization in a mixture of chloroform, benzene and hexane to give 43 mg (33%) of **19c** as a red solid; mp: 210-121°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.78 (m, 8H), 8.43 (m, 8H), 7.90 (m, 8H), 6.92 (s, 2H), 2.75 (m, 16H), 2.53 (m, 4Hz), 1.53 (m, 40H), 0.99 (m, 30H); ¹³C

NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 154.5, 154.1, 151.8, 151.7, 148.3, 148.1, 142.7, 139.2, 139.1, 122.8, 121.3, 121.1, 121.0, 120.9, 120.8, 120.6, 119.9, 118.2, 93.8, 92.2, 88.4, 87.7, 87.6, 32.8, 32.7, 32.3, 30.1, 29.1, 28.8, 28.5, 23.1, 23.0, 22.7, 14.5, 14.4; IR (KBr, cm⁻¹): 2956, 2917, 2860, 2846, 2197, 1634, 1583, 1530, 1462; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 274 (140000), 415 (260000), 434 (240000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1782.7 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₁₁₆H₁₁₆N₈S₅: C, 78.16; H, 6.56; N, 6.29. Found: C, 78.01; H, 6.27; N, 6.14.

5,5'-Bis[(3,4-dibutyl-5-{[5'-(triethylsilylethynyl)-2,2'-bipyridin-5-yl]ethynyl}thien-2-yl)ethynyl]-2,2'-bipyridine (20a):



Prepared following exptl conditions 1; from **12** (70 mg, 0.34 mmol), **7c** (480 mg, 0.75 mmol), Pd(PPh₃)₄ (48 mg, 0.04 mmol), Et₃N (20 mL) and benzene (20 mL); chromatography on silica gel treated with dichlorométhane-triethylamine (ν/ν 70/30), eluting with dichlorométhane-hexane (ν/ν 5/95) to dichlorométhane-hexane (ν/ν 15/85) to give 388 mg (93%) of **20a** as a orange solid; mp: 197-199°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.76 (m, 6H), 8.41 (m, 6H), 7.89 (m, 6H), 2.75 (m, 8H), 1.54 (m, 16H), 1.03 (m, 30H), 0.71 (m, 12H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.2, 154.1, 152.3, 151.4, 151.3, 147.7, 139.9, 138.9, 120.8, 120.7, 120.6, 120.5, 120.4, 120.3, 119.5, 119.4, 103.0, 97.2, 93.4, 87.3, 87.2, 32.4, 28.4, 22.7, 14.0, 7.5, 4.3; IR (KBr, cm⁻¹): 3051, 2955, 2931, 2873, 2197, 2156, 1619, 1587, 1529, 1459; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 273 (48000), 410 (165000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1226.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₇₈H₈₄N₆S₂Si₂: C, 76.42; H, 6.91; N, 6.86. Found: C, 76.05; H, 6.75; N, 6.60.

5,5'-Bis({3,4-dibutyl-5-[(5'-ethynyl-2,2'-bipyridin-5-yl)ethynyl]thien-2-yl}ethynyl)-2,2'-bipyridine (20b):



Prepared following exptl conditions 2; from **20a** (385 mg, 0.31 mmol); recrystallization in a mixture of dichloromethane and methanol to give 282 mg (90%) of **20b** as aorange solid; mp: >265°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.77 (m, 6H), 8.56 (m, 6H), 7.91 (m, 6H), 3.31 (s, 2H), 2.75 (m, 8H), 1.54 (m, 16H), 0.99 (m, 12H); IR (KBr, cm⁻¹): 3045, 2952, 2926, 2871, 2857, 2200, 2100, 1638, 1526, 1461; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 269 (65000), 410 (165000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 997.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₆₆H₅₆N₆S₂: C, 79.48; H, 5.66; N, 8.43. Found: C, 79.37; H, 5.52; N, 8.38.

5,5'-Bis{[3,4-dibutyl-5-({5'-[(3,4-dibutyl-5-{[5'-(triethylsilylethynyl)-2,2'-bipyridin-5-yl]ethynyl}thien-2-yl]ethynyl]-2,2'-bipyridin-5-yl}ethynyl)thien-2-yl]ethynyl}-2,2'-bipyridine (21a):



Prepared following exptl conditions 1; from **20b** (200 mg, 0.20 mmol), **12** (308 mg, 0.48 mmol), Pd(PPh₃)₄ (28 mg, 0.02 mmol), Et₃N (20 mL) and benzene (50 mL); recrystallization in a mixture of chloroform and methanol to give 350 mg (86%) of **20a** as a dark orange solid; mp: 224-226°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.76 (m, 10H), 8.40 (m, 10H), 7.89 (m, 10H), 2.75 (m, 16H), 1.52 (m, 32H), 1.03 (m, 42H), 0.71 (m, 12H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.1, 154.0, 152.2, 151.5, 151.3, 147.7, 139.8, 138.8, 120.7, 120.6, 120.4, 120.3, 119.5, 93.4, 87.27, 87.18, 32.4, 28.4, 22.7, 14.0, 7.5, 4.3; IR (KBr, cm⁻¹): 2950, 2917, 2868, 2846, 2192, 2153, 1621, 1583, 1528, 1459; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 273 (100000), 419 (345000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 2018.2 ([M + H]⁺, 100), 1902.2 ([M – TES]⁺, 25); Anal. Calcd for C₁₃₀H₁₃₂N₁₀S₄Si₂: C, 77.34; H, 6.59; N, 6.94. Found: C, 76.99; H, 6.40; N, 6.69.

5,5'-Bis[(3,4-dibutyl-5-{[5'-({3,4-dibutyl-5-[(5'-ethynyl-2,2'-bipyridin-5-yl)ethynyl]thien-2-yl}ethynyl)-2,2'-bipyridin-5-yl]ethynyl}thien-2-yl)ethynyl]-2,2'-bipyridine (21b):



To a solution of **21a** (147 mg, 0.07 mmol) in 50 mL of THF and 4 mL of methanol was

added KF (42 mg, 0.72 mmol) as a solid. The mixture was stirred at room temperature until the complete consumption of the starting material (determined by TLC). The solvent is partially evaporated and the precipitate is centrifuged to give 108 mg (83%) of **21b** as a dark orange solid; mp: >265°C ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.78 (m, 10H), 8.42 (m, 10H), 7.91 (m, 10H), 3.31 (s, 2H), 2.75 (m, 16H), 1.52 (m, 32H), 0.99 (m, 24H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.1, 152.3, 151.4, 147.8, 140.1, 138.9, 120.8, 120.7, 120.6, 120.4, 119.5, 93.4, 87.3, 32.4, 28.4, 22.7, 14.0; IR (KBr, cm⁻¹): 3042, 2953, 2926, 2870, 2856, 2194, 2110, 1636, 1586, 1529, 1460; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1790.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₁₁₈H₁₀₄N₁₀S₄: C, 79.16; H, 5.82; N, 7.82. Found: C, 78.83; H, 5.49; N, 7.64.

5,5'-Bis({3,4-dibutyl-5-[(5'-{[3,4-dibutyl-5-({5'-[3,4-dibutylthien-2-yl)ethynyl]-2,2'bipyridin-5-yl}ethynyl)thien-2-yl]ethynyl}-2,2'-bipyridin-5-yl)ethynyl]thien-2-yl} ethynyl)-2,2'-bipyridine (21c):



Prepared following exptl conditions 1; from **21b** (105 mg, 0.06 mmol), **3a** (45 mg, 0.14 mmol), Pd(PPh₃)₄ (8 mg, 7.03 10^{-3} mmol), Et₃N (50 mL) and benzene (60 mL); recrystallization in a mixture of chloroform and methanol to give 48 mg (38%) of **21c** as a red solid; mp: 225-228°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.78 (m, 10H), 8.44 (m, 10H), 7.90 (m, 10H), 6.92 (s, 2H), 2.75 (m, 20H), 2.53 (m, 4H), 1.55 (m, 48H), 0.99 (m, 36H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.1, 151.4, 147.8, 138.9, 120.7, 120.4, 119.5, 93.4, 88.1, 87.3, 32.4, 31.9, 28.4, 22.7, 14.0; IR (KBr, cm⁻¹): 3036, 2953, 2925, 2870, 2856, 2195, 1636, 1586, 1529, 1460; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 275 (67000), 419 (320000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 2179.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₁₄₂H₁₄₀N₁₀S₆: C, 78.27; H, 6.48; N, 6.43. Found: C, 77.91; H, 6.13; N, 6.22.
CHAPTER III

General procedure 1, for the complexes carrying alkyne functions. A Schlenk flask was charged with the iodo and ethynyl derivatives, $Pd(PPh_3)_4$ (5 mol %), CuI (10 mol%), and finally with argon degassed *N*,*N*-dimethylformamide and diiosopropylamine. The solution was stirred at room temperature until complete consumption of the starting material (determined by TLC) and then the solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, then with a satured solution of KPF₆ and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography or recrystallization.

General procedure 2, for the complexes carrying iodo functions. A Schlenk flask was charged with the iodo and ethynyl derivatives, $Pd(PPh_3)_4$ (6 mol %), and finally with argon degassed acetonitrile and diiosopropylamine. The solution was heated at 60°C until complete consumption of the starting material (determined by TLC) and then the solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, then with a satured solution of KPF₆ and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography or recrystallization.

General procedure 3, for ruthenium complexation. A Schlenk flask was charged with the bipyridine derivative, $[Ru(bpy)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$, and finally ethyl alcohol. The orange solution was heated at 90°C until complete consumption of the starting material (determined by TLC) and then the solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with a satured solution of KPF₆ and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography or recrystallization.

General procedure 4, for osmium complexation. A Schlenk flask was charged with the bipyridine derivative, $[Os(bpy)_2Cl_2]$, and finally ethyl alcohol. The dark green solution was heated at 110°C for 96 h and then the solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with a satured solution of KPF₆ and extracted with dichloromethane. The organic

extracts were washed with water, and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography or recrystallization.

General procedure 5, for the removal of the triethylsilyl group. To a solution of the triethylsilyl protected compound in THF and ethyl alcohol was added KF (5 equiv) in H₂O. The mixture was stirred at room temperature until the complete consumption of the starting material (determined by TLC) and then the solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, then with a satured solution of KPF₆ and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by recrystallization.

Complexes Ru and RuRu:

Prepared following exptl conditions 3; from **Dimère** (90 mg, 0.09 mmol), $[Ru(bpy)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$ (71 mg, 0.14 mmol), EtOH (30 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 98.5/1.5) to give 31 mg (20%) of **Ru** as a dark orange solid and dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 95.0/5.0) to give 109 mg (50%) of **RuRu** as a red solid.



For **Ru**: mp > 250°C; ¹H NMR (200 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.87-8.81 (m, 8H), 8.53 (d, 1H, ³*J* = 8.3 Hz), 8.52 (d, 1H, ³*J* = 8.3 Hz), 8.33-8.22 (m, 8H), 8.14 (d, 1H, ⁴*J* = 2.1 Hz), 8.11-8.04 (m, 5H), 7.68-7.59 (m, 4H), 7.27 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 2.89-2.77 (m, overlapping with residual water), 2.67-2.51 (m, 8H), 1.68-1.30 (m, 24H), 1.00-0.85 (m, 18H); IR (KBr, cm⁻¹): 3125, 3086, 2956, 2931, 2870, 2196, 1595, 1466, 1447, 1373, 1243, 841; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 287 (92000), 434 (83500); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1547.3 ([M – PF₆]⁺, 100), 701.2 ([M – 2PF₆]²⁺, 5); Anal. Calcd for C₈₄H₈₄F₁₂N₈P₂RuS₃: C, 59.60; H, 5.00; N, 6.62. Found: C, 59.40; H, 4.75; N, 6.41.



For **RuRu**: mp > 250°C; ¹H NMR (200 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.86-8.81 (m, 12H), 8.32-8.20 (m, 16H), 8.13-8.05 (m, 8H), 7.65-7.58 (m, 8H), 7.27 (s, 2H), 2.67-2.51 (m, 12H), 1.67-1.23 (m, 24H), 0.96-0.84 (m, 18H); IR (KBr, cm⁻¹): 3118, 3081, 2955, 2930, 2870, 2198, 1596, 1466, 1447, 1376, 1243, 841; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 288 (155000), 444 (123000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 2251.2 ([M – PF₆]⁺, 100), 1053.3 ([M – 2PF₆]²⁺; Anal. Calcd for C₁₀₄H₁₀₀F₂₄N₁₂P₄Ru₂S₃: C, 52.13; H, 4.21; N, 7.01. Found: C, 52.06; H, 3.98; N, 7.23.

Complexes Os and OsOs:

Prepared following exptl conditions 4; from **Dimère** (70 mg, 0.07 mmol), $[Os(bpy)_2Cl_2]$ (91 mg, 0.11 mmol), EtOH (30 mL); chromatography on alumina eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 97.0/3.0) to give 63 mg (50%) of **Os** as a brown solid and dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 93.0/7.0) to give 27 mg (15%) of **OsOs** as a dark brown solid.



For **Os**: mp: > 250°C; ¹H NMR (200 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.87-8.80 (m, 8H), 8.52 (d, 1H, ³J = 8.2 Hz), 8.51 (d, 1H, ³J = 8.2 Hz), 8.14-7.97 (m, 14H), 7.59-7.50 (m, 4H), 7.25 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 2.80 (t, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.68-2.51 (m, 8H), 1.71-1.24 (m, 24H), 1.01-0.85 (m, 18H); IR (KBr, cm⁻¹): 3114, 3078, 2952, 2930, 2861, 1590, 1464, 1445, 1270, 840; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 291 (88400), 435 (75200), 530 (8000); FAB⁺ m/z (nature of the

peak, relative intensity) 1638.2 ($[M - PF_6]^+$, 100), 746.2 ($[M - 2PF_6]^{2+}$, 20); Anal. Calcd for $C_{84}H_{84}F_{12}N_8OsP_2S_3$: C, 56.62; H, 4.75; N, 6.29. Found: C, 56.41; H, 4.43; N, 6.02.



For **OsOs**: mp: > 250°C; ¹H NMR (200 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.82-8.78 (m, 12H), 8.12-7.95 (m, 24H), 7.57-7.48 (m, 8H), 7.25 (s, 2H), 2.68-2.51 (m, 12H), 1.67-1.19 (m, 24H), 0.96-0.84 (m, 18H); IR (KBr, cm⁻¹): 3114, 3078, 2955, 2927, 2870, 2197, 1594, 1464, 1447, 1373, 1268, 1242, 840; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 290 (154000), 447 (112000), 528 (18000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 2429.2 ([M – PF₆]⁺, 100), 1142.2 ([M – 2PF₆]²⁺, 20); Anal. Calcd for C₁₀₄H₁₀₀F₂₄N₁₂Os₂P₄S₃: C, 48.52; H, 3.92; N, 6.53. Found: C, 48.64; H, 3.83; N, 6.25.

Complex RuOs:



Prepared following exptl conditions 4; from complex **Os** (30 mg, 0.02 mmol), [Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O (13 mg, 0.03 mmol), EtOH (10 mL); chromatography on alumina eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (ν/ν 97.0/3.0) to give 33 mg (80%) of **RuOs** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (200 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.86-8.78 (m, 12H), 8.30-7.95 (m, 24H), 7.65-7.48 (m, 8H), 7.26 (s, 2H), 2.67-2.51 (m, 12H), 1.67-1.21 (m, 24H), 0.95-0.84 (m, 18H); IR (KBr, cm⁻¹): 3113, 3078, 2952, 2930, 2869, 2197, 1594, 1464, 1447, 1374, 1242, 840; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 288 (177000), 443 (115000), 530 (11000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 2343.2 ([M – PF₆]⁺, 90), 1099.2 ($[M - 2PF_6]^{2+}$, 30); Anal. Calcd for $C_{104}H_{100}F_{24}N_{12}OsP_4RuS_3$: C, 50.26; H, 4.06; N, 6.76. Found: C, 50.40; H, 4.03; N, 6.50.

Complex ReOs:



A solution of Re(CO)₅Cl (9 mg, 0.03 mmol) in toluene (6 mL) was heated at 80°C for 30 min. This mixture was added to a solution of **Os** (30 mg, 0.02 mmol) in CH₂Cl₂ (6 mL) at 25°C and heated at 80°C for 12 h. The solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with a satured aqueous solution of KPF₆ (10 mL) and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (ν/ν 97.5/2.5) to give 30 mg (85%) of **ReOs** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (200 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9.13-9.10 (m, 2H), 8.86-8.66 (m, 8H), 8.33-8.24 (m, 2H), 8.12-7.95 (m, 12H), 7.55 (t, 2H, ³J = 7.2 Hz), 7.25 (s, 2H), 2.85-2.78 (m, overlapping with residual water), 2.73-2.51 (m, 12H), 1.70-1.21 (m, 24H), 1.02-0.84 (m, 18H); IR (KBr, cm⁻¹): 3067, 2956, 2928, 2870, 2196, 2021, 1918, 1895, 1592, 1465, 1446, 1377, 1241, 841; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 290 (105000), 442 (113000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1943.2 ([M – PF₆]⁺, 100), 899.1 ([M – 2PF₆]²⁺, 10); Anal. Calcd for C₈₇H₈₄ClF₁₂N₈O₃OsP₂ReS₃: C, 50.05; H, 4.06; N, 5.35. Found: C, 49.84; H, 3.76; N, 5.04.

Complex RuTES:



Prepared following exptl conditions 3; from 5-[(3,4-dibutylthien-2-yl)ethynyl]-5'- (triethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine 12 (50 mg, 0.10 mmol), [Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O (56 mg, 0.11 mmol), EtOH (10 mL);

chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (v/v 50/50) to

dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 98/2) to give 97 mg (82%) of **RuTES** as an orange solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.84-8.78 (m, 6H), 8.27-8.17 (m, 8H), 8.08-8.06 (m, 3H), 7.92 (s, 1H), 7.63-7.58 (m, 4H), 7.25 (s, 1H), 2.64 (t, 2H, ³*J* = 7.5 Hz), 2.55 (t, 2H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.64-1.27 (m, 8H), 0.95 (t, 9H, ³*J* = 8.0 Hz), 0.92 (t, 3H, ³*J* = 7.5 Hz), 0.88 (t, 3H, ³*J* = 7.5 Hz), 0.62 (q, 6H, ³*J* = 7.5 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 158.0, 157.9, 157.0, 156.0, 154.6, 153.6, 153.2, 152.9, 152.8, 150.3, 143.5, 141.0, 140.0, 139.3, 139.2, 128.9, 128.85, 128.82, 125.59, 125.56, 125.51, 125.4, 125.33, 125.31, 125.2, 124.4, 117.1, 105.6, 101.6, 92.0, 90.9, 32.9, 32.7, 23.2, 23.1, 14.3, 14.1, 7.6, 4.5; IR (KBr, cm⁻¹): 3118, 3078, 2956, 2931, 2874, 2198, 1975, 1698, 1603, 1465, 1446, 1271, 1238, 839; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 287 (87000), 316 (43000), 397 (35000), 420 (40000), 486 (9000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1071.2 ([M – PF₆]⁺, 100), 463.2 ([M – 2PF₆]²⁺, 30); Anal. Calcd for C₅₂H₅₆F₁₂N₆P₂RuSSi: C, 51.35; H, 4.64; N, 6.91. Found: C, 51.07; H, 4.30; N, 6.64.

Complex OsTES:



- $_{2 PF_6}$ Prepared following exptl conditions 4; from 5-[(3,4-Dibutylthien-2-yl)ethynyl]-5'-
 - (triethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine **12** (50 mg, 0.10 mmol), $[Os(bpy)_2Cl_2]$ (61 mg, 0.11 mmol), EtOH (10 mL); chromatography on

alumina, eluting with dichloromethane-hexane (v/v 50/50) to dichloromethane-methyl alcohol (v/v 95/5) to give 60 mg (47%) of **OsTES** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.83-8.77 (m, 6H), 8.13-7.87 (m, 12H), 7.56-7.49 (m, 4H), 7.26 (s, 1H), 2.64 (t, 2H, ³*J* = 7.5 Hz), 2.55 (t, 2H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.63-1.25 (m, 8H), 0.94 (t, 9H, ³*J* = 8.0 Hz), 0.92 (t, 3H, ³*J* = 7.5 Hz), 0.88 (t, 3H, ³*J* = 7.5 Hz), 0.62 (q, 6H, ³*J* = 7.5 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 160.03, 160.02, 159.9, 159.8, 159.4, 158.4, 153.8, 152.8, 152.5, 152.0, 151.9, 150.3, 143.5, 140.3, 139.2, 138.7, 138.6, 129.33, 129.27, 125.7, 125.6, 125.53, 125.47, 125.0, 117.0, 105.6, 101.8, 92.2, 90.5, 32.9, 32.7, 23.16, 23.12, 14.3, 14.1, 7.6, 4.5; IR (KBr, cm⁻¹): 3118, 3073, 2956, 2932, 2873, 2198, 1940, 1698, 1593, 1463, 1447, 1269, 1240, 840; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 291 (73000), 316 (42000), 419 (37000), 497 (10000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1161.2 ([M – PF₆]⁺, 100), 508.2 ([M – 2PF₆]²⁺, 30); Anal. Calcd for C₅₂H₅₆F₁₂N₆OsP₂SSi: C, 47.85; H, 4.32; N, 6.44. Found: C, 47.45; H, 3.92; N, 6.19.

Complex RuH:



 F_6 Prepared following exptl conditions 5; from **RuTES** (50 mg, 0.04 mmol), KF (12 mg, 0.19 mmol) in H₂O (3 mL), THF (5 mL), EtOH (5 mL); recrystallization in a mixture of dichloromethane and methanol to give 43 mg

(94%) of **RuH** as an orange solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.85-8.81 (m, 6H), 8.27-8.18 (m, 8H), 8.08-8.03 (m, 4H), 7.64-7.57 (m, 4H), 7.26 (s, 1H), 4.13 (s, 1H), 2.64 (t, 2H, ³*J* = 7.5 Hz), 2.55 (t, 2H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.64-1.25 (m, 8H), 0.93 (t, 3H, ³*J* = 7.5 Hz), 0.88 (t, 3H, ³*J* = 7.5 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 158.23, 158.19, 158.1, 158.0, 157.3, 156.1, 155.0, 153.6, 153.2, 153.1, 152.82, 152.80, 150.3, 143.5, 141.4, 140.0, 139.2, 128.8, 125.6, 125.49, 125.46, 125.4, 125.36, 125.34, 125.3, 125.2, 123.7, 117.1, 92.0, 90.8, 87.1, 79.1, 32.9, 32.7, 23.2, 23.1, 14.3, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3269, 3118, 3073, 2955, 2929, 2860, 2197, 2116, 1974, 1698, 1603, 1591, 1465, 1446, 1273, 1242, 840; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 270 (81000), 395 (27000), 420 (32000), 483 (8000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 957.2 ([M – PF₆]⁺, 50), 406.2 ([M – 2PF₆]²⁺, 100); Anal. Calcd for C₄₆H₄₂F₁₂N₆P₂RuS: C, 50.14; H, 3.84; N, 7.62. Found: C, 49.82; H, 3.64; N, 7.36.

Complex OsH:



Prepared following exptl conditions 5; from **OsTES** (50 mg, 0.04 mmol), KF (11 mg, 0.19 mmol) in H₂O (3 mL), THF (5 mL), EtOH (5 mL); recrystallization in a mixture of dichloromethane and methanol to give 44 mg

(96%) of **OsH** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.83-8.77 (m, 6H), 8.10-7.94 (m, 12H), 7.56-7.49 (m, 4H), 7.25 (s, 1H), 4.10 (s, 1H), 2.64 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 2.55 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 1.62-1.26 (m, 8H), 0.93 (t, 3H, ³J = 7.5 Hz), 0.88 (t, 3H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 160.0, 159.94, 159.92, 159.87, 159.7, 158.5, 154.1, 152.8, 152.5, 152.3, 151.9, 150.3, 143.5, 140.7, 139.2, 138.7, 138.6, 129.3, 129.2, 125.8, 125.76, 125.68, 125.66, 125.63, 125.59, 125.53, 125.50, 125.46, 124.3, 117.0, 92.2, 90.5, 87.3, 78.7, 32.9, 32.7, 23.14, 23.11, 14.3, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3274, 3118, 3073, 2956, 2930, 2859, 2198, 2118, 1940, 1696, 1606, 1593, 1463, 1447, 1268, 1242, 840; UV-Vis

 (CH_2Cl_2) : λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 291 (89000), 410 (37000), 505 (12000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1047.1 ([M – PF₆]⁺, 35), 451.1 ([M – 2PF₆]²⁺, 100); Anal. Calcd for C₄₆H₄₂F₁₂N₆OsP₂S: C, 46.39; H, 3.55; N, 7.06. Found: C, 46.17; H, 3.28; N, 6.72.

Complex IRuI:



Prepared following exptl conditions 3; from 5,5'-bis[(3,4-dibutyl-5-iodothienyl) ethynyl]-2,2'-bipyridine **9** (50 mg, 0.06 mmol), [Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O (34 mg, 0.07 mmol), EtOH (10 mL); chromatography

on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (*ν/ν* 50/50) to dichloromethane-methyl alcohol (*ν/ν* 99.5/0.5) to give 86 mg (94%) of **IRuI** as an orange solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.85-8.81 (m, 6H), 8.28-8.21 (m, 8H), 8.08-8.06 (m, 4H), 7.64-7.59 (m, 4H), 2.70 (t, 4H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz), 2.57 (t, 4H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz), 1.52-1.26 (m, 16H), 0.95 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.0 Hz), 0.89 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.0 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 158.2, 158.1, 156.5, 153.7, 153.2, 152.8, 149.8, 147.7, 140.0, 139.2, 128.9, 125.49, 125.45, 125.4, 124.6, 122.6, 92.7, 90.4, 80.5, 33.2, 32.7, 23.3, 23.1, 14.3, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3120, 3083, 2955, 2930, 2860, 2197, 1698, 1596, 1465, 1427, 1374, 1274, 1242, 839; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 288 (86000), 448 (70000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1403.2 ([M – PF₆]⁺, 100), 629.2 ([M – 2PF₆]²⁺, 25); Anal. Calcd for C₅₈H₅₈F₁₂I₂N₆P₂RuS₂: C, 45.00; H, 3.78; N, 5.43. Found: C, 44.62; H, 3.39; N, 5.04.

Complex IOsI:



Prepared following exptl conditions 4; from 5,5'-Bis[(3,4-dibutyl-5-iodothienyl) ethynyl]-2,2'-bipyridine **9** (75 mg, 0.09 mmol), [Os(bpy)₂Cl₂] (56 mg, 0.10 mmol), EtOH (10 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-

hexane (v/v 50/50) to dichloromethane-methyl alcohol (v/v 99.5/0.5) to give 52 mg (44%) of **IOsI** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.84-8.80 (m, 6H), 8.12-8.03 (m, 10H), 7.97 (d, 2H, ³J = 6 Hz), 7.56-7.51 (m, 4H), 2.70 (t, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.57 (t, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.51-1.28 (m, 16H), 0.95 (t, 6H, ³J = 7.0 Hz), 0.89 (t, 6H, ³J = 7.0 Hz);

¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 160.0, 159.9, 158.9, 152.9, 152.4, 151.9, 149.9, 147.7, 139.3, 138.7, 129.31, 129.30, 125.7, 125.6, 125.5, 125.2, 122.5, 92.4, 90.7, 80.6, 33.2, 32.7, 23.3, 23.2, 14.3, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3119, 3078, 2955, 2929, 2859, 2196, 1698, 1594, 1463, 1424, 1268, 1242, 839; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 291 (80000), 454 (60000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1493.2 ([M – PF₆]⁺, 100), 674.2 ([M – 2PF₆]²⁺, 30); Anal. Calcd for C₅₈H₅₈F₁₂I₂N₆OsP₂S₂: C, 42.55; H, 3.57; N, 5.13. Found: C, 42.39; H, 3.22; N, 4.75.

Complex BpyRuBpy:



Prepared following exptl conditions 2; from **10** (31 mg, 0.08 mmol), **IRuI** (48 mg, 0.03 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4 mg, 3.7 x 10⁻³ mmol), CH₃CN (8 mL), *i*-Pr₂NH (8 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (ν/ν 50/50) to dichloromethane-hexane (ν/ν 80/20) to give 55 mg (84%) of **BpyRuBpy** as an orange solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.86-8.80 (m, 10H), 8.53 (d, 2H, ³*J* = 8.0 Hz), 8.51 (d, 2H, ³*J* = 8.0 Hz), 8.30-8.23 (m, 8H), 8.10-8.01 (m, 8H), 7.66-7.62 (m, 4H), 7.17 (s, 2H), 2.85-2.80 (m, 8H), 2.71 (t, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 2.62 (t, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.70-1.33 (m, 32H), 1.02-0.91 (m, 24H); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 158.3, 156.8, 155.8, 154.9, 154.0, 153.4, 153.0, 152.3, 152.2, 150.4, 149.1, 149.0, 143.5, 140.4, 140.1, 139.8, 139.5, 139.4, 129.08, 129.05, 125.7, 125.6, 124.9, 124.1, 122.0, 121.9, 121.62, 121.58, 120.8, 118.9, 118.6, 95.3, 92.7, 92.5, 91.1, 88.8, 87.0, 33.19, 33.16, 33.0, 23.44, 23.41, 23.32, 23.27, 14.4, 14.3, 14.23, 14.19; IR (KBr, cm⁻¹): 2954, 2928, 2859, 2194, 1591, 1464, 1446, 839; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 287 (98000), 380 (109000), 469 (95000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1943.5 ([M – PF₆]⁺, 100), 899.3 ([M – 2PF₆]²⁺, 20); Anal. Calcd for C₁₁₀H₁₀₈F₁₂N₁₀P₂RuS₄: C, 63.23; H, 5.21; N, 6.70. Found: C, 63.43; H, 5.43; N, 6.76.

Complex BpyOsBpy:



Prepared following exptl conditions 2; from 10 (33 mg, 0.08 mmol), IOsI (55 mg, 0.03 mmol), Pd(PPh₃)₄ (5 mg, 4.0 x 10^{-3} mmol), CH₃CN (8 mL), *i*-Pr₂NH (8 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (v/v 50/50) to dichloromethane-methyl alcohol (v/v 99.5/0.5) to give 39 mg (53%) of **BpyOsBpy** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, ((CD₃)₂CO): δ 8.87-8.81 (m, 10H), 8.53 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz), 8.52 (d, 2H, ${}^{3}J = 8.0$ Hz), 8.15-8.04 (m, 14H), 8.00 (d, 2H, ${}^{3}J = 7.0$ Hz), 7.59-7.53 (m, 4H), 7.21 (s, 2H), 2.82-2.76 (m, overlapping with residual water), 2.71 (t, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz), 2.60 (t, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz), 1.68-1.29 (m, 32H), 1.00-0.90 (m, 24H); ¹³C NMR (100.6 MHz, ((CD₃)₂CO): δ 160.1, 160.0, 159.0, 155.4, 154.6, 153.1, 152.5, 152.2, 152.0, 151.9, 150.3, 149.0, 148.9, 143.3, 140.0, 139.7, 139.4, 138.7, 129.34, 129.32, 125.71, 125.68, 125.6, 125.1, 124.1, 121.7, 121.44, 121.39, 120.6, 118.6, 118.3, 95.1, 92.5, 92.0, 90.9, 88.6, 86.8, 33.1, 32.8, 28.8, 28.6, 23.31, 23.27, 23.2, 14.32, 14.26, 14.20, 14.19; IR (KBr, cm⁻¹): 2951, 2927, 2858, 2194, 1590, 1463, 1447, 838; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 290 (102000), 377 (120000), 475 (97000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 2033.2 ($[M - PF_6]^+$, 100), 944.2 $([M - 2PF_6]^{2+}, 35)$; Anal. Calcd for $C_{110}H_{108}F_{12}N_{10}OsP_2S_4$: C, 60.65; H, 5.00; N, 6.43. Found: C, 60.48; H, 4.72; N, 6.13.

Complex RuBpyRu:



Prepared following exptl conditions 1; from **9** (12.4 mg, 0.01 mmol), **RuH** (33.3 mg, 0.03 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.7 mg, 1.1 x 10^{-3} mmol), CuI (0.6 mg, 2.9 x 10^{-3} mmol), DMF (2.5 mL),

i-Pr₂NH (2 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (*v/v* 96/4) to give 20.5 mg (48%) of **RuBpyRu** as an orange solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.88-8.83 (m, 14H), 8.54 (d, 2H, ³*J* = 8.0 Hz), 8.32-8.21 (m, 18H), 8.13-8.05 (m, 8H), 7.66-7.59 (m, 8H), 7.26 (s, 2H), 2.82-2.78 (m, overlapping with water), 2.70-2.60 (m, 6H), 2.56 (t, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.67-1.22 (m, 32H), 0.99-0.86 (m, 24H); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 158.3, 158.1, 156.7, 156.2, 155.2, 153.9, 153.6, 153.2, 152.8, 152.2, 150.3, 150.2, 149.0, 143.5, 140.2, 140.1, 140.0, 139.2, 128.9, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.1, 124.4, 121.51, 121.49, 120.8, 118.8, 117.1, 95.0, 92.4, 92.0, 90.9, 90.5, 87.0, 33.11, 33.07, 32.9, 32.7, 29.1, 28.8, 28.5, 23.3, 23.2, 23.1, 23.0, 14.33, 14.27, 14.2, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3118, 3083, 2954, 2928, 2858, 2195, 1594, 1465, 1446, 1272, 1242, 840; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 288 (169000), 399 (97000), 458 (143000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1251.2 ([M – 2PF₆]²⁺, 100), 786.1 ([M – 3PF₆]³⁺, 35), 553.1 ([M – 4PF₆]⁴⁺, 15); Anal. Calcd for C₁₃₀H₁₂₄F₂₄N₁₄P₄Ru₂S_{4•}C₃H₆O: C, 56.03; H, 4.60; N, 6.88. Found: C, 56.30; H, 4.90; N, 6.92.

Complex OsBpyOs:



Prepared following exptl conditions 1; from **9** (11.3 mg, 0.01 mmol), **OsH** (40 mg, 0.03 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.5 mg, 1.3 x 10⁻³ mmol), CuI (0.5 mg, 2.7 x 10⁻³ mmol), DMF (2.5 mL), *i*-Pr₂NH (2 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 98/2) to give 33 mg (83%) of **OsBpyOs** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, ((CD₃)₂CO): δ 8.85-8.80 (m, 14H), 8.53 (d, 2H, ³*J* = 8.0 Hz), 8.12-7.97 (m, 26H), 7.57-7.51 (m, 8H), 7.17 (s, 2H), 2.82-2.78 (t, overlapping with residual water), 2.69 (t, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 2.64 (t, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 2.55 (t, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.66-1.25 (m, 32H), 0.99-0.87 (m, 24H); ¹³C NMR (100.6 MHz, ((CD₃)₂CO): δ 160.0, 159.96, 159.94, 159.1, 158.5, 155.2, 153.0, 152.8, 152.4, 152.2, 151.94, 151.91, 150.32, 150.25, 149.0, 143.5, 140.0, 139.4, 139.2, 138.7, 129.3, 125.7, 125.63, 125.58, 124.9, 121.54, 121.50, 120.8, 118.8, 117.1, 95.0, 92.3, 92.1, 90.8, 90.6, 87.0, 33.09, 33.07, 33.0, 32.7, 29.1,

28.84, 28.81, 28.5, 23.3, 23.18, 23.17, 23.1, 14.33, 14.32, 14.2, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3119, 3080, 2954, 2927, 2858, 2194, 1592, 1463, 1446, 1268, 1242, 839; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 291 (178000), 408 (115000), 463 (167000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1340.2 ([M – 2PF₆]²⁺, 100), 845.2 ([M – 3PF₆]³⁺, 50), 598.1 ([M – 4PF₆]⁴⁺, 20); Anal. Calcd for C₁₃₀H₁₂₄F₂₄N₁₄Os₂P₄S₄•C₃H₆O: C, 52.74; H, 4.33; N, 6.47. Found: C, 53.13; H, 4.67; N, 6.55.

Complex OsOsOs:



Pepared following exptl conditions 1; from **IOsI** (17 mg, 0.01 mmol), **OsH** (27 mg, 0.02 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.4 mg, 1.03 x 10⁻³ mmol), CuI (0.4 mg, 2.06 x 10⁻³ mmol), DMF (3 mL), *i*-Pr₂NH (2 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 97/3) to give 38 mg (80%) of **OsOsOs** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, ((CD₃)₂CO): δ 8.83-8.79 (m, 18H), 8.11-8.02 (m, 30H), 7.97-7.95 (m, 6H), 7.56-7.49 (m, 12H), 7.25 (s, 2H), 2.66-2.60 (m, 12H), 2.55 (t, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.64-1.24 (m, 32H), 0.95-0.86 (m, 24H); ¹³C NMR (100.6 MHz, ((CD₃)₂CO): δ 160.0, 159.99, 159.95, 159.92, 159.90, 159.3, 159.2, 158.5, 153.2, 153.1, 152.8, 152.42, 152.40, 151.9, 150.3, 150.2, 150.1, 143.5, 139.5, 139.2, 138.7, 129.3, 125.8, 125.7, 125.5, 124.9, 124.7, 120.2, 120.1, 117.1, 92.6, 92.3, 90.6, 90.3, 90.2, 33.0, 32.7, 28.7, 28.4, 23.2, 23.1, 14.3, 14.2, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3124, 3073, 2955, 2930, 2860, 2197, 1698, 1593, 1463, 1447, 1268, 1242, 839; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 290 (228000), 470 (165000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 796.2 ([M – 4PF₆]⁴⁺, 25), 608.1 ([M – 5PF₆]⁵⁺, 100), 482.2 ([M – 6PF₆]⁶⁺, 50); Anal. Calcd for C₁₅₀H₁₄₀F₃₆N₁₈Os₃P₆S₄•C₃H₆O: C, 48.08; H, 3.85; N, 6.60. Found: C, 48.42; H, 4.04; N, 6.69.

Complex RuRuRu:



Prepared following exptl conditions 3; from 5,5'-bis[(3,4-dibutyl-5-{[5'-(3,4-dibutylthien-2ylethynyl)-2,2'-bipyridin-5-yl]ethynyl}thien-2-yl)ethynyl]-2,2'-bipyridine Trimère (50.0 mg, 0.04 mmol), [Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O (75.0 mg, 0.14 mmol), EtOH (10 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (v/v 50/50) to dichloromethane-methyl alcohol (v/v 95/5) to give 38.0 mg (30%) of **RuRuRu** as an orange solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.86-8.80 (m, 18H), 8.28-8.04 (m, 36H), 7.62-7.58 (m, 12H), 7.26 (s, 2H), 2.65-2.61 (m, 12H), 2.55 (t, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz), 1.64-1.26 (m, 32H), 0.94-0.85 (m, 24H): ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 158.24, 158.20, 158.07, 158.05, 156.8, 156.7, 156.1, 153.94, 153.92, 153.6, 153.21, 153.19, 152.8, 150.3, 150.2, 150.1, 143.5, 140.3, 139.9, 139.2, 128.9, 125.6, 125.56, 125.51, 125.4, 124.3, 124.1, 120.2, 120.1, 117.1, 92.9, 92.1, 90.9, 90.1, 90.0, 33.0, 32.9, 32.7, 28.7, 28.5, 23.2, 23.1, 14.3, 14.2, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3124, 3073, 2951, 2929, 2860, 2197, 1623, 1596, 1465, 1446, 1271, 1242, 840; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ɛ, M⁻¹ cm⁻¹) 287 (225000), 460 (157000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 729.1 ($[M - 4PF_6]^{4+}$, 35), 554.2 ($[M - 5PF_6]^{5+}$, 100), 438.1 ($[M - 6PF_6]^{6+}$, 35); Anal. Calcd for C₁₅₀H₁₄₀F₃₆N₁₈P₆Ru₃S₄•C₃H₆O: C, 51.70; H, 4.14; N, 7.09. Found: C, 51.93; H, 4.45; N, 7.13.

Complex RuOsRu:



Prepared following exptl conditions 3; from **BpyOsBpy** (19.0 mg, 8.7 x 10⁻³ mmol), [Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O (11.1 mg, 0.02 mmol), EtOH (20 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (v/v 50/50) to dichloromethane-methyl alcohol (v/v90/10) to give 25.2 mg (80%) of **RuOsRu** as a dark orange solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.85-8.78 (m, 18H), 8.29-8.20 (m, 16H), 8.11-8.03 (m, 18H), 7.95 (d, 2H, ${}^{3}J = 7$ Hz), 7.63-7.49 (m, 12H), 7.26 (s, 2H), 2.66-2.61 (m, 12H), 2.55 (t, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz), 1.64-1.24 (m, 32H), 0.95-0.86 (m, 24H); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 160.0, 159.9, 159.2, 158.3, 158.2, 158.1, 156.8, 156.1, 153.9, 153.6, 153.21, 153.18, 153.14, 152.8, 152.4, 151.9, 150.3, 150.2, 150.1, 143.5, 140.3, 140.0, 139.5, 139.2, 138.7, 129.3, 128.9, 125.8, 125.7, 125.6, 125.57, 125.52, 125.4, 125.1, 124.9, 124.2, 120.2, 120.1, 117.1, 92.9, 92.6, 92.1, 90.9, 90.4, 90.0, 33.0, 32.7, 23.2, 23.1, 14.3, 14.2, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3118, 3074, 2955, 2929, 2859, 2197, 1738, 1594, 1464, 1446, 1269, 1242, 838; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 289 (235000), 467 (181000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 751.3 ($[M - 4PF_6]^{4+}$, 5), 572.1 ($[M - 5PF_6]^{5+}$, 15), 452.6 ($[M - 6PF_6]^{6+}$, 100); Anal. Calcd for C₁₅₀H₁₄₀F₃₆N₁₈OsP₆Ru₂S₄•C₃H₆O: C, 50.44; H, 3.94; N, 7.03. Found: C, 50.79; H, 4.32; N, 6.95.

Complex OsRuOs:



Prepared following exptl conditions 3; from **OsBpyOs** (28.0 mg, 0.01 mmol), $[Ru(bpy)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$ (5.4 mg, 0.01 mmol), EtOH (10 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (*v*/*v* 50/50) to dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 96/4) to give 31.2 mg (89%) of **OsRuOs** as a dark orange solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.85-8.77 (m, 18H), 8.28-8.18 (m, 8H), 8.11-7.95 (m, 28H), 7.62-7.49 (m, 12H), 7.25 (s, 2H), 2.65-2.60 (m, 12H), 2.55 (t, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.64-1.23 (m, 32H), 0.94-0.85 (m, 24H); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): δ 160.0, 159.9, 159.3, 158.5, 158.2, 158.0, 156.7, 153.9, 153.2, 153.1, 152.8, 152.5, 152.4, 151.9, 150.3, 150.2, 150.1,

143.5, 140.3, 139.5, 139.2, 139.1, 138.7, 129.3, 128.9, 125.8, 125.7, 125.6, 125.4, 124.7, 124.3, 120.1, 120.0, 117.0, 92.9, 92.6, 92.3, 90.6, 90.3, 90.1, 32.9, 32.7, 28.7, 28.4, 23.2, 23.1, 14.3, 14.2, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 3118, 3078, 2956, 2930, 2860, 2198, 1731, 1594, 1464, 1446, 1268, 1242, 839; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 290 (260000), 466 (153000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 773.7 ([M – 4PF₆]⁴⁺, 5), 590.0 ([M – 5PF₆]⁵⁺, 15), 467.4 ([M – 6PF₆]⁶⁺, 100); Anal. Calcd for C₁₅₀H₁₄₀F₃₆N₁₈Os₂P₆RuS₄•C₃H₆O: C, 49.23; H, 3.94; N, 6.75. Found: C, 49.62; H, 4.29; N, 6.82.

CHAPTER IV

General Procedure Following Experimental Conditions 1. A Schlenk flask was charged with the ethynyl derivative and anhydrous THF. A solution of ethylmagnesium bromide 1M in THF was then added dropwise and the mixture was stirred at 50°C for 2 h. The mixture was then added at 25°C via a cannula to a solution of 7a in anhydrous THF. The mixture was stirred at 70°C for 16 h and the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina or silica gel.

General Procedure Following Experimental Conditions 2. A solution of the compound 29 and the ethynyl derivate in benzene and triethylamine was argon degassed for 30 min. $Pd(PPh_3)_4$ was then added and the solution was stirred at 60°C for 6 h. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine, and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel.

Ethyl 5-ethylthiophene-2-carboxylate (2a):



To a solution of 2-ethylthiophene (10.00 g, 89.13 mmol) in THF (70 mL) at -78° C, was added dropwise *n*-butyllithium (65 mL, 97.50 mmol, 1.50 M in hexane). The solution was stirred for 1h and added

via a cannula to a solution of ethyl chloroformate (9.7 mL, 106.96 mmol) in THF (50 mL). The mixture was stirred at -78°C for 1 h and quenched with a satured solution of NH₄Cl (100 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-cyclohexane (v/v 60/40) to give 14.71 g (89%) of **2a** as a colorless viscous liquid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.61 (d, 1H, ³J = 3.6 Hz), 6.78 (dt, 1H, ³J = 3.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz), 4.31 (q, 2H, ³J = 7.3 Hz), 2.85 (q, 2H, ³J = 7.3 Hz), 1.35 (t, 3H, ³J = 7.3Hz), 1.31

(t, 3H, ${}^{3}J = 7.3$ Hz); 13 C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 162.3, 155.3, 133.5, 130.9, 124.4, 60.8, 23.8, 15.6, 14.3; IR (KBr, cm⁻¹): 2972, 2935, 2874, 1712, 1540, 1466, 1367, 1283, 1092, 750; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 185.2 ([M + H]⁺, 100), 140.2 ([M – OEt]⁺, 20); Anal. Calcd for C₉H₁₂O₂S: C, 58.67; H, 6.56. Found: C, 58.41; H, 6.40.

Ethyl 5-decylthiophene-2-carboxylate (2b):



To a solution of 2-decylthiophene **1b** (2.00 g, 8.91 mmol) in THF (15 mL) at -78° C, was added dropwise *n*-butyllithium (6.5 mL, 9.80 mmol, 1.50 M in hexane). The solution was stirred for 1h and

added via a cannula to a solution of ethyl chloroformate (1.0 mL, 10.61 mmol) in THF (5 mL). The mixture was stirred at -78°C for 1 h and quenched with a satured solution of NH₄Cl (100 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-cyclohexane (ν/ν 60/40) to give 2.44 g (93%) of **2b** as a colorless viscous liquid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.61 (d, 1H, ³*J* = 3.7 Hz), 6.78 (dt, 1H, ³*J* = 3.7 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz), 4.31 (q, 2H, ³*J* = 7.3 Hz), 2.81 (q, 2H, ³*J* = 7.3 Hz), 1.67 (m, 2H), 1.30 (m, 14H), 0.87 (t, 3H, ³*J* = 7.3Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 162.2, 155.1, 133.5, 130.9, 124.1, 60.8, 31.9, 31.4, 30.3, 29.54, 29.49, 29.3, 29.0, 22.6, 14.1, 14.3; IR (KBr, cm⁻¹): 2973, 2932, 2868, 1714, 1540, 1360, 1466, 1283, 1092, 751; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 297.2 ([M + H]⁺, 100), 251.2 ([M – OEt]⁺, 25); Anal. Calcd for C₁₇H₂₈O₂S: C, 68.87; H, 9.52. Found: C, 68.65; H, 9.36.

5-Ethylthiophene-2-carbohydrazide (3a):

To a solution of **2a** (14.00 g, 75.98 mmol) in EtOH (30 mL) was added dropwise hydrazine monohydrate (11 mL, 227.94 mmol). The mixture was refluxed for 12 h and then the solvent was removed by

rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by recrystallization in warm cyclohexane to give 8.90 g (69%) of **3a** as a white solid; mp: $62 - 63^{\circ}$ C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.38 (d, 1H, ³J = 3.6 Hz), 6.77 (dt, 1H, ³J = 3.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz), 3.99 (s, 2H), 2.85 (qd, 2H, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz), 1.31 (t, 3H, ³J = 7.3 Hz); ¹³C NMR (50 MHz,

CDCl₃): δ 163.5, 153.2, 133.1, 128.8, 124.3, 23.6, 15.6; IR (KBr, cm⁻¹): 2967, 2926, 2870, 2850, 1627, 1544, 1515, 1453, 1318, 1063, 817; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 171.2 ([M + H]⁺, 100), 139.2 ([M - NHNH₂]⁺, 20); Anal. Calcd for C₇H₁₀N₂OS•2H₂O: C, 40.76; H, 6.84; N, 13.58. Found: C, 40.55; H, 6.77; N, 13.37.

5-Decyllthiophene-2-carbohydrazide (3b):

C₁₀H₁₂ S NH₂

To a solution of **2b** (2.00 g, 6.74 mmol) in EtOH (5 mL) was added dropwise hydrazine monohydrate (0.65 mL, 13.48 mmol).

The mixture was refluxed for 12 h and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by recrystallization in warm cyclohexane to give 1.60 g (84%) of **3b** as a white solid; mp: 87 – 88°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.39 (d, 1H, ³*J* = 3.7 Hz), 6.77 (d, 1H, ³*J* = 3.7 Hz), 2.80 (t, 2H, ³*J* = 7.3 Hz), 1.66 (m, 2H), 1.24 (m, 14H), 0.87 (t, 3H, ³*J* = 7.3Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 163.6, 151.9, 128.8, 124.9, 31.9, 31.4, 30.3, 29.6, 29.4, 29.3, 29.0, 22.6, 14.1; IR (KBr, cm⁻¹): 2969, 2922, 2865, 2852, 1628, 1541, 1508, 1453, 1318, 1063, 814; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 283.2 ([M + H]⁺, 100), 251.2 ([M – NHNH₂]⁺, 20); Anal. Calcd for C₁₅H₂₆N₂OS: C, 63.79; H, 9.28; N, 9.92. Found: C, 63.53; H, 9.03; N, 9.62.

(*E*)-5-ethyl-N'-(1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethylidene)thiophene-2-carbohydrazide (4a) :



A mixture of **3a** (2.90 g, 17.04 mmol) and 2-hydroxy-4methoxyacetophenone (2.83 g, 17.04 mmol) was stirred without solvent at 75°C for 1 h. The resulting yellowish

solid was purified by recrystallization in a mixture of dichloromethane and methyl alcohol to give 4.52 g (87%) of **4a** as a white solid; mp: 155 – 156°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 9.18 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.29 (d, 1H, ³*J* = 8.2 Hz), 6.72 (d, 1H, ³*J* = 3.6 Hz), 6.43-4.34 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 2.80 (q, 2H, ³*J* = 7.5 Hz), 2.31 (s, 3H), 1.27 (t, 3H, ³*J* = 7.5 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 162.3, 161.1, 156.4, 154.4, 132.9, 132.2, 129.9, 129.0, 124.6, 112.5, 106.3, 101.8, 55.3, 23.7, 15.6, 12.8; IR (KBr, cm⁻¹): 2964, 2935, 2873, 2844, 1861, 1633, 1544, 1515, 1453, 1318, 1063, 817; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 319.2

([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for $C_{16}H_{18}N_2O_3S\bullet H_2O$: C, 57.12; H, 5.99; N, 8.33. Found: C, 56.81; H, 5.73; N, 8.19.

(<u>E</u>)-5-decyl-N'-(1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethylidene)thiophene-2-carbohydrazide (4b) :

A mixture of **3b** (1.60 g, 5.66 mmol) and 2-hydroxy-4-methoxyacetophenone (0.91 g, 5.66 mmol) was stirred without solvent at 75°C for 1 h. The resulting yellowish solid was purified by recrystallization in a mixture of dichloromethane and methyl alcohol to give 2.30 g (98%) of **4b** as a white solid; mp: 110 – 111°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 9.29 (s, 1H), 7.33 (d, 1H, ³J = 8.2 Hz), 6.76 (d, 1H, ³J = 3.7 Hz), 6.48-6.39 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.80 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 2.36 (s, 3H), 1.67 (m, 2H), 1.31 (m, 14H), 0.93 (t, 3H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 162.1, 161.0, 157.5, 152.8, 132.2, 129.8, 129.0, 125.0, 112.5, 105.9, 101.5, 55.0, 31.8, 31.2, 30.2, 29.5, 29.4, 29.2, 29.0, 22.6, 14.0, 12.9; IR (KBr, cm⁻¹): 2965, 2934, 2873, 2842, 1860, 1634, 1545, 1515, 1450, 1297, 1024, 815; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 431.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₂₄H₃₄N₂O₃S•H₂O: C, 64.25; H, 8.09; N, 6.24. Found: C, 64.12; H, 7.93; N, 5.98.

1-[2-(2-Ethylthiophene-5-carbonyl)-4-methoxyphenyl]ethanone (5a) :



To a solution of **4a** (4.30 g, 14.15 mmol) in THF (150 mL) was added slowly at 25° C Pb(OAc)₂ (7.52 g, 16.96 mmol). After 1 h the solution was filtered and the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with

dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-cyclohexane (ν/ν 40/60) to give 4.01 g (98%) of **5a** as a white solid; mp: 52 – 53°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.83 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz), 7.06 (d, 1H, ³J = 3.7 Hz), 6.98 (dd, 1H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.5 Hz), 6.88 (d, 1H, ⁴J = 2.5 Hz), 6.72 (dd, 1H, ³J = 3.7 Hz, ⁴J = 0.8 Hz), 3.84 (s, 3H), 2.84 (q, 2H, ³J = 7.5 Hz), 2.46 (s, 3H), 1.29 (t, 3H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 196.3, 189.3, 162.4, 157.6, 142.8, 141.4, 134.2, 131.8, 129.2, 124.7, 114.2, 113.6, 55.6, 27.0, 23.9, 15.3; IR (KBr, cm⁻¹): 2969, 2836, 2875, 2842, 1679, 1652, 1645, 1597, 1566, 1450, 1301, 1271, 1233,

1027, 810; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 289.1 ($[M + H]^+$, 100); Anal. Calcd for C₁₆H₁₆O₃S: C, 66.64; H, 5.59. Found: C, 66.41; H, 5.35.

1-[2-(2-Decylthiophene-5-carbonyl)-4-methoxyphenyl]ethanone (5b) :



To a solution of **4b** (1.96 g, 4.70 mmol) in THF (100 mL) was added slowly at 25° C Pb(OAc)₂ (2.50 g, 5.65 mmol). After 1 h the solution was filtered and the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted

with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-cyclohexane (ν/ν 40/60) to give 4.01 g (98%) of **5b** as a white solid; mp: 69 – 70°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.82 (d, 1H, ³*J* = 8.6 Hz), 7.05 (d, 1H, ³*J* = 3.7 Hz), 6.98 (dd, 1H, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz), 6.88 (d, 1H, ⁴*J* = 2.5 Hz), 6.69 (d, 1H, ³*J* = 3.7 Hz), 3.83 (s, 3H), 2.79 (t, 2H, ³*J* = 7.3 Hz), 2.45 (s, 3H), 1.64 (m, 2H), 1.29 (m, 14H), 0.84 (t, 3H, ³*J* = 7.5 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 196.3, 189.2, 162.4, 156.2, 142.8, 141.5, 134.2, 131.8, 129.2, 125.3, 114.2, 113.6, 55.6, 31.7, 31.1, 30.6, 29.4, 29.3, 29.1, 28.9, 26.9, 22.5, 14.0; IR (KBr, cm⁻¹): 2970, 2836, 2872, 2840, 1679, 1652, 1642, 1597, 1569, 1451, 1302, 1271, 1235, 1027, 810; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 401.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₂₄H₃₂O₃S: C, 71.96; H, 8.05. Found: C, 71.78; H, 7.86.

1H-3-(5-ethylthien-2-yl)-5-methoxy-1-[*2H*-5-methoxy-3-(5-ethylthien-2-yl)isoindol-1yl]methyleneisoindol (6a):



To a solution of **5a** (330 mg, 1.14 mmol) in acetic acid (2.4 mL) and ethyl alcohol (12 mL) at 65°C was added ammonium acetate (351 mg, 4.56 mmol) and ammonium chloride (61 mg, 1.14 mmol). The solution was then refluxed at 90°C for 30 min. The solvent was

removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to give 149 mg (50%) of **6a** as a deep blue solid; mp: 166°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): δ 7.61 (d,

1H, ${}^{3}J = 8.5$ Hz), 7.46 (s, 2H), 7.21 (s, 2H), 7.06 (s, 1H), 6.86 (m, 4H), 3.91 (s, 6H), 2.98 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 1.46 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz); 13 C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 158.1, 148.3, 140.1, 135.5, 133.8, 130.8, 129.7, 124.8, 124.7, 120.2, 117.2, 109.2, 102.4, 55.3, 24.0, 16.2; IR (KBr, cm⁻¹): 2962, 2930, 2867, 2827, 1591, 1400, 1254, 1231, 1082; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 359 (33000), 659 (48000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 525.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₃₁H₂₈N₂O₂S₂•H₂O: C, 68.61; H, 5.57; N, 5.16. Found: C, 68.33; H, 5.27; N, 5.03.

1H-3-(5-decylthien-2-yl)-5-methoxy-1-[*2H*-5-methoxy-3-(5-ethylthien-2-yl)isoindol-1-yl]methyleneisoindol (6b):



To a solution of **5b** (350 mg, 0.87 mmol) in acetic acid (1.8 mL) and ethyl alcohol (9 mL) at 65°C was added ammonium acetate (268 mg, 3.48 mmol) and ammonium chloride (46 mg, 0.87 mmol). The solution was then refluxed at 90°C for 30 min. The

solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to give 150 mg (46%) of **6b** as a deep blue solid; mp: 137°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): δ 7.58 (d, 1H, ³*J* = 8.5 Hz), 7.44 (s, 2H), 7.19 (s, 2H), 7.06 (s, 1H), 6.85 (m, 4H), 3.91 (s, 6H), 2.97 (t, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.81 (m, 2H), 1.39 (m, 14H), 0.95 (t, 3H, ³*J* = 7.5 Hz); δ 158.2, 148.1, 140.1, 135.5, 133.7, 130.5, 129.8, 124.8, 124.6, 120.2, 117.1, 109.2, 102.8, 55.1, 32.6, 32.1, 31.1, 30.3, 30.1, 30.0, 29.9, 23.3, 14.8; IR (KBr, cm⁻¹): 2963, 2930, 2865, 2822, 1591, 1402, 1254, 1231, 1082; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 359 (34000), 661 (47000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 749.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₄₇H₆₀N₂O₂S₂•H₂O: C, 73.59; H, 8.15; N, 3.65. Found: C, 73.34; H, 7.86; N, 3.42.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4,4-difluorobis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (7a):



To a solution of **6a** (880 mg, 1.68 mmol) in anhydrous dichloromethane (110 mL) were added dropwise successively N,N-diisopropylethylamine (876 µl, 5.03

mmol) and boron trifluoride-diethyl etherate (1.26 ml, 10.06 mmol). The mixture was stirred at room temperature until the complete consumption of the starting material (determined by TLC) and then water was added (100 mL). The organic extracts were washed with water and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane give 773 mg (81%) of **7a** as a deep green solid; mp: 277 – 278°C; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*ν*/*ν* 50/50)): δ 7.85 (s, 2H), 7.64 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 9.0 Hz), 7.39 (s, 1H), 7.29 (s, 2H), 6.98 (m, 4H), 3.86 (s, 6H), 2.98 (q, 2H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz), 1.43 (t, 3H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*ν*/*ν* 50/50)): δ 158.3, 151.6, 132.0, 131.4, 129.8, 128.9, 125.1, 120.8, 120.2, 103.1, 55.5, 23.7, 15.6; ¹¹B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*ν*/*ν* 50/50)): 5.14 (t, ${}^{1}J$ = 32 Hz); IR (KBr, cm⁻¹): 2962, 2938, 2871, 2831, 1599, 1438, 1384, 1232, 1119, 807; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 353 (29000), 380 (25000), 650 (sh, 21000), 727 (90000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 573.2 ([M + H]⁺, 100), 534.2 [M – 2F]⁺; Anal. Calcd for C₃₁H₂₇BF₂N₂O₂S₂: C, 65.04; H, 4.75; N, 4.89. Found: C, 64.92; H, 4.62; N, 4.74.

3,5-Bis(5-decylthien-2-yl)-4,4-difluorobis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (7b):



To a solution of **6b** (400 mg, 0.53 mmol) in anhydrous dichloromethane (35 mL) were added dropwise successively *N*,*N*-diisopropylethylamine (276 μ l, 1.59 mmol) and boron trifluoride-diethyl etherate (402 μ l, 3.18 mmol). The mixture was stirred

at room temperature until the complete consumption of the starting material (determined by TLC) and then water was added (50 mL). The organic extracts were washed with water and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane give 379 mg (89%) of **7b** as a deep green solid; mp: 102°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): δ 7.85 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 2H), 7.50 (d, 2H, ³*J* = 8.8 Hz), 7.26 (s, 1H), 7.12 (s, 2H), 6.94 (d, 4H, ³*J* = 3.9 Hz), 6.83 (dd, 6H, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 2.9 Hz), 3.81 (s, 6H), 2.94 (t, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.81 (m, 4H), 1.42 (m, 28H), 0.90 (t, 6H, ³*J* = 7.5 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): δ 158.4, 149.4, 142.8, 132.6, 132.2, 131.6, 130.6, 129.6, 129.3, 126.1, 120.9, 120.6, 111.3, 103.1, 55.4, 32.5, 32.1, 31.0, 30.3, 30.1, 30.0, 29.9, 23.3, 14.8; ¹¹B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 5.14 (t, ¹*J* = 32 Hz); IR (KBr, cm⁻¹): 2964, 2938, 2869, 2832, 1600,

1438, 1384, 1231, 1119, 807; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 353 (29000), 380 (25000), 650 (sh, 21000), 727 (90000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 797.2 ([M + H]⁺, 100), 759.2 [M - 2F]⁺; Anal. Calcd for C₄₇H₅₉BF₂N₂O₂S₂: C, 70.84; H, 7.46; N, 3.52. Found: C, 70.56; H, 7.13; N, 3.28.

3,5-bis(5-ethylthien-2-yl)bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4,4-bis(*p*-tolylethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (8):



Prepared following exptl conditions 1; from **7a** (60 mg, 0.10 mmol), 4-ethynyltoluene (43 mg, 0.37 mmol), EtMgBr (312 μ l, 0.31 mmol, 1M in THF), THF (8 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-cyclohexane (v/v 40/60) to give 50 mg (62%) of **8** as a green solid; mp: 234°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)): 8.30 (d,

2H, ${}^{4}J$ = 3.6 Hz), 7.63 (s, 1H), 7.59 (m, 2H), 7.19 (m, 2H), 7.02-6.82 (m, 12H), 3.84 (s, 6H), 2.99 (q, 4H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz), 2.28 (s, 6H), 1.45 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz); 13 C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 157.8, 150.3, 142.7, 136.6, 133.3, 132.1, 131.5, 130.5, 128.5, 127.4, 124.7, 122.4, 119.9, 199.8, 113.1, 102.4, 98.5, 55.3, 23.7, 21.5, 15.9 ; 11 B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -7.29 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2962, 2938, 2871, 2831, 1599, 141438, 1384, 1232, 1119, 807; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 257 (94000), 267 (92000), 350 (22000), 380 (22000), 645 (sh, 24000), 709 (83000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 765.2 ([M + H]⁺, 100), 649.2 ([M – ethynyltoluene]⁺, 25); Anal. Calcd for C₄₉H₄₁BN₂O₂S₂: C, 76.95; H, 5.40; N, 3.66. Found: C, 76.70; H, 5.12; N, 3.46.

1-Ethynylpyrene (10):¹³



To a solution 3-(pyren-1-yl)prop-2-yn-1-ol **13** (400 mg, 1.56 mmol) in THF (30 mL) was added MnO_2 (1.36 g, 15.62 mmol) and KOH (438 mg, 7.81 mmol). The mixture was stirred for 1 h and filtered. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (v/v 5/95) to give 297 mg

(84%) of **10** as a white solid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 8.58 (d, 1H, ³J = 9.2 Hz), 8.28-

¹³ M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3366.

7.98 (m, 8 H), 3.63 (s, 1 H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ 132.5, 131.6, 131.1, 131.0, 130.2, 128.6, 128.4, 127.2, 126.6, 126.3, 125.7, 125.3, 124.4, 82.8, 82.6.

3-Ethynylperylene (11):¹⁴



To a solution 3-(perylen-3-yl)prop-2-yn-1-ol 15 (300 mg, 0.98 mmol) in THF (50 mL) was added MnO₂ (852 mg, 9.80 mmol) and KOH (275 mg, 4.90 mmol). The mixture was stirred for 1 h and filtered. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (v/v 15/85) to give 222 mg (82%) of 11 as a yellow solid; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ 8.25-8.13 (m, 4H), 8.10 (d, 1H, ${}^{3}J = 8.0 \text{ Hz}$, 7.72-7.64 (m, 3H), 7.55 (t, 1H, ${}^{3}J = 8.0 \text{ Hz}$), 7.47 (dt, 2H, ${}^{3}J = 8.0, {}^{4}J = 1.7 \text{ Hz}$),

3.55 (s, 1H); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ 134.9, 134.5, 132.3, 131.8, 131.4, 130.8, 130.5, 128.5, 128.4, 128.1, 127.3, 126.6, 125.9, 121.0, 120.7, 119.4, 118.9, 82.8, 82.1.

1-Bromopyrene (12):¹⁵

To a solution of pyrene (5.00 g, 24.71 mmol) and hydrobromic acid (4.71 g, Br 27.19 mmol, 47% in ag. solution) in methyl alcohol (75 mL) and diethyl ether (75 mL) was slowly added hydrogen peroxide (2.83 g, 24.71 mmol, 30% in aq. solution) over a period of 15 min at 10°C. The solution was stirred for 20 h. The precipitate was filtered and recrystallized in cyclohexane to give 6.63 g (95 %) of 12 as a white solid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.35 (d, 1H, ³J = 9.2 Hz), 8.34-8.13 (m, 3H), 8.09-7.90 (m, 4H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 130.9, 130.5, 129.9, 129.5, 128.9, 127.6, 127.0, 126.4, 125.8, 125.7, 125.6, 125.4, 123.9, 119.8.

M. Inouye, Y. Hyodo, H. Nakazumi, J. Org. Chem., 1999, 64, 2704. 14

¹⁵ V. Punita, A. K. Bhatt, G. Ramachandraiah, A. V. Bedekar, Tetrahedron. Lett., 2003, 44, 4085.

3-(Pyren-1-yl)prop-2-yn-1-ol (13):



To a 30 min argon degassed solution of 1-bromopyrene **12** (1.00 g, 3.55 mmol) in *n*-propylamine (50 mL) was added $Pd(PPh_3)_4$ (247 mg, 0.21 mmol) and prop-2-yn-1-ol (299 mg, 5.32 mmol) was then added dropwise and the solution was stirred overnight at 60°C. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine, and

dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to give 792 mg (87%) of **13** as a yellow solid; mp: 88 – 89°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.59 (d, 1H, ³*J* = 9.1 Hz), 8.24-7.99 (m, 8H), 4.38 (s, 2H), 1.78 (s, 1H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 135.9, 134.8, 131.3, 131.6, 130.5, 130.4, 128.5, 128.4, 128.1, 127.1, 126.2, 125.9, 123.2, 121.0, 120.7, 118.9, 94.8, 84.8, 51.6; IR (KBr, cm⁻¹): 2982, 2963, 2215, 1435, 1408, 1369, 1162, 865; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 257.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₁₉H₁₂O: C, 89.04; H, 4.72. Found: C, 88.78; H, 4.53.

3-Bromoperylene (14):¹⁶



To a solution of perylene (1.00 g, 3.96 mmol) and hydrobromic acid (353 mg, 4.41 mmol, 47% in aq. solution) in dichloromethane (250 mL), methyl alcohol (50 mL) and diethyl ether (50 mL) was slowly added hydrogen peroxide (135 mg, 3.96 mmol, 30% in aq. solution) over a period of 15 min at 10°C. The solution was stirred for 20 h. The precipitate was filtered to give 1.21 g (93 %)

of **14** as a yellow solid; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ 8.25-8.12 (m, 3H), 8.10 (d, 1H, ³*J* = 8.0 Hz), 7.99 (d, 1H, ³*J* = 8.0 Hz), 7.77-7.69 (m, 3H), 7.57 (t, 1H ³*J* = 8.0 Hz), 7.47 (dt, 2H, ³*J* = 8.0, ⁴*J* = 1.7 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ 134.6, 133.2, 131.7, 131.2, 130.8, 130.7, 130.6, 130.0, 128.3, 128.2, 127.7, 127.0, 126.7, 126.6, 122.5, 121.0, 120.8, 120.5, 120.4, 120.2.

¹⁶ R. Lapouyade, J. Pereyre, P. Garrigues, C. R. Acad. Sci., Ser. II, 1986, 303, 903.

3-(Perylen-3-yl)prop-2-yn-1-ol (15):¹⁷



To a 30 min argon degassed solution of 3-bromoperylene **14** (1.00 g, 3.01 mmol) in *n*-propylamine (50 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (209 mg, 0.18 mmol) and prop-2-yn-1-ol (253 mg, 4.51 mmol) was then added dropwise and the solution was stirred overnight at 60°C. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was removed by rotary evaporation.

chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to give 820 mg (84%) of **15** as a yellow solid; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ 8.25-8.21 (m, 2H), 8.17-8.14 (m, 2H), 8.12 (d, 1H, ³*J* = 8.2 Hz), 8.09 (d, 1H, ³*J* = 8.2 Hz), 7.65-7.62 (m, 2H), 7.57 (dt, 2H, ³*J* = 8.0, ⁴*J* = 1.8 Hz), 3.28 (s, 2H), 2.14 (s, 1H); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ 135.0, 133.9, 132.3, 131.7, 131.2, 130.9, 130.5, 129.6, 129.2, 128.5, 128.3, 128.2, 128.1, 127.0, 126.2, 125.5, 121.3, 120.7, 119.4, 118.9, 94.1, 84.8, 51.5.

4,4-Bis(2-(9,9-dibutyl-9*H*)fluorenylethynyl)-3,5-bis(5-ethylthien-2-yl)bis(1-methoxy benzo[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (16):



Prepared following exptl conditions 1; from **7a** (50 mg, 0.09 mmol), 9,9-dibutyl-3-ethynyl-9H-fluorene (80 mg, 0.26 mmol), EtMgBr (0.22 ml, 0.22 mmol, 1M in THF), THF (8 mL); chromatography on silica gel, eluting with ethylacetate-cyclohexane (v/v 4/96) to give 75 mg (76%) of **16** as a green solid; mp: 147°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)): 8.34 (d, 2H, ⁴J = 4.0 Hz), 7.69-7.60 (m, 5H), 7.48 (d, 2H,

 ${}^{3}J = 8.0$ Hz), 7.99-7.92 (m, 10H), 7.26 (m, 8H), 7.11 (m, 6H), 6.92 (dd, 2H, ${}^{3}J = 8.0$ Hz, ${}^{4}J = 2.0$ Hz), 3.90 (s, 6H), 3.07 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 1.97-1.84 (m, 8H), 1.49 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 1.10-1.01 (m, 8H), 0.67 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 0.62-0.48 (m, 14H); ${}^{13}C$ NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): 158.0, 150.8, 150.4, 150.1, 142.9, 141.0, 140.1, 133.1, 132.3, 130.9, 130.8, 128.6, 127.5, 127.1, 126.9, 125.5, 124.5, 124.0, 122.7, 120.0, 119.9, 119.1, 113.2, 102.5, 99.3, 55.3, 54.9, 40.5, 26.0, 23.9, 23.3, 16.0, 14.1; {}^{11}B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): -7.43 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2956, 2929, 2858, 2176, 1598, 1487, 1438, 1387,

¹⁷ Y. Aubert, U. Asseline, Org. Biomol. Chem., 2004, 2, 3496.

1231, 1113, 810; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 298 (97000), 323 (121000), 380 (22000), 640 (sh, 18000), 710 (86000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1137.2 ([M + H]⁺, 100), 835.2 ([M – 9,9-dibutyl-3-ethynyl-9H-fluorene]⁺, 25); Anal. Calcd for C₇₇H₇₇BN₂O₂S₂: C, 81.31; H, 6.82; N, 2.46. Found: C, 81.11; H, 6.61; N, 2.16.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4,4-bis(1-pyrenylethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (17):



Prepared following exptl conditions 1; from **7a** (50 mg, 0.09 mmol), 4-ethynylpyrene (69 mg, 0.31 mmol), EtMgBr (0.26 ml, 0.26 mmol, 1M in THF), THF (8 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-cyclohexane (v/v 40/60) to give 41 mg (46%) of **17** as a green solid; mp: 162°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)) 8.56 (d,

2H, ${}^{4}J = 3.6$ Hz), 8.35 (m, 2H), 8.10 (m, 4H), 7.99-7.92 (m, 10H), 7.81 (m, 4H), 7.74 (s, 1H), 7.39 (s, 2H), 7.04 (dd, 2H, ${}^{3}J = 8.0$ Hz, ${}^{4}J = 2.4$ Hz), 3.90 (s, 6H), 2.72 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 1.05 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz); 13 C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)) 156.2, 151.2, 143.1, 133.6, 132.4, 132.0, 131.4, 130.5, 130.4, 129.9, 128.7, 127.6, 127.5, 127.4, 127.3, 126.8, 125.9, 125.0, 124.9, 124.62, 124.57, 124.5, 124.2, 120.4, 120.2, 119.9, 112.8, 102.9, 98.1, 55.5, 23.6, 15.5; 11 B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): -6.25 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2964, 2929, 2830, 2163, 1594, 1487, 1435, 1386, 1230, 1105, 846, 808; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 248 (118000), 275 (85000), 286 (126000), 351 (100000), 371 (131000), 653 (sh, 24000), 719 (85000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 985.1 ([M + H]⁺, 100), 759.2 ([M – ethynylpyrene]⁺, 15); Anal. Calcd for C₆₇H₄₅BN₂O₂S₂: C, 81.49; H, 4.60; N, 2.84. Found: C, 81.46; H, 4.28; N, 2.68.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4,4-bis(1-perylenylethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (18):



Prepared following exptl conditions 1; from **7a** (50 mg, 0.09 mmol), 3-ethynylperylene (72 mg, 0.26 mmol), EtMgBr (0.22 ml, 0.22 mmol, 1M in THF), THF (8 mL); chromatography on silica gel, eluting with ethylacetate-cyclohexane (v/v 15/85) to give 28 mg (29%) of **18** as a dark green solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)): 8.37 (d, 2H, ⁴J = 3.6 Hz), 8.10 (d, 4H, ³J = 7.2 Hz), 8.05 (d, 2H,

³*J* = 7.2 Hz), 7.95 (m, 4H), 7.75 (m, 2H), 7.67 (s, 1H), 7.59 (m, 4H), 7.42-7.29 (m, 10H), 7.00 (dd, 2H, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz), 6.87 (m, 2H), 3.87 (s, 6H), 2.77 (q, 4H, ³*J* = 7.4 Hz), 1.14 (t, 6H, ³*J* = 7.4 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 158.2, 151.1, 135.0, 134.8, 133.4, 132.4, 131.6, 131.3, 131.2, 130.8, 130.5, 130.4, 128.8, 128.7, 128.6, 127.8, 127.7, 127.5, 126.6, 124.5, 122.8, 120.4, 120.22, 120.17, 119.8, 119.6, 102.8, 97.6, 55.46, 23.7, 15.6; ¹¹B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -6.40 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2965, 2932, 2834, 2166, 1597, 1487, 1436, 1387, 1231, 1111, 810, 768; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 259 (192000), 438 (94000), 466 (118000), 660 (sh, 26000), 721 (82000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1085.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₇₅H₄₉BN₂O₂S₂: C, 83.01; H, 4.55; N, 2.58. Found: C, 82.90; H, 4.28; N, 2.43.

4-Ethyl-3,5-bis(5-ethylthien-2-yl)bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-(1-pyrene-3-yl ethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (19) & 4,4-diethyl-3,5-bis(5-ethylthien-2-yl)bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (20):

Prepared following exptl conditions 1; from 7a (50 mg, 0.09 mmol), 4-ethynylpyrene (24 mg, 0.10 mmol), EtMgBr (0.21 ml, 0.21 mmol, 1M in THF), THF (8 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-cyclohexane (v/v 30/70) to give 19 mg (28%) of **19** as a green solid and 18 mg (35%) of **20** as a blue solid ;



For **19**: mp: 227°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): 8.46 (m, 1H), 8.12 (m, 2H), 8.02-7.90 (m, 6H), 7.82 (m, 2H), 7.78 (s, 1H), 7.70 (m,2H), 7.06 (m, 4H), 6.72 (m, 2H), 3.83 (s, 6H), 2.73 (q, 4H, ³*J* = 7.4 Hz), 1.14 (t, 6H, ³*J* = 7.4 Hz), 1.04 (q, 2H, ³*J* = 7.8 Hz), 0.34 (t, 3H, ${}^{3}J$ = 7.8 Hz) ; 13 C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v/v* 50/50)): 158.0, 150.6, 142.7, 133.0, 131.9, 131.7, 131.5, 131.4, 130.2, 130.1, 129.6, 128.0, 127.4, 127.3, 126.9, 125.9, 124.9, 124.8, 124.7, 124.6, 124.3, 123.6, 121.1, 119.8, 119.5, 114.4, 102.3, 98.4, 55.5, 23.4, 14.4, 8.92; 11 B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v/v* 50/50)): 1.07 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2964, 2929, 2858, 2168, 1597, 1487, 1434, 1384, 1230, 1105, 807; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 276 (153000), 286 (159000), 351 (59000), 371 (70000), 624 (sh, 25000), 681 (78000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 789.2 ([M + H]⁺, 100), 563.2 ([M - 1-ethynylpyrene]⁺, 20); Anal. Calcd for C₅₁H₄₁BN₂O₂S₂: C, 77.65; H, 5.24; N, 3.55. Found: C, 77.40; H, 5.05; N, 3.38.



For **20**: mp: 257 – 258°C; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): 7,80 (s, 1H), 6,91 (AB, 4H, $J_{AB} = 2.4$ Hz, $\nu_{AB} = 62.2$ Hz), 6.91 (AB, 4H, $J_{AB} = 3.5$ Hz, $\nu_{AB} = 43.1$ HZ), 3.79 (s, 6H), 2.89 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz), 1.35 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz), 0.68 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.5$

Hz), 0.33 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz); 13 C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 157.8, 150.0, 141.4, 133.9, 130.2, 130.0, 128.5, 127.2, 123.0, 119.2, 119.1, 115.9, 101.5, 55.6, 23.5, 15.7, 9.3; 11 B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 4.92 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2964, 2933, 2830, 1598, 1487, 1434, 1382, 1224, 1094, 806; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 240 (45000), 301 (17000), 358 (12000), 595 (sh, 22000), 641 (82000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 593.2 ([M + H]⁺, 100), 563.1 ([M – ethyl]⁺, 20); Anal. Calcd for C₃₅H₃₇BN₂O₂S₂: C, 70.93; H, 6.29; N, 4.73. Found: C, 70.65; H, 6.02; N, 4.55.

5-[2-(Trimethylsilyl)-1-ethynyl]-2,2'-bipyridine (21b):¹⁸



To a solution of 5-bromo-2,2'-bipyridine **21a** (400 mg, 1.71 mmol) in a mixture of THF (30 mL) and diisopropylamine (5 mL) were added Pd(PPh₃)₂Cl₂ (72 mg, 0.10 mmol) and CuI (20

mg, 0.10 mmol). The solution was argon-degassed for 30 min. The ethynyltrimethylsilane (338 mg, 3.42 mmol) was then added. The solution was stirred overnight at room temperature and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The

¹⁸ V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, J. Org. Chem., 1997, 62, 1491.

residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (ν/ν 20/80) to give 327 mg (76%) of **21b** as a white solid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.71 (s, 1H), 8.64 (m, 1H), 8.34 (m, 2H), 7.81 (m, 2H), 7.27 (m, 1H), 0.28 (s, 9H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 151.8, 149.0, 139.6, 139.2, 136.7, 123.7, 122.1, 121.2, 121.0, 120.0, 101.8, 99.3.

5-Ethynyl-2,2'-bipyridine (21c):¹⁷

To a solution of **21b** (300 mg, 1.19 mmol) in THF (20 mL) and MeOH (8 mL) was added KF (345 mg, 5.94 mmol). The solution was stirred for 2 h at room temperature and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-hexane (v/v 30/70) to give 177 mg (83%) of **21c** as a white solid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.71 (s, 1H), 8.67 (m, 1H), 8.37 (m, 2H), 7.85 (m, 2H), 7.30 (m, 1H), 3.29 (s, 1H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 155.3, 155.2, 152.1, 149.2, 139.9, 136.8, 124.0, 121.3, 120.2, 119.0 81.7, 80.8.

2-Methyl-4-{4-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}but-3-yn-2-ol (22):

To a solution of 1,4-diiodobenzene (2.00 g, 6.06 mmol) in OH TES THF (10 mL) and diisopropylamine (6 mL) was added PdCl₂(PPh₃)₂ (510 mg, 0.72 mmol) and CuI (144 mg, 0.72 mmol). The solution was degassed with argon for 30 min. The ethynyltrimethylsilane (601 mg, 6.06 mmol) was then added and, after 4 h, the 2-methyl-3-butyn-2-ol (1.01 g, 12.12 mmol) too. The solution was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (v/v 60/40) to dichloromethane to give 590 mg (39%) of 22 as a white solid; mp: $109 - 110^{\circ}$ C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.36 (AB, 4H, ^{AB}J = 8.4 Hz, $v\delta_{AB} = 10.9$ Hz), 2.09 (s, 1H), 1.60 (s, 6H), 1.04 (t, 9H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz), 0.65 (q, 6H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz); ; ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 131.8, 131.4, 123.0, 122.8, 104.5, 96.1, 95.6, 81.8, 65.6, 31.4, 7.5, 4.3; IR (KBr, cm⁻¹): 2981, 2961, 2158, 1497, 1406, 1369, 1162, 865, 842, 833; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 257.1 ([M + H]⁺, 100), 183.1 ([M – TMS]⁺, 20); Anal. Calcd for C₁₆H₂₀OSi: C, 74.95; H, 7.86. Found: C, 74.73; H, 7.64.

1-Ethynyl-4-(triethylsilylethynyl)benzene (23):¹⁹

To a solution of **22** (580 mg, 2.26 mmol) in anhydrous toluene (10 mL) was added sodium hydroxide (100 mg, 2.49 mmol). The solution was refluxed for 30 min at 130°C. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with NH₄Cl and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (v/v 8/92) to give 360 mg (80%) of **23** as a white solid; mp: 57 – 58°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.42 (s, 4H), 3.17 (s, 1H), 1.05 (t, 9H, ³J = 7.5 Hz), 0.68 (q, 6H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 131.9, 131.8, 123.6, 122.1, 104.4, 96.5, 83.2, 79.0, 7.6, 4.3.

5-[1-Ethynyl-4-(triethylsilylethynyl)phenyl]2,2'-bipyridine (24):

A solution of 5-bromo-2,2'-bipyridine (262 mg, 1.11 mmol) and **23** (295 mg, 1.22 mmol) in benzene (14 mL) and triethylamine (6 mL) was

argon degassed for 30 min. Pd(PPh₃)₄ (77 mg, 6.66 x 10^{-2} mmol) was then added and the solution was stirred at 60°C for 6 h. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine, and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-cyclohexane (*v*/*v* 10/90) to give 361 mg (82%) of **24** as a white solid; mp: 95-96°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.80 (s, 1H), 8.68 (d, 1H, ⁴*J* = 4.3 Hz), 8.41 (d, 2H, ³*J* = 8.3 Hz), 7.92 (dd, 1H, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz), 7.92 (td, 1H, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz), 7.48 (s, 4H), 7.30 (m, 1H), 1.05 (t, 9H, ³*J* = 7.5 Hz), 0.68 (q, 6H, ³*J* = 7.5 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 155.4, 155.0, 151.6, 149.3, 139.3, 136.9, 132.1, 131.5, 123.9, 122.5, 121.4, 120.3, 105.7, 94.3, 93.1, 88.2, 7.5, 4.4; IR (KBr, cm⁻¹): 2981, 2950, 2148, 1651, 1588, 1530,

¹⁹ B. N. Ghose, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 1994, 24, 29.

1458, 1260, 1013, 1162, 870, 831; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 395.2 ([M + H]⁺, 100), 279.2 ([M – TES]⁺, 25); Anal. Calcd for C₂₆H₂₆N₂Si: C, 79.14; H, 6.64; N, 7.10. Found: C, 78.86; H, 6.35; N, 6.82.

5-(1,4-ethynylphenyl)2,2'-bipyridine (25):

To a solution **24** (210 mg, 0.53 mmol) in THF (5 mL) was added a solution of KF (411 mg, 2.65 mmol) in water (0.5 mL) and methyl alcohol (1.0 mL). The

mixture was stirred for 1 h. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-cyclohexane (ν/ν 20/80) to give 135 mg (90%) of **25** as a white solid; mp: 130-131°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.80 (m, 1H), 8.66 (d, 1H, ⁴*J* = 4.3 Hz), 8.40 (d, 2H, ³*J* = 8.3 Hz), 7.91 (dd, 1H, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz), 7.80 (td, 1H, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz), 7.48 (s, 4H), 7.30 (m, 1H), 3.20 (s, 1H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 155.4, 155.0, 151.6, 149.3, 139.3, 136.9, 132.1, 131.5, 123.9, 122.5, 121.4, 120.3, 92.9, 88.3, 83.1, 79.3; IR (KBr, cm⁻¹): 2981, 2955, 2921, 2202, 2100, 1646, 1583, 1540, 1454, 1366, 1023, 856, 835; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 281.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₂₀H₁₂N₂: C, 85.69; H, 4.31; N, 9.99. Found: C, 85.48; H, 4.12; N, 9.71.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4,4-bis[5-(1,4-ethynylphenyl)2,2'-bipyridine]bis(1-methoxy benzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (26):



Prepared following exptl conditions 2; from **29** (50 mg, 0.05 mmol), 5-ethynyl-2,2'-bipyridine **21c** (20 mg, 0.11 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7 mg, 6.07 x 10^{-3} mmol), benzene (10 mL) and Et₃N (4 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 99.5/0.5) to give 37 mg (72%) of **26** as a green solid; mp: 149°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 8.74 (m, 2H), 8.66 (m, 2H), 8.43 (m, 4H), 8.20 (d, 2H, ³J

= 3.5 Hz), 7.88 (dd, 2H, ${}^{3}J$ = 7.8 Hz, ${}^{4}J$ = 2.4 Hz), 7.81 (td, 2H, ${}^{3}J$ = 8.0 Hz, ${}^{4}J$ = 2.2 Hz), 7.77 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.8 Hz), 7.63 (s, 1H), 7.34-7.27 (m, 7H), 7.11-7.05 (m, 6H), 7.00 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 3.9 Hz), 3.90 (s, 6H), 2.97 (q, 4H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz), 1.41 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz); ${}^{13}C$ NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 158.3, 151.6, 150.8, 149.2, 143.1, 139.2, 136.9, 133.3, 132.4, 131.6, 131.1, 130.4, 128.7, 127.3, 125.9, 124.7, 123.9, 121.5, 121.1, 120.4, 119.7, 112.8, 102.8, 93.8, 87.7, 55.6, 23.7, 15.9; ${}^{11}B$ NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -4.57 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 3048, 2966, 2933, 2833, 2213, 2178, 1626, 1597, 1556, 1507, 1488, 1457, 1387, 1231, 1200, 1112, 836, 812; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 266 (75000), 348 (23000), 377 (22000), 640 (sh, 21000), 709 (84000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1093.2 ([M + H]⁺, 100), 1061.1 ([M – OMe]⁺, <5); Anal. Calcd for C₇₁H₄₉BN₆O₂S₂: C, 78.01; H, 4.52; N, 7.69. Found: C, 77.62; H, 4.25; N, 7.40.

3-(4-iodophenyl)prop-2-yn-1-ol (27):

To a solution of 1,4-diiodobenzene (2.00 g, 6.06 mmol) in THF (10 mL) and *i*-Pr₂NH (6 mL) was added PdCl₂(PPh₃)₂ (255 mg, 0.36 mmol) and CuI (72 mg, 0.36 mmol). The solution was degassed with argon for 30 min. Prop-2-yn-1-ol (339 mg, 6.06 mmol) was then added dropwise and the solution was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (ν/ν 70/30) to dichloromethane to give 720 mg (46%) of **27** as a white solid; mp: 100-101°C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.39 (AB, 4H, ^{AB}J = 8.5 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 149.8 Hz), 4.47 (s, 2H), 1.85 (s, 1H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 137.5, 133.2, 122.0, 94.5, 88.6, 84.8, 51.6; IR (KBr, cm⁻¹): 2994, 2961, 2238, 1711, 1482, 1422, 1369, 1222, 1095, 816; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 259.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₉H₇IO: C, 41.89; H, 2.73. Found: C, 41.66; H, 2.48.

1-ethynyl-4-iodobenzene (28):²⁰

To a solution of **27** (650 mg, 2.51 mmol) in THF (20 mL) was added MnO₂ (2.18 g, 25.1 mmol) and KOH (706 mg, 12.6 mmol). The solution was stirred for 1 h and the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-petroleum ether (ν/ν 5/95) 465 mg (81%) of **28** as a white solid; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.32 (AB, 4H, ^{*AB*}*J* = 8.5 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 98.4 Hz), 3.16 (s, 1H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 137.3, 133.1, 121.5, 94.0, 82.1, 79.9.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4,4-bis(1-ethynyl-4-iodophenyl)bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*: 3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (29):



Prepared following exptl conditions 1; from **7a** (200 mg, 0.36 mmol), **28** (199 mg, 0.87 mmol), EtMgBr (0.8 ml, 0.80 mmol, 1M in THF), THF (4 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (v/v 45/55) to give 268 mg (78%) of **29** as a green solid; mp: 243 – 244°C; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)): δ 8.13

(d, 2H, ${}^{4}J$ = 3.5 Hz), 7.72 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.5 Hz), 7.59 (s, 1H), 7.28 (d, 2H, ${}^{4}J$ = 2.0 Hz), 7.12 (AB, 8H, ${}^{AB}J$ = 8.3 Hz, $v\delta_{AB}$ = 268.1 Hz), 7.04 (dd, 2H, ${}^{3}J$ = 8.6 Hz, ${}^{4}J$ = 2.0 Hz), 6.95 (dt, 2H, ${}^{3}J$ = 3.5 Hz, ${}^{4}J$ = 1.0 Hz), 3.88 (s, 6H), 2.94 (q, 4H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz), 1.37 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): δ 158.2, 150.7, 143.0, 136.9, 133.3, 133.1, 132.3, 130.4, 128.6, 127.3, 125.8, 124.6, 120.4, 119.7, 112.8, 102.7, 97.6, 92.6, 55.5, 23.7, 15.9; ¹¹B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -7.72 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 3058, 2964, 2931, 2832, 2181, 1626, 1596, 1556, 1486, 1437, 1386, 1230, 1197, 1112, 811; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 266 (75000), 348 (23000), 377 (22000), 709 (84000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 989.1 ([M + H]⁺, 100), 957.1 ([M – OMe]⁺, 20); Anal. Calcd for C₄₇H₃₅BI₂N₂O₂S₂: C, 57.10; H, 3.57; N, 2.83. Found: C, 56.85; H, 3.25; N, 2.65.

²⁰ O. Lavastre, S. Cabioch, P. H. Dixneuf, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 7595.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4,4-bis[4'-(1,4-ethynylphenyl)2,2':6',2''-terpyridine]bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (33):



Prepared following exptl conditions 2; from **29** (35 mg, 0.04 mmol), **30** (20 mg, 0.08 mmol), Pd(PPh₃)₄ (5 mg, 4.25 x 10⁻³ mmol), benzene (8 mL) and Et₃N (3 mL); chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-petroleum ether (v/v 60/40) to give 42 mg (95%) of **33** as a green solid; mp: 171°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)): 8.66 (dt, 4H, ³J = 4.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz), 8.59 (d, 4H, ³J = 8.0 Hz), 8.56 (s, 4H), 8.21 (d, 2H, ⁴J = 3.5 Hz),

7.82 (td, 4H, ${}^{3}J$ = 8.0 Hz, ${}^{4}J$ = 2.0Hz), 7.74 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 9.0 Hz), 7.61 (s, 1H), 7.31-7.28 (m, 6H), 7.23 (AB, 8H, ${}^{AB}J$ = 8.3 Hz, $v\delta_{AB}$ = 108.3 Hz), 7.05 (d, 1H, ${}^{4}J$ = 2.0 Hz), 7.03 (m, 3H), 3.89 (s, 6H), 2.99 (q, 4H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz), 1.42 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz); ${}^{13}C$ NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 158.3, 155.9, 155.5, 150.7, 149.2, 143.1, 136.6, 133.4, 133.3, 132.4, 131.7, 131.4, 130.4, 128.7, 127.4, 126.1, 124.8, 123.8, 123.1, 121.1, 121.0, 120.4, 119.7, 112.9, 102.7, 98.4, 96.7, 96.4, 93.9, 89.0, 55.5, 23.8, 16.0; {}^{11}B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -7.40 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2967, 2934, 2831, 2216, 1596, 1487, 1438, 1389, 1230, 1110, 791; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 232 (117000), 284 (104000), 297 (101000), 320 (124000), 335 (130000), 640 (sh, 22000), 709 (86000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1247.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₈₁H₅₅BN₈O₂S₂: C, 78.00; H, 4.44; N, 8.98. Found: C, 77.75; H, 4.23; N, 8.79.
3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*] -4,4-bis[5,5'dimethyl-6-(1,4-ethynylphenyl)2,2'-bipyridine]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (34):



Prepared following exptl conditions 2; from **29** (30 mg, 0.03 mmol), **31** (14 mg, 0.07 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4 mg, 3.64 x 10^{-3} mmol), benzene (8 mL) and Et₃N (3 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to dichloromethanemethyl alcohol (v/v 99.8/0.2) to give 33 mg (94%) of **34** as a green solid; mp: 181°C (dec); ¹H NMR (400.1

MHz, CDCl₃-CCl₄ (*ν*/*ν* 50/50)): 8.47 (m, 2H), 8.39 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.0 Hz), 8.26 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.0 Hz), 8.23 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 3.5 Hz), 7.79 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 9.0 Hz), 7.65 (s, 1H), 7.64 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz), 7.60 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.0 Hz), 7.35 (d, 2H, ${}^{4}J$ = 2.0 Hz), 7.26 (AB, 8H, ${}^{AB}J$ = 8.0 Hz, $v\delta_{AB}$ = 131.7 Hz), 7.10 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 9.0 Hz), 7.02 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 3.5 Hz), 3.92 (s, 6H), 3.00 (q, 4H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz), 2.56 (s, 6H), 2.42 (s, 6H), 1.41 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*ν*/*v* 50/50)): 158.3, 154.4, 153.3, 150.8, 149.4, 143.1, 142.4, 137.8, 137.3, 135.6, 133.3, 133.1, 132.4, 121.6, 121.4, 130.39, 130.36, 128.6, 127.3, 125.9, 124.7, 121.2, 120.9, 120.4, 120.1, 119.8, 112.8, 102.8, 98.4, 92.8, 89.2, 55.6, 23.7, 19.5, 18.5, 15.9; ¹¹B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*ν*/*v* 50/50)): -8.01 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 3037, 3000, 2967, 2933, 2834, 2212, 2180, 1626, 1597, 1554, 1488, 1438, 1387, 1230, 1200, 1111, 829, 811; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 231 (65000), 246 (64000), 297 (91000), 342 (95000), 638 (sh, 19000), 708 (81000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1149.2 ([M + H]⁺, 100), 1117.3 ([M – OMe]⁺, 20); Anal. Calcd for C₇₅H₅₇BN₆O₂S₂: C, 78.38; H, 5.00; N, 7.31. Found: C, 78.23; H, 4.62; N, 6.92.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4,4-bis[1-(1,4-ethynylphenyl)pyrene]bis(1-methoxybenzo)[4,3*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (35):



Prepared following exptl conditions 2; from **29** (30 mg, 0.03 mmol), **10** (17 mg, 0.07 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4 mg, 3.64 x 10^{-3} mmol), benzene (8 mL) and Et₃N (3 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (*v*/*v* 15/85) to dichloromethane-petroleum ether (*v*/*v* 50/50) to give 35 mg (97%) of **35** as a green solid; mp: 173°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 8.63 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz), 8.29-8.00 (m, 19H), 7.78-7.34 (m, 8H), 7.18-7.07 (m, 8H), 3.93 (s, 6H), 3.05 (q, 4H, ³J =

7.4 Hz), 1.47 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz); 13 C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 158.3, 150.8, 143.1, 133.3, 132.4, 132.0, 131.7, 131.5, 131.4, 131.3, 131.1, 130.5, 129.7, 128.7, 128.4, 128.2, 127.4, 126.3, 125.8, 125.7, 125.6, 125.4, 124.8, 124.7, 124.60, 124.58, 122.1, 120.4, 119.8, 118.1, 102.8, 98.5, 95.5, 93.5, 90.0, 55.6, 23.8, 16.0; 11 B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -3.24 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 3041, 2967, 2933, 2834, 2204, 2181, 1626, 1595, 1557, 1512, 1488, 1435, 1386, 1230, 1198, 1110, 845, 811; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 237 (150000), 309 (115000), 376 (133000), 399 (135000), 640 (sh, 21000), 708 (83000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1185.2 ([M + H]⁺, 100), 1153.2 ([M – OMe]⁺, 20); Anal. Calcd for C₈₃H₅₃BN₂O₂S₂: C, 84.11; H, 4.51; N, 2.36. Found: C, 83.87; H, 4.27; N, 2.02.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4,4-bis[1-(1,4-ethynylphenyl)perylene]bis(1-methoxybenzo) [4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (36):



Prepared following exptl conditions 2; from **29** (30 mg, 0.03 mmol), **11** (20 mg, 0.07 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4 mg, 3.64 x 10^{-3} mmol), benzene (8 mL) and Et₃N (3 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (*v*/*v* 15/85) to dichloromethane-petroleum ether (*v*/*v* 50/50) to give 35 mg (95%) of **36** as a yellow/green solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 8.26-8.21 (m, 6H), 8.18 (t, 4H, ³J = 6.5 Hz), 8.13 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz), 7.78 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 7.69 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.67 (dd, 4H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 3.0 Hz),

7.63 (s, 1H), 7.57 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 8.0 Hz), 7.47 (td, 4H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz, ${}^{4}J$ = 2.0 Hz), 7.35 (d, 2H, ${}^{4}J$ = 2.0 Hz), 7.26 (AB, 8H, ${}^{AB}J$ = 8.5 Hz, v δ_{AB} = 126.1 Hz), 7.09 (m, 2H), 7.03 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 4.0 Hz), 3.91 (s, 6H), 3.00 (q, 4H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz), 1.43 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz); ${}^{13}C$ NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 158.3, 150.8, 143.1, 134.84, 134.77, 133.3, 132.4, 132.0, 131.69, 131.66, 131.3, 131.1, 131.0, 130.4, 128.8, 128.74, 128.66, 128.4, 128.1, 127.4, 127.3, 126.8, 126.7, 126.4, 125.4, 124.8, 122.0, 121.0, 120.8, 120.6, 120.5, 120.4, 119.7, 112.8, 102.8, 98.5, 89.5, 85.7, 55.6, 23.8, 16.0; {}^{11}B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -4.57 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 3049, 1963, 2926, 2829, 2179, 2203, 1627, 1595, 1552, 1488, 1436, 1387, 1230, 1110, 834, 809; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε , M⁻¹ cm⁻¹) 228 (106000), 259 (118000), 280 (85000), 345 (68000), 445 (102000), 474 (122000), 640 (sh, 21000), 708 (84000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1285.2 ([M + H]⁺, 100), 1253.2 ([M - OMe]⁺, 10); Anal. Calcd for C₉₁H₅₇BN₂O₂S₂: C, 85.03; H, 4.47; N, 2.18. Found: C, 84.72; H, 4.13; N, 1.88.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4,4-bis[(1,4-ethynylphenyl)-8-(p-(ethynyl)phenyl)-4,4-difluoro -1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene]bis(1-methoxybenzo) [4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (37):



Prepared following exptl conditions 2; from **29** (30 mg, 0.03 mmol), **32** (27 mg, 0.07 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4 mg, 3.64 x 10^{-3} mmol), benzene (8 mL) and Et₃N (3 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (*ν*/*ν* 40/60) to dichloromethane-petroleum ether (*ν*/*ν* 40/60) to give 31 mg (65%) of **37** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*ν*/*ν* 50/50)): 8.22 (d, 4H, ³J = 3.5 Hz), 7.77 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 7.63 (s, 1H), 7.34-7.27 (m, 12H), 7.34 (AB, 8H, ^{*AB*}J = 8.5 Hz, *ν*δ_{AB} = 216.1 Hz), 7.09

(d, 2H, ${}^{4}J = 2.0$ Hz), 7.01 (d, 2H, ${}^{3}J = 3.5$ Hz), 3.89 (s, 6H), 2.99 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 2.52 (s, 12H), 2.30 (q, 8H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz), 1.40 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 1.32 (s, 12H), 1.00 (t, 12H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz); 13 C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): 158.3, 154.2, 150.7, 143.1, 139.2, 138.0, 136.0, 133.2, 132.9, 132.4, 132.2, 131.6, 131.1, 130.6, 130.4, 128.7, 127.3, 125.7, 124.7, 124.1, 121.3, 120.4, 119.8, 112.8, 102.8, 98.2, 91.1, 90.0, 55.6, 23.7, 17.3, 15.9, 14.8, 12.6, 12.0; 11 B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): 3.72 (t); IR (KBr, cm⁻¹): 3038, 2964, 2931, 2871, 2215, 2184, 1626, 1596, 1539, 1487, 1479, 1436, 1387, 1321, 1230, 1192, 1111, 979, 837, 812; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 231 (88000), 318 (115000), 496 (50000), 526 (153000), 640 (sh, 19000), 708 (79000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1541.2 ([M + H]⁺, 100), 1137.2 ([M – **32**]⁺, 35), 1106.2 ([M – **32**, – OMe]²⁺, 5); Anal. Calcd for C₉₇H₈₇B₃F₄N₆O₂S₂: C, 75.59; H, 5.69; N, 5.45. Found: C, 75.19; H, 5.22; N, 5.23.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4,4-bis[1-ethynyl-4-(trimethylsilylethynyl)]bis(1methoxybenzo) [4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (38):



A solution of **29** (80 mg, 0.08 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (7 mg, 9.71 x 10⁻³ mmol) and CuI (2 mg, 9.71 x 10⁻³ mmol) in THF (14 mL) and *i*-Pr₂NH (6 mL) was argon degassed for 30 min. Ethynyltrimethylsilane (24 mg, 0.24 mmol) was then added dropwise and the solution was stirred for 6 h. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts

were washed with water, brine, and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (ν/ν 40/60) to give 33 mg (94%) of **38** as a green solid; mp: 260 – 262°C; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): δ 8.21 (d, 2H, ⁴*J* = 3.5 Hz), 7.69 (d, 2H, ³*J* = 8.5 Hz), 7.61 (s, 1H), 7.29 (m, 2H), 7.11 (AB, 8H, ^{AB}*J* = 8.5 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 90.4 Hz), 6.98 (m, 4H), 3.86 (s, 6H), 2.96 (q, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.39 (t, 6H, ³*J* = 7.5 Hz), 0.22 (s, 18H); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): δ 158.1, 150.7, 143.0, 133.2, 132.3, 132.0, 131.9, 131.4, 130.4, 128.6, 127.3, 125.5, 124.7, 131.6, 120.3, 119.7, 112.9, 105.4, 102.7, 98.3, 95.2, 83.4, 79.1, 55.5, 23.7, 15.9, 0.2; ¹¹B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50))): -7.46 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 3072, 2964, 2932, 2834, 2210, 2155, 1626, 1597, 1557, 1488, 1436, 1387, 1249, 1200, 1112, 862, 839, 811; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 283 (91000), 300 (116000), 348 (21000), 386 (19000), 643 (sh, 22000), 708 (81000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 929.1 ([M + H]⁺, 100), 855.2 ([M – Si(Me)₃]⁺, 25); Anal. Calcd for C₅₇H₅₃BN₂O₂S₂Si₂: C, 73.68; H, 5.75; N, 3.01. Found: C, 73.44; H, 5.49; N, 2.75.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4-[1-(1,4-ethynylphenyl)pyrene]bis(1-methoxybenzo)[4,3*a*:3',4'-*h*]-4-[5,5'dimethyl-6-(1,4-ethynylphenyl)2,2'-bipyridine]-4-bora-3a,4a-diaza-sindacene (39):



Prepared following exptl conditions 2; from **29** (80 mg, 0.08 mmol), 6-ethynyl-5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (20 mg, 0.09 mmol), 4-ethynylpyrene (19 mg, 0.09 mmol), Pd(PPh₃)₄ (11 mg, 9.71 x 10⁻ ³ mmol), benzene (8 mL) and Et₃N (4 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (v/v 30/70) to dichloromethane to give 40 mg (43%) of **39** as a green solid;

mp: 164°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): 8.58 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz), 8.44 (s, 1H), 8.37 (d, 1H, ${}^{3}J = 8.0$ Hz), 8.27 (d, 2H, ${}^{3}J = 3.5$ Hz), 8.24 (d, 1H, ${}^{3}J = 8.0$ Hz), 8.17-7.97 (m, 8H), 7.67 (d, 2H, ${}^{3}J = 8.0$ Hz), 7.60 (d, 1H, ${}^{3}J = 8.0$ Hz), 7.57 (m, 2H), 7.50 (d, 2H, ${}^{3}J = 8.4$ Hz), 7.43 (d, 2H, ${}^{3}J = 8.4$ Hz), 7.29 (d, 2H, ${}^{4}J = 1.5$ Hz), 7.17 (d, 2H, ${}^{3}J = 8.0$ Hz), 7.12 (d, 2H, ${}^{3}J = 8.0$ Hz), 7.05 (d, 2H, ${}^{3}J = 3.5$ Hz), 6.99 (dd, 2H, ${}^{3}J = 8.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz), 3.87 (s, 6H), 3.01 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 2.53 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 1.44 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)): 158.1, 154.2, 153.2, 150.7, 149.3, 143.0, 142.4, 137.8, 137.3, 135.7, 133.2, 133.1, 132.3, 132.0, 131.6, 131.5, 131.4, 131.3, 131.21, 131.15, 130.4, 129.6, 128.6, 128.4, 128.2, 127.4, 127.3, 126.2, 125.9, 125.7, 125.6, 125.3, 124.73, 124.65, 124.54, 124.51, 122.1, 121.2, 120.9, 120.3, 120.1, 119.8, 118.0, 112.9, 110.8, 102.8, 102.6, 98.5, 98.4, 95.4, 92.8, 90.1, 89.2, 55.5, 23.8, 19.5, 18.5, 16.0; ¹¹B NMR $(128.4 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3\text{-}\text{CCl}_4 (v/v 50/50)): -6.15 (s); \text{ IR (KBr, cm}^{-1}): 3038, 2966, 2932, 2830,$ 2210, 2182, 1625, 1596, 1556, 1488, 1437, 1386, 1230, 1198, 1111, 836, 811; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 237 (97000), 296 (85000), 308 (95000), 344 (76000), 376 (76000), 398 (71000), 640 (sh, 20000), 708 (80000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1167.2 ($[M + H]^+$, 100), 1103.2 ($[M - 2OMe]^{2+}$, 15); Anal. Calcd for C₇₉H₅₅BN₄O₂S₂: C, 81.29; H, 4.75; N, 4.80. Found: C, 81.00; H, 4.52; N, 4.61.

Complex 40a:



To a mixture of 5-(trimethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine **21b** (150 mg, 0.59 mmol) in EtOH (20 mL) was added $[Ru(bpy)_2Cl_2]\bullet 2H_2O$ (340 mg, 0.65 mmol). The solution was heated at 90°C for 24 h and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with a satured solution of KPF₆ and extracted with

dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 99/1) to give 410 mg (78%) of **40a** as an orange solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): 8.80 (m, 6H), 8.24-8.16 (m, 7H), 8.09-7.97 (m, 5H), 7.60-7.55 (m, 5H), 4.11 (s, 1H); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): 158.2, 158.08, 158.06, 157.97, 157.8, 157.5, 154.8, 153.0, 152.81, 152.78, 152.73, 152.70, 152.5, 141.4, 139.1, 139.04, 138.97, 129.0, 128.8, 128.74, 128.71, 125.9, 125.5, 125.4, 125.33, 125.29, 124.9, 123.7, 86.9, 79.0; IR (KBr, cm⁻¹): 2918, 2112, 1708, 1602, 1463, 1446, 1361, 1221, 1030, 838; UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 287 (79000), 452 (15000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) in progress; Anal. Calcd: in progress.

Complex 40b:



To a mixture of 5-(trimethylsilyl)ethynyl-2,2'-bipyridine **21b** (150 mg, 0.59 mmol) in EtOH (40 mL) was added $[Os(bpy)_2Cl_2]$ (375 mg, 0.65 mmol). The solution was heated at 90°C for 72 h and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with a satured solution of KPF₆ and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and

dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane to dichloromethanemethyl alcohol (v/v 99/1) to give 275 mg (49%) of **40b** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): 8.78 (m, 7H), (d, 6H, ³J = 8.0 Hz), 8.07-7.90 (m, 12H, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 2.6 Hz), 3.62-3.51 (m, 5H), 4.09 (s, 1H); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): 160.2, 160.0, 159.9, 159.8, 159.4, 153.9, 152.3, 152.0, 151.9, 151.6, 140.7, 138.5, 138.4, 138.3, 129.5, 129.3, 129.21, 129.18, 126.2, 125.7, 125.6, 125.55, 125.51, 125.0, 124.3, 87.1, 78.7; IR (KBr, cm⁻¹): 2954, 2117, 1707, 1602, 1462, 1424, 1265, 1221, 839; UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 291 (78000), 370 (9800), 469 (11000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) in progress; Anal. Calcd: in progress.

Complex 41a:



A solution of compound **29** (40 mg, 0.04 mmol) and complex **40a** (89 mg, 0.10 mmol) in pyridine (3 mL) and THF (1 mL) was argon degassed for 30 min. Pd(PPh₃)₄ (5 mg, 0.40 mmol) and CuI (2 mg, 0.20 mmol) were then added. The solution was then stirred for 72 h and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with a satured solution of KPF₆ and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane to dichloromethane-

methyl alcohol (*ν/ν* 98/2) to give 40 mg (57%) of **41b** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): 8.82 (m, 7H), 8.30-8.21 (m, 9H), 8.17-7.99 (m, 7H), 7.58 (m, 7H), 7.38 (m, 2H), 7.26 (d, 2H, ${}^{3}J = 8.1$ Hz), 7.19 (dd, 2H, ${}^{3}J = 8.1$ Hz, ${}^{4}J = 2.6$ Hz), 7.08 (m, 3H), 6.79 (d, 1H, ${}^{3}J = 8.1$ Hz), 3.89 (s, 6H), 2.97 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 1.34 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): 159.0, 157.7, 157.6, 157.5, 157.1, 156.7, 153.7, 152.61, 152.58, 152.3, 152.25, 152.23, 152.1, 121.8, 143.0, 140.3, 138.6, 138.51, 138.49, 138.47, 137.5, 133.5, 133.4, 132.6, 132.3, 132.2, 131.9, 131.74, 131.68, 131.6, 130.4, 129.0, 128.5, 128.41, 128.40, 128.33, 128.30, 128.2, 127.7, 125.4, 125.3, 125.1, 124.99, 124.98, 124.9, 124.8, 124.5, 124.4, 124.1, 120.9, 120.8, 114.3, 102.5, 96.4, 92.7, 92.2, 84.8, 23.5, 1595, 1485, 1463, 1436, 1387, 1232, 1112, 840; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 290 (107000), 373 (55000), 463 (15000), 644 (sh, 15000), 714 (45000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) in progress; Anal. Calcd: in progress.

Complex 41b:



A solution of compound **29** (30 mg, 0.03 mmol) and complex **40a** (74 mg, 0.08 mmol) in pyridine (3 mL) and THF (1 mL) was argon degassed for 30 min. Pd(PPh₃)₄ (4 mg, 0.35 mmol) and CuI (1 mg, 0.15 mmol) were then added. The solution was then stirred for 72 h and then the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with a satured solution of KPF₆ and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina,

eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (ν/ν 98/2) to give 37 mg (67%) of **41b** as a brown solid; mp: > 250°C; ¹H NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂CO): 8.78 (m, 7H), 8.27 (s, 1H), 8.23 (d, 2H, ³*J* = 8.1 Hz), 8.09-7.89 (m, 16H), 7.58 (d, 2H, ³*J* = 8.1 Hz), 7.47 (m, 5H), 7.36 (s, 2H), 7.27 (d, 2H, ³*J* = 8.1 Hz), 7.15 (dd, 2H, ³*J* = 8.1 Hz), 7.08 (m, 3H), 6.82 (d, 1H, ³*J* = 8.1 Hz), 3.88 (s, 6H), 2.97 (q, 4H, ³*J* = 7.4 Hz), 1.34 (t, 6H, ³*J* = 7.4 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂CO): 160.04, 160.01, 159.93, 159.90, 159.6, 159.5, 159.4, 153.3, 152.3, 152.2, 151.9, 151.6, 143.5, 140.1, 138.5, 138.4, 138.3, 138.0, 133.9, 132.8, 132.7, 132.4, 132.3, 130.9, 129.5, 129.4, 129.3, 129.24, 129.21, 128.2, 126.1, 125.7, 125.6, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 121.3, 120.8, 114.8, 103.0, 97.1, 94.8, 93.2, 86.0, 55.9, 24.0, 16.2; ¹¹B NMR (128.4 MHz, (CD₃)₂CO): -7.26 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2925, 2860, 2222, 1708, 1593, 1488, 1462, 1435, 1386, 1232, 1112, 842; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 293 (95000), 378 (49000), 493 (10000), 644 (sh, 15500), 714 (45000); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) in progress; Anal. Calcd: in progress.

2-(4-Iodophenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazole (42):

To a solution of 4-iodobenzoylchloride (3.50 g, 13.13 mmol) in anhydrous dichloromethane (100 mL) was added dropwise 2-amino-2-methylpropanol (2.22 g, 24.96 mmol). The solvent was removed by rotary evaporation to afford the amide. Thionyl chloride (15 mL, 0.20 mol) was then slowly added, and the resulting solution was stirred for 30 min at 25°C. The Thionyl chloride was removed in

vacuo and water (250 mL) was added. The solution was made basic with 25% NaOH and

extracted with ether. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-cyclohexane (ν/ν 10/90) to give 3.51 g (88%) of **42** as a white solid; mp: 59 – 60°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.60 (AB, 4H, ^{*AB*}*J* = 8.3 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 16.9 Hz), 4.00 (s, 2H), 1.28 (s, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 161.1, 137.2, 129.6, 127.3, 97.9, 79.0, 67.5, 28.2; IR (KBr, cm⁻¹): 2966, 2927, 2892, 1651, 1395, 1314, 1066, 1007; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 302.1 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₁₁H₁₁INO: C, 43.87; H, 4.02; N, 4.65. Found: C, 43.60; H, 3.74; N, 4.43.

2-{4-[2-(Trimethylsilyl)-1-ethynyl]phenyl}-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazole (43):

TMS To a solution of **42** (1.50 g, 4.95 mmol) in THF (10 mL) and *i*-Pr₂NH (4 mL), were added CuI (59 mg, 0.30 mmol) and PdCl₂(PPh₃)₂ (208 mg, 0.30 mmol). The solution was argon-degassed for 30 min and then ethynyltrimethylsilane (736 mg, 7.42 mmol) was added. The solution was stirred for 6 h. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The

residue was purified by chromatography on alumina, eluting with dichloromethanecyclohexane (ν/ν 10/90) to give 1.33 g (98%) of **43** as a white solid; mp: 92 – 93°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.63 (AB, 4H, ^{*AB*}*J* = 8.5 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 75.2 Hz), 4.03 (s, 2H), 1.32 (s, 6H), 0.21 (s, 9H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 161.4, 131.7, 127.9, 127.8, 125.8, 104.4, 96.5, 79.0, 67.6, 28.3, -0.2; IR (KBr, cm⁻¹): 2963, 2928, 2895, 2159, 1651, 1250, 1062, 846; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 272.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₁₆H₂₁NOSi: C, 70.80; H, 7.80; N, 5.16. Found: C, 70.69; H, 7.70; N, 5.04.

2-(4-Ethynylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazole (44):

To a solution **43** (1.25 g, 4.61 mmol) in THF (20 mL) was added a solution of K_2CO_3 (3.19 g, 23.03 mmol) in water (10 mL) and methyl alcohol (3 mL). The mixture was stirred for 1 h. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and then brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was removed by rotary evaporation.

chromatography on alumina, eluting with dichloromethane-cyclohexane (ν/ν 10/90) to give 910 mg (99%) of **44** as a white solid; mp: 77 – 78°C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.70 (AB, 4H, ^{*AB*}*J* = 8.6 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 74.7 Hz), 4.10 (s, 2H), 3.17 (s, 1H), 1.38 (s, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 161.4, 132.0, 128.2, 128.1, 124.8, 83.1, 79.2, 79.1, 67.7, 28.4; IR (KBr, cm⁻¹): 2970, 2931, 2891, 2105, 1651, 1314, 1066; ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 200.1 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₁₃H₁₃NO: C, 78.36; H, 6.58; N, 7.03. Found: C, 78.24; H, 6.42; N, 6.92.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4,4-bis[2-(4-Ethynylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3oxazole]bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (45):



Prepared following exptl conditions 1; from **7a** (50 mg, 0.09 mmol), **44** (52 mg, 0.26 mmol), EtMgBr (0.22 ml, 0.22 mmol, 1M in THF), THF (8 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (v/v 99/1) to give 64 mg (80%) of **45** as a green solid; mp: 264°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)): 8.17 (d, 2H, ⁴J = 3.5 Hz), 7.72 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 7.59 (s, 1H),

7.36 (AB, 8H, ${}^{AB}J = 8.5$ Hz, $v\delta_{AB} = 247.2$ Hz), 7.28 (d, 2H, ${}^{4}J = 2.5$ Hz), 7.02 (dd, 2H, ${}^{3}J = 4.3$ Hz, ${}^{4}J = 1.0$ Hz), 6.98 (d, 2H, ${}^{3}J = 4.0$ Hz), 4.03 (s, 4H), 3.87 (s, 6H), 2.96 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 1.39 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 1.34 (s, 12H); ${}^{13}C$ NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 161.7, 158.2, 150.7, 143.1, 133.2, 132.4, 131.4, 130.4, 128.7, 128.2, 127.8, 127.4, 126.4, 124.7, 120.4, 119.7, 112.8, 102.7, 98.3, 89.9, 79.1, 67.8, 55.5, 28.7, 23.8, 16.0; ${}^{11}B$ NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -7.54 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2966, 2931, 2883, 2836, 2181, 1645, 1597, 1488, 1437, 1317, 1231, 1113, 811; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 292 (75000), 347 (20500), 380 (20000), 657 (26000), 710 (75000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 931.2 ([M + H]⁺, 100), 732.2 ([M - **44**]⁺, 20); Anal. Calcd for C₅₇H₅₁BN₄O₄S₂: C, 73.54; H, 5.52; N, 6.02. Found: C, 73.23; H, 5.26; N, 5.79.

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)-4-[2-(4-Ethynylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3oxazole]bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4-(1-pyrenethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-sindacene (46):



Two Schlenk flasks were respectively charged with **44** (90 mg, 0.45 mmol), THF (6mL) and **10** (102 mg, 0.45 mmol), THF (6mL). A solution of ethylmagnesium bromide in THF (0.42 mL, 0.42 mmol, 1M in THF) was then added dropwise in each Schlenk flask and the mixtures were stirred at 50°C for 2 h. This mixtures were then added successively at 25°C via a cannula to a solution of **7a** (200 mg, 0.35 mmol) in anhydrous THF (15 mL). The mixture was stirred at 70°C for 16 h

and the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-cyclohexane (v/v 85/15) to dichloromethane-cyclohexane (v/v 80/20) to give 146 mg (43%) of 46 as a green solid; mp: $162^{\circ}C$ (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): 8.36 (d, 2H, ⁴J = 3.8 Hz), 8.25 (d, 1H, ${}^{3}J = 9.0$ Hz), 8.08 (d, 2H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz), 7.98-7.90 (m, 5H), 7.77 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz), 7.71 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.0 Hz), 7.66 (s, 1H), 7.36 (s, 2H), 7.10-7.04 (m, 4H), 6.94 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 3.5 Hz), 4.05 (s, 2H), 3.89 (s, 6H), 2.87 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 1.36 (s, 6H), 1.27 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)): 161.8, 158.2, 151.0, 143.1, 133.4, 132.4, 131.9, 131.5, 131.4, 131.3, 130.5, 129.9, 128.7, 128.4, 127.7, 127.5, 127.4, 127.3, 126.7, 126.3, 125.9, 125.02, 124.97, 124.6, 124.5, 124.1, 120.3, 120.2, 119.8, 112.7, 102.9, 98.7, 97.8, 79.1, 67.7, 55.5, 28.6, 23.7, 15.8; ¹¹B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -7.64 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2965, 2929, 2884, 2823, 2168, 1596, 1487, 1435, 1386, 1230, 1110, 810; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 351 (65000), 371 (79000), 650 (sh, 20000), 717 (79000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 958.1 ($[M + H]^+$, 100), 732.2 ([M $-44^{+}_{,20}$; Anal. Calcd for C₆₂H₄₈BN₃O₃S₂: C, 77.73; H, 5.05; N, 4.39. Found: C, 77.54; H, 4.73; N, 4.18.

Compound 47:



To a solution of **46** (145 mg, 0.15 mmol) in THF (40 mL) was added H_2SO_4 (5 mL, 3M in water). The mixture was stirred at 75°C for 1 h and neutralized at 25°C with a satured solution of NaHCO₃. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by

rotary evaporation to give the corresponding amino ester. THF (40 mL) and a satured solution of sodium methoxide in methyl alcohol (6 mL) were then added and the solution was stirred at 25°C for 10 min. The mixture was neutralized with a solution of H₂SO₄ 3M and the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over absorbent cotton. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-cyclohexane (v/v 50/50) to dichloromethane to give 112 mg (80%) of 47 as a green solid; mp: 132°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v/v* 50/50)): 8.39 (d, 2H, ${}^{4}J = 3.8$ Hz), 8.30 (d, 2H, ${}^{3}J = 9.1$ Hz), 8.07 (m, 2H), 7.96-7.88 (m, 5H), 7.81 (d, 1H, ${}^{4}J = 3.9$ Hz), 7.66 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.7 Hz), 7.62 (s, 1H), 7.50 (AB, 4H, ${}^{AB}J$ = 8.5 Hz, $v\delta_{AB}$ = 269.7 Hz), 7.28 (d, 2H, ${}^{4}J = 2.5$ Hz), 6.97 (d, 2H, ${}^{3}J = 3.8$ Hz), 6.93 (dd, 2H, ${}^{3}J = 4.3$ Hz, ${}^{4}J = 1.0$ Hz), 3.88 (s, 3H), 3.87 (s, 6H), 2.90 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz), 1.29 (t, 6H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz); ${}^{13}C$ NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)): 166.3, 158.2, 150.9, 142.9, 133.3, 132.3, 132.0, 131.5, 131.4, 131.3, 130.6, 130.5, 130.3, 129.8, 129.1, 128.6, 128.4, 127.59, 127.55, 127.51, 127.3, 126.6, 125.9, 125.0, 124.7, 124.6, 124.2, 120.3, 120.2, 119.8, 112.9, 102.6, 98.5, 98.0, 55.3, 51.9, 23.7, 15.8; ¹¹B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -7.00 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2966, 2932, 2835, 2169, 1720, 1626, 1598, 1487, 1436, 1387, 1231, 1112, 811; UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 351 (65000), 371 (79000), 650 (sh, 21000), 717 (83000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 919.2 ($[M + H]^+$, 100), 694.2 ($[M - H]^+$) ethynylpyrene]⁺ 25); Anal. Calcd for C₅₉H₄₃BN₂O₄S₂: C, 77.12; H, 4.72; N, 3.05. Found: C, 77.02; H, 4.69; N, 2.84.

Compound 48:



To a solution of **47** (39 mg, 0.04 mmol) in THF (15mL) was added a solution of sodium hydroxide (4 mg, 0.08 mmol) in H₂O (3 mL) and MeOH (10 mL). The mixture was stirred at 25°C for one night and neutralized with a satured solution of NH₄Cl. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed

with water, and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation to give the corresponding carboxylic acid. Anhydrous CH_2Cl_2 (10 mL), DMAP (10 mg, 0.08 mmol), EDCI (15 mg, 0.08 mmol) and *N*-hydroxysuccinimide (9 mg, 0.08 mmol) were then added and the solution was stirred for 1 h. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over absorbent cotton. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-cyclohexane (*v/v* 80/20) to dichloromethane to give 29 mg (67%) of **48** as a green solid; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 351 (64000), 371 (79000), 650 (sh, 21000), 718 (82000).

Compound 49:



A solution of **48** (20 mg, 0.02 mmol) in *n*-propylamine (4 mL) was stirred at 25° C for 5 min. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over absorbent cotton. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to give 15 mg (81%) of **49** as a green

solid; mp: 148°C (dec); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): 8.35 (d, 2H, ⁴J = 3.96 Hz), 8.18 (d, 1H, ³J = 8.8 Hz), 8.08 (d, 2H, ³J = 7.9 Hz), 7.99-7.89 (m, 6H), 7.81 (d, 2H, ³J = 8.8 Hz), 7.75 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 7.68 (s, 1H), 7.53 (d, 2H, 8.9 Hz), 7.39 (d, 2H, ⁴J = 2.2 Hz), 7.13-7.09 (m, 4H), 6.93 (d, 2H, ³J = 3.56 Hz), 3.91 (s, 6H), 3.38 (q, 2H, ³J = 7.5 Hz), 2.85 (q, 4H, ³J = 7.4 Hz), 1.62 (m, 2H, ³J = 7.5 Hz), 1.24 (t, 6H, ³J = 7.4 Hz), 0.99 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): 158.3, 151.0, 145.0, 143.2, 134.8,

133.4, 132.9, 132.4, 132.0, 131.9, 131.8, 131.4, 131.3, 130.5, 130.4, 129.9, 128.7, 127.5, 127.4, 127.3, 126.7, 126.3, 126.1, 125.9, 125.03, 124.99, 124.9, 124.5, 124.3, 124.2, 124.1, 120.43, 120.37, 120.2, 119.8, 116.5, 112.7, 103.0, 96.7, 55.6, 41.9, 23.7, 23.2, 15.7, 11.7; ¹¹B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): -7.38 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2965, 2933, 2832, 2168, 1718, 1626, 1595, 1487, 1436, 1387, 1231, 1112, 810; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 351 (66000), 371 (80500), 650 (sh, 22000), 717 (84000); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 946.2 ([M + H]⁺, 100), 720.2 ([M – ethynylpyrene]⁺, 25); Anal. Calcd for C₆₁H₄₈BN₃O₃S₂: C, 77.45; H, 5.11; N, 4.44. Found: C, 77.23; H, 4.92; N, 4.21.

Compound 50:



To a solution of bodipy **50** (50 mg, 0.04 mmol) in piperidine (10 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (3 mg, 2.1 x 10^{-3} mmol) and CuI (1 mg, 4.3 x 10^{-3} mmol). The solution was degassed with argon for 30 min. Ethylene glycol **55** (26 mg, 0.04 mmol) was then added dropwise and the solution was stirred 4 h at room temperature. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated

with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over absorbent cotton. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-methyl alcohol (ν/ν 97/3) to give 27 mg (48%) of **51** as a green solid; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃-CCl₄ (ν/ν 50/50)): 8.52 (d, 2H, ⁴*J* = 3.6Hz), 8.37-8.30 (m, 4H), 8.20 (d, 2H, ³*J* = 8.3Hz), 8.12-7.91 (m, 12H), 7.75 (s, 1H), 8.02-7.88 (m, 10H), 7.0 (m, 4H), 7.74 (s, 1H), 7.43 (m, 2H), 7.12 (m, 2H), 6.87 (d, 2H, ⁴*J* = 3.7Hz), 4.67 (s, 2H), 3.92 (m, 8H), 3.62 (m, 46H), 3.36 (s, 3H), 2.72 (q, 4H, ³*J* = 7.4 Hz), 1.04 (t, 6H, ³*J* = 7.4 Hz).

3,5-Bis(5-ethylthien-2-yl)bis(1-methoxybenzo)[4,3-*a*:3',4'-*h*]-4,4-bis(1-(6-bromopyrenyl) ethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (51):



Prepared following exptl conditions 1; from **7a** (100 mg, 0.17 mmol), **54** (144 mg, 0.47 mmol), EtMgBr (0.44 ml, 0.44 mmol, 1M in THF), THF (8 mL); chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-cyclohexane (v/v 40/60) to give 180 mg (90%) of **50** as a green solid; mp: 192°C (dec); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃-CCl₄ (v/v 50/50)): 8.48 (d, 2H, ⁴J = 3.6Hz), 8.37 (d, 2H, ³J = 9.0Hz), 8.30 (d, 2H, ³J =

9.0Hz), 8.18 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.3Hz), 8.07-7.80 (m, 12H), 7.75 (s, 1H), 7.99-7.92 (m, 10H), 7.81 (m, 4H), 7.74 (s, 1H), 7.43 (d, 2H, ${}^{4}J$ = 2.1Hz), 7.12 (dd, 2H, ${}^{3}J$ = 8.0Hz, ${}^{4}J$ = 2.4 Hz), 6.87 (d, 2H, ${}^{4}J$ = 3.7Hz), 3.92 (s, 6H), 2.72 (q, 4H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz), 1.04 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): 158.4, 151.24, 151.21, 143.2, 133.5, 132.5, 131.9, 130.8, 130.6, 130.5, 130.3, 130.2, 130.0, 128.9, 128.8, 127.6, 127.2, 127.1, 126.1, 125.8, 125.5, 124.7, 124.5, 124.0, 121.3, 120.4, 120.2, 120.0, 119.9, 112.7, 109.8, 104.7, 103.0, 94.3, 55.6, 23.6, 15.5; ¹¹B NMR (128.4 MHz, CDCl₃-CCl₄ (*v*/*v* 50/50)): -6.1 (s); IR (KBr, cm⁻¹): 2966, 2930, 2830, 2162, 1592, 1487, 1442, 1386, 1237, 1105, 846, 809; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 286 (129000), 351 (101000), 371 (130000), 653 (sh, 25000), 720 (86000); ; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) in progress; Anal. Calcd: in progress.

1,6-Dibromopyrene (52):²¹



To a solution of pyrene (15.0 g, 74.16 mmol) in CCl₄ (375 mL) was added for 5 h a solution of bromine (23.3 g, 148.33 mmol) in CCl₄ (375 mL). The precipitate was filtered and recrystallized 3 times in toluene to give 8.5 g (32 %) of **52** as a white solid; mp 220-221°C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 8.05 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 8.11 (d, 2H ³J = 9.1 Hz), 8.27 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz), 8.45 (d, 2H, ³J

= 9.1 Hz); 13 C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 126.1, 128.4, 128.8, 130.8.

J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1972, 1, 1622; A.
Khatyr, R. Ziessel, Tetrahedron Lett., 2002, 43, 7431.

3-(6-Bromopyren-1-yl)prop-2-yn-1-ol (53):



To a solution of 1,6-dibromopyrene **52** (2.5 g, 6.94 mmol) in THF (50 mL) and diisopropylamine (20 mL) was added $PdCl_2(PPh_3)_2$ (292 mg, 0.36 mmol) and CuI (83 mg, 0.36 mmol). The solution was degassed with argon for 30 min. Prop-2-yn-1-ol (389 mg, 6.94 mmol) was then added dropwise and the solution was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and

Br extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane-petroleum ether (ν/ν 70/30) to dichloromethane to give 1.01 g (44%) of **53** as a white solid; mp: 176-177°C; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ 8.33 (AB, 2H, ^{*AB*}*J* = 9.0 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 186.4 Hz), 8.29 (AB, 2H, ^{*AB*}*J* = 8.8 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 131.4 Hz), 8.15 (AB, 2H, ^{*AB*}*J* = 8.0 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 84.4 Hz), 8.13 (s, 2H), 4.74 (d, 2H, ^{*3*}*J* = 6.1 Hz), 1.83 (t, 1H, ^{*3*}*J* = 6.1 Hz); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 137.5, 133.2, 122.0, 94.5, 88.6, 84.8, 82.2, 51.6; IR (KBr, cm⁻¹): 2982, 2972, 2212, 1478, 1418, 1369, 1200, 1142, 864, 841; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 259.2 ([M + H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₉H₇IO: C, 41.89; H, 2.73. Found: C, 41.66; H, 2.48.

1-Bromo-6-ethynylpyrene (54):



To a solution of **53** (360 mg, 1.08 mmol) in THF (10 mL) was added MnO_2 (938 mg, 10.79 mmol) and KOH (302 mg, 5.40 mmol). The solution was stirred for 1 h and filtered. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, brine, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed by rotary evaporation. The residue was

purified by recrystallization in a mixture of THF and EtOH to give 310 mg (94%) of **54** as a white solid; mp: 220-222°C; ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ 8.37 (AB, 2H, ^{*AB*}*J* = 9.0 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 146.4 Hz), 8.31 (AB, 2H, ^{*AB*}*J* = 9.3 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 98.5 Hz), 8.120 (AB, 2H, ^{*AB*}*J* = 8.4 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 1.1 Hz), 8.17 (AB, 2H, ^{*AB*}*J* = 8.2 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 62.3 Hz), 3.64 (s, 1H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 132.5, 131.4, 130.8, 130.53, 130.46, 129.8, 128.7, 128.3, 127.0, 126.2, 125.7, 125.5, 124.9, 123.8, 120.7, 117.4, 83.1, 82.5; IR (KBr, cm⁻¹): 2981, 2959, 2102, 1476,

1415, 1382, 1143, 842; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 305.2 ($[M + H]^+$, 100); Anal. Calcd for C₁₈H₉Br: C, 70.84; H, 2.97. Found: C, 70.62; H, 2.66.

Ethylene glycol (55):

To a mixture of NaH (157 mg, 6.54 mmol) in THF (15 mL) at 0°C was added dropwise a solution of polyethylene glycol 550 monomethyl ether (3.00 g, 5.45 mmol) in THF (10 mL). The solution was stirred at 0°C for 5 h. A solution of propargyl bromide (972 mg, 6.54 mmol, 80% in toluene) was then added dropwise and the solution was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed by rotary evaporation and CHCl₃ (30 mL) was added. The solution was filtered and the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane to dichloromethane-methyl alcohol (*v*/*v* 97/3) to give 2.70 g (85%) of **55** as a colorless liquid ; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.13 (d, 2H, ⁴J = 2.4 Hz), 3.62-3.45 (m, 46H), 3.30 (s, 3H), 2.39 (t, 1H, ⁴J = 2.4 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 78.7, 74.2, 70.8, 69.4, 67.8, 57.6, 57.0; IR (KBr, cm⁻¹): 2972, 1102; FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) in progress; Anal. Calcd: in progress.

ANNEXES

Données d'acquisition et de dépouillement des structures cristallographiques.

	Compound 8	Compound 19	Compound 20
Formula	$C_{49}H_{41}BN_2O_2S_2$	C ₅₁ H ₃₆ N ₂ O ₂ S ₂ B, 0.5 CH ₂ Cl ₂ , CH ₃ OH	$C_{35}H_{37}BN_2O_2S_2$
M.W	764.77	847.60	592.60
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P-1	P 2 ₁ /c
a [Å]	12.2879 (7)	11.0225 (6)	11.6019 (3)
b [Å]	13.5015 (10)	12.7998 (7)	22.5321 (5)
c [Å]	14.9489 (12)	17.1352 (10)	13.6025 (4)
α [°]	67.988 (3)	111.176 (3)	
β [°]	67.773 (4)	90.737 (2)	118.341 (2)
γ [°]	67.228 (4)	98.606 (3)	
V [Å ³]	2039.7 (3)	2223.0 (2)	3129.7 (14)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
F(000)	804	897	1256
$\rho_{calculd}$ [Mg/m ³]	1.245	1.283	4, 1.258
μ [mm ⁻¹]	0.173	0.23	0.205
Crystal size [mm]	0.100 x 0.200 x 0.300	0.300 x 0.300 x 0.300	0.400 x 0.400 x 0.400
T [K]	293 (2)	293 (2)	293(2)
Reflections collected / Unique	12015 / 3837	16350 / 7523	12015 / 3819 [0.0207]
θ range [°] (completeness)	1.53 < θ < 20.09 (99.4%)	1.28 < θ < 24.80 (98.4%)	2.11 < θ < 21.97 (99.8%)
hkl range	$-11 \le h \le 11$	$-12 \le h \le \! 12$	$-12 \le h \le 12$
	$-13 \le k \le 13$	$-15 \le k \le 15$	$-23 \le k \le 23$
	$-14 \le l \le 14$	$-20 \le l \le 20$	$-14 \le l \le 14$
Refined data / obs. $I > 2\sigma (I)$	3833 / 2882	7523 / 5060	3816 / 3020
Restraints / parameters	0 / 509	41 / 600	0 / 380
Goodness-of-fit on F ²	1.039	1.082	1.037
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0439, wR2 = 0.1043	R1 = 0.0720, wR2 = 0.2115	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1320
R indices (all data)	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1170	R1 = 0.1010, wR2 = 0.2319	R1 = 0.0641, wR2 = 0.1428



Tableau récapitulaif des catactéristiques structurelles des composés 8, 19 et 20. * déviation moyenne des groupements thiényles par rapport au plan du bis-isoindole