

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



## THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I**

Discipline : Chimie

Par

**Laure BONARDI**

---

## **Méthodologies de fonctionnalisation de Boradiazaindacènes.**

---

Soutenue le 28 Septembre 2007 devant la commission d'examen :

Pr. Jean-Pierre LEPOITTEVIN Rapporteur Interne  
Pr. Anthony HARRIMANN Rapporteur Externe  
Pr. Robert DESCHENAUX Rapporteur Externe  
Dr. Raymond ZIESSEL Directeur de Thèse  
Dr. Gilles ULRICH Membre invité



*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).*

*Mes profonds remerciements s'adressent en premier lieu au Dr. Raymond Ziessel, qui m'a accueillie au sein de son équipe, et dont l'encadrement, la disponibilité et les vastes connaissances scientifiques ont été déterminants pour l'avancement de ces travaux.*

*Je remercie également le Dr. Gilles Ulrich qui m'a épaulée durant ces quatre années. Sa curiosité, son enthousiasme, et son amour de la recherche scientifique ont été précieux, j'ai beaucoup appris à ses côtés.*

*Consciente du travail que cela représente, je suis très sensible à l'honneur que me font les Professeurs A. Harriman, R. Deschenaux et J.-P. Lepoittevin en acceptant de juger ce travail.*

*Merci au Dr. Franck Camerel, chargé de recherches au laboratoire, pour son encadrement et la patience qu'il a démontrée à mon égard en m'initiant au domaine des cristaux liquides. Je le remercie également pour les conseils avisés concernant la rédaction du chapitre III. Merci au Dr. Bertrand Donnio pour avoir effectué les mesures DRX sur mes composés, ainsi qu'au Dr. Marc Schmutz pour les mesures de cryo-TEM sur les organogels.*

*Enfin, je remercie chaleureusement le Dr. Michel Schmidt pour la RMN, notamment pour les RMN du Bore, et les mesures en température variable.*

*Merci au Ministère de la Recherche et des Nouvelles Technologies pour l'allocation de recherche de trois ans, et à l'association Naturalia et Biologia pour le soutien financier de la fin de thèse.*

*Ces quatre années de thèse se sont déroulées au sein d'une équipe que je tiens à remercier ici. Sans vous tous, ça n'aurait pas été pareil. En premier lieu, un énorme merci au Dr. Antoinette De Nicola. Hormis ses conseils précieux et son regard avisé, notamment pour la préparation de divers oraux et séminaires tout au long de ma thèse, je tiens surtout à saluer sa droiture et sa franchise.*

*Il y a tous les anciens, les « déjà docteurs », au contact de qui j'ai beaucoup appris, et pour qui j'ai une pensée amicale : Samir Mameri, Nicolas Weibel, Sébastien Goeb, les futurs docteurs à qui je souhaite bonne chance pour l'avenir : Alexandre et sa bonne humeur quotidienne (digne successeur sur les Bodipys), Jean-Hubert (mention particulière à celui qui m'a supportée dans le même bureau, pendant toute la rédaction, ça n'a pas dû être facile tous les jours...), Batcha la gentille ariégeoise pour nos interminables discussions et pour ma remise au sport, Pascal et son immense gentillesse, Stéphane et son petit sourire en coin..., Matthieu ; les étudiants qui ont fait étape au laboratoire et qui ont contribué à la bonne ambiance : Julien, Halim, Christelle, Stéphanie, Mauricio, Juan, Laurence... et tous ceux que j'oublie. Merci également à mes collègues du LMSPC avec qui j'ai joyeusement cohabité durant trois ans, dans le désordre : Patrick, Jean-Mario, Juju, Max, Stellou, Svet, Lamia, Adrien, Pascaline, Matt, Behrang, Laam, Zora...*

*Merci à tous ceux qui me sont le plus proches, et dont l'amitié et le soutien me portent depuis tant d'années : Nadège (meilleure amie et collègue institutrice...), Christine (ma petite poulette préférée) et Fred, Anne-Sophie, Jonathan et Caroline, Géraldine et Benoît, Ibrahim. Merci à Marie-Paule C. et Malick, merci à ma deuxième famille, Marie-Paule W., Albane, Joël et leurs trois enfants, Philippe, Gaëlle et leur fiston, et tous les nordistes de tout là bas là haut (c'est ichi not' baraque) qui sont tellement sympathiques.*

*Merci à ma tata Evelyne et à mes tontons Pierre et Christian.*

*Enfin, merci à mes parents, sans vous, rien n'était possible, votre amour, votre confiance et votre soutien m'ont permis depuis toujours d'avancer dans la vie.*

*Au-delà des mots, merci à toi Gauthier, pour tout ce que je vis à tes côtés.*



## Liste des abréviations

°C	Degré Celsius
Å	Angström
$\epsilon$	Coefficient d'extinction molaire
$\Phi_F$	Rendement quantique de fluorescence
$\lambda_{abs}$	Longueur d'onde d'absorption
$\lambda_{exc}$	Longueur d'onde d'excitation
$\lambda_F$	Longueur d'onde d'émission de fluorescence
$\tau_F$	Temps de vie de l'état excité
<b>Alq<sub>3</sub></b>	Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium
<b>atm.</b>	Atmosphère
<b>BCP</b>	2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénanthroline
<b>BR</b>	Back Reaction (recombinaison de charges)
<b>coll.</b>	Collaborateurs
<b>CS</b>	Charge Separation (État à Charges Séparées)
<b>CT</b>	Charge Transfer (Transfert de Charge)
<b>DDQ</b>	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
<b>DEPT</b>	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
<b>DMAP</b>	4-diméthylaminopyridine
<b>DMF</b>	Diméthylformamide
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>dppz</b>	Dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phenazine
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie Différentielle à Balayage)
<b>EDC</b>	Éthyl-3-[3-(diméthylamino)propyl]carbodiimide
<b>équiv.</b>	Équivalent
<b>ES</b>	Excited State (État excité)
<b>ESI</b>	Electrospray Ionization
<b>EtOH</b>	Éthanol
<b>exp</b>	Exponentielle
<b>FAB</b>	Fast Atomic Bombardment
<b>Fc</b>	Ferrocène
<b>FFEM</b>	Freeze Fracture Electron Microscopy (Microscopie Électronique de Cryofracture)
<b>FT-IR</b>	Infra Rouge à Transformée de Fourier
<b>GS</b>	Ground State (État fondamental)
<b>h</b>	Heure
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>Hz</b>	Herz
<b>irrev.</b>	Irréversible
<b>ITO</b>	Indium Tin Oxide
<b>K</b>	Degré Kelvin
<b>k<sub>nr</sub></b>	Constante de vitesse de désexcitation non-radiative
<b>k<sub>r</sub></b>	Constante de vitesse de désexcitation radiative
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>M</b>	Moles par litre
<b>MeOD</b>	Méthanol deutérié
<b>MeOH</b>	Méthanol

<b>MET</b>	Microscopie Électronique à Transmission
<b>mol</b>	Mole ou molaire
<b>NOESY</b>	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
<b><math>\alpha</math>-NPD</b>	<i>N,N'</i> -di-[(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphényl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine
<b>OLED</b>	Organic Light Emitting Diod
<b>ORTEP</b>	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
<b>Pd/C</b>	Palladium sur Charbon
<b>PEDOT :PSS</b>	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène Poly(StyrèneSulfonate)
<b>PET</b>	Photo-Induced Electron Transfer (transfert d'électrons photo-induit)
<b>POM</b>	Polarized Optical Microscopy (Microscopie Optique à lumière Polarisée)
<b>ppm</b>	Partie par million
<b><i>p</i>-TsOH</b>	Acide paratoluènesulfonique
<b>PVK</b>	Polyvinylcarbazole
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>RX</b>	Rayons X
<b>SAXS</b>	Small Angle X-Rays Scattering
<b>SCE</b>	Saturated Calomel Electrode
<b>t. a.</b>	Température ambiante
<b>TDI</b>	Toluène Diisocyanate
<b>TFA</b>	Acide Trifluoroacétique
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>u. a.</b>	Unités arbitraires
<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b>WAXS</b>	Wide Angle X-Rays Scattering





# *Table des matières*

<b>CHAPITRE I : Introduction générale</b> .....	17
<b>I. Quelques définitions</b> .....	18
<b>1. Les différents modes de désexcitation d'une espèce depuis un de ses états excités</b> .....	18
<b>2. Durée de vie et rendement quantique d'une molécule fluorescente</b> .....	20
<i>2.1. La durée de vie de l'état excité</i> .....	21
<i>2.2. Le rendement quantique d'émission</i> .....	21
<i>2.3. Spectre d'excitation d'une molécule fluorescente</i> .....	21
<b>II. Les composés luminescents</b> .....	21
<b>III. Les BODIPYS®</b> .....	25
<b>IV. Les applications des Bodipys</b> .....	29
<b>1. La détection d'analytes</b> .....	29
<b>2. Marquage biologique et cassettes pour le transfert d'énergie</b> .....	39
<b>3. Pour des nouveaux matériaux</b> .....	43
<i>3.1. Les Bodipys dans les systèmes optoélectroniques : exemple</i> .....	43
<i>3.2. Les Bodipys dans les OLEDs</i> .....	44
<b>V. La matière molle : les cristaux liquides et les gels</b> .....	47
<b>1. Les cristaux liquides</b> .....	47
<i>1.1. Les principaux états fondamentaux de la matière</i> .....	47
1.1.1. L'état solide cristallin.....	47
1.1.2. L'état liquide isotrope.....	48
1.1.3. L'état gazeux.....	48
<i>1.2. Les états intermédiaires</i> .....	48
<i>1.3. Les cristaux liquides thermotropes</i> .....	50
1.3.1. Structure, constitution chimique et exemples.....	50
1.3.2. Les composés discotiques.....	51

1.3.2.1. Structure et exemples de composés discotiques.....	51
1.3.3. Nature des mésophases thermotropes.....	52
1.3.3.1. Les mésophases des composés calamitiques.....	52
1.3.3.2. Les mésophases des composés discotiques.....	53
1.3.4. Propriétés des mésophases induites par les composés discotiques, applications.....	54
<i>1.4. Les cristaux liquides lyotropes.....</i>	<i>58</i>
1.4.1. Structure, constitution chimique et exemples.....	58
1.4.2. La nature des mésophases lyotropes.....	59
1.4.2.1. Les mésophases des composés amphiphiles.....	59
1.4.2.2. Les mésophases des composés chromoniques.....	60
<i>1.5. Les techniques de caractérisation des mésophases.....</i>	<i>60</i>
1.5.1. Principe de la microscopie à lumière polarisée.....	60
1.5.2. Les principes de la calorimétrie à balayage différentiel (DSC).....	61
1.5.3. Principes de la diffraction des rayons X.....	61
<b>2. Les gels.....</b>	<b>62</b>
<i>2.1. Définitions et exemples.....</i>	<i>62</i>
<i>2.2. Les gels dits « intelligents ».....</i>	<i>64</i>
<i>2.3. Les gels comme agents directeurs de la synthèse de matériaux nanoporeux.....</i>	<i>66</i>
<i>2.4. Les gels luminescents.....</i>	<i>66</i>
<i>2.5. Les gels à base de cristaux liquides.....</i>	<i>68</i>
<i>2.6. Autres applications.....</i>	<i>69</i>
<b>VI. Les objectifs du travail de thèse.....</b>	<b>70</b>
<b>CHAPITRE II : Bodipy fonctionnalisés en position <i>meso</i>.....</b>	<b>76</b>
<b>I. Synthèse et propriétés des Bodipys substitués en position <i>meso</i> par des fonctions phényle-urées et –thiourées.....</b>	<b>76</b>
<b>1. Des iso-cyanates et –thiocyanates vers les urées et thiourées.....</b>	<b>76</b>
<i>1.1. Synthèse des dérivés nitro, structure aux rayons X d'un de ces dérivés.....</i>	<i>77</i>
<i>1.2. Caractérisation et étude des spectres RMN <sup>1</sup>H en solution.....</i>	<i>81</i>
<i>1.3. Synthèse des dérivés aminés.....</i>	<i>84</i>
<i>1.4. Préparation d'iso- et isothio-cyanates à partir d'un dérivé aminé : le 4-aminophényle Bodipy.....</i>	<i>86</i>

1.5. Une première voie de synthèse vers les phényle-urées et –thiourées : à partir des isocyanates et isothiocyanates de Bodipy.....	88
<b>2. Une deuxième voie de synthèse vers les phényle-urées et –thiourées : à partir des amino-Bodipys, avec des iso(thio)cyanates commerciaux.....</b>	<b>91</b>
2.1. Synthèse.....	91
2.2. Caractéristiques RMN et IR des composés synthétisés, urées et thiourées.....	93
2.3. Propriétés photophysiques des dérivés nitro, amino, isocyanate, urée et thiourée.....	95
2.4. Propriétés électrochimiques.....	101
2.5. Combinaison de l'électrochimie et de la photophysique.....	108
<b>II. Synthèse et propriétés des Bodipys substitués en position <i>meso</i> par des fonctions dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phenazine (dppz) et indole.....</b>	<b>113</b>
1. Synthèse et caractérisation des ligands.....	113
2. Propriétés photophysiques.....	117
3. Propriétés électrochimiques.....	119
4. Combinaison des données photophysiques et électrochimiques.....	121
<b>III. Conclusion.....</b>	<b>122</b>
<b>CHAPITRE III : Application à la formation d'organogels et de mésophases fluorescentes et à l'élaboration de dispositifs électroluminescents.....</b>	<b>126</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>126</b>
<b>II. Formation de mésophases et d'organogels fluorescents.....</b>	<b>126</b>
1. Bodipys portant en position <i>meso</i> un motif trialkoxygallate.....	127
1.1. Fonctionnalisation de l'amino-Bodipy <b>5</b> : formation de la liaison amide et introduction de chaînes alkyles.....	127
1.2. Structure aux rayons X du Bodipy <b>20</b> .....	128
1.3. Propriétés thermiques.....	131
2. Bodipys portant en position <i>meso</i> deux motifs trialkoxygallate.....	133
2.1. Synthèse des Bodipys <b>26</b> et <b>27</b> .....	134
2.2. Structures aux rayons X des composés <b>26</b> et <b>27</b> .....	135

2.2.1. Structure aux rayons X du Bodipy <b>26</b> .....	135
2.2.2. Structure aux rayons X du Bodipy <b>27</b> .....	137
2.3. <i>Fonctionnalisation du bis-amino-Bodipy 27 : formation des deux liaisons amide et introduction de six chaînes alkyles</i> .....	139
2.4. <i>Propriétés thermiques</i> .....	140
2.5. <i>Propriétés spectroscopiques en solution des composés 20 à 30</i> .....	141
2.6. <i>Propriétés électrochimiques en solution</i> .....	144
<b>3. Bodipys portant en position meso les plate-formes P<sup>n</sup></b> .....	<b>149</b>
3.1. <i>Synthèse</i> .....	149
3.2. <i>Propriétés spectroscopiques en solution</i> .....	150
3.3. <i>Propriétés thermotropes des composés 32, 33 et 34</i> .....	152
3.4. <i>Structure aux rayons X du composé 31</i> .....	158
3.5. <i>Spectroscopie FT-IR à température variable</i> .....	161
3.6. <i>Modélisation de l'arrangement moléculaire du composé 34 au sein de la mésophase Col<sub>h</sub></i> .....	162
3.7. <i>Observation de la luminescence à l'état solide en fonction de la température</i> .....	165
3.8. <i>Propriétés de gélification de solvants organiques</i> .....	166
3.8.1. Tests de gélification et détermination des concentrations minimales de gélification...	166
3.8.2. RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C, expériences 2D NOESY sur le Bodipy <b>34</b> .....	168
3.8.3. RMN <sup>1</sup> H et <sup>11</sup> B à température variable sur des gels dans le nonane.....	170
3.8.4. Détermination de la température de transition sol-gel par DSC, observation des gels de nonane par POM.....	171
3.8.5. Morphologie des gels de nonane, MET (Microscopie Électronique à Transmission) et Microscopie Électronique de Cryofracture (FFEM).....	172
3.8.6. Spectroscopie FT-IR à température variable sur un gel de nonane.....	174
3.8.7. Spectroscopie d'absorption UV-Visible à concentration variable.....	174
3.8.8. Spectroscopie d'émission de fluorescence à concentration et température variables...	178
<b>III. Élaboration d'OLEDs à partir des composés 20 à 25</b> .....	<b>181</b>
<b>1. Formation d'une OLED simple</b> .....	<b>182</b>
<b>2. OLEDs multi-couches</b> .....	<b>184</b>
2.1. <i>Couche émettrice à base d'Alq<sub>3</sub></i> .....	184
2.2. <i>Couche émettrice à base de PVK</i> .....	190

3. Résumé.....	192
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>193</b>
<b>CHAPITRE IV : Bodipys fonctionnalisés en positions <math>\beta</math>-pyrroliques.....</b>	<b>197</b>
<b>I. Synthèse d'un Bodipy portant une fonction acétylénique vrai en position <i>meso</i>.....</b>	<b>197</b>
1. Synthèse du Bodipy protégé par une fonction triéthylsilyle.....	197
2. Optimisation des conditions de déprotection de la fonction triéthylsilyle.....	199
3. Propriétés photophysiques des composés 35 et 36.....	200
4. Couplages croisés de type Sonogashira sur la fonction acétylénique vrai.....	202
<b>II. Halogénéation des positions pyrroliques d'un Bodipy portant en <i>meso</i> un groupement méthyle.....</b>	<b>204</b>
1. Synthèse du pyrrole de Knorr et du Bodipy initial.....	204
2. Choix des conditions de réaction pour l'halogénéation.....	206
<b>III. Mise au point des couplages croisés de Sonogashira sur les positions <math>\beta</math>-pyrroliques.....</b>	<b>209</b>
<b>IV. La chimie sur l'atome de Bore.....</b>	<b>213</b>
1. Principes et mise en oeuvre, applications.....	213
2. Substitution des fluors sur les synthons halogénés par des fonctions p-tolylacétylènes et alkylacétylènes.....	214
3. Mise au point de la combinaison de la chimie sur les positions $\beta$ -pyrroliques et sur le Bore.....	218
4. Propriétés photophysiques.....	222
4.1. Propriétés d'absorption UV-Visible.....	222
4.2. Propriétés d'émission de fluorescence.....	228

<b>V. Application à l'obtention d'un précurseur de marqueur pour du matériel biologique.....</b>	<b>233</b>
<b>1. Iodation des positions <math>\beta</math>-pyrroliques.....</b>	<b>234</b>
<b>2. Couplages de Sonogashira et sélectivité, substitution sur le Bore.....</b>	<b>235</b>
<i>2.1. Couplages sur le Bodipy 54.....</i>	<i>235</i>
<i>2.2. Induction de la sélectivité.....</i>	<i>237</i>
<b>3. Synthèse d'un précurseur potentiel de marqueur pour le matériel biologique.....</b>	<b>241</b>
<i>3.1. Choix et synthèse de la fonction de greffage, couplage en position meso.....</i>	<i>243</i>
<i>3.2. Iodation des positions <math>\beta</math>-pyrroliques.....</i>	<i>244</i>
<i>3.3. Dernière étape vers l'obtention de la molécule cible, substitution sur le Bore.....</i>	<i>245</i>
<b>4. Propriétés photophysiques.....</b>	<b>246</b>
<i>4.1. Propriétés d'absorption.....</i>	<i>247</i>
<i>4.2. Propriétés d'émission.....</i>	<i>249</i>
<b>VI. Conclusion.....</b>	<b>252</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>255</b>
<b>Experimental section.....</b>	<b>258</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>291</b>



## **Chapitre I :**

### **Introduction générale**





L'objet de cette introduction générale est tout d'abord de revenir brièvement sur des notions et définitions associées à l'émission de lumière par un fluorophore organique, de situer les Bodipys dans cette gamme de composés organiques fluorescents, et d'expliquer les caractéristiques qui font de cette famille de molécules des candidats de choix dans l'élaboration d'édifices fluorescents pour diverses applications. En nous basant sur des exemples choisis dans la littérature, nous justifierons le choix des fonctionnalités que nous avons souhaité intégrer sur nos Bodipys, l'essentiel du travail portant en premier lieu sur les méthodologies mises au point pour y parvenir.

## I. Quelques définitions

### 1. Les différents modes de désexcitation d'une espèce depuis un de ses états excités

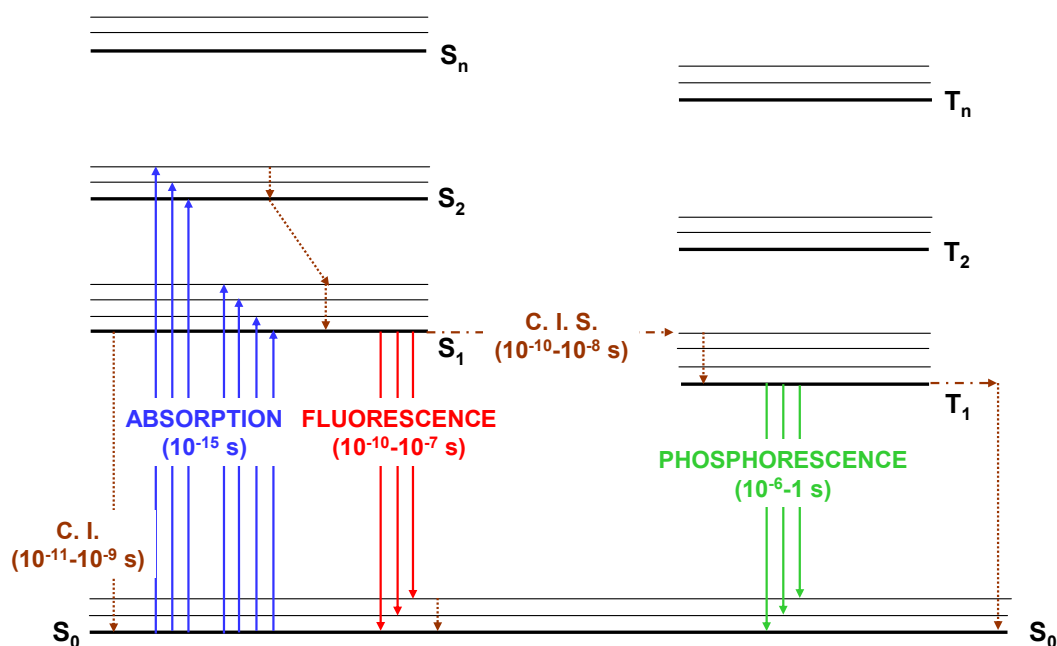
La luminescence est l'émission de lumière ultraviolette, visible, ou encore infrarouge d'une espèce donnée, depuis un de ses états excités<sup>1</sup>. Selon le mode d'excitation de cette espèce, le type de luminescence varie (photoluminescence, radioluminescence, électroluminescence...). La fluorescence et la phosphorescence sont des cas particuliers de luminescence, et plus exactement de photoluminescence, puisque le mode d'excitation dans ces cas est l'absorption d'un photon, qui amène une espèce se trouvant dans son état fondamental, vers un état électroniquement excité.

Lorsqu'une molécule se trouve dans son état excité après absorption d'un photon, elle peut retourner à son état fondamental par émission de luminescence, c'est un chemin de désexcitation *radiative*. Il existe également d'autres chemins de désexcitation, sans émission de lumière, qui sont appelés désexcitations *non-radiatives*.

Le diagramme de Jablonski est un moyen classique de visualiser tous ces chemins possibles de désactivation :

---

<sup>1</sup> Valeur, B. In *Molecular Fluorescence : Principles and Applications* ; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.



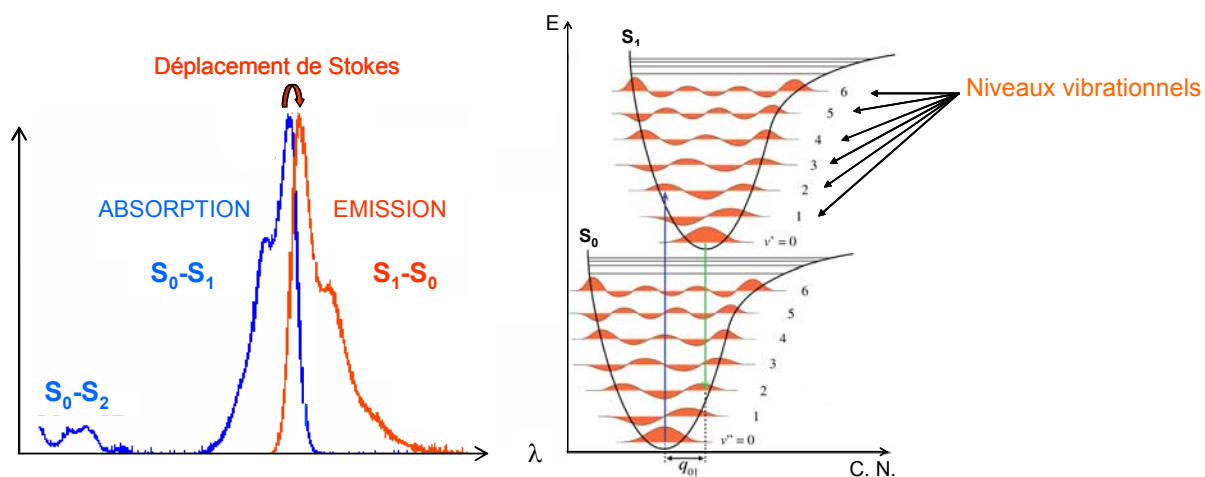
**Figure 1** : Diagramme de Jablonski. S<sub>0</sub> = état fondamental, S<sub>n</sub> = état excité singulet d'ordre n, T<sub>n</sub> = état excité triplet d'ordre n, C. I. = conversion interne, C. I. S. = croisement intersystème. Entre parenthèses sont indiquées les durées moyennes des différents phénomènes.

Les états électroniques *singulets* (de multiplicité de spin égale à 1) sont dénotés S<sub>0</sub> (pour l'état fondamental, de plus basse énergie) puis S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, etc.... et les états triplets (de multiplicité de spin égale à 3, donc correspondant à trois états d'énergie égale), T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, etc.... À chaque état électronique excité sont associés des niveaux vibrationnels.

La *Conversion Interne* (notée C.I. sur le diagramme) est une *transition non-radiative* entre deux états électroniques de même multiplicité. En solution, ce processus est suivi d'une relaxation vers le niveau vibrationnel le plus stable de l'état électronique final (typiquement, l'énergie vibrationnelle en excès est transmise au solvant via des collisions entre l'espèce excitée et les molécules de solvant qui l'entourent).

L'émission de photons accompagnant la relaxation de l'état S<sub>1</sub> vers l'état S<sub>0</sub> est appelée *fluorescence*. À quelques exceptions près, l'émission de fluorescence a lieu à partir de l'état S<sub>1</sub> et ses caractéristiques ne dépendent donc pas de la longueur d'onde d'excitation (si bien sûr une seule espèce est présente à l'état fondamental). Le spectre de fluorescence se trouve à des énergies plus basses que le spectre d'absorption, à cause de la perte d'énergie due à la relaxation vibrationnelle dans l'état excité. En général, les différences d'énergie entre les niveaux vibrationnels sont les mêmes à l'état fondamental et à l'état excité, et le spectre de fluorescence est donc l'image dans un miroir de la première bande d'absorption. La différence d'énergie entre le maximum d'émission de fluorescence et le maximum de la première bande

d'absorption pour la même transition électronique est appelé *déplacement de Stokes* (exprimé en nombre d'onde). Pour un état excité singulet, les coordonnées nucléaires de l'état excité sont quasiment les mêmes que dans l'état fondamental (il n'y a que très peu de distorsion de la molécule entre les deux états). En conséquence, les états vibrationnels atteints après excitation sont faibles en énergie et le déplacement de Stokes est faible.



**Figure 2** : Déplacement de Stokes.

Le *croisement intersystème* est une *transition non-radiative* entre deux états vibrationnels proches en énergie, mais de multiplicité différente. Cette transition est en principe interdite, mais le couplage spin-orbite peut être suffisamment prononcé (par exemple en présence d'un atome lourd) pour rendre cette transition possible.

Après le croisement intersystème, l'espèce excitée peut revenir à son état fondamental par transition radiative  $T_1-S_0$ . C'est le phénomène de *phosphorescence*. Cette transition, interdite en théorie, possède une constante de vitesse faible, et bien souvent, les chemins de désexcitation non-radiative sont favorisés par rapport au phénomène de phosphorescence. Néanmoins, à basse température, ou en milieu « rigide », cette transition peut être observée car alors elle n'entre plus en compétition avec le croisement intersystème « retour »  $T_1-S_1$  (fluorescence « délai ») ou la conversion interne.

## 2. Durée de vie et rendement quantique d'une molécule fluorescente

Deux grandeurs caractérisent une molécule fluorescente : la durée de vie de son état excité et son rendement quantique d'émission.

### 2.1. La durée de vie de l'état excité

Soient  $k_r$  et  $k_{nr}$  les constantes de vitesse de désactivation radiative et non radiative d'une molécule à l'état excité singulet  $S_1$ . La molécule, dans son état excité  $S_1$ , retourne à l'état fondamental en suivant une courbe monoexponentielle (à condition qu'une seule espèce soit présente à l'état excité) du type  $I_F(t) = A \exp(-t/\tau)$  où  $A$  est une constante.

La durée de vie de l'état excité, notée  $\tau$ , est donnée par :  $\tau = 1 / (k_r + k_{nr})$ .

La durée de vie de l'état excité définit en fait la fenêtre de temps durant laquelle on peut observer le phénomène de fluorescence.

### 2.2. Le rendement quantique d'émission

Le rendement quantique d'émission de fluorescence, noté  $\Phi$ , est le rapport du nombre de photons émis au nombre de photons absorbés pendant la durée de vie de l'état excité.

Il est donné par :  $\Phi = k_r / (k_r + k_{nr})$

En pratique, le rendement quantique du composé étudié est déterminé par comparaison avec un composé fluorescent de référence, dont il est souhaitable qu'il puisse être excité à la même longueur d'onde, et que son spectre d'émission couvre le même domaine que celui du composé à étudier.

### 2.3. Spectre d'excitation d'une molécule fluorescente

Ce spectre représente la variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation, pour une longueur d'onde d'observation donnée. Si une seule espèce est présente à l'état fondamental, ce spectre est identique au spectre d'absorption.

## II. Les composés luminescents

Les composés luminescents peuvent être de type très différents :

- des composés inorganiques tels que l'ion uranyle ( $\text{UO}_2^+$ ), ou encore certains cristaux tels que ZnS, CdS, CdSe etc. ....

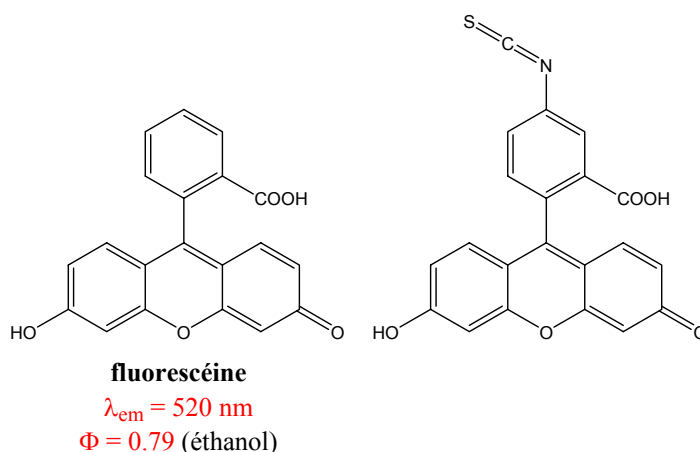
- des composés organométalliques tels que des complexes de métaux de transition (ruthénium, rhénium, cuivre), d'ions lanthanides, etc. ...

- des composés organiques tels que :

- les hydrocarbures aromatiques (naphtalène, anthracène, pyrène, ...)
- certains acides aminés (tryptophane, phénylalanine, tyrosine, ...)

Ces acides aminés sont responsables en partie de l'autofluorescence des milieux biologiques. Cette autofluorescence est responsable du bruit de fond observé lorsque l'on cherche à marquer du matériel biologique par un fluorophore. Des filtres spécifiques sont alors employés pour éliminer cette fluorescence parasite.

- les dérivés de la *fluorescéine*



**Figure 3** : La fluorescéine et un de ses dérivés.

Les dérivés de la fluorescéine<sup>2</sup> sont devenus des standards dans le domaine du marquage biologique (notamment le dérivé possédant une fonction isothiocyanate), pour la détection d'ions ou de  $\text{NO}^3$ , ou pour l'élaboration de tandems donneur-accepteur (diades) pour le

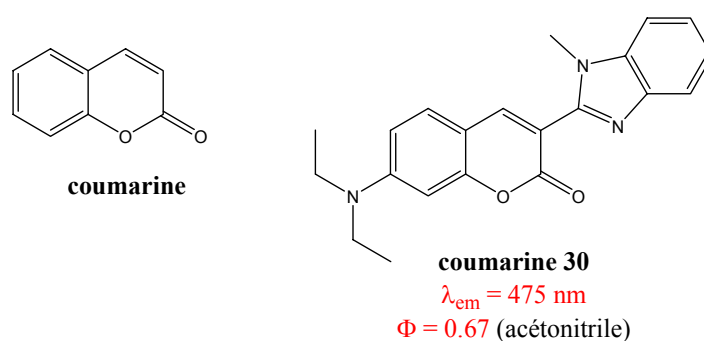
<sup>2</sup> J. T. Hewitt, B. W. Perkins, *J. Chem. Soc. Trans.* **1900**, 77, 1324 ; E. Schleicher, U.S. Patent 516577, **1894**.

<sup>3</sup> M. H. Lim, B. A. Wong, W. H. Pitcock, Jr., D. Mokshagundam, M.-H. Baik, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14364 ; C. C. Woodroffe, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11458 ; E. M. Nolan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14270 ; T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Higuchi, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12399 ; A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 649 ; K. Niikura, A. Metzger, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8533.

transfert d'énergie<sup>4</sup> car ils ont des coefficients d'extinction molaire ainsi que des rendements quantiques élevés, et présentent l'avantage d'être solubles dans l'eau. Néanmoins, leurs points faibles sont : (i) la sensibilité de leur intensité de fluorescence au pH, (ii) leur dégradation sous l'effet de l'excitation lumineuse (photoblanchiment).

- les *coumarines*

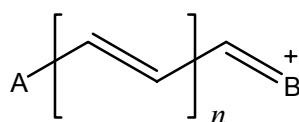
Deux exemples de cette famille de dérivés fluorescents<sup>5</sup> sont représentés dans la **figure 4** ci-dessous.



**Figure 4** : Les coumarines.

- les *streptocyanines* et les *cyanines*

Ce sont des composants de la famille des sels de polyméthinium, dont la formule générale est représentée ci-dessous.



Ces colorants sont un sous-groupe des colorants appelés polyméthines, du nom qui leur a été donné par W. König en 1922<sup>6</sup>, et qui dérive du motif (-CH=) qui est commun à toute cette famille de molécules. Dans le cas des cyanines<sup>7</sup>, A et B sont des atomes d'azote, dont l'un est chargé positivement, et sont inclus dans un hétérocycle conjugué. Dans le cas des streptocyanines, les atomes d'azote ne sont pas inclus dans un hétérocycle conjugué. En

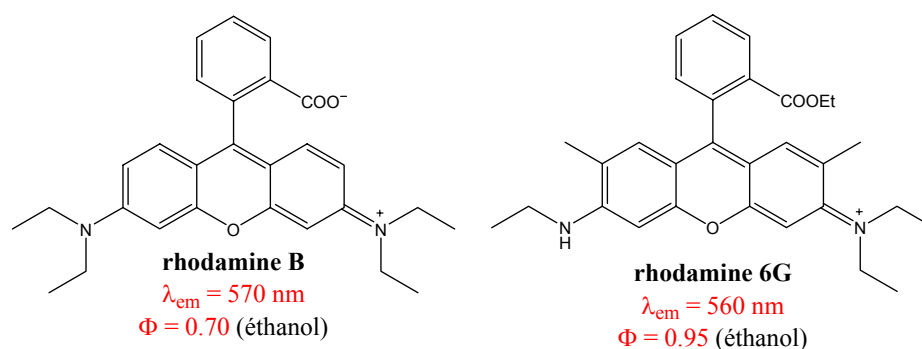
<sup>4</sup> J. Han, J. Jose, E. Mei, K. Burgess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1684.

<sup>5</sup> J. Wang, X. Qian, J. Cui, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4308 ; S. Mizukami, T. Nagano, Y. Urano, A. Odani, K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3920 ; R. Sen, D. Kravarty, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 2428.

<sup>6</sup> W. König, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 3306.

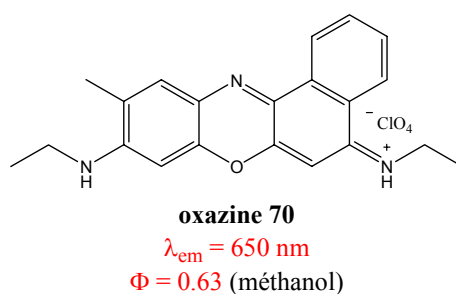
<sup>7</sup> R. B. Mujumdar, L. A. Ernst, S. R. Mujumdar, C. J. Lewis, A. S. Waggoner, *Bioconjugate Chem.* **1993**, *4*, 105. A. A. Ischenko, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 865 ; C. H. G. Williams, *Trans. Roy. Soc. Edimburgh* **1856**, *21*, 377.

augmentant le nombre  $n$ , la conjugaison est augmentée, et en conséquence la longueur d'onde d'émission<sup>8</sup>. Ainsi, une large gamme spectrale peut être couverte. Mais le squelette de certaines de ces molécules est flexible, ce qui engendre une perte de rendement quantique<sup>9</sup>, notamment dans la gamme spectrale du proche infrarouge et de l'infrarouge (où les chemins de désexcitation non-radiative, comme la rotation autour des liaisons ou ici l'isomérisation *cis-trans*, sont favorisés). Dans la classe des streptocyanines se trouvent les familles des rhodamines et des oxazines (voir figures 5 et 6 ci-dessous).



**Figure 5** : Exemples de rhodamines.

Les dérivés de la rhodamine sont également très prisés pour le marquage biologique<sup>10</sup>, ou pour la détection sélective d'ions dans l'eau<sup>11</sup>, de par leurs coefficients d'extinction molaire, leurs rendements quantiques d'émission élevés et parce que ce sont des espèces chargées, donc solubles dans l'eau.



**Figure 6** : Exemple d'oxazine.

<sup>8</sup> V. Buû, M. Schreiber, M. P. Fùlscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3189 ; J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1197.

<sup>9</sup> A. Sanchez-Galvez, P. Hunt, M. A. Robb, M. Olivucci, T. Vreven, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2911 ; S. A. Soper, Q. L. Mattingly, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3144.

<sup>10</sup> R. B. Mujumbar, L. A. Ernst, S. R. Mujumbar, A.S. Waggoner, *Cytometry* **1989**, *10*, 11.

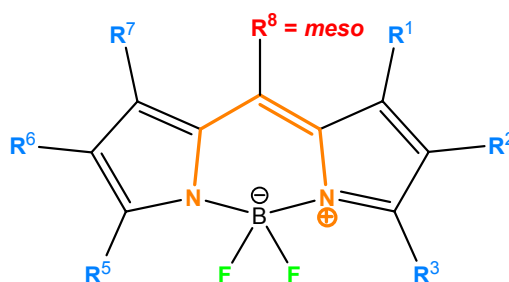
<sup>11</sup> S.-K. Ko, Y.-K. Yang, J. Tae, I. Shin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14150 ; Y.-K. Yang, K.-J. Yook, J. Tae, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16760.



Les oxazines<sup>12</sup> sont également très employés dans le domaine de la détection d'ions en solution aqueuse.

### III. Les BODIPYS®

Bodipys® est une marque déposée par la firme Molecular Probes<sup>13</sup>. Ce nom générique représente une famille de molécules, formellement, les **4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacènes** ou **BOroDIPYrométhènes**.



**Figure 7** : Formule générale d'un Bodipy.

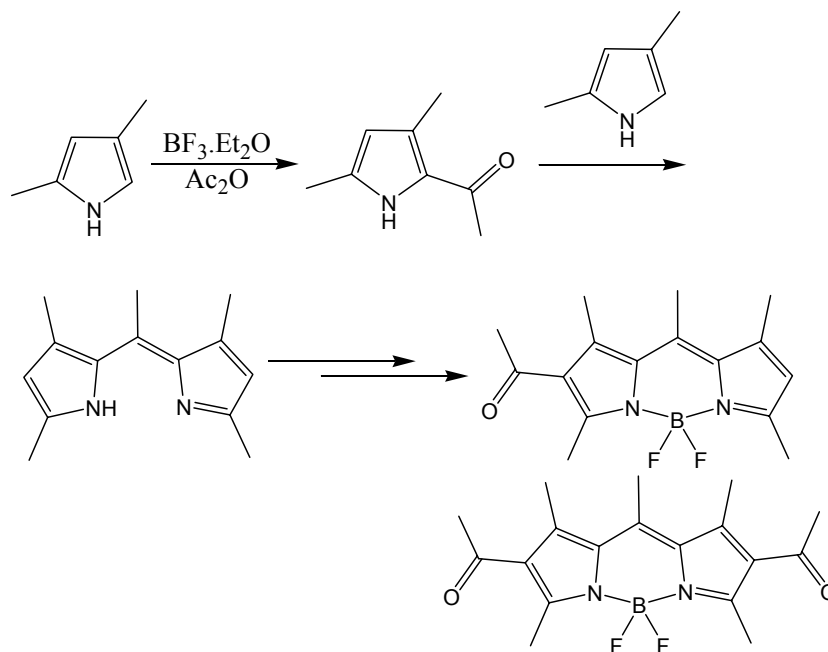
Ces composés font partie de la famille des cyanines, ce sont en fait des cyanines monométhine (représenté en orange sur la **figure 7**). La première synthèse de ce type de composés remonte à 1968 avec les travaux de Treibs et Kreuzer<sup>14</sup>. Par acétylation du 2,4-diméthylpyrrole dans l'anhydride acétique à reflux, en présence de BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O, ils ont obtenu des complexes de bore qui se sont avérés très stables et intensément fluorescents (jaune-verts). Ils ont alors comparé la fluorescence de ces complexes en solution à celle de la fluorescéine.

De façon plus générale, ils ont mis au point la synthèse de ce type de molécules en complexant le fragment BF<sub>2</sub> par déprotonation du dipyrrométhène intermédiaire avec une amine tertiaire telle que la triéthylamine et réaction avec du BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O.

<sup>12</sup> A. B. Descalzo, R. Martinez-Manez, R. Radeaglia, K. Rurack, J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3418.

<sup>13</sup> Haugland, R. P. in *Handbook of Molecular Probes and Research Products*, 9th ed.; Molecular Probes, Inc.: Eugene, OR, 2002.

<sup>14</sup> A. Treibs, F.-H. Kreuzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208.



**Schéma 1** : Les premiers Bodipys synthétisés par Treibs et Kreuzer<sup>14</sup>.

Les Bodipys possèdent donc des propriétés photophysiques similaires à la famille de cyanines, à savoir des coefficients d'extinction molaire élevés et l'allure des spectres d'absorption et d'émission. Néanmoins, les Bodipys sont beaucoup moins flexibles que leurs analogues car le squelette cyanine est complexé par un fragment  $\text{BF}_2$ , ce qui leur confère des rendements quantiques plus élevés.

L'émission de fluorescence de ces composés se fait à partir d'un état excité singulet. Récemment, la phosphorescence de ces composés a pu être mise en évidence dans des diades où la sous-unité Bodipy est liée de façon covalente à des complexes de Ruthénium(II)<sup>15</sup>.

De plus, ces composés sont remarquablement stables, chimiquement et photochimiquement (ils sont résistants au phénomène de photoblanchiment, dégradation photochimique d'un fluorophore), solubles dans une grande variété de solvants, et leurs potentiels rédox accessibles en font de bons candidats pour la formation de systèmes basés sur le transfert d'électrons ou d'énergie. Finalement, leurs propriétés optiques (absorption et émission) sont modifiables à souhait en fonction de la nature des substituants présents en position *meso*<sup>16</sup>, ou en positions pyrroliques<sup>17</sup>.

<sup>15</sup> M. Galletta, F. Puntoriero, S. Campagna, C. Chiorboli, M. Quesada, S. Goeb, R. Ziessel, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4348 ; M. Galletta, S. Campagna, M. Quesada, G. Ulrich, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **2005**, 4222.

<sup>16</sup> B. Guo, X. Peng, A. Cui, Y. Wu, M. Tian, L. Zhang, X. Chen, Y. Gao, *Dyes and Pigments* **2007**, *73*, 206 ; A. Cui, X. Peng, J. Fan, X. Chen, Y. Wu, B. Guo, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *186*, 85 ; T. V. Goud, A. Tutary, J.-F. Biellmann, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5084 ; H. Röhr, C. Trieflinger, K. Rurack, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 689 ; W. Qin, M. Baruah, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, N. Boens, *J. Phys. Chem. A* **2005**,

La sensibilité du cœur cyanine des Bodipy à la nature des substituants permet donc de moduler finement les longueurs d'onde d'absorption et d'émission de ces produits.

Dans la **figure 8** sont représentés quelques exemples de Bodipys présentant, en raison de leurs substituants différents, notamment sur les positions pyrroliques R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, des longueurs d'onde d'absorption et d'émission bien différentes. Les efforts se sont notamment focalisés sur l'obtention de Bodipys absorbant et émettant dans le proche infrarouge<sup>18</sup>. Ce domaine de longueur d'onde, est très intéressant, notamment pour ce qui est du marquage biologique<sup>19</sup> ou encore de la détection d'ions (voir paragraphe IV.1.). Dans cette zone de longueur d'ondes, l'absorption de l'eau et de l'hémoglobine et l'autofluorescence des tissus est minimale. De plus, la diffusion par des milieux denses tels que les tissus est moins importante, d'où une meilleure pénétration de la lumière d'excitation. Le point faible de ces composés réside dans leurs rendements quantiques de fluorescence souvent réduits, ce qui limite leur utilisation, dans le domaine notamment du marquage biologique. Pour pallier cet inconvénient, la stratégie la plus communément adoptée consiste à réduire les degrés de liberté au sein de ces molécules, pour à la fois étendre la conjugaison et restreindre la rotation des substituants du Bodipy, autrement dit, figer le système chromophorique (voir **figure 8a**). Ceci se révèle particulièrement efficace, notamment, dans le cas des complexes du di(iso)indométhène<sup>20</sup> (voir **figure 8b**).

Dans ce contexte, la synthèse des aza-Bodipy<sup>21</sup> par les équipes de O'Shea et Carreira est également remarquable, ces complexes présentant des longueurs d'onde d'émission s'étalant

---

109, 7371 ; G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2070 ; G. Ulrich, R. Ziessel, *Synlett* **2004**, 439 ; G. Ulrich, R. Ziessel, *Tet. Lett.* **2004**, 45, 1949.

<sup>17</sup> W. Qin, T. Rohand, M. Baruah, A. Stefan, M. Van der Auweraer, W. Dehaen, N. Boens, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 420, 562 ; A. B. Zaitsev, R. Méallet-Renault, E. Y. Schmidt, A. I. Mikhaleva, S. Badré, C. Dumas, A. M. Vasiltssov, N. V. Zorina, R. B. Pansu, *Tetrahedron* **2005**, 61, 2683 ; W. N. Siska, N. Ono, T. Yano, M. Wada, *Dyes and Pigments* **2002**, 55, 143 ; A. Burghart, H. Kim, M. B. Welch, L. H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7813 ; L. H. Thoresen, H. Kim, M. B. Welch, A. Burghart, K. Burgess, *Synlett* **1998**, 1276.

<sup>18</sup> Z. Dost, S. Atilgan, E. U. Akkaya, *Tetrahedron* **2006**, 62, 8484 ; T. Rohand, M. Baruah, W. Qin, N. Boens, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **2006**, 266 ; T. Rohand, W. Qin, N. Boens, W. Dehaen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4658 ; K. Tan, L. Jaquinod, R. Paolesse, S. Nardis, C. Di Natale, A. Di Carlo, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, K. M. Smith, *Tetrahedron* **2004**, 60, 1099 ; J. Chen, A. Burghart, A. Derecskei-Kovacs, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2900.

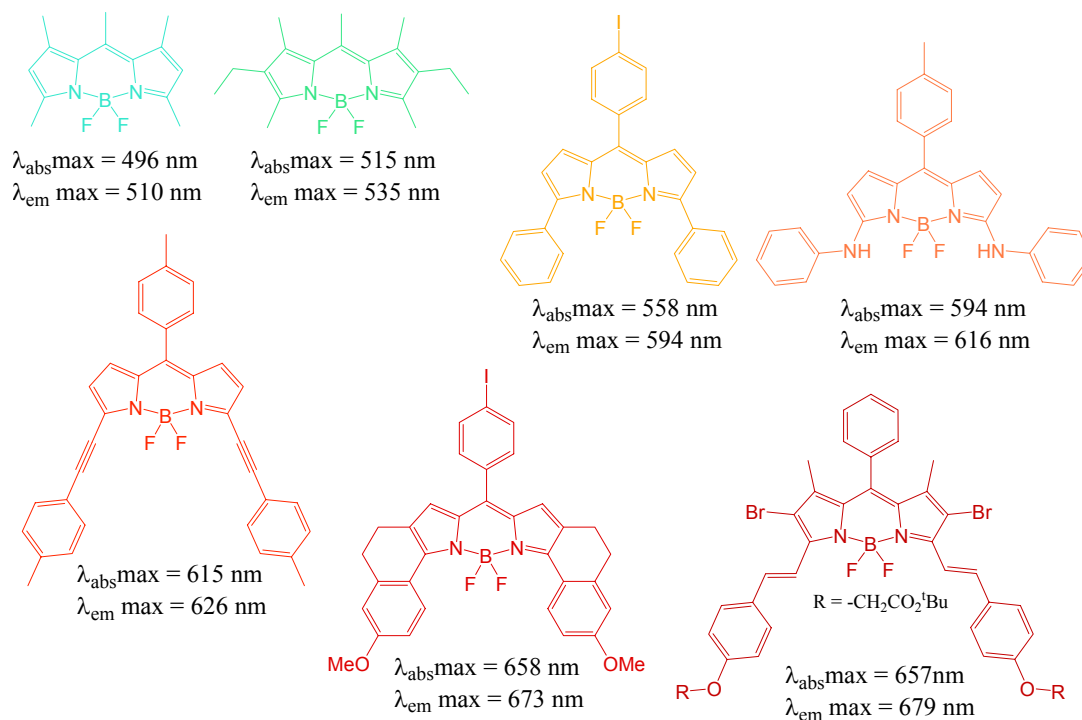
<sup>19</sup> V. Buschmann, K. D. Weston, M. Sauer, *Bioconjugate Chem.* **2003**, 14, 195.

<sup>20</sup> Z. Shen, H. Röhr, K. Rurack, H. Uno, M. Spieles, B. Schulz, G. Reck, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4853 ; M. Wada, S. Ito, H. Uno, T. Murashima, N. Ono, T. Urano, Y. Urano, *Tet. Lett.* **2001**, 42, 6711 ; Y. Wu, D. H. Klaubert, H. C. Kang, Y. Z. Zhang, U.S. Patent 6, 005, 113, Dec. 21, **1999** ; H. C. Kang, R. P. Haugland, U.S. Patent 5, 433, 896, Jul. 18, **1995**.

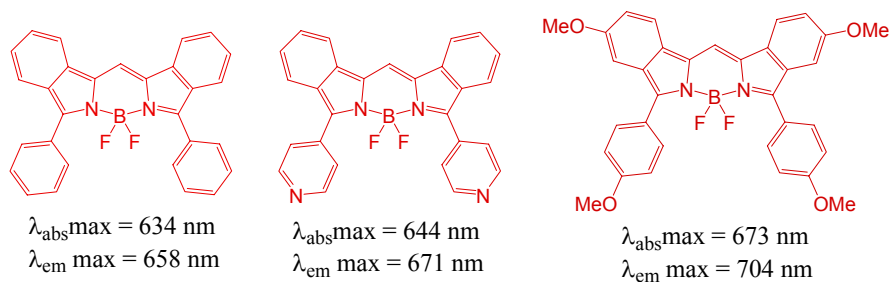
<sup>21</sup> a) J. Killoran, D. F. O'Shea, *Chem. Commun.* **2006**, 1503 ; b) W. Zhao, E. M. Carreira, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7254 ; c) W. Zhao, E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1705 ; d) A. Gorman, J. Killoran, C. O'Shea, T.

de 650 à 750 nm (voir **figure 8c**). Certains de ces aza-Bodipys, fonctionnalisés par des atomes de Brome, comme d'autre Bodipys absorbant et émettant<sup>22a</sup> ou non<sup>22b</sup> dans le proche infrarouge, ont une application potentielle dans le domaine de la photothérapie dynamique<sup>21d</sup>.

a)



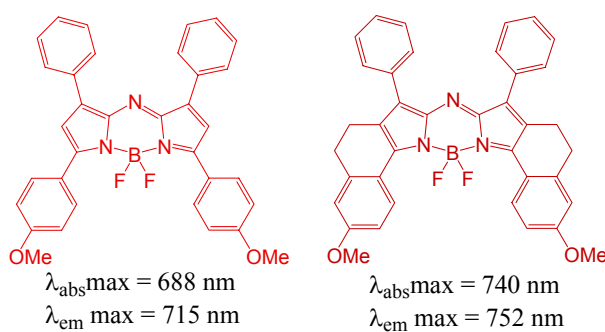
b)



Kenna, W. M. Gallagher, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10619 ; J. Killoran, L. Allen, J. F. Gallagher, W. M. Gallagher, D. F. O'Shea, *Chem. Commun.* **2002**, 1862.

<sup>22</sup> a) S. Atilgan, Z. Ekmekci, A. L. Dogan, D. Guc, E. U. Akkaya, *Chem. Commun.* **2006**, 4398 ; b) T. Yogo, Y. Urano, Y. Ishitsuka, F. Maniwa, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12162.

c)



**Figure 8** : Modulation de la longueur d'onde d'émission des Bodipys en fonction des substituants, de leur position et de la restriction imposée : (a) famille des dipyrrométhènes ; (b) famille des di(iso)indométhènes ; (c) famille des aza-Bodipys.

Leurs propriétés optiques et électroniques font donc des Bodipy d'excellents candidats pour toutes sortes d'applications, que nous allons détailler dans le paragraphe qui suit.

#### IV. Les applications des Bodipys

##### 1. La détection d'analytes

Étant donné le rôle prédominant que jouent les anions et cations dans de nombreux phénomènes chimiques et biologiques et au niveau environnemental (détection de polluants dans l'eau), la détection efficace et sélective de ces espèces est un défi pour nombre de chercheurs, qui ont concentré leurs efforts vers la synthèse de récepteurs spécifiques à un type d'ion.

Cet effort s'est particulièrement accentué durant les 20 dernières années, et nombre de revues et de livres sont le reflet de ce travail intensif sur la chimie de coordination et de reconnaissance des anions<sup>23</sup> et des cations<sup>24</sup> et sur l'élaboration de molécules hôtes. De manière générale, toutes ces molécules possèdent un site de reconnaissance, qui coordine un

<sup>23</sup> a) P.D. Beer, P.A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486 ; b) P.A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *213*, 79 ; c) P.A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 181 ; c) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609 ; d) Bianchi, E., Bowman-James, K., Garcia-Espana, E., Eds. *Supramolecular Chemistry of Anions* ; Wiley-VCH: New York, 1997 ; e) Desvergne, J. P.; Czarnik, A. W. *Chemosensors for Ion and Molecule Recognition* ; NATO Asi Series, Series C; Kluwer Academic Publishers: London, 1997.

<sup>24</sup> B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3 ; L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Reviews* **2000**, *205*, 59 ; C. Bargossi, M. C. Fiorini, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 17 ; H.-G. Löhr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 65 ;

ion donné. Ce site de reconnaissance est lié de manière covalente ou non<sup>25</sup> à une entité capable de traduire le processus de coordination. Ce phénomène se déroulant à l'échelle moléculaire se manifeste donc, via la sous-unité « interprète », par un *signal* dont les variations doivent être faciles à mesurer, avec un seuil de détection bas, et de ce fait, les méthodes de choix dans ce domaine sont souvent basées sur la radioactivité, la colorimétrie<sup>26</sup> ou la fluorométrie<sup>27</sup>.

La fluorescence<sup>28</sup> est particulièrement attrayante car, comparée aux autres méthodes spectroscopiques, telles que l'absorbance, elle se révèle infiniment plus sensible. Les techniques de détection basées sur la fluorescence permettent ainsi de quantifier des concentrations en analyte un million de fois plus faibles que les techniques basées sur l'absorbance. Ainsi, de nombreux systèmes élaborés pour la détection d'ions comportent un fluorophore organique dont l'émission de fluorescence est modulée par la présence ou l'absence de l'ion ciblé. Dans ce cas, quand l'ion se chélate sur le site de reconnaissance, la fluorescence du chromophore peut être soit piégée, soit restaurée ou amplifiée (voir **figure 9**). L'élaboration de ces molécules hôtes est donc un domaine qui allie le domaine de la photophysique (processus photoinduits par complexation du substrat) et de la chimie supramoléculaire (topologie du ligand et caractéristiques de l'ion cible).

Très souvent, c'est un processus de transfert d'électron photoinduit (PET pour Photoinduced Electron Transfer) qui est utilisé. Ce phénomène, qui peut exister dans de nombreux fluorophores, se révèle particulièrement intéressant dans le domaine de la détection, car en choisissant judicieusement l'ionophore et les groupements substituant le fluorophore, ce phénomène peut être contrôlé.

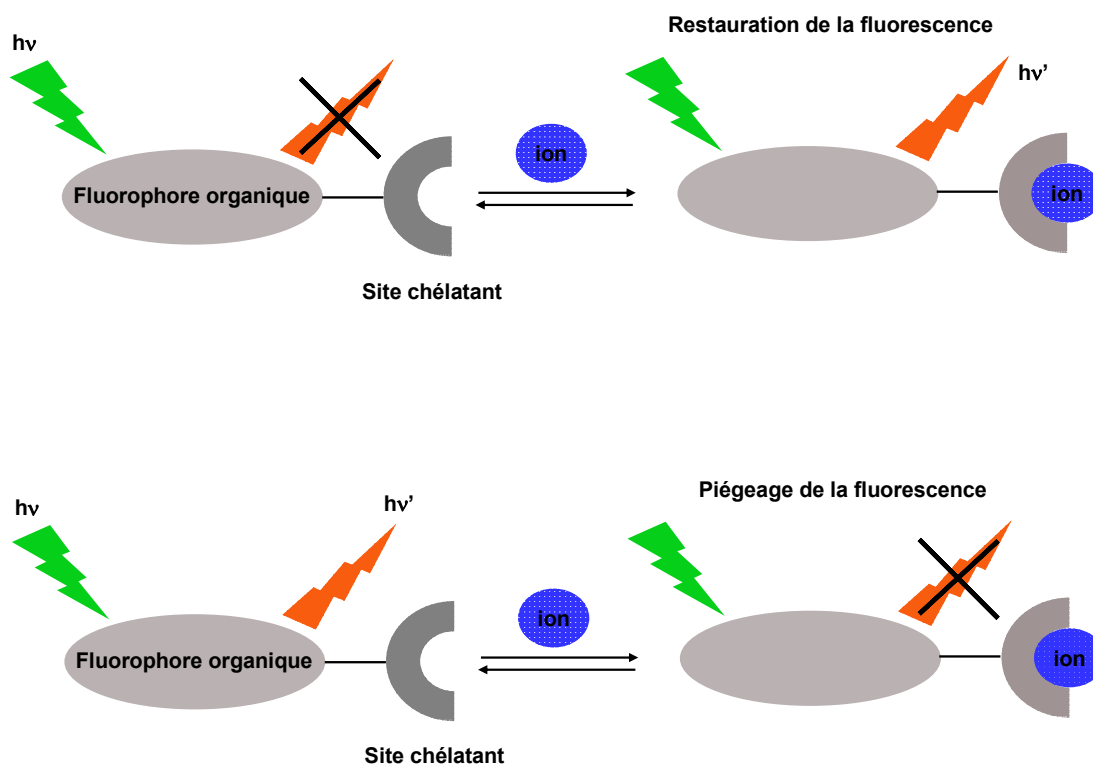
---

<sup>25</sup> S. L. Wiskur, H. Ait-Haddou, J. J. Lavigne, E. V. Anslyn, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 963.

<sup>26</sup> C. Suksai, T. Tuntulani, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 192.

<sup>27</sup> a) R. Martinez-Manez, F. Sancenon, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419 ; b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515 ; c) A.W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 302.

<sup>28</sup> Valeur, B. In *Molecular Fluorescence : Principles and Applications* ; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.



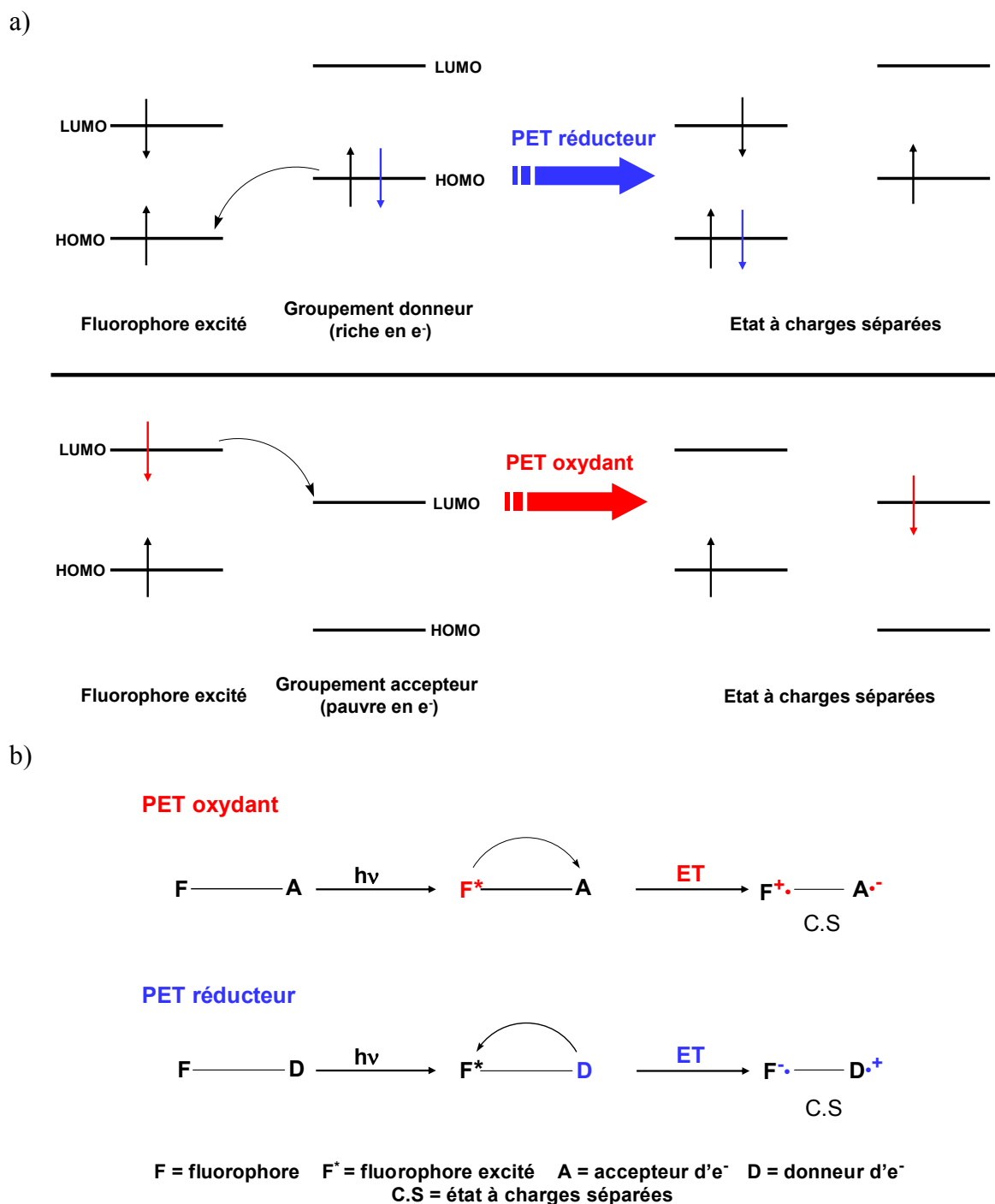
**Figure 9** : Modulation de la fluorescence en présence de l'analyte.

Lorsque le fluorophore est excité, un de ses électrons est promu de son orbitale HOMO vers son orbitale LUMO.

Si les orbitales frontière du groupement oxydant et du groupement réducteur de la molécule sont proches en énergie (si les potentiels redox sont favorables), deux cas de figure peuvent alors se présenter, selon les énergies relatives des orbitales mises en jeu dans le transfert : soit le PET est réducteur (le fluorophore est alors réduit dans son état excité), soit il est oxydant (le fluorophore est alors oxydé dans son état excité), comme le résume la **figure 10**.

Dans les deux cas, on aboutit à un état à charges séparées et la recombinaison de ces charges reconduit à l'état fondamental du fluorophore, mais ce chemin de désexcitation est non-radiatif ; ainsi la fluorescence est piégée. À partir de certaines données spectroscopiques et électrochimiques, il est possible de déterminer si un PET est thermodynamiquement favorisé, ce qui permet dans de nombreux cas de justifier l'extinction de fluorescence observée (voir **chapitre II**, paragraphe II.2.2.5).

En présence d'un analyte, les énergies des différentes orbitales moléculaires mises en jeu peuvent être perturbées : si la complexation de l'ion inhibe un phénomène de PET préexistant, la fluorescence est restaurée (détection « off-on »), et si la complexation induit un phénomène de PET, la fluorescence est piégée (détection « on-off »).



**Figure 10** : PET réducteur et PET oxydant : a) interactions orbitales ; b) représentation schématique.

Dans le cas des anions, il existe de nombreuses fonctions chélatantes pouvant être greffées à un fluorophore pour la détection. Elles peuvent être classées en fonction des interactions, non-covalentes, qui sont mises jeu pour la complexation de l'anion : interactions électrostatiques<sup>29</sup>

<sup>29</sup> V. Amendola, L. Fabbri, E. Monzani, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 76.



(fonctions ammonium, guanidinium, amidinium, pyridinium,...), hydrophobicité<sup>30</sup>, coordination à un cation métallique<sup>31</sup>, et liaisons hydrogène<sup>32</sup>. Ces dernières d'un intérêt particulier puisqu'elles sont orientées, ce qui permet de concevoir des récepteurs qui ont des formes adaptées à un anion précis en fonction de sa géométrie.

Les urées et thiourées sont de particulièrement bons donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène et se révèlent donc de très bons récepteurs d'anions<sup>33</sup>. Ils sont utilisés dans nombre de systèmes basés notamment sur la colorimétrie<sup>34</sup>. Mais il existe relativement peu de systèmes basés sur la fluorescence. Dans le cas des urées, plusieurs de ces systèmes intègrent des sous-unités naphthalène<sup>35</sup> ou anthracène<sup>36</sup> comme fluorophores.

Pour ce qui est des thiourées, il existe également quelques systèmes basés sur le naphthalène<sup>37</sup> ou l'anthracène<sup>38</sup> comme fluorophores.

Contrairement au cas des cations métalliques, les systèmes élaborés à base de Bodipys pour la détection d'anions sont peu nombreux<sup>39</sup>. Il existe ainsi un système publié par Akkaya et coll.<sup>39a</sup> pour la détection d'ions fluorure qui peut être qualifié de « destructif » puisque le noyau Bodipy est dégradé au cours de la détection, par décomplexation du fragment BF<sub>2</sub> (**figure 11a**). Un complexe de bipyridine-Zinc de Bodipy, reposant sur des phénomènes successifs de création et d'inhibition de PET, a été décrit par la même équipe pour la détection

<sup>30</sup> M. Inouye, K. Fujimoto, M. Furusyo, H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1452.

<sup>31</sup> S. Mizukami, T. Nagano, Y. Urano, A. Odani, K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3920.

<sup>32</sup> Y. Li, L. Cao, H. Tian, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8279 ; T. Ghosh, B. G. Maiya, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11249 ; J. Y. Kwon, N. J. Singh, H. N. Kim, S. K. Kim, K. S. Kim, J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8892 ; C. M. Keaveney, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1222 ; D. Aldakov, P. Anzenbacher, Jr, *Chem. Commun.* **2003**, 1394 ; J.-H. Liao, C.-T. Chen, J.-M. Fang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 561 ; C. B. Black, B. Andrioletti, A. C. Try, C. Ruiperez, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10438.

<sup>33</sup> B. P. Hay, T. K. Firman, B. A. Moyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1810.

<sup>34</sup> V. Amendola, M. Boiocchi, B. Colasson, L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6138 ; F. M. Pfeffer, T. Gunnlaugsson, P. Jensen, P. E. Kruger, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5357 ; M. Vazquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. Gonzalez-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1962 ; D. A. Jose, D. K. Kumar, B. Ganguly, A. Das, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3445 ; H. Miyaji, J. L. Sessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 154 ; D. H. Lee, K. H. Lee, J.-I. Hong, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 5.

<sup>35</sup> J. Y. Lee, E. J. Cho, S. Mukamel, K. C. Nam, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 943 ; E. J. Cho, J. W. Moon, S. W. Ko, J. Y. Lee, S. K. Kim, J. Yoon, K. C. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12376 ; M. Mei, S. Wu, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 471 ; H. Xie, S. Yi, X. Yang, S. Wu, *New J. Chem* **1999**, *23*, 1105 ; S. Amemiya, P. Bühlmann, Y. Umezawa, *Chem. Commun.* **1997**, 1027.

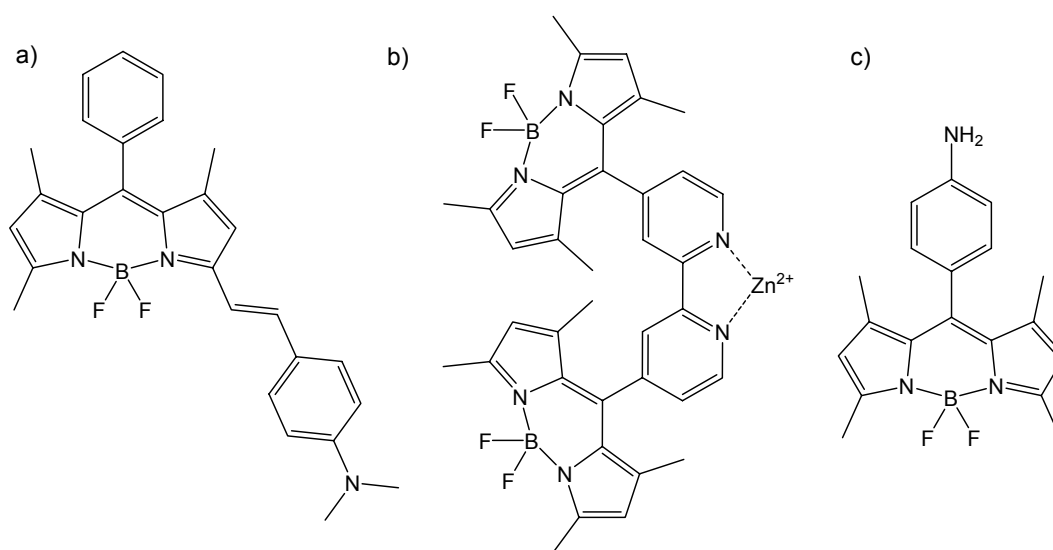
<sup>36</sup> S. K. Kimb, J. Yoon, *Chem. Commun.* **2002**, 770 ; J. Y. Kwon, Y. J. Jang, S. K. Kim, K.-H. Lee, J. S. Kim, J. Yoon, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5155.

<sup>37</sup> S. Kondo, M. Nagamine, Y. Yano, *Tet. Lett.* **2003**, *44*, 8801 ; T. Gunnlaugsson, P. E. Kruger, T. C. Lee, R. Parkesh, F. M. Pfeffer, G. M. Hussey, *Tet. Lett.* **2003**, *44*, 6575 ; G. Hennrich, H. Sonnenschein, U. Resch-Genger, *Tet. Lett.* **2001**, *42*, 2805 ; Y. Kubo, M. Tsukahara, S. Ishihara, S. Tokita, *Chem. Commun.* **2000**, 653.

<sup>38</sup> T. Gunnlaugsson, A. P. Davis, M. Glynn, *Chem. Commun.* **2001**, 2556.

<sup>39</sup> a) A. Coskun, E. U. Akkaya, *Tet. Lett.* **2004**, *45*, 4947 ; b) M. Li, H. Wang, X. Zhang, H. Zhang, *Spectrochim. Acta Part A* **2004**, *60*, 987 ; c) J.-S. Li, H. Wang, X. Zhang, H.-S. Zhang, *Talanta* **2003**, *61*, 797 ; d) A. Coskun, B. T. Baytekin, E. U. Akkaya, *Tet. Lett.* **2003**, *44*, 5649.

d'anions tels les phosphates<sup>39d</sup> (**figure 11b**). Enfin, l'équipe de Zhang en Chine décrit des Bodipys qui ont été utilisés pour la détection d'ions nitrite et nitrate<sup>39b-c</sup> (**figure 11c**).



**Figure 11** : Bodipys utilisés pour la détection d'anions.

Il existe par contre de nombreux systèmes comportant le fragment Bodipy comme fluorophore pour la détection de cations métalliques et de protons.

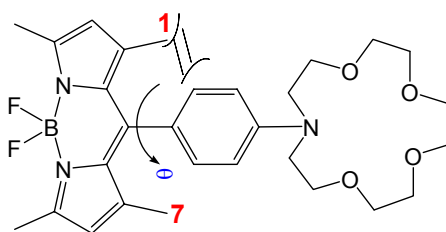
Ces systèmes peuvent par exemple être classés selon le mécanisme mis en jeu pour signaler la reconnaissance de l'analyte : le plus souvent, il s'agit soit d'un PET<sup>40</sup>, soit d'un transfert de charge intramoléculaire (ICT)<sup>41</sup>.

Le phénomène d'ICT est observé dans le cas de fluorophores possédant un groupement donneur d'électron conjugué à un groupement accepteur d'électron. Lorsqu'une telle molécule est excitée par de la lumière, son moment dipolaire change de manière relativement

<sup>40</sup> a) L. Zeng, E. W. Miller, A. Pralle, E. Y. Isacoff, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10 ; b) H. J. Kim, J. S. Kim, *Tet. Lett.* **2006**, *47*, 7051 ; c) X. Qi, E. Jin Jun, L. Xu, S.-J. Kim, J. S. J. Hong, Y. J. Yoon, J. Yoon, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2881 ; d) J. Wang, X. Qian, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3721 ; e) N. Basaric, M. Baruah, W. Qin, B. Metten, M. Smet, W. Dehaen, N. Boens, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2755 ; f) N. R. Cha, S. Y. Moon, S.-K. Chang, *Tet. Lett.* **2003**, *44*, 8265 ; g) B. Turfan, E. U. Akkaya, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2857 ; h) R. E. Gawley, H. Mao, M. M. Haque, J. B. Thorne, J. S. Pharr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *72*, 2187.

<sup>41</sup> a) A. Coskun, M. D. Yilmaz, E. U. Akkaya, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 607 ; b) X. Peng, J. Du, J. Fan, J. Wang, Y. Wu, J. Zhao, S. Sun, T. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1500 ; c) M. Baruah, W. Qin, C. Flors, J. Hofkens, R. A. L. Vallée, D. Beljonne, M. Van der Auweraer, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5998 ; d) A. Coskun, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14474 ; e) J. L. Bricks, A. Kovalchuk, C. Trieflinger, M. Nofz, M. Büschel, A. I. Tolmachev, J. Daub, K. Rurack, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13522 ; f) J.-P. Malval, I. Leray, B. Valeur, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1089 ; g) M. Baruah, W. Qin, R. A. L. Vallée, D. Beljonne, T. Rohand, W. Dehaen, N. Boens, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4377 ; h) A. Coskun, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10464 ; i) M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, W. Rettig, J. Daub, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 363 ; j) K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 968 ; k) M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10211.

importante et quasi instantanée. L'état excité qui est alors atteint (état de Franck-Condon ou état localement excité LE) n'est pas en équilibre avec le milieu si celui-ci est polaire. Durant le temps de vie de l'état excité, les molécules de solvant se réorganisent donc autour du fluorophore jusqu'à atteindre un état d'équilibre appelé état de transfert de charge. Plus le solvant est polaire, et plus l'énergie de cet état de transfert de charge sera basse. C'est sur ce principe que sont élaborées certaines sondes de polarité. La bande d'émission de fluorescence à partir de cet état est d'intensité faible (transition en principe interdite) et très large. Suivant la taille et la charge du cation, les effets sur le comportement photophysique du fluorophore seront différents, si la détection est sélective. Enfin, la complexation du cation peut aussi inhiber le transfert de charge, auquel cas la fluorescence à partir de l'état LE est rétablie. Dans les systèmes basés sur l'ICT, l'ionophore est souvent une amine tertiaire (qui est donneuse d'électrons *via* son doublet libre) et le Bodipy joue le rôle d'accepteur d'électrons.



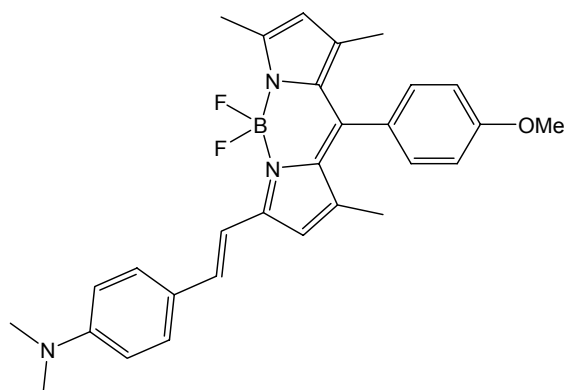
**Figure 12** : Système de Rurack et coll.<sup>41j</sup> pour la détection de cations.

Ainsi, dans beaucoup de ces systèmes<sup>41e-f, i-k</sup>, l'ionophore (un éther couronne) est greffé sur la position *meso* du Bodipy, *via* un groupement phényle, et à cause de l'encombrement stérique engendré par les groupements méthyle en position 1 et 7, l'ionophore dévie du plan du Bodipy (exemple **figure 12**, détection des cations  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ), empêchant le système de se comporter comme un chromophore unique.

En présence de cations métalliques ou d'une espèce acide, le transfert de charge à l'état excité n'a plus lieu, car le doublet de l'azote est mobilisé dans la complexation de l'analyte, rétablissant ainsi la fluorescence à partir de l'état singulet  $S_1$ . Ici, la complexation du mercure engendre une augmentation de l'intensité de fluorescence. Souvent, le mercure provoque plutôt dans sa sphère de coordination un effet d'atome lourd qui rend possible un croisement inter-système. La luminescence du fluorophore adjacent est alors piégée<sup>42</sup>.

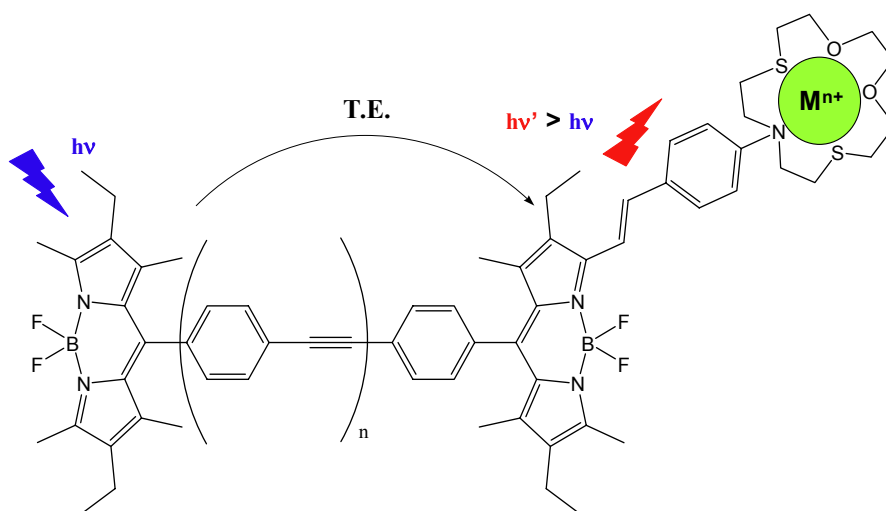
<sup>42</sup> K. Rurack, *Spectrochem. Acta A* **2001**, 57, 2161.

Dans d'autres systèmes, l'amine tertiaire est greffée au niveau de la position 3 ou 5 du Bodipy, avec<sup>41a-c, h</sup> (voir **figure 13**) ou sans<sup>41g</sup> espaceur styryl entre le fluorophore et la fonction amine.



**Figure 13** : Bodipy publié par Boens et coll.<sup>41c</sup>

Enfin, il existe des Bodipys pour la détection de cations élaborés sur le phénomène du transfert de charge mais qui reposent également sur un transfert d'énergie entre deux Bodipys.

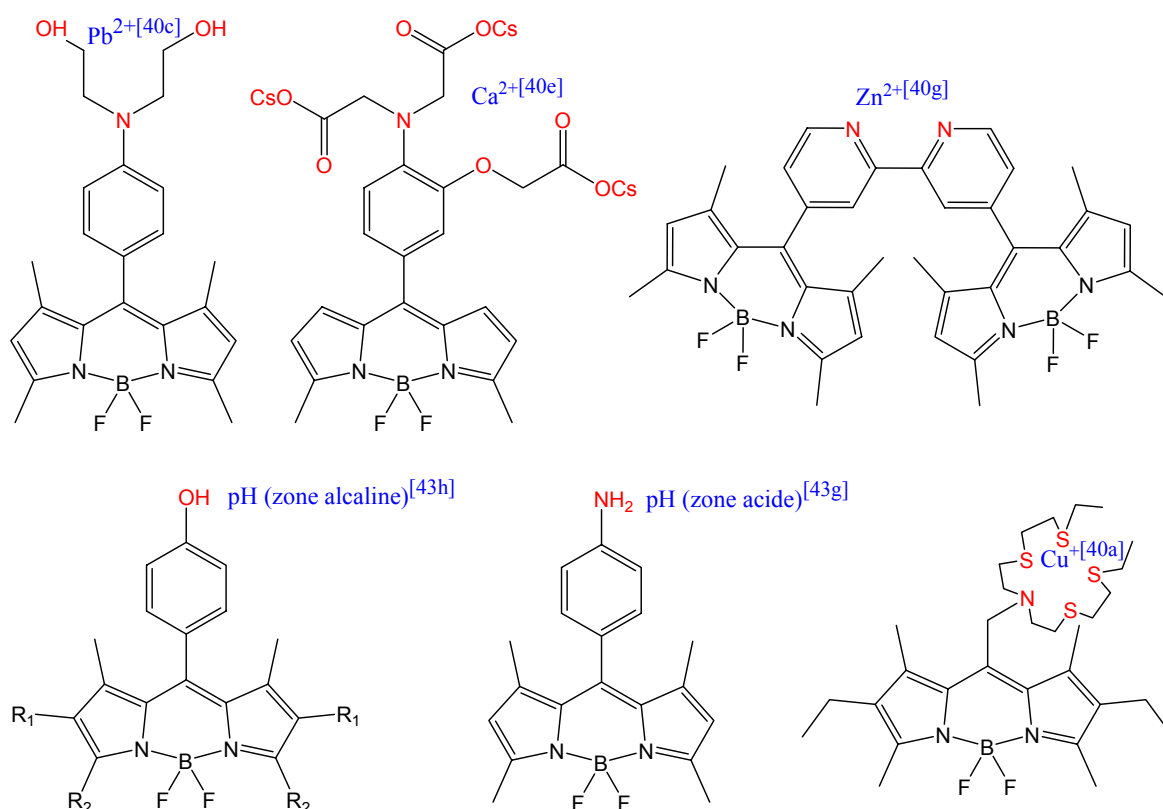


**Figure 14** : Diade de transfert d'énergie pour la détection de cations métalliques<sup>41h</sup>.

L'un des chromophores est un Bodipy donneur qui, après excitation, transfère son énergie à un Bodipy accepteur possédant le site de reconnaissance pour le cation métallique<sup>41d,h</sup>. Le déplacement de Stokes en est ainsi encore augmenté<sup>41d</sup>. Par un ajustement adéquat de la distance interchromophorique<sup>41h</sup>, la coordination du cation provoque la suppression du phénomène de transfert de charge en absorption sur le Bodipy accepteur. Ainsi, c'est la fluorescence de l'état LE qui prédomine, à plus haute énergie, augmentant le recouvrement

spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur et donc l'efficacité du transfert d'énergie.

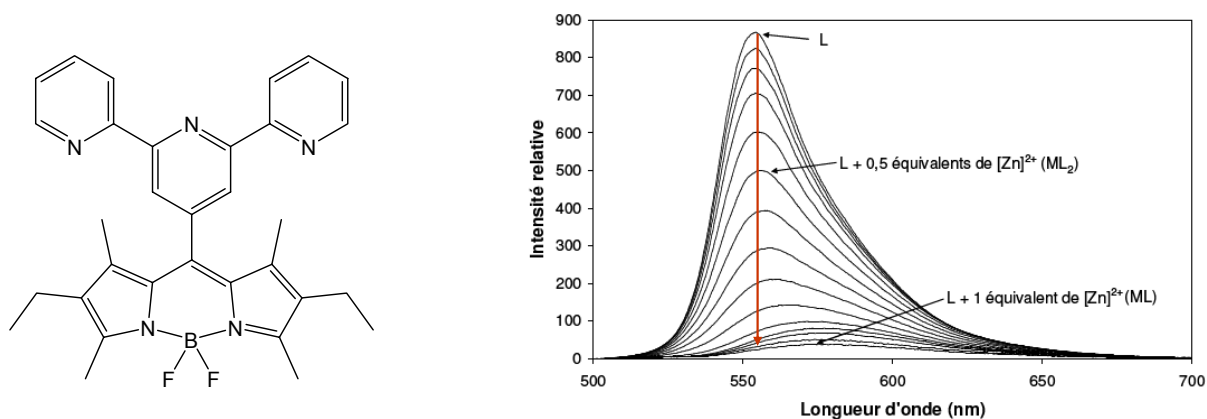
Pour ce qui est de la détection par PET, l'intérêt réside dans la nature quantitative (on-off ou off-on) de ce phénomène. Les facteurs d'extinction (d'augmentation) de l'intensité de fluorescence élevés garantissent des limites de détection basses et des rapports signal-sur-bruit élevés. Plusieurs Bodipys ont été conçus dans cet esprit, notamment des sondes pour l'évaluation du pH<sup>43</sup>, en couplant des entités dont les potentiels redox sont favorables pour le transfert d'électrons. Dans la **figure 15** sont représentés différents Bodipys utilisés avec succès pour la détection de différents cations (indiqués entre parenthèses), via un phénomène de PET.



**Figure 15** : Quelques sondes à base de Bodipys pour la détection de cations (PET).

<sup>43</sup> a) W. Qin, M. Baruah, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *183*, 190 ; b) M. Baruah, c) W. Qin, N. Basaric, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4152 ; d) W. Qin, M. Baruah, A. Stefan, M. Van der Auweraer, N. Boens, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2343 ; e) K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 289 ; f) C. N. Baki, E. U. Akkaya, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1512 ; g) T. Werner, C. Huber, S. Heini, M. Kollmannsberger, J. Daub, O. S. Wolfbeis, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *359*, 150 ; h) T. Gareis, C. Huber, O. S. Wolfbeis, J. Daub, *Chem. Commun.* **1997**, 1717.

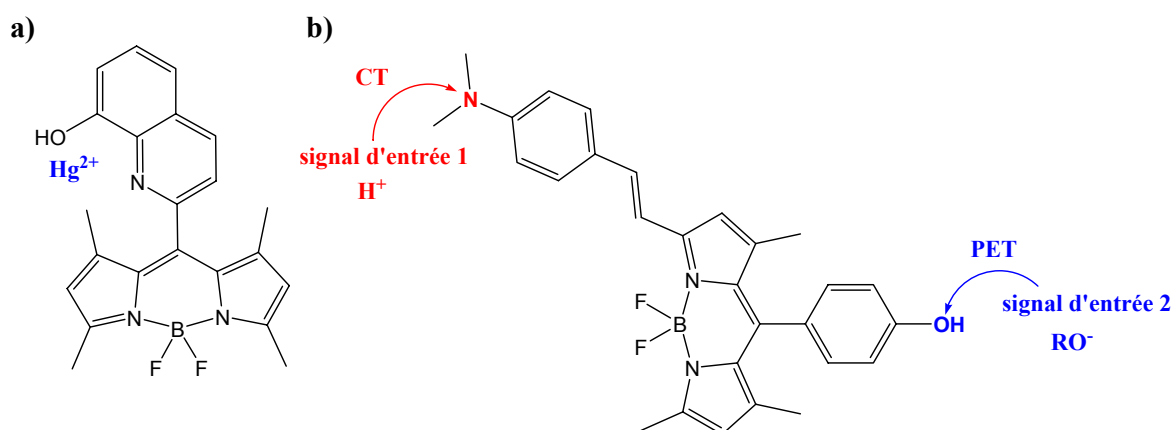
Au laboratoire, un « Boditerpy » portant un groupement terpyridine en position *meso* a été synthétisé<sup>44</sup> (voir **figure 16**). Lorsqu'un cation métallique se coordine au fragment terpyridine, les propriétés photophysiques du Bodipy sont fortement perturbées. En particulier, cette sonde s'est avérée efficace pour la détection par fluorimétrie de traces de cation zinc(II) en solution.



**Figure 16** : Boditerpy synthétisé au laboratoire.

D'autres systèmes pour la détection de cations métalliques comme le Cu(II) et le mercure (Hg(II)) incluent le groupement 8-hydroxyquinoline<sup>45</sup> (voir **figure 17a**).

Il existe aussi un système de « porte logique » décrit par Coskun et coll.<sup>46</sup> possédant deux signaux d'entrée possibles, l'un qui supprime un phénomène de transfert de charge, l'autre qui induit un PET (voir **figure 17b**).



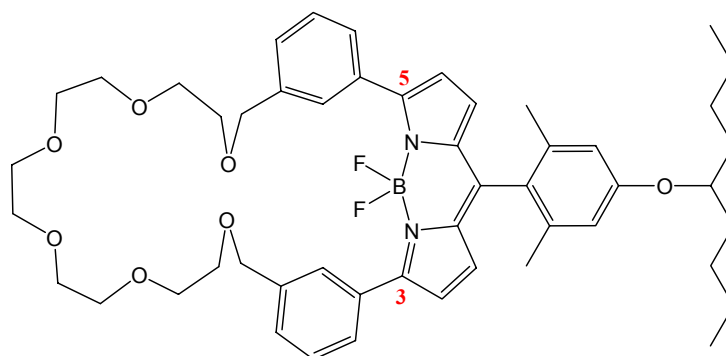
**Figure 17** : a) À base de 8-hydroxyquinoline ; b) Système mixte de Coskun et coll.

<sup>44</sup> C. Goze, G. Ulrich, L. Charbonnière, M. Cesario, T. Prangé, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3748.

<sup>45</sup> Y. Mei, P. A. Bentley, W. Wang, *Tet. Lett.* **2006**, *47*, 2447 ; S. Y. Moon, N. R. Cha, Y. H. Kim, S.-K. Chang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 181.

<sup>46</sup> A. Coskun, E. Deniz, E. U. Akkaya, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5187.

Enfin, dans un autre système, c'est la restriction conformationnelle qui est invoquée<sup>47</sup>. La complexation du cation sodium par la chaîne oligoéthylèneglycol (voir **figure 18**) force les groupements phényle en position 3 et 5 à revenir dans le plan du dipyrrométhène, augmentant ainsi la conjugaison entre les deux sous-ensembles : la longueur d'onde d'émission du Bodipy subit un effet bathochrome.



**Figure 18** : Détection par restriction conformationnelle.

Les Bodipys ont également été greffés à des synthons chiraux<sup>48</sup> et ont permis par exemple de différencier deux énantiomères d'une amine tertiaire<sup>48b</sup>. Les Bodipys ont aussi été employés pour la détection de monoxyde d'azote notamment par l'équipe de Nagano au Japon, sujet sur lequel nous reviendrons au cours du **chapitre II** dans le cadre de la description de l'extinction de fluorescence observée pour certains de nos Bodipys.

## 2. Marquage biologique et cassettes pour le transfert d'énergie

Les Bodipys trouvent surtout une grande variété d'applications dans le domaine du marquage de matériel biologique<sup>13</sup> : les protéines (élucidation de structures<sup>49</sup>, mode de repliement<sup>50</sup>, distances<sup>51</sup>), les lipides<sup>52</sup>... et également pour le séquençage de l'ADN<sup>53</sup>, l'étude de la

<sup>47</sup> K. Yamada, Y. Nomura, D. Citterio, N. Iwasawa, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6956.

<sup>48</sup> a) A. Gossauer, F. Nydegger, T. Kiss, R. Slezniak, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1772 ; b) G. Beer, K. Rurack, J. Daub, *Chem. Commun.* **2001**, 1138 ; c) G. Beer, C. Niederalt, S. Grimme, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3252.

<sup>49</sup> C. Peters, A. Billich, M. Ghobrial, K. Högenauer, T. Ullrich, P. Nussbaumer, *J. Org. Chem.* **2007**, *5*, 1842 ; R. Reents, M. Wagner, J. Kuhlmann, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2711 ; N. Marmé J.-P. Knemeyer, M. Sauer, J. Wolfrum, *Bioconjugate Chem.* **2003**, *14*, 1133 ; M. Isaksson, S. Kalinin, S. Lobov, T. Ny, L. B.-A. Johansson, *J. Fluorescence* **2003**, *13*, 379.

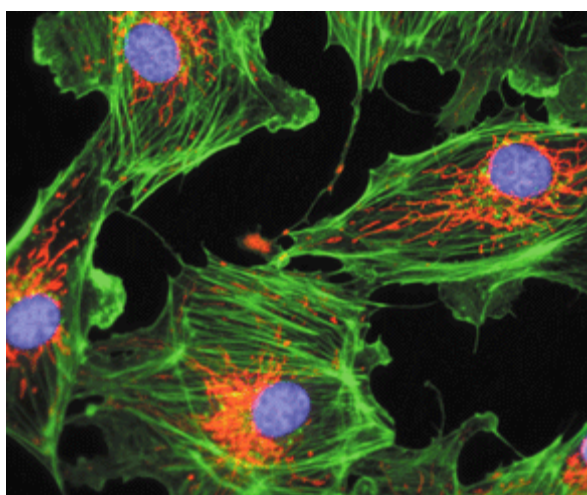
<sup>50</sup> M. Olofsson, S. Kalinin, J. Zdunek, M. Oliveberg, L. B.-A. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3130 ; F. Bergström, I. Mikhalyov, P. Häggglöf, R. Wortmann, T. Ny, L. B.-Å. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 196.

<sup>51</sup> M. Isaksson, S. Kalinin, S. Lobov, S. Wang, T. Ny, L. B.-A. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3001.

<sup>52</sup> Z. Li, E. Mintzer, R. Bittman, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1718 ; H. Huang, O. Starodub, A. McIntosh, B. P. Atshaves, G. Woldegiorgis, A. B. Kier, F. Schroeder, *Biochemistry* **2004**, *43*, 2484 ; I. Mikhalyov, N. Gretskaya,

dynamique des membranes cellulaires lipidiques<sup>54</sup>, la visualisation de cellules cancéreuses<sup>55</sup>, ou encore dans la préparation de substrats marqués pour des enzymes<sup>56</sup>. Associé à un fragment piègeur de radicaux<sup>57</sup>, un Bodipy s'est révélé un indicateur antioxydant « on-off » puissant.

Ils sont très utilisés en imagerie par fluorescence multicolore, comme dans l'exemple ci-dessous (**figure 19**) où différentes parties de cellules d'une artère pulmonaire bovine ont été marquées à l'aide de trois fluorophores. Le Bodipy FL<sup>®</sup> est responsable de la couleur verte.



**Figure 19** : Cellules d'une artère pulmonaire bovine marquées pour l'imagerie multi-couleurs par fluorescence<sup>58</sup> (image reconstituée).

L'équipe de Sugawara<sup>63c</sup> a par exemple réussi à marquer des acides gras avec trois Bodipys substitués de manière à obtenir trois longueurs d'onde d'émission bien différentes. Des vésicules d'acide oléique contenant chacune de ces trois sondes fluorescentes ont ensuite été photographiées (voir **figure 20**). La majeure partie de la fluorescence est localisée dans les membranes (bicouches lipidiques) de ces vésicules et chacune de ces vésicules est clairement identifiable par microscopie de fluorescence. Ainsi, l'utilisation de ces sondes pour l'étude de

---

F. Bergström, L. B.-A. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5663 ; J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801.

<sup>53</sup> Q. Meng, D. H. Kim, X. Bai, L. Bi, N. J. Turro, J. Ju, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3248 ; L. Berti, J. Xie, I. L. Medintz, A. N. Glazer, R. A. Mathies, *Anal. Biochem.* **2001**, *292*, 188.

<sup>54</sup> a) P. Oleynik, Y. Ishihara, G. Cosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1842 ; b) F. M. Menger, J. S. Keiper, K. L. Caran, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11842 ; c) K. Yamada, T. Toyota, K. Takakura, M. Ishimaru, T. Sugawara, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 667.

<sup>55</sup> Y. Hama, Y. Urano, Y. Koyama, P. L. Choyke, H. Kobayashi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2006**, *348*, 807.

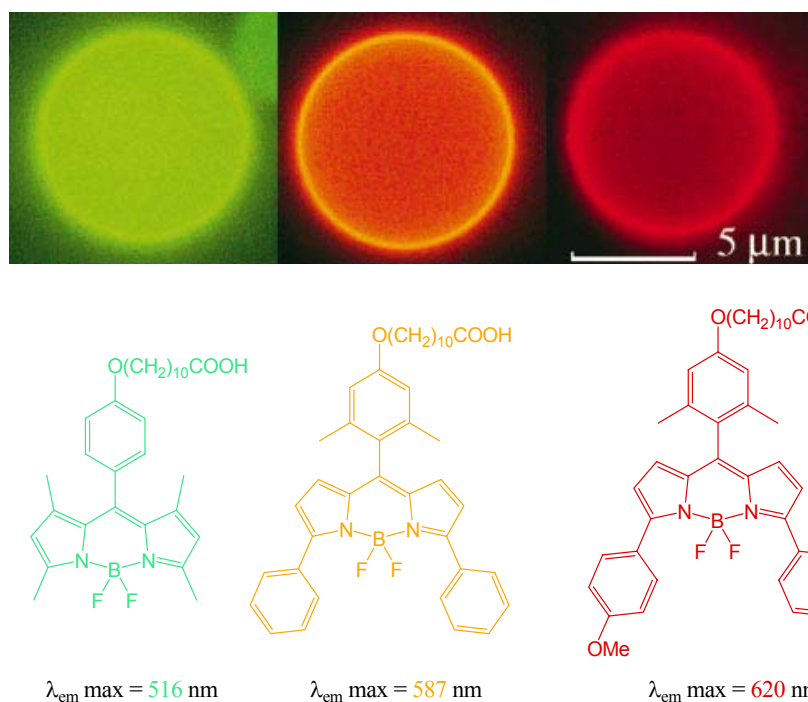
<sup>56</sup> T. M. Rose, G. D. Prestwich, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2575.

<sup>57</sup> P. Oleynik, Y. Ishihara, G. Cosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1842.

<sup>58</sup> <http://probes.invitrogen.com/lit/catalog/3/sections/6783.html>



la dynamique des membranes cellulaires et des fonctions biologiques dans les cellules vivantes est envisageable.

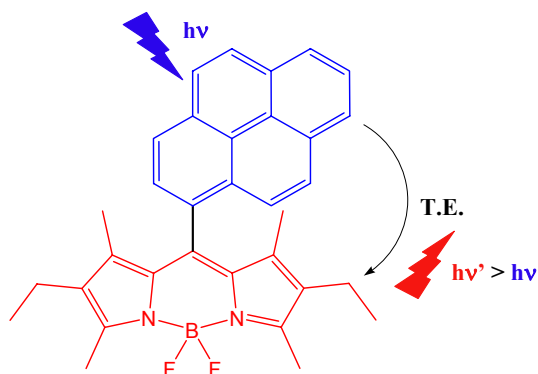


**Figure 20** : Vésicules marquées par trois Bodipys lipophiles, visualisées par microscopie de fluorescence<sup>54c</sup>.

Cependant, des colorants basés sur un seul chromophore ne sont pas toujours des systèmes optimaux pour certaines applications dans ce domaine. En effet, en raison de la proximité entre longueur d'onde d'excitation et d'émission (grandeur appelée *déplacement de Stokes*), la visualisation du marqueur est limitée par la longueur d'onde d'excitation résiduelle. D'autre part, dans le cas de fluorophores absorbant dans le rouge ou le proche infrarouge, il n'y a souvent pas un bon recouvrement spectral entre une source d'excitation classique comme un laser et l'absorption du chromophore. Ceci entraîne notamment des problèmes de sensibilité et impose l'emploi de filtres spécifiques. Pour pallier ce problème, « l'effet d'antenne » s'avère particulièrement intéressant. Il s'agit de coupler au marqueur fluorescent, un chromophore auxiliaire absorbant à plus haute énergie que le marqueur. L'excitation du chromophore auxiliaire (donneur d'énergie) entraîne un transfert d'énergie intramoléculaire vers le marqueur (accepteur d'énergie), dont on observe l'émission. Le déplacement de Stokes en est ainsi augmenté. De tels systèmes sont souvent appelés « cassettes » pour le transfert d'énergie. Une condition nécessaire pour une bonne cassette est que les deux chromophores ne soient pas conjugués. Ainsi la cassette ne se comporte pas comme un chromophore unique.

Par exemple, imposer un angle de torsion entre le donneur et l'accepteur peut être une solution, afin de rompre la planarité du système.

Un exemple de ce type de cassettes a été récemment synthétisé au laboratoire<sup>59</sup> (voir **figure 21**).



**Figure 21** : Exemple de cassette pour le transfert d'énergie à base de Bodipy et de pyrène<sup>59</sup>.

Cette cassette s'est également révélée efficace comme sonde fluorescente pour l'ADN en solution<sup>60</sup>. Sa fluorescence est piégée lorsqu'elle se lie à la double hélice.

Grâce à une chimie originale mise au point récemment au laboratoire par les Drs Ulrich, Goze et Goeb<sup>61</sup>, il est en outre devenu possible, par substitution des atomes de fluor portés par le Bore, de greffer ce type de chromophore donneurs d'énergie sur différents Bodipys. Cette chimie sera explicitée plus en détail dans le **chapitre IV**. Ainsi, les Bodipys ont été employés avec succès dans plusieurs cassettes pour le transfert d'énergie, en tant que donneur ou accepteur d'énergie<sup>62</sup>.

<sup>59</sup> R. Ziessel, C. Goze, G. Ulrich, M. Césario, P. Retailleau, A. Harriman, J. P. Rostron, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7366.

<sup>60</sup> J. P. Rostron, G. Ulrich, P. Retailleau, A. Harrimann, R. Ziessel, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1241.

<sup>61</sup> C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 313 ; S. Goeb, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 737 ; S. Goeb, *Thèse de l'Université Louis Pasteur*, Strasbourg, **2006** ; C. Goze, G. Ulrich, L. J. Mallon, B. D. Allen, A. Harriman, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10231 ; C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4445 ; A. Harriman, G. Izzet, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10868 ; G. Ulrich, C. Goze, S. Goeb, P. Retailleau, R. Ziessel, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 982 ; C. Goze, *Thèse de l'Université Louis Pasteur*, Strasbourg, **2005** ; G. Ulrich, C. Goze, M. Guardigli, A. Roda, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3694.

<sup>62</sup> M. D. Yilmaz, O. A. Bozdemir, E. U. Akkaya, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2871 ; T. G. Kim, J. C. Castro, A. Loudet, J. G.-S. Jiao, R. M. Hochstrasser, K. Burgess, M. R. Topp, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 20 ; R. F. Ziessel, G. Ulrich, L. Charbonnière, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5060 ; F. Odobel, H. Zabri, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5600 ; F. D'Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler, A. L. McCarty, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7898 ; C.-W. Wan, A. Burghart, J. Chen, F. Bergström, L. B.-Å. Johansson, M. F. Wolford, T. G. Kim, M. R. Topp, R. M. Hochstrasser, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4430 ; H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 100 ; A. Burghart, L. H. Thoresen, J. Chen, K. Burgess, F. Bergström, L. B.-Å. Johansson, *Chem. Commun.* **2000**, 2203.

### 3. Pour des nouveaux matériaux

Les propriétés optiques et électroniques des Bodipy expliquent l'intérêt qu'ils suscitent pour de nombreuses utilisations: en tant qu'interrupteurs moléculaires<sup>63</sup>, comme colorants dans les lasers<sup>64</sup>, dans des diodes électroluminescentes organiques<sup>65</sup> (OLED), comme matériaux électrochimoluminescents<sup>66</sup>, dans des cellules photovoltaïques<sup>67</sup>, ou comme constituants de dispositifs optoélectroniques<sup>68</sup>.

#### 3.1. Les Bodipys dans les systèmes optoélectroniques : exemple

Comme dispositif optoélectronique, les fils moléculaires de Lindsey et coll.<sup>58e</sup> sont particulièrement intéressants (voir **figure 22**) :

---

<sup>63</sup> T. A. Golovkova, D. V. Kozlov, D. C. Neckler, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5545 ; C. Trieflinger, K. Rurack, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2288 ; V. A. Azov, A. Schlegel, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4635.

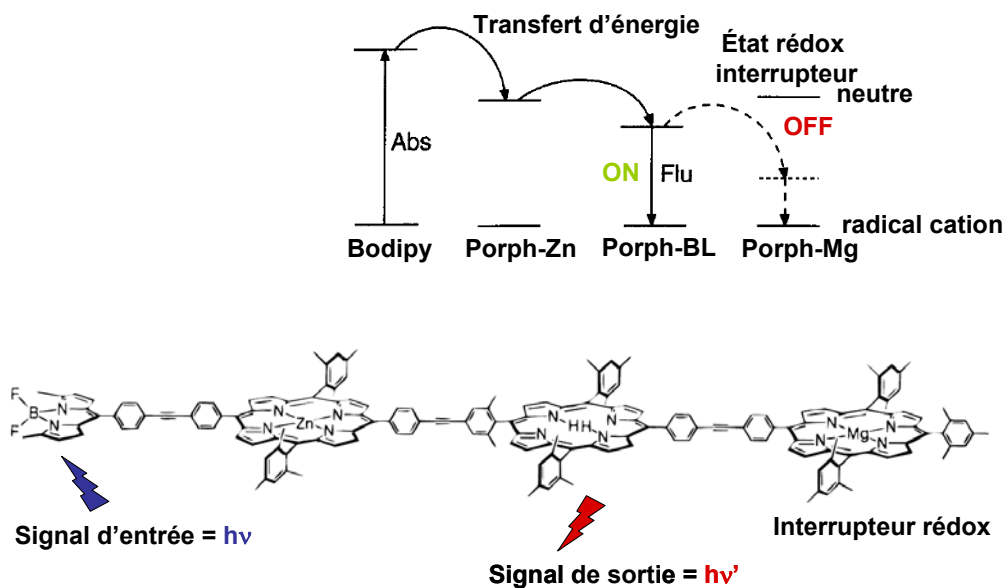
<sup>64</sup> O. Garcia, R. Sastre, D. del Agua, A. Costela, I. Garcia-Moreno, F. Lopez Arbeloa, J. Banuelos Prieto, I. Lopez Arbeloa, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1508 ; O. Garcia, R. Sastre, D. del Agua, A. Costela, I. Garcia-Moreno, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 60 ; J. Banuelos Prieto, F. Lopez Arbeloa, V. Martinez Martinez, T. Arbeloa Lopez, I. Lopez Arbeloa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4247 ; T. Chen, J. H. Boyer, M. L. Trudell, *Heteroatom. Chem.* **1997**, *8*, 51 ; T. G. Pavlopoulos, J. H. Boyer, G. Sathyamoorthi, *Appl. Opt.* **1998**, *37*, 7797 ; G. Sathyamoorthi, L. T. Wolford, A. M. Haag, J. H. Boyer, *Heteroatom. Chem.* **1994**, *5*, 245 ; J. H. Boyer, A. M. Haagh, G. Sathyamoorthi, M.-L. Soong, K. Thangaraj, T. G. Pavlopoulos, *Heteroatom. Chem.* **1993**, *4*, 39 ; J. H. Boyer, A. Haag, M.-L. Soong, K. Thangaraj, T. G. Pavlopoulos, *Appl. Opt.* **1991**, *30*, 3788 ; T. G. Pavlopoulos, J. H. Boyer, M. Shah, K. Thangaraj, M.-L. Soong, *Appl. Opt.* **1990**, *29*, 3885.

<sup>65</sup> a) A. Hepp, G. Ulrich, R. Schmechel, H. von Seggern, R. Ziessel, *Synth. Met.* **2004**, *146*, 11 ; b) J. M. Brom Jr., J. L. Langer, *J. Alloys Compds.* **2002**, *338*, 112.

<sup>66</sup> C. Trieflinger, H. Röhr, K. Rurack, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6943 ; M. M. Richter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003 ; R. Y. Lai, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5036.

<sup>67</sup> S. Hattori, K. Ohkubo, Y. Urano, H. Sunahara, T. Nagano, Y. Wada, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinnen, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15368.

<sup>68</sup> a) C. Trieflinger, H. Röhr, K. Rurack, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6943 ; b) M. Koepf, A. Trabolsi, M. Elhabiri, J. A. Wytko, D. Paul, A. M. Albrecht-Gary, J. Weiss, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1279 ; c) A. Ambroise, C. Kirmaier, R. W. Wagner, R. S. Loewe, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3811 ; d) P. Acebal, S. Blaya, L. Carretero, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*, 489 ; e) P. G. Van Patten, A. P. Sheve, J. S. Lindsey, R. J. Donohoe, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 4209 ; f) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3996 ; g) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759.



**Figure 22** : Fils moléculaires de Lindsey<sup>58e</sup>.

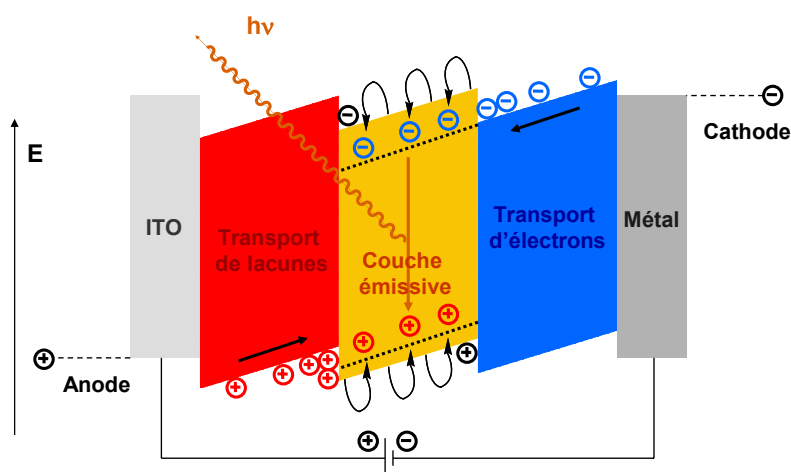
Le Bodipy, donneur d'énergie, est excité et un transfert d'énergie a lieu vers la porphyrine de zinc, puis vers la porphyrine base libre (BL). Si la porphyrine de magnésium est à l'état neutre, c'est la base libre qui fluoresce : signal ON. Si la porphyrine de magnésium est à l'état oxydé, il y a un transfert d'énergie supplémentaire vers le radical cation, qui ne réémet pas de lumière : signal OFF. La porphyrine de magnésium est donc l'interrupteur rédox dans ce système.

### 3.2. Les Bodipys dans les OLEDs

Une OLED (Organic Light Emitting Diode) est un dispositif dans lequel de la lumière est émise à partir d'une excitation électrique (électroluminescence). Dans une OLED mono-couche, un émetteur organique est pris en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Dans une OLED multi-couche, pour améliorer l'efficacité du dispositif, la couche émissive est prise en sandwich entre une couche transporteuse d'électrons déposée sur la cathode métallique et une couche transporteuse de lacunes déposée sur l'anode transparente (voir **figure 23**). Dans certains cas, une unique couche peut jouer les deux rôles à la fois.

Aux bornes de cette diode est appliquée une différence de potentiel. Les électrons sont injectés du côté de la cathode et circulent, sous l'effet du champ électrique appliqué, à travers la couche transporteuse d'électrons jusqu'à former un radical anion sur le chromophore de la couche émettrice. Du côté de l'anode, ce sont des lacunes qui sont injectées, de sorte qu'un

radical cation est formé sur le chromophore. Lorsque qu'une paire radical anion-radical cation se forme, c'est-à-dire un exciton, la recombinaison des charges s'accompagne de l'émission de lumière. Pour qu'une OLED soit efficace, il faut choisir de manière adéquate les niveaux d'énergie relatifs des différentes couches du dispositif : à l'interface couche transporteuse d'électrons / couche émissive, ainsi qu'à l'interface couche transporteuse de lacunes / couche émissive, les orbitales mises en jeu doivent être proches en énergie pour faciliter l'injection des charges. Idéalement, ces charges se retrouvent ensuite bloquées dans la couche émissive pour former les excitons.



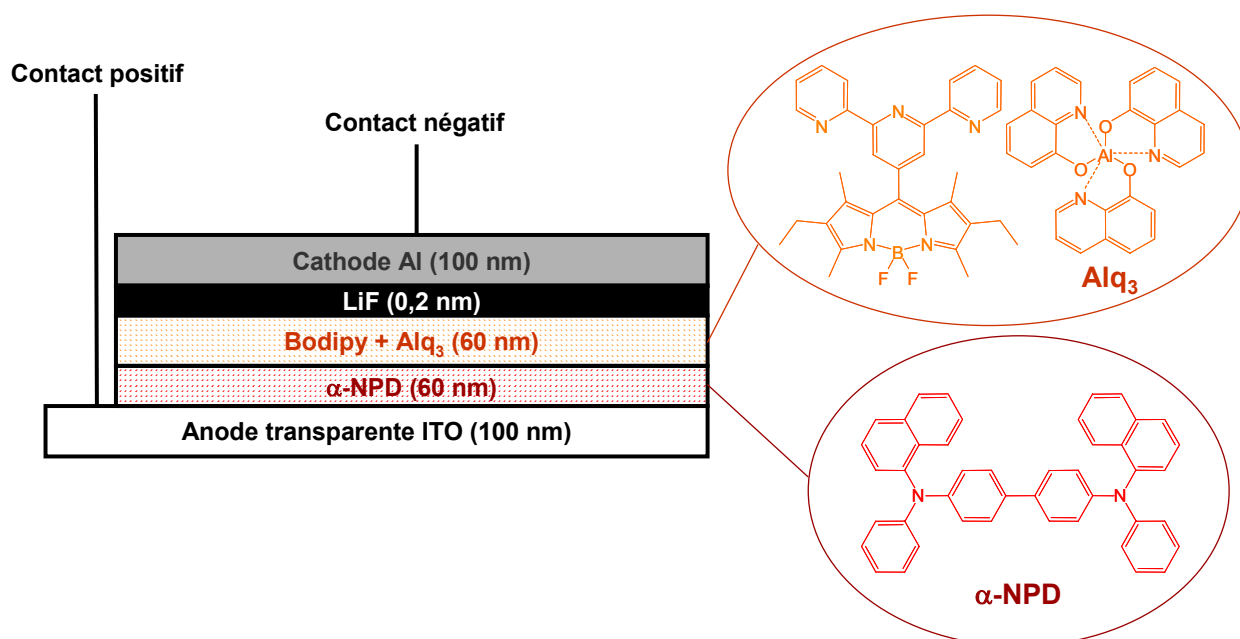
**Figure 23** : Schéma de fonctionnement d'une OLED.

Les Bodipys possèdent des potentiels rédox relativement accessibles et des propriétés photophysiques tout à fait pour l'élaboration de systèmes basés sur l'électroluminescence tels que les OLEDs. Ils sont également neutres et sublimables. Ainsi, ces fluorophores ont été intégrés avec succès à de telles diodes, par exemple en tant que dopant dans un polymère à base de polyvinylcarbazole<sup>65b</sup> (PVK, voir **chapitre III**). Ce polymère est connu pour être un transporteur efficace de lacunes ainsi qu'un matériau émettant dans le bleu. Il a donc été utilisé en tant que tel comme émetteur pour la fabrication d'OLEDs<sup>69</sup>. Par contre, dans le cas de la diode fabriquée à base de PVK dopé au Bodipy, comme dans d'autres cas déjà publiés<sup>70</sup>, un transfert d'énergie très efficace a lieu du PVK vers le fluorophore. Dans ce cas, l'électroluminescence du Bodipy seul est observée. Cette technique de dopage permet donc d'améliorer significativement l'efficacité des OLEDs.

<sup>69</sup> J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 2627

<sup>70</sup> J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 815.

Une technique analogue de dopage a été utilisée pour la fabrication d'une OLED multi-couche élaborée à partir d'un Bodipy synthétisé au laboratoire<sup>65a</sup>. L'architecture de cette OLED est représentée sur la **figure 24** ci-dessous. La cathode est en aluminium, l'anode est en ITO (Indium Tin Oxide) et est transparente. Elle est déposée sur un substrat en verre. Le  $\alpha$ -NPD est une couche transporteuse de lacunes. La matrice Alq<sub>3</sub>, outre ses excellentes propriétés de transport d'électrons, est également photoluminescente. C'est pour cette raison que l'Alq<sub>3</sub> pur est utilisé en tant que couche émettrice dans un certain nombre d'OLEDs. Ici, en exploitant ses qualités de transporteur d'électrons, il a été observé que dans un film d'Alq<sub>3</sub> dopé avec du Bodipy, aucune émission résiduelle de l'Alq<sub>3</sub> n'est observée. Il y a un recouvrement spectral idéal entre la bande d'émission de l'Alq<sub>3</sub> à 515 nm et la bande d'absorption de plus basse énergie du Bodipy. Ce recouvrement favorise un transfert d'énergie intermoléculaire entre l'Alq<sub>3</sub> à l'état excité et le Bodipy. Aucune émission résiduelle de l'Alq<sub>3</sub> n'est observée dans ces conditions, ce qui prouve l'efficacité du transfert d'énergie intermoléculaire se produisant dans la couche émettrice.



**Figure 24** : Schéma d'une OLED élaborée à base d'un Bodipy synthétisé au laboratoire.

Il est à noter également que des complexes de Bore présentant une intense luminescence ont été intégrés avec succès à des OLEDs pour la production de lumière blanche et bleue<sup>71</sup>.

<sup>71</sup> H. Zhang, C. Huo, K. Ye, P. Zhang, W. Tian, Y. Wang, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2788.

## V. La matière molle : les cristaux liquides et les gels

De nombreuses molécules peuvent spontanément s'auto-assembler pour former des édifices possédant des propriétés physiques se situant entre celles d'une molécule isolée et du matériau dans sa globalité.

Parmi ces édifices supramoléculaires se trouvent en particulier les cristaux liquides et les gels. L'objet de cette introduction est dans un premier temps de revenir brièvement sur les principales notions et définitions associées au domaine des cristaux liquides. Nous insisterons plus particulièrement sur la classe de cristaux liquides dont il est question dans le **chapitre III** et des mésophases qui leurs sont associées : les cristaux liquides discotiques et les mésophases colonnaires. Ensuite, nous définirons précisément le terme de « gel », en donnant un aperçu des structures moléculaires existantes et de leurs applications.

### 1. Les cristaux liquides<sup>72</sup>

#### 1.1. Les principaux états fondamentaux de la matière

Dans la nature, à température ambiante et pression atmosphérique, toute substance se trouve dans l'un des trois états fondamentaux de la matière : solide cristallin, liquide isotrope (dont les propriétés sont les mêmes quelle que soit la direction de l'espace) ou gaz. Ces états sont appelés des phases. Lorsqu'une substance passe d'une phase à l'autre en faisant varier la pression ou la température, il s'agit d'une transition de phase.

##### 1.1.1. L'état solide cristallin

Dans un solide cristallin, tous les constituants sont parfaitement ordonnés ; ils ont donc une position bien spécifique au sein du cristal tridimensionnel. De plus, tous les constituants du cristal sont également ordonnés en orientation. Ainsi, à partir d'un motif appelé maille élémentaire, il est donc possible, par translation dans les trois directions de l'espace, de reconstituer la totalité du réseau cristallin. Dans un solide cristallin, l'ordre est donc total, à courte et longue distance. La cohésion du solide cristallin est assurée par plusieurs types de

---

<sup>72</sup> G. Pickaert, *Thèse de l'Université Louis Pasteur*, Strasbourg, **2003** ; M. Mitov, *Les Cristaux Liquides*, 1ère édition, **2000**, Que sais-je?, Presses Universitaires de France, Paris.

forces comme par exemple les liaisons covalentes, les forces de Van der Waals, ou encore les liaisons hydrogène.

### 1.1.2. L'état liquide isotrope

Il s'agit d'un état de la matière désorganisé en position et en orientation et la notion d'ordre n'existe qu'à de très courtes distances.

### 1.1.3. L'état gazeux

Le degré d'ordre dans la phase gazeuse est beaucoup moins important que dans la phase liquide isotrope et la distance intermoléculaire est beaucoup plus grande que dans un liquide. Les états liquide et gazeux peuvent être regroupés sous l'appellation commune de fluides.

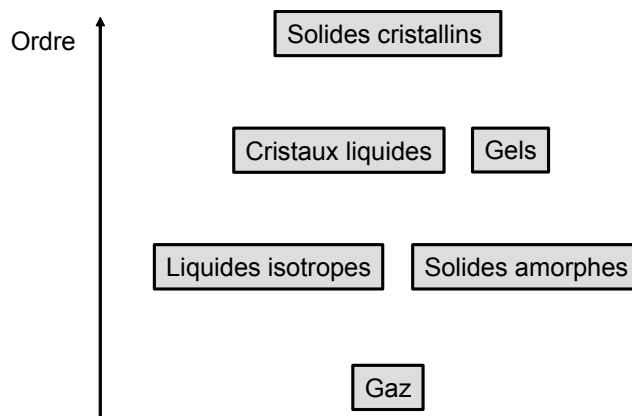
## 1.2. Les états intermédiaires

Il existe plusieurs états intermédiaires de la matière parmi lesquels :

- Les *solides amorphes ou vitreux* : les molécules possèdent une position fixe (ce sont de ce point de vue des liquides) mais sans ordre particulier, ni dans l'arrangement de ces positions, ni en orientation (ce sont de ce point de vue des liquides).
- Les *gels* : ce sont des systèmes formés de composés qui s'enchevêtrent physiquement en un réseau tridimensionnel qui emprisonne les molécules de solvant. Ce sont donc également des systèmes intermédiaires quasi solides mais emprisonnant une grande quantité de liquide.
- Les *cristaux liquides*.

La **figure 25** classifie les différents états de la matière en fonction du degré d'ordre.





**Figure 25** : Classification des différents états de la matière en fonction du degré d'ordre.

L'état cristal liquide est lui aussi un état intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope. Ils peuvent donc soit être considérés comme des cristaux désordonnés en position ou des liquides ordonnés en orientation.

Ainsi, à l'état de cristal liquide, les molécules sont libres de se déplacer (analogie avec l'état liquide) mais ont tendance à s'organiser selon une direction moyenne privilégiée (analogie avec l'état solide cristallin), même si cet ordre en orientation n'est pas aussi parfait que dans l'état solide cristallin.

Un composé ayant des propriétés de cristal-liquide est dit *mésomorphe*.

Un groupe *mésogène* est une fonction qui induit des propriétés mésomorphes au sein d'un assemblage moléculaire.

L'arrangement des molécules faisant preuve de *mésomorphisme* dans l'état cristal-liquide est appelé *mésophase*.

La température de passage de l'état cristallin à l'état cristal-liquide est appelée *point de fusion*.

La température de passage de l'état cristal-liquide à l'état liquide isotrope est appelée *point de clarification*.

Les cristaux liquides sont répartis en deux grandes familles, en fonction du mode de passage de la phase cristalline à la phase cristal-liquide puis liquide isotrope. Si de la chaleur est apportée au système pour effectuer ces transitions de phase, le cristal-liquide est dit *thermotrope*.

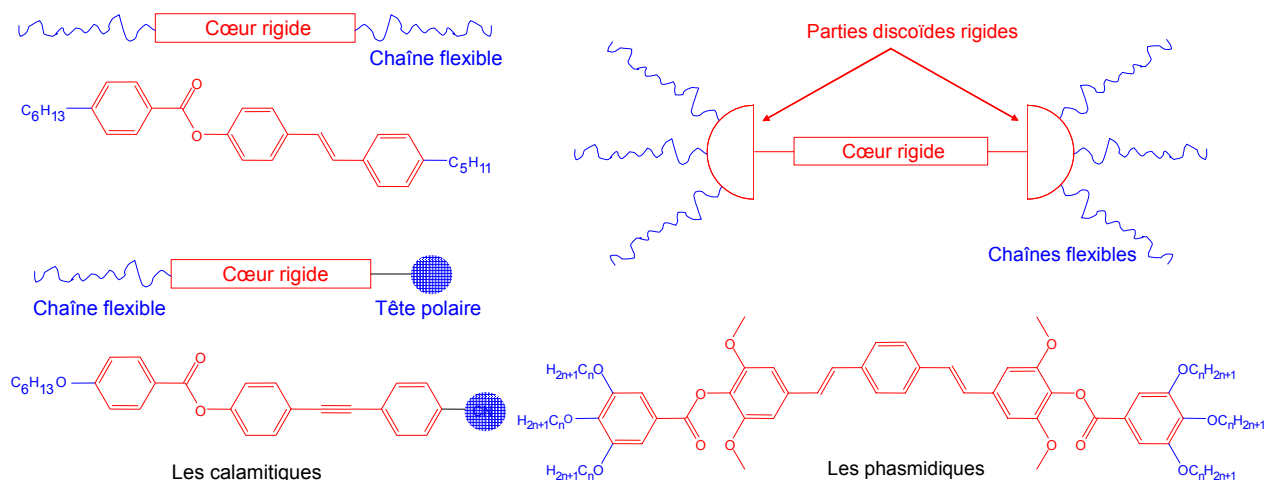
Si les transitions de phase sont le résultat de l'action d'un solvant, le cristal-liquide est dit *lyotrope*. Dans ce cas, la concentration des espèces est cruciale pour l'apparition de mésophases. En solution diluée, les molécules sont à l'état de liquide isotrope, puis en

augmentant la concentration, des agrégats se forment et ensuite, des mésophases organisées. Enfin, lorsqu'il n'y a plus de solvant, les molécules sont à l'état de solide où l'ordre est total.

### 1.3. Les cristaux liquides thermotropes

#### 1.3.1. Structure, constitution chimique et exemples

Les molécules présentant des propriétés de cristal liquide possèdent en général une forte anisotropie structurale, autrement dit, leurs propriétés ne sont pas les mêmes dans toutes directions de l'espace. Cette anisotropie est conférée par la forme et la structure chimique des molécules. L'anisotropie d'une molécule isolée se répercute au niveau de la structure cristalline et notamment au niveau des forces de cohésion qui maintiennent l'ordre dans le cristal. Donc, lorsque la température augmente, certaines directions seront favorisées par rapport à d'autres pour la diminution de ces forces de cohésion. La forme ainsi que la structure chimique des molécules influent donc directement sur la nature de la mésophase observée.



**Figure 26** : Structure et exemples de composés thermotropes calamitiques<sup>73</sup>, et phasmidiques<sup>74</sup>.

Un matériau cristal-liquide est en général constitué de deux parties antagonistes comme par exemple une partie flexible et une partie rigide, une partie polaire (hydrophile) et une partie

<sup>73</sup> H.T. Nguyen, A. Pourrere, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, 62, 125 ; J. C. Dubois, H. T. Nguyen, A. Zann, J. Billard, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 2, 647.

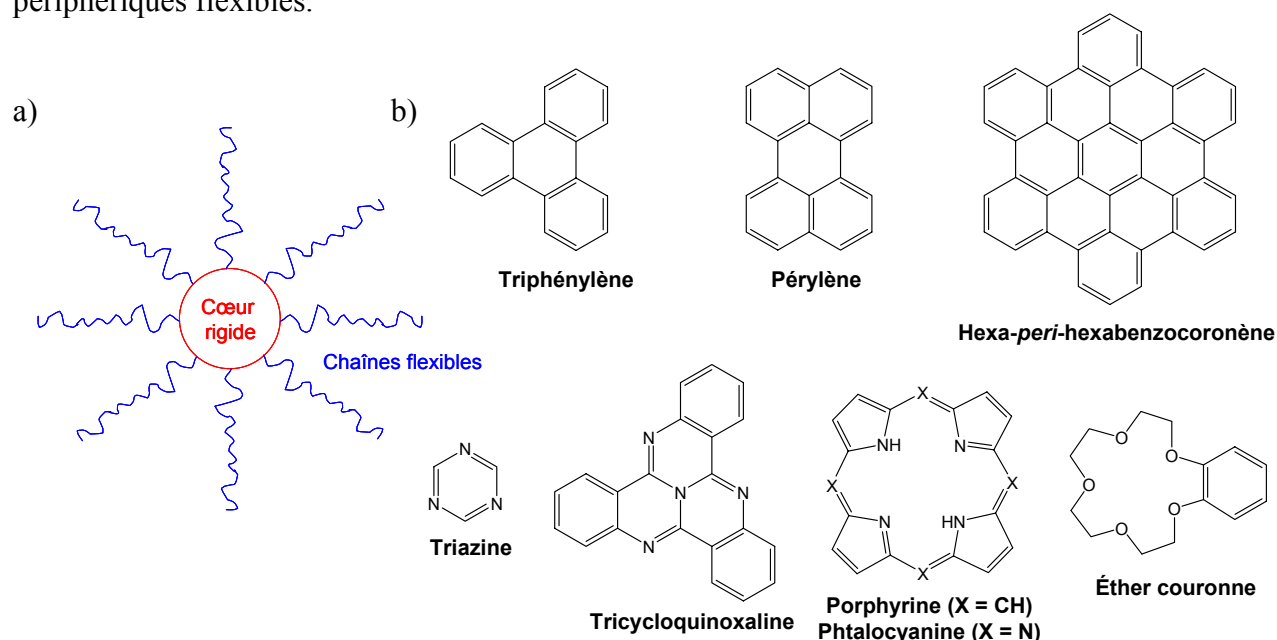
<sup>74</sup> B. P. Hoag, D. L. Gin, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1546.

apolaire (hydrophobe) etc.... Selon la forme de la molécule et l'agencement des sous-unités, la symétrie de la mésophase observée sera différente. La **figure 26** présente deux des formes les plus fréquemment rencontrées dans le cas des thermotropes, les calamitiques et les phasmiatiques, ainsi que des exemples de structure chimique qui leur sont associées.

### 1.3.2. Les composés discotiques

#### 1.3.2.1. Structure et exemples de composés discotiques<sup>75</sup>

Les mésogènes discotiques les plus simples sont construits sur le modèle représenté en **figure 27a)**. Ils possèdent en général un cœur rigide et plan, équipés de plusieurs chaînes périphériques flexibles.



**Figure 27** : a) Structure générale des composés discotiques ; b) Exemples de cœur rigides utilisés dans l'élaboration de cristaux liquides discotiques.

Dans la **figure 27b)** sont représentés quelques noyaux aromatiques souvent utilisés pour l'élaboration de cristaux liquides discotiques<sup>76</sup>. Les chaînes flexibles attachées à ces plate-

<sup>75</sup> A. M. Levelut, *J. Phys. Lett.* **1979**, *40*, L81 – L84 ; J. Billard, J. C. Dubois, N. Huutinh, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 535 ; S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *9*, 471.

<sup>76</sup> S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832.

formes pour induire les phénomènes de micro-ségrégation responsables de l'émergence de mésophases peuvent être des chaînes alkyl ou alkoxy, des groupements  $CF_3$ ...

### 1.3.3. Nature des mésophases thermotropes

Les mésophases observées dans le cas de composés thermotropes peuvent être divisées en deux grandes familles qui découlent de la symétrie des molécules qui les composent : les mésophases des composés calamitiques et les mésophases des composés discotiques.

#### 1.3.3.1. Les mésophases des composés calamitiques

Les mésophases des composés calamitiques les plus souvent rencontrées sont résumées dans la **figure 28**. Le vecteur  $\vec{n}$  représente la direction moyenne des molécules dans la mésophase.

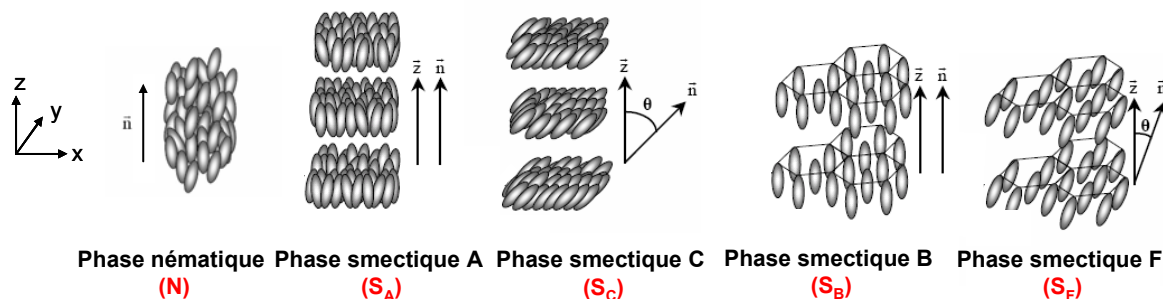
La phase nématique N est la moins ordonnée. Il existe un ordre en orientation puisque les composants s'organisent parallèlement entre eux selon la direction  $\vec{n}$ . Mais au sein de la mésophase, il n'y a aucun ordre en position.

Les phases smectiques sont plus ordonnées que la phase nématique et sont organisées de façon lamellaire, en couches parallèles et équidistantes. L'ordre en orientation selon  $\vec{n}$  persiste et il s'y ajoute un degré d'ordre en position puisque les composants se trouvent dans une couche bien précise.

Dans la phase smectique  $S_A$ , les composants n'ont pas de position précise au sein d'une couche donnée.  $\vec{n}$  est parallèle à  $\vec{z}$ .

Dans la phase smectique  $S_C$ , le vecteur  $\vec{n}$  n'est plus parallèle à  $\vec{z}$ , mais incliné d'un angle  $\theta$ .

Les phases smectiques hexagonales, dont les phases  $S_B$  et  $S_F$  sont deux représentantes, sont des phases encore plus ordonnées puisque chaque composant occupe une position bien précise au sein de la couche, qui se situe aux noeuds d'un réseau de symétrie hexagonale.



**Figure 28** : Représentation des différentes mésophases calamitiques.

Lorsque que les composants de la mésophase sont chiraux, des mésophases chirales peuvent également être observées. Nous ne les détaillerons pas dans cette introduction.

### 1.3.3.2. Les mésophases des composés discotiques

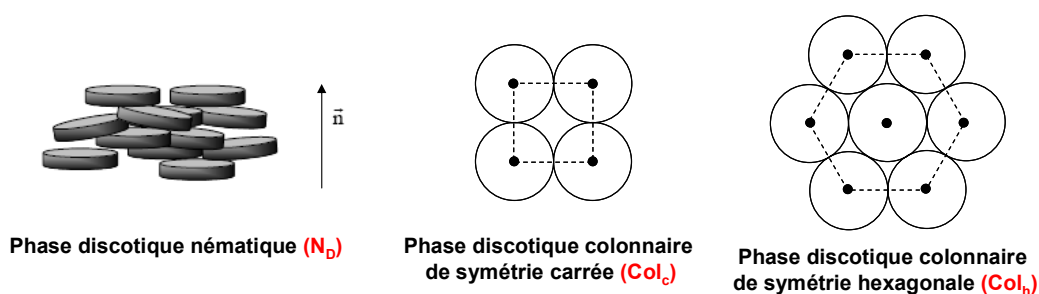
Les mésophases discotiques les plus rencontrées sont détaillées dans la **figure 29**. Le vecteur  $\vec{n}$  représente la direction moyenne des molécules dans la mésophase.

La phase discotique nématique  $N_D$  est la moins ordonnée. Tout comme dans la phase calamitique nématique, il existe un ordre en orientation puisque les composantes axiales des disques sont globalement orientées selon la direction  $\vec{n}$ . Mais au sein de la mésophase, il n'y a aucun ordre en position.

Les phases colonnaires sont plus ordonnées que la phase nématique car les disques s'empilent pour former des colonnes parallèles entre elles.

Dans la phase colonnaire nématique  $N_C$ , les colonnes n'ont pas de position particulière.

Lorsque les colonnes sont disposées aux nœuds d'un réseau plan, des phases beaucoup plus ordonnées sont observées. C'est le cas des phases  $Col_c$  (réseau de symétrie carrée) et  $Col_h$  (réseau de symétrie hexagonale) par exemple. L'indice correspond à la symétrie du réseau plan sur lequel se projettent les colonnes.



**Figure 29** : Exemples de phases discotiques fréquemment rencontrées (au milieu et à droite, projections selon  $\vec{n}$ ).

D'un point de vue thermodynamique, les mésophases nématiques et smectiques sont en général plus proches de la phase liquide isotrope que de la phase solide cristalline. En conséquence, les enthalpies de fusion sont en général plus élevées que les enthalpies de clarification dans le cas de composés mésomorphes présentant une mésophase calamitique ou nématique. En revanche, les systèmes présentant des mésophases colonnaires présentent en général des enthalpies de fusion et de clarification du même ordre de grandeur. Ceci montre

que les mésophases colonnaires sont plus proches en énergie d'une structure solide cristalline que d'un liquide isotrope (ce sont des mésophases beaucoup plus organisées).

#### 1.3.4. Propriétés des mésophases induites par les composés discotiques, applications

Dans les mésophases de type colonnaire, les parties rigides aromatiques des molécules s'empilent les unes au dessus des autres. Dans ces empilements en colonnes, la distance entre deux disques se succédant dans une colonne est typiquement de l'ordre de 3,5 Å. Cette proximité rend possible un recouvrement entre les orbitales LUMO des disques successifs. Ceci crée une bande de conduction (comme dans les semi-conducteurs) favorable au transport de charge le long de l'axe de la colonne<sup>77</sup>. Ces colonnes peuvent donc être vues comme des fils moléculaires avec des canaux conducteurs de charges entourés d'une gaine isolante constituée des chaînes grasses latérales. Dans certains cas, l'introduction d'un réseau de liaisons hydrogène unidimensionnel parallèle à l'axe des colonnes stabilise les mésophases formées et augmente la conductivité des cristaux liquides en réduisant la distance entre les cœurs aromatiques formant ces colonnes<sup>78</sup>. De la même façon, l'introduction, par empilement successif, de groupements donneurs et accepteurs d'électrons permet d'induire un phénomène de transfert de charge qui stabilise fortement les mésophases induites<sup>79</sup>.

Leurs propriétés optiques sont celles de tous les cristaux liquides à savoir l'anisotropie. Ceci signifie que les propriétés optiques d'une mésophase ne sont pas les mêmes dans toutes les directions (voir principe du microscope à lumière polarisée).

Contrairement aux cristaux liquides calamitiques, les cristaux liquides colonnaires ne peuvent être utilisés dans les dispositifs de type LCD (Liquid Crystals Displays). Dans ce type de dispositif, les cristaux liquides sont soumis à un champ électrique. Sous l'effet de cette

---

<sup>77</sup>J. Piris, M. G. Debije, M. D. Watson, K. Müllen, J. M. Warman, *Adv. Func. Mater.* **2004**, *14*, 1053 ; C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494 ; C. Liu, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 124 ; A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469 ; A. M. van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 36 ; N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5920.

<sup>78</sup>R. I. Gearba, M. Lehmann, J. Levin, D. A. Ivanov, M. H. J. Koch, J. Barbera, M. G. Debije, J. Piris, Y. H. Geerts, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1614.

<sup>79</sup>L. Y. Park, D. G. Hamilton, E. A. McGehee, K. A. McMenimen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10586 ; S. J. Lee, J. Y. Chang, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7493 ; K. Praefcke, J. D. Holbrey, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, *24*, 19 ; V. V. Tsukruk, J. H. Wendorff, O. Karthaus, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1993**, *9*, 614 ; D. Markovitsi, H. Bengs, H. Ringsdorf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1275 ; M. M. Green, H. Ringsdorf, J. Wagner, R. Wüstefeld, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1478 ; H. Ringsdorf, H. Bengs, O. Karthaus, R. Wüstefeld, M. Ebert, J. H. Wendorff, B. Kohne, K. Praefcke, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 141 ; H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 914.

différence de potentiel, les molécules changent d'orientation, et donc lorsque le dispositif est éclairé, le plan de polarisation de la lumière transmise change également.

Or les mésophases colonnaires sont beaucoup plus visqueuses que les mésophases calamitiques. Les cristaux liquides colonnaires sont donc beaucoup plus difficiles à orienter sous l'action d'un champ électrique et la réponse d'un tel dispositif est beaucoup trop lente.

Par contre, les cristaux liquides colonnaires luminescents, tout comme d'autres classes de cristaux liquides<sup>80</sup>, trouvent des applications tout à fait intéressantes, notamment pour l'élaboration de cellules photovoltaïques<sup>81</sup>, d'OLEDs<sup>82</sup> ou de transistors à effet de champ<sup>83</sup>.

En combinant au sein d'une même molécule les caractéristiques structurales des cristaux liquides colonnaires et des propriétés d'émission de luminescence de certains hydrocarbures aromatiques, des matériaux applicables à la formation d'OLEDs ont pu être obtenus. Par exemple, des dérivés fluorescents de pérylène<sup>84</sup> formant des mésophases colonnaires se sont avérés tout à fait efficaces comme couche transporteuse d'électrons pour la construction d'une diode. Les dérivés du pérylène équipés de chaînes grasses forment une mésophase colonnaire induite par la forme de la molécule (discotique). Dans le même temps, les propriétés de fluorescence intrinsèque du pérylène sont tout à fait adaptées à l'observation d'électroluminescence.

---

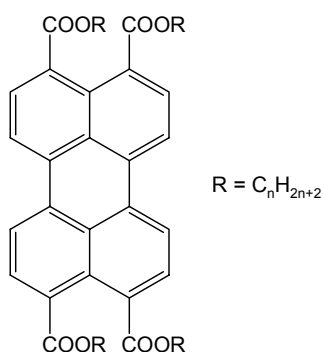
<sup>80</sup> M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1135.

<sup>81</sup> R. I. Gearba, D. V. Anokhin, A. I. Bondar, W. Bras, M. Jahr, M. Lehmann, D. A. Ivanov, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 815 ; W. Pisula, Z. Tomovic, B. El Hamaoui, M. D. Watson, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Func. Mater.* **2005**, *15*, 893 ; J. Piris, M. G. Debije, N. Stutzmann, B. W. Laursen, W. Pisula, M. D. Watson, T. Bjornholm, K. Müllen, J. M. Warman, *Adv. Func. Mater.* **2004**, *14*, 1053 ; W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4374 ; L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119 ; A. M. Fox, J. V. Grant, D. Melamed, T. Torimoto, C.-Y. Liu, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1771 ; B. A. Greeg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1586.

<sup>82</sup> M. P. Aldred, A. J. Eastwood, S. M. Kelly, P. Vlachos, A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, B. Mansoor, M. O'Neill, W. C. Tsoi, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4928 ; M. Kawamoto, H. Mochizuki, T. Ikeda, B. Lee, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6442 ; M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1135 ; H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2639.

<sup>83</sup> W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684 ; A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 495.

<sup>84</sup> T. Hassheider, S. A. Benning, H.-S. Kitzerow, M.-F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2060 ; S. Benning, H.-S. Kitzerow, H. Bock, M.-F. Achard, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 901 ; I. Seguy, P. Destruel, H. Bock, *Synth. Met.* **2000**, *111*, 15.



**Figure 30** : Dérivés du pérylène utilisés pour l'élaboration d'OLEDs<sup>84</sup>.

Les porphyrines et phtalocyanines<sup>85</sup> sont également des molécules intéressantes car leurs propriétés physiques et chimiques peuvent être modulées à la fois par les substituants présents sur leur périphérie et par le cation métallique central. Par rapport aux autres macrocycles discotiques pouvant être utilisés pour l'élaboration de mésophases, elles présentent l'avantage d'absorber fortement la lumière dans les domaines du visible et du proche infrarouge (cas des phtalocyanines).

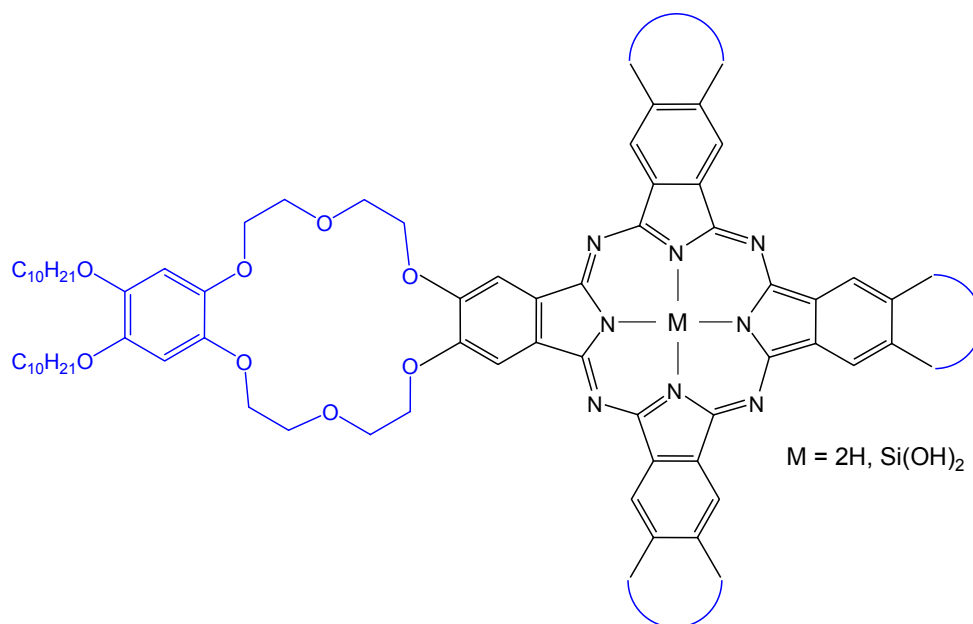
Dans le cas des composés discotiques construits à partir d'un éther-couronne<sup>86</sup>, la propriété recherchée est le transport d'ions favorisé par l'empilement des cœurs aromatiques qui crée des canaux unidimensionnels dans lesquels les ions peuvent en principe circuler. À cet égard, l'exemple publié par Nolte et coll.<sup>87</sup> est particulièrement intéressant (voir **figure 31**). L'empilement des noyaux phtalocyanines au sein d'une mésophase colonnaire de symétrie hexagonale a permis de former conjointement un fil conducteur et des canaux ioniques. Dans cette structure coexistent les phtalocyanines empilées, et quatre canaux ioniques formés à partir des éthers couronnes. Le tout est entouré d'une gaine isolante de chaînes hydrocarbonées.

<sup>85</sup> M. J. Cook, *Chem. Rec.* **2002**, 2, 225 ; H. Eichhorn, D. W. Bruce, D. Wöhrle, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 419 ; M. K. Engel, P. Bassoul, L. Bosio, H. Lehmann, M. Hanack, J. Simon, *Liq. Cryst.* **1993**, 15, 709 ; J. Simon, C. Sirlin, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1625.

<sup>86</sup> N. Steinke, W. Frey, A. Baro, S. Laschat, C. Drees, M. Nimitz, C. Hägele, F. Giesselmann, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1026.

<sup>87</sup> C. F. van Nostrum, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1996**, 2385 ; C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9957 ;

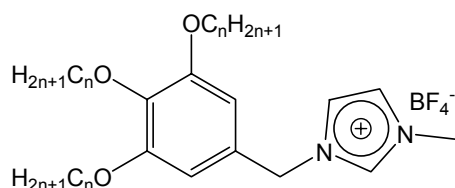




**Figure 31** : Système élaboré par Nolte et coll.<sup>87</sup>

Les liquides ioniques colonnaires ont également été employés pour créer une conduction ionique anisotrope efficace<sup>88</sup>. Un liquide ionique est un sel dans lequel les ions sont faiblement coordinés, ce qui explique leur point de fusion relativement bas, qui se situe en dessous de 100°C et parfois même à température ambiante. Cette propriété fait des liquides ioniques de bons candidats comme solvants pour des réactions chimiques, comme électrolytes (haute conductivité ionique)... Les cations imidazolium et pyridinium sont souvent utilisés comme cations dans les liquides ioniques.

Ainsi, en accrochant une sous-unité hydrophobe à un liquide ionique (voir **figure 32**), l'équipe de Kato<sup>88b</sup> est parvenue à induire la formation d'une mésophase colonnaire à température ambiante possédant des canaux conducteurs d'ions se situant le long de l'axe des colonnes. Alors que la plupart du temps, les liquides ioniques sont utilisés en tant que liquides isotropes, l'auto-assemblage et la micro-ségrégation entre les parties polaires et hydrophobes au sein de la mésophase permet dans ce cas précis de créer un phénomène de conductivité ionique anisotrope.



**Figure 32** : Liquides ioniques colonnaires<sup>88b</sup>.

<sup>88</sup> a) K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148 ; b) M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994.

Les cristaux liquides discotiques ont en outre été utilisés comme modèles de processus biologiques complexes comme l'auto-assemblage de membranes lipidiques<sup>89</sup>, ou encore pour la formation par effet « template » de solides mésoporeux pour la catalyse hétérogène<sup>90</sup>.

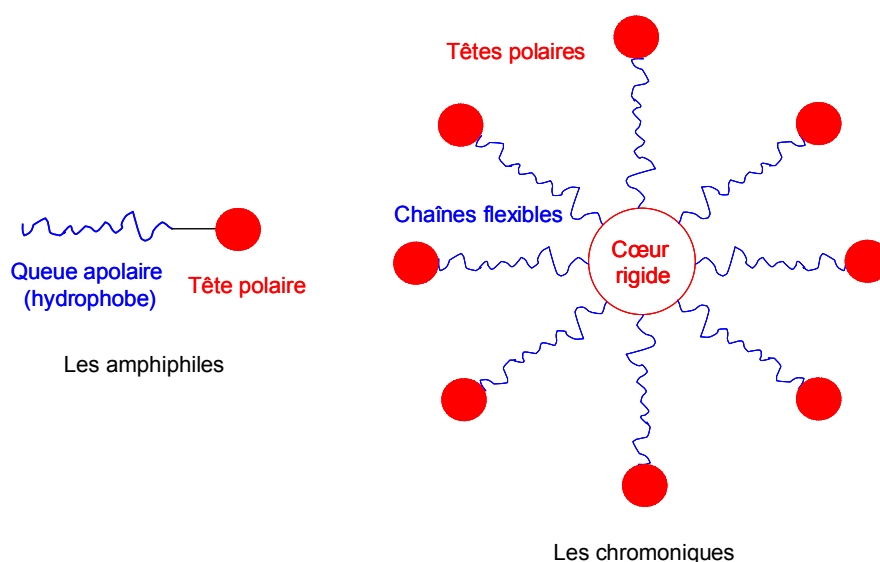
#### 1.4. Les cristaux liquides lyotropes

##### 1.4.1. Structure, constitution chimique et exemples

Tout comme dans le cas des thermotropes, certaines molécules sont spécialement conçues, de par leur forme et leur structure chimique, pour former des mésophases lyotropes. Elles peuvent être classées en deux grandes familles : les amphiphiles, la plus courante, et les chromoniques.

La **figure 33** présente les deux formes les plus fréquemment rencontrées dans le cas des lyotropes. Les queues apolaires ainsi que les chaînes flexibles sont en général, comme dans le cas des thermotropes, des chaînes carbonées. Les têtes polaires peuvent être des ammoniums quaternaires, des carboxylates, des phosphates... Le cœur rigide est en général un groupement polyaromatique.

Les composés chromoniques sont les analogues des composés discotiques thermotropes.



**Figure 33** : Structure des composés lyotropes amphiphiles et chromoniques.

<sup>89</sup> T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 38 ; R. Auzély-Velty, T. Benvegnu, D. Plusquellec, G. Mackenzie, J. A. Haley, J.W. Goodby, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2511.

<sup>90</sup> F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216.

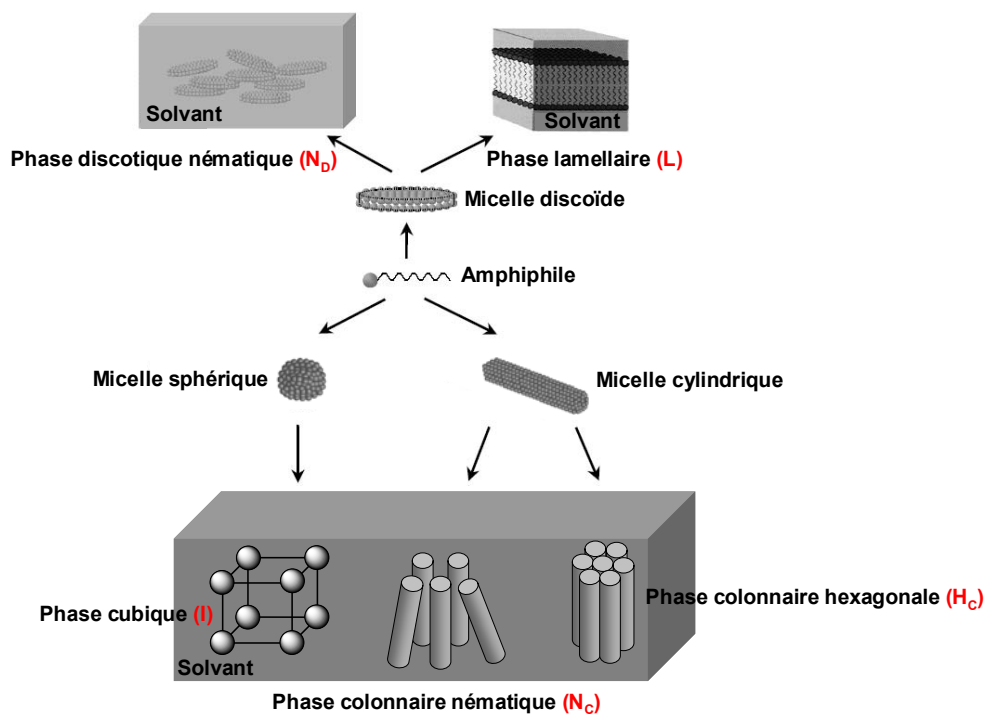
Les composés lyotropes forment des assemblages par ségrégation vis-à-vis du solvant. Ces assemblages sont appelés micelles. Lorsque le solvant est polaire, les têtes polaires du lyotrope se trouvent en surface de la micelle, alors que les queues hydrophobes sont emprisonnées à l'intérieur (micelle normale). Au contraire, lorsque le solvant est apolaire, il se produit le phénomène inverse et la micelle est dans ce cas dite inverse.

#### 1.4.2. La nature des mésophases lyotropes

Les mésophases lyotropes sont très semblables aux mésophases thermotropes. Ceci est dû au fait que les formes des composants de base sont sensiblement les mêmes. L'anisotropie structurale est donc quasiment la même.

##### 1.4.2.1. Les mésophases des composés amphiphiles

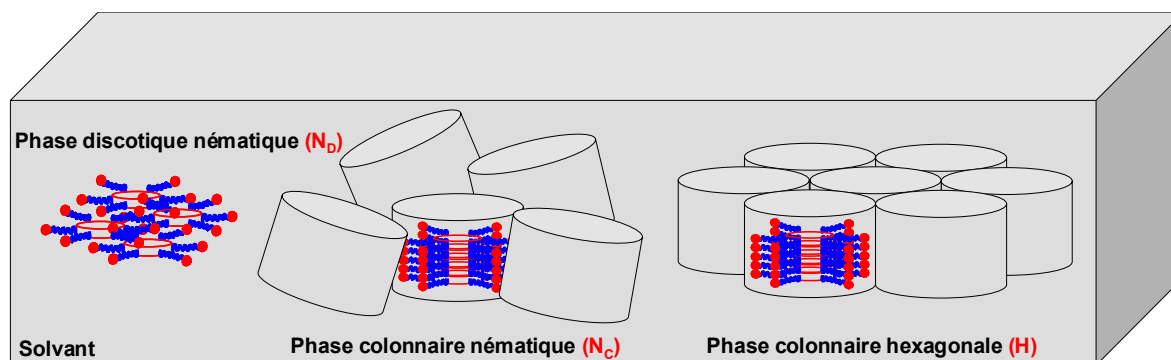
Dans le cas des composés amphiphiles, les micelles peuvent prendre différentes formes, et ces micelles forment ensuite des mésophases bien particulières. Ceci est résumé dans la **figure 34**.



**Figure 34** : Mésophases lyotropes de composés amphiphiles.

### 1.4.2.2. Les mésophases des composés chromoniques

Les mésophases les plus fréquemment rencontrées dans le cas de lyotropes chromoniques sont semblables à celles rencontrées dans le cas des thermotropes discotiques : la phase discotique nématique  $N_D$ , la phase colonnaire nématique  $N_C$  et la phase colonnaire hexagonale  $H$ . Elles sont représentées dans la **figure 35**.



**Figure 35** : Mésophases lyotropes de composés chromoniques.

## 1.5. Les techniques de caractérisation des mésophases

### 1.5.1. Principe de la microscopie à lumière polarisée

Une mésophase est un milieu anisotrope, c'est-à-dire que ses propriétés dépendent de la direction suivant laquelle elles sont mesurées. Ceci implique notamment que ce sont des milieux biréfringents, ce qui signifie que lorsqu'ils sont soumis à un rayon lumineux incident, ils produisent deux rayons réfractés au lieu d'un seul dans le cas des matériaux isotropes.

L'échantillon à analyser est placé entre deux polariseurs croisés à  $90^\circ$ . La lumière incidente passe à travers le premier polariseur, et ressort donc polarisée dans une direction bien définie. En passant ensuite à travers l'échantillon, la lumière se retrouve polarisée elliptiquement en raison de la biréfringence du milieu. En passant à travers le second polariseur, la composante du champ électrique parallèle à l'axe de ce polariseur sera transmise. C'est ainsi que, par le biais d'un système optique permettant l'observation de l'échantillon, des régions éclairées sont observées. À l'état mésomorphe, ces régions éclairées portent le nom de textures.

L'échantillon est placé sur une platine chauffante, ce qui permet d'observer l'évolution des textures en fonction de la température et plus particulièrement les transitions de phase. Ainsi,

lorsque l'échantillon passe à l'état de liquide isotrope, il perd sa propriété de biréfringence et lorsque les deux polariseurs sont croisés, plus aucune lumière ne passe et l'échantillon est éteint.

### 1.5.2. Les principes de la calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Cette technique permet de déterminer avec plus de précision les températures de transition de phase d'un échantillon donné, et l'enthalpie  $\Delta H$  des échanges de chaleur qui ont lieu lors de ces transitions. Ces enthalpies correspondent à la quantité de chaleur qu'il faut apporter à l'échantillon, qui est placé dans une capsule métallique, lors de la transition de phase, pour le maintenir à la même température qu'une capsule de référence.

Dans un premier temps, la température est augmentée, et c'est une courbe « en montée » ou « de chauffe » qui est enregistrée. Dans ce cas, ce sont des transitions endothermiques qui sont enregistrées, c'est-à-dire les quantités de chaleur reçues par l'échantillon ( $\Delta H > 0$ ). Ensuite, l'échantillon est refroidi et c'est une courbe « en descente » ou « de refroidissement » qui est enregistrée. Dans ce cas, ce sont des transitions exothermiques qui sont enregistrées, c'est-à-dire les quantités de chaleur rendues par l'échantillon ( $\Delta H < 0$ ).

La position des pics sur ces courbes donne la température à laquelle la transition a lieu. L'intégrale de ces pics donne avec précision la variation d'enthalpie correspondante. Cette technique, couplée à l'observation précédente par POM, permet de déterminer dans certains cas la nature de la transition.

Seule la diffraction des rayons X permet de déterminer la nature exacte des mésophases observées.

### 1.5.3. Principes de la diffraction des rayons X

Cette technique permet la plupart du temps d'identifier sans équivoque les mésophases. Sur les diffractogrammes de rayons X, qui représentent l'intensité diffractée en fonction de l'angle de Bragg, deux régions sont particulièrement intéressantes. La première se situe aux petits angles, quant à la seconde, elle se trouve aux grands angles.

Dans la région des petits angles, la position des raies de diffraction donne des informations sur l'arrangement macroscopique (à longue distance) des objets constituant la mésophase (distance inter-couches, distance intercolonnaire etc...). Ces distances périodiques  $d$  sont

données par la loi de Bragg :  $2d \sin \theta = \lambda$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde de diffraction et  $\theta$  l'angle de diffraction. La valeur de  $\lambda$  est fixée à 1,54 Å (raie  $\alpha$  du cuivre), quant aux valeurs de  $\theta$ , elles peuvent être lues directement sur le diffractogramme. D'autres informations peuvent en être déduites, notamment les paramètres de maille.

Dans la région des grands angles, la position des raies de diffraction donne des informations concernant l'arrangement moléculaire à courte distance, entre trois et six angströms (arrangement des molécules au sein des couches, colonnes, etc...). Des distances intermoléculaires sont ainsi accessibles. Cette technique d'étude des cristaux liquides est donc très riche en information aussi bien sur la nature des mésophases, que sur l'arrangement, à courte et à longue distance, des molécules au sein de la mésophase. Elle est souvent avantageusement associée à l'étude de la diffraction des rayons X sur des monocristaux des analogues sans chaînes paraffiniques, qui apportent des informations précieuses sur l'arrangement des molécules. Bien que cet arrangement soit certainement différent de celui des molécules au sein de la mésophase, il existe néanmoins des arrangements moléculaires qui subsistent à l'état cristallin tridimensionnel, et qui peuvent être exploitées.

Les gels, tout comme l'état cristal-liquide, sont des états intermédiaires de la matière, situés entre la phase liquide et la phase solide.

## 2. Les gels

### 2.1. Définitions et exemples

Les gels<sup>91</sup> dérivés de composés de faible masse molaire (appelés gels physiques ou gels supramoléculaires) sont des matériaux visco-élastiques comprenant un réseau enchevêtré de molécules et un solvant qui en est en fait le composant majoritaire. L'apparence quasi-solide du gel est en fait le résultat de l'emprisonnement et de l'adhésion du solvant dans une matrice solide. Cette matrice solide est formée par l'aggrégation des petites molécules de gélifiant qui forment des réseaux enchevêtrés de fibres par une combinaison d'interactions non-covalentes comme les liaisons hydrogène, l'empilement  $\pi$ - $\pi$ , les interactions donneur-accepteur, de type van der Waals, les interactions hydrophobes, etc... Étant que toutes ces interactions sont faibles, le réseau fibreux formant le gel peut être facilement transformé en un fluide par chauffage, cette transition étant généralement réversible.

---

<sup>91</sup> N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 821.

Les gels formés à partir de molécules de faible masse molaire sont classiquement formés en chauffant le gélifiant dans le solvant approprié, de manière à obtenir un fluide saturé. En refroidissant ce fluide à température ambiante, le procédé d'aggrégation prend place. Ce processus est en fait intermédiaire entre la cristallisation (aggrégation très ordonnée), et la formation d'un précipité amorphe (aggrégation aléatoire). Ce processus intermédiaire implique un auto-assemblage des molécules individuelles qui forment alors des agrégats fibreux ressemblant à des polymères qui s'enchevêtrent et piègent le solvant. Sous l'influence de la gravité, le solvant ne coule pas, et c'est pour cette raison que le gel apparaît quasi-solide.

Un des premiers gels a été découvert au début du 19<sup>ème</sup> siècle : il s'agissait d'un urate de lithium qui gélifiait l'eau<sup>92</sup>. Peu de travaux ont ensuite été effectués jusqu'à une époque récente où une grande variété de structures moléculaires se sont avérées être des gélifiants efficaces. La plupart de ces découvertes se sont faites au hasard, jusqu'à ce que les connaissances sur l'aggrégation des molécules s'affinent, et que des tentatives de réelle conception de ce type de molécules soient réalisées. Pour ce faire, des caractéristiques structurales bien précises ont été incorporées aux molécules et notamment des donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène<sup>93</sup>, bien connus pour favoriser la formation de réseaux monodimensionnels et donc l'aggrégation. De nombreuses molécules spécialement conçues pour gélifier divers solvants ont ainsi été obtenues, comportant des acides aminés<sup>94</sup>, une ou plusieurs fonctions amide<sup>95</sup> et (thio)urées<sup>96</sup>, des sucres<sup>97</sup>, ou encore des polypeptides<sup>98</sup>.

Quelques exemples de ces gélifiants sont représentés sur la **figure 36** ci-dessous :

---

<sup>92</sup> A. Lipowitz, *Ann. Chem. Pharm.* **1841**, 38, 348.

<sup>93</sup> T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48.

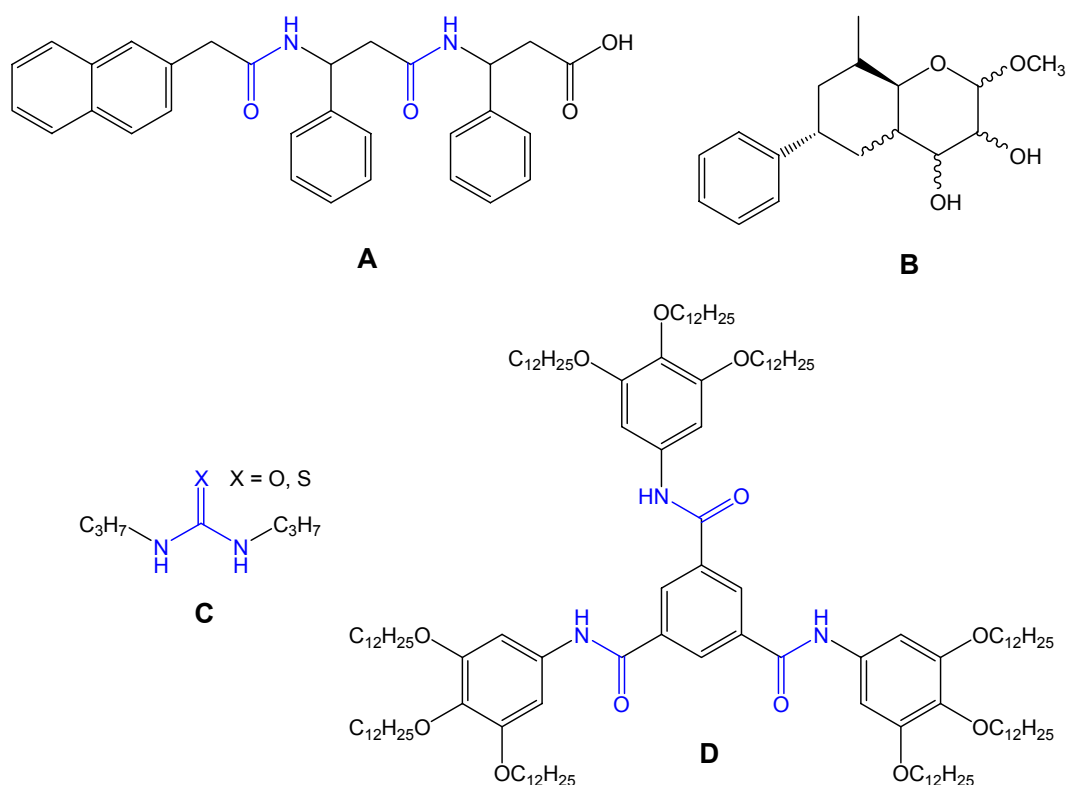
<sup>94</sup> Z. Yang, G. Lianga, B. Xu, *Chem. Commun.* **2006**, 738

<sup>95</sup> a) N. Diaz, F.-X. Simon, M. Schmutz, M. Rawiso, G. Decher, J. Jestin, P. J. Mésini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3260 ; b) B. Escuder, S. Marti, J. F. Miravet, *Langmuir* **2005**, 21, 6776 ; A. D'Aléo, J.-L. Pozzo, F. Fages, M. Schmutz, G. Mieden-Gundert, F. Vögtle, V. Caplard, M. Zinic, *Chem. Commun.* **2004**, 190 ; c) K. J. C. van Bommel, C. van der Pol, I. Muizebelt, A. Friggeri, A. Heeres, A. Meetsma, B. L. Feringa, J. van Esch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1663 ; d) S. Mukhopadhyay, U. Maitra, Ira, G. Krishnamoorthy, J. Schmidt, Y. Talmon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15905 ; e) J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14759 ;

<sup>96</sup> M. George, G. Tan, V. T. John, R. G. Weiss, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3243 ;

<sup>97</sup> O. Gronwald, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4329.

<sup>98</sup> R. C. Claussen, B. M. Rabatic, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12680 ; K. Tohyama, W. G. Miller, *Nature* **1981**, 289, 813.



**Figure 36** : Quelques exemples de gélifiants : **A**<sup>94</sup>, **B**<sup>97</sup>, **C**<sup>96</sup> et **D**<sup>95e</sup>.

À l'échelle microscopique, de nombreuses techniques ont été employées afin de déterminer avec plus de précision la structure et la morphologie de ces gels supramoléculaires. Ces techniques incluent la microscopie électronique à balayage (SEM) et à transmission (TEM) ou encore la microscopie à force atomique (AFM). À l'échelle nanoscopique, d'autres techniques sont requises pour élucider ces processus d'agrégation ; diffraction et diffusion des rayons X, diffusion des neutrons... Malgré tout, le mode d'agrégation des molécules qui mènent à la formation des gels ou encore la structure de ces agrégats restent parfois difficiles à élucider<sup>99</sup>. Ceci n'a pas empêché les chercheurs d'envisager toute une variété d'applications potentielles pour ce type d'édifices supramoléculaires<sup>100</sup>.

## 2.2. Les gels dits « intelligents »

Parmi toute la diversité de structures moléculaires connues, des efforts particuliers ont ainsi été fournis pour obtenir des gels « intelligents » autrement dit, des matériaux capables de répondre à des stimuli externes.

<sup>99</sup> M. Lescanne, A. Colin, O. Mondain-Monval, F. Fages, J.-L. Pozzo, *Langmuir* **2003**, *19*, 2013.

<sup>100</sup> L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201 ; P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133.



La propriété intrinsèque des gels est de présenter une transition sol-gel réversible. Ce sont donc par nature des matériaux adaptés à des applications basées sur la sensibilité à la température. Très récemment, un gélifiant réagissant à l'action des micro-ondes<sup>101</sup> a aussi été élaboré.

En incorporant des unités sensibles aux changements de pH<sup>102</sup> ou à l'action de la lumière<sup>103</sup> (photoisomérisables), les propriétés de gélification peuvent également être modifiées de façon réversible. De même, l'incorporation de groupements chélatants permet, en présence d'un analyte donné, d'altérer les propriétés de gélification en modifiant l'assemblage supramoléculaire<sup>104</sup>.

L'introduction de groupements fonctionnels tels que le cyanostilbène<sup>105</sup>, un thiophène<sup>106</sup> ou encore un tétrathiafulvalène<sup>107</sup> dans le squelette de la molécule de gélifiant ont également permis d'accroître considérablement les propriétés de transport de charge au sein du gel.

Afin que la réaction aux stimuli externes soit efficace, il faut idéalement que la sous-unité active du gel participe au processus d'auto-assemblage. Ainsi, le phénomène de reconnaissance se manifeste directement par le changement des propriétés physiques du gel, en faisant de bons candidats pour des applications dans le domaine de la détection.

Certains gels incorporent dans leur structure un métal, ce sont les métallo-gels<sup>108</sup>. Dans ce cas, la transition sol-gel se produit lorsque le degré d'oxydation ou le nombre de coordination du métal change (distorsion géométrique).

---

<sup>101</sup> T. Naota, H. Koori, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9324.

<sup>102</sup> J.-L. Pozzo, G. M. Clavier, J.-P. Desvergne, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2575.

<sup>103</sup> S. Miljanic, L. Frkanec, Z. Meic, M. Zinic, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1323 ; S. Yagai, T. Iwashima, K. Kishikawa, S. Nakahara, T. Karatsu, A. Kitamura, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3984 ; S. Miljanic, L. Frkanec, Z. Meic, M. Zinic, *Langmuir* **2005**, *21*, 2754 ; J. Eastoe, M. Sanchez-Dominguez, P. Wyatt, R. K. Heenan, *Chem. Commun.* **2004**, 2608 ; J. J. D. de Jong, L. N. Lucas, R. M. Kellogg, J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Science* **2004**, *304*, 278 ; K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Komori, F. Ohseto, K. Ueda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6664 ; K. Murata, M. Aoki, T. Nishi, A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1715.

<sup>104</sup> S. R. Haines, R. G. Harrison, *Chem. Commun.* **2002**, 2846.

<sup>105</sup> B. K. An, D. S. Lee, J. S. Lee, Y. S. Park, H. S. Song, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10232.

<sup>106</sup> C.-C. Tsou, S.-S. Sun, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 387 ; M. Shirakawa, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9902.

<sup>107</sup> C. Wang, D. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16372.

<sup>108</sup> S. Kawano, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8592 ; R. Ziessel, G. Pickaert, F. Camerel, B. Donnio, D. Guillon, M. Cesario, T. Prange, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12403 ; K. Kuroiwa, T. Shibata, A. Takada, N. Nemoto, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2016 ; J. B. Beck, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13922

### 2.3. Les gels comme agents directeurs de la synthèse de matériaux nanoporeux

Les gels trouvent également des applications importantes dans le domaine de la préparation de matériaux structurés, en jouant le rôle de «template» (moule)<sup>109</sup>. En effet, les gels moléculaires présentent une grande variété d'architectures telles que des bâtonnets, des rubans, des bandes, des tubes, des hélices, généralement de dimensions nanométriques. Ces structures définissent une morphologie unique, qui peut être transcrite à différents matériaux inorganiques pour des applications potentielles dans le domaine de la catalyse par exemple.

Une grande variété de matériaux inorganiques poreux a ainsi été préparée, et parmi eux, la silice nano-structurée a été particulièrement bien étudiée. En général, un organogélifiant est préparé en présence d'un précurseur de silice et d'un catalyseur. Le précurseur de silice est hydrolysé en présence du catalyseur, et le silicate se condense autour des fibres de gel. Le gel de silice ainsi formé est séché, le gel organique servant de moule est éliminé par lavage ou par calcination pour donner de la silice poreuse.

### 2.4. Les gels luminescents

Les gels luminescents sont particulièrement intéressants en raison de leur application potentielle au domaine de la photonique, par leur incorporation dans des dispositifs tels que des OLEDs ou des cellules photovoltaïques<sup>110</sup>.

Les gels ont également été incorporés avec succès dans des systèmes collecteurs de lumière. Dans ce type de systèmes, des chromophores donneurs d'énergie sont organisés autour d'autres chromophores accepteurs d'énergie se trouvant sous forme de gel<sup>111</sup>. L'énergie

---

<sup>109</sup> M. Suzuki, Y. Nakajima, T. Sato, H. Shirai, K. Hanabusa, *Chem. Commun.* **2006**, 377 ; S. Kawano, S. Tamaru, N. Fujita, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 343 ; C. Li, T. Hatano, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2004**, 2350 ; K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 980 ; G. Gundiah, S. Mukhopadhyay, U. G. Tumkurkar, A. Govindaraj, U. Maitra, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2118 ; M. Llusar, C. Roux, J. L. Pozzo, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 442 ; K. Sugiyasu, S. Tamaru, M. Takeuchi, D. Berthier, I. Huc, R. Oda, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2002**, 1212 ; S. Kobayashi, N. Hamasaki, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6550 ; J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. W. C. Man, C. Bied, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1509 ; J. H. Jung, Y. Ono, K. Hanabusa, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5008 ; K. Yoza, Y. Ono, K. Yoshihara, T. Akao, H. Shinmori, M. Takeuchi, S. Shinkai, D. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1998**, 907

<sup>110</sup> N. Mohmeyer, P. Wang, H.-W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1905 ; W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4374 ; W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Commun.* **2002**, 374

<sup>111</sup> M. Montalti, L. S. Dolci, L. Prodi, N. Zaccaroni, M. C. A. Stuart, K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, *Langmuir*, **2006**, *22*, 2299 ; A. Del Guerso, A. G. L. Olive, J. Reichwagen, H. Hopf, J.-P. Desvergne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17984 ; K. Sugiyasu, N. Fujita, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1229 ; A. Ajayaghosh, S. J. George, V. K. Praveen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 332 ; T. Nakashima, N. Kimizuka, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1113 ; T. Sagawa, S. Fukugawa, T. Yamada, H. Ihara, *Langmuir* **2002**, *18*, 7223.

lumineuse est ainsi absorbée par les chromophores donneurs, et transférée aux chromophores accepteurs, qui réémet de la lumière. Ce transfert d'énergie nécessite une organisation optimale des chromophores donneurs et accepteurs. Dans ce contexte, les gels trouvent tout leur intérêt car un réseau de chromophores auto-assemblés très organisé peut être assez facilement créé. En général, le transfert d'énergie entre les deux chromophores est observé sous forme « gel » mais pas sous forme « sol ». De plus, le phénomène de transfert d'énergie au sein du gel peut également être contrôlé par la température.

Dans cette optique, une grande variété de gels comprenant des unités fonctionnelles sensibles à l'action de la lumière et luminescentes a été publiée. Ils comportent des unités telles que des porphyrines<sup>112</sup>, des phtalocyanines<sup>113</sup>, des phénylène-vinylènes<sup>114</sup>, des pérylènes<sup>115</sup>, des triphénylènes<sup>116</sup>, un chélate de platine phosphorescent<sup>117</sup>, une phénanthroline<sup>118</sup>. Dans ces systèmes, la sous-unité fonctionnelle est incorporée au squelette de la molécule qui comporte une fonctionnalité participant au processus de gélification comme des sucres, des stéroïdes, des donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène, etc... De façon coopérative, l'empilement  $\pi$ - $\pi$  des chromophores polyaromatiques au sein de ces gels est aussi une force motrice du processus d'agrégation. Cette implication des chromophores est mise en évidence par des expériences de luminescence en température et concentration variables dans le solvant de gélification. La **figure 37** représente quelques-uns de ces gélifiants luminescents.

---

<sup>112</sup> S. Tamaru, M. Nakamura, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3631 ; S. Tanaka, M. Shirakawa, K. Kaneko, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Langmuir* **2005**, 21, 2163 ; T. Sagawa, S. Fukugawa, T. Yamada, H. Ihara, *Langmuir* **2002**, 18, 7223.

<sup>113</sup> H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. M. Nolte, *Science* **1999**, 284, 785.

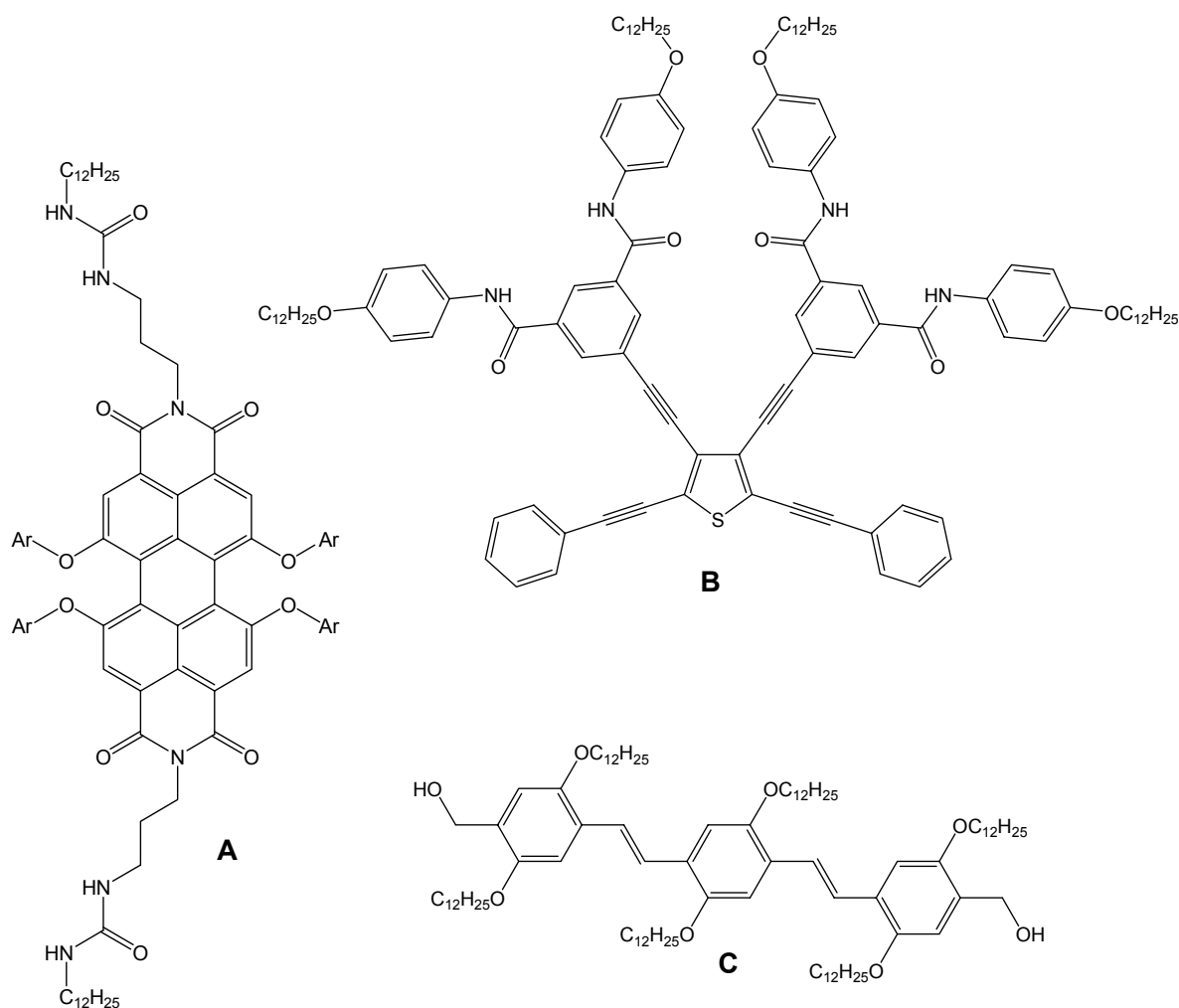
<sup>114</sup> a) J. F. Hulvat, M. Sofos, K. Tajima, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 366 ; b) S. J. George, A. Ajayaghosh, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3217 ; c) P. Jonkheijm, F. J. M. Hoeben, R. Kleppinger, J. van Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15941 ; d) A. Ajayaghosh, S. J. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5148.

<sup>115</sup> a) F. Würthner, B. Hanke, M. Lysetska, G. Lambright, G. S. Harms, *Org. Lett.* **2005**, 7, 967 ; b) K. Sugiyasu, N. Fujita, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1229.

<sup>116</sup> M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2003**, 1354 ; B. Y. Tang, J. J. Ge, A. Zhang, B. Calhoun, P. Chu, H. Wang, Z. Shen, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 78.

<sup>117</sup> M. Shirakawa, N. Fujita, T. Tani, K. Kaneko, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2005**, 4149.

<sup>118</sup> K. Sugiyasu, N. Fujita, M. Takeuchi, S. Yamada, S. Shinkai, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 895.



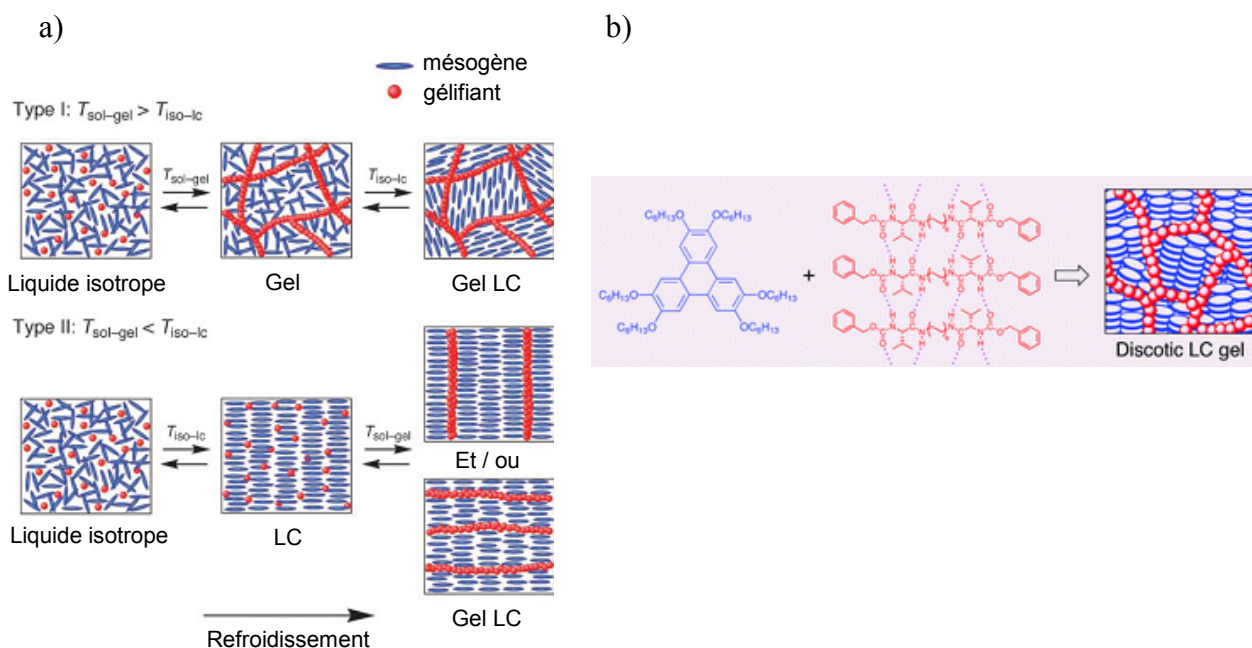
**Figure 37** : Exemples de gels luminescents : **A**<sup>115a</sup>, **B**<sup>106</sup> et **C**<sup>114d</sup>.

### 2.5. Les gels à base de cristaux liquides

Les pionniers dans ce domaine de recherche sont Kato et coll.<sup>119</sup>. Les gels à base de cristaux liquides (gels LC) sont des matériaux composites comprenant le réseau fibreux d'un gel formé à partir d'un gélifiant dans lequel sont piégées des molécules ayant la propriété de cristal liquide.

Ces composites présentent deux transitions indépendantes et thermiquement réversibles : la transition sol-gel et la transition cristal liquide-liquide isotrope. Selon la position relative des deux températures de transition, le composite n'aura pas la même morphologie (voir **figure 38a**).

<sup>119</sup> T. Kato, *Science* **2002**, 295, 2414



**Figure 38** : a) Les différentes morphologies d'un composite gel-LC ; b) exemple de composite gel-LC<sup>120d</sup>.

Ces composés présentent des propriétés uniques et des fonctions dynamiques dues à l'effet coopératif entre les propriétés des cristaux liquides et des organogels<sup>120</sup>.

Par exemple, dans le cas d'une OLED élaborée à base d'un cristal liquide incorporant comme fluorophore un dérivé de triphénylène (voir **figure 38b**), et d'un gélifiant permet d'augmenter considérablement la mobilité des lacunes au sein de la mésophase discotique<sup>120d</sup>.

## 2.6. Autres applications

La plupart des hydrogels supramoléculaires sont dérivés de molécules naturelles, et sont donc susceptibles d'être biocompatibles. Ce sont aussi de bons candidats pour des applications biomédicales telles que la diffusion contrôlée et programmée de molécules lors de traitements thérapeutiques<sup>121</sup>. En raison de leur similitude structurelle avec les composants

<sup>120</sup> a) M. Moriyama, N. Mizoshita, T. Yokota, K. Kishimoto, T. Kato, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1335 ; b) N. Mizoshita, H. Monobe, M. Inoue, M. Ukon, T. Watanabe, Y. Shimizu, K. Hanabusa, T. Kato, *Chem. Commun.* **2002**, 428 ; c) N. Mizoshita, Y. Suzuki, K. Kishimoto, K. Hanabusa, T. Kato, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2197 ; d) N. Mizoshita, K. Hanabusa, T. Kato, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 5 ; e) N. Mizoshita, T. Kutsuna, K. Hanabusa, T. Kato, *Chem. Commun.* **1999**, 781.

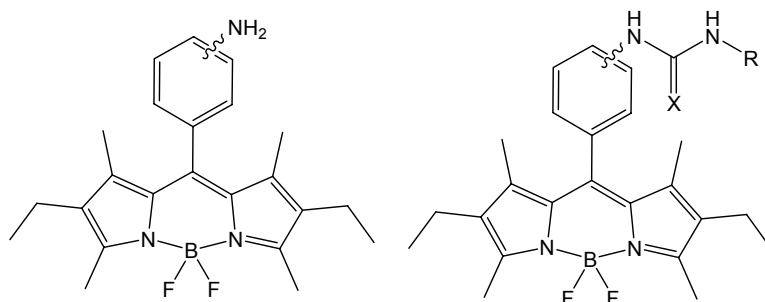
<sup>121</sup> S. H. Seo, J. Y. Chang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3249 ; A. Friggeri, B. L. Feringa, J. van Esch, *J. Controlled Release*, **2004**, *97*, 241 ; J. C. Tiller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3072 ; B. Xing, C.-W. Yu, K.-H. Chow, P.-L. Ho, D. Fu, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14846 ; S. Murdan, G. Gregoriadis, A. T. Florence, *Eur. J. Pharm. Sci.* **1999**, *8*, 177.

macromoléculaires du corps humain, les hydrogels sont également utilisés pour la fabrication de tissus artificiels<sup>122</sup>.

Les organogels pourraient également trouver des applications intéressantes pour le traitement des huiles usées ou encore dans le cas de marées noires. En effet, des molécules simples parviennent à gélifier sélectivement les huiles dans des mélanges huiles / eau<sup>123</sup>.

## VI. Les objectifs du travail de thèse

Les objectifs du travail de thèse sont les suivants : dans le **chapitre II**, nous nous intéresserons au développement de méthodologies de synthèse conduisant à la fonctionnalisation de la position *meso* des Bodipys. Ce travail a pour but de montrer qu'à partir de précurseurs communs, les aminophényl-Bodipys, une gamme étendue de composés peut être obtenue. En d'autres termes, ces fonctionnalisations interviennent *a posteriori* de la synthèse du Bodipy précurseur proprement dite. Les caractéristiques principales de ces composés seront détaillées, ainsi que leurs propriétés électrochimiques et photophysiques, qui combinées entre elles, permettent notamment d'expliquer l'extinction de fluorescence observée pour certains de ces composés.



**Figure 39** : Quelques unes des molécules exposées dans le **chapitre II**.

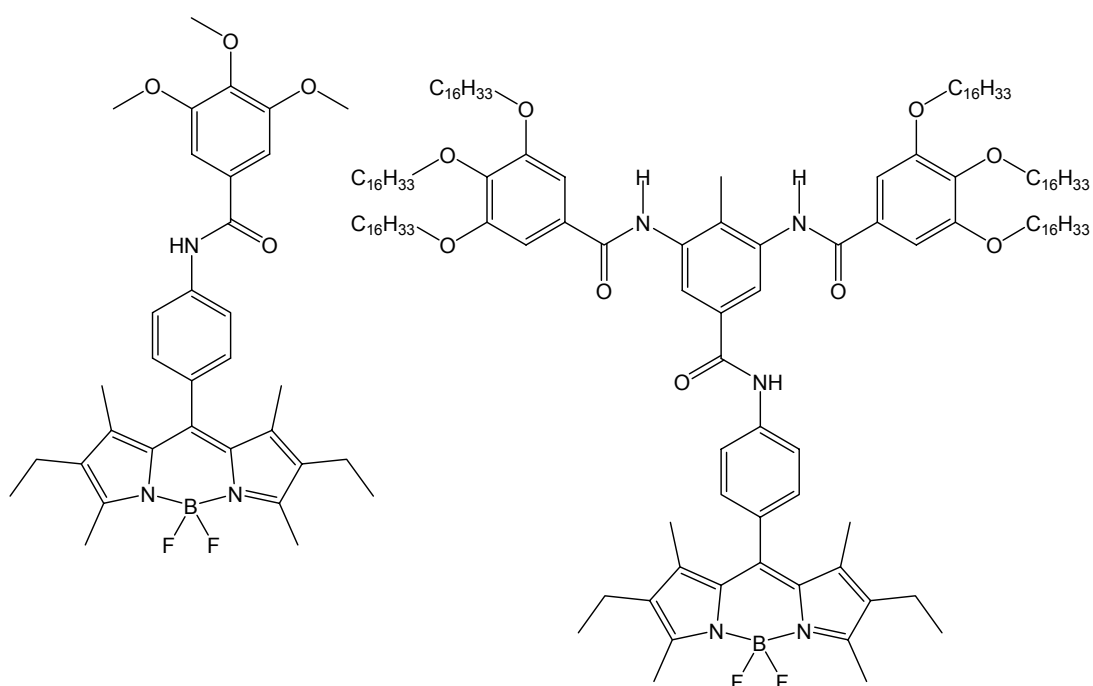
Le **chapitre III** se propose de décrire une application particulière de la fonctionnalisation en position *meso* de certains amino-Bodipys ciblés (voir **figure 40**). En couplant ces Bodipys à des acides carboxyliques bien choisis, les propriétés photophysiques et électroniques exceptionnelles des fluorophores résultants, ainsi que leur propriétés d'organisation sous forme de films minces ont pu être avantageusement exploitées pour l'obtention de dispositifs

<sup>122</sup> K. Y. Lee, D. J. Mooney, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1869.

<sup>123</sup> D. R. Trivedi, A. Ballabh, P. Datisdar, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3971 ; Y. K. Gosh, S. Bhattacharya, *Chem. Commun.* **2001**, 185.

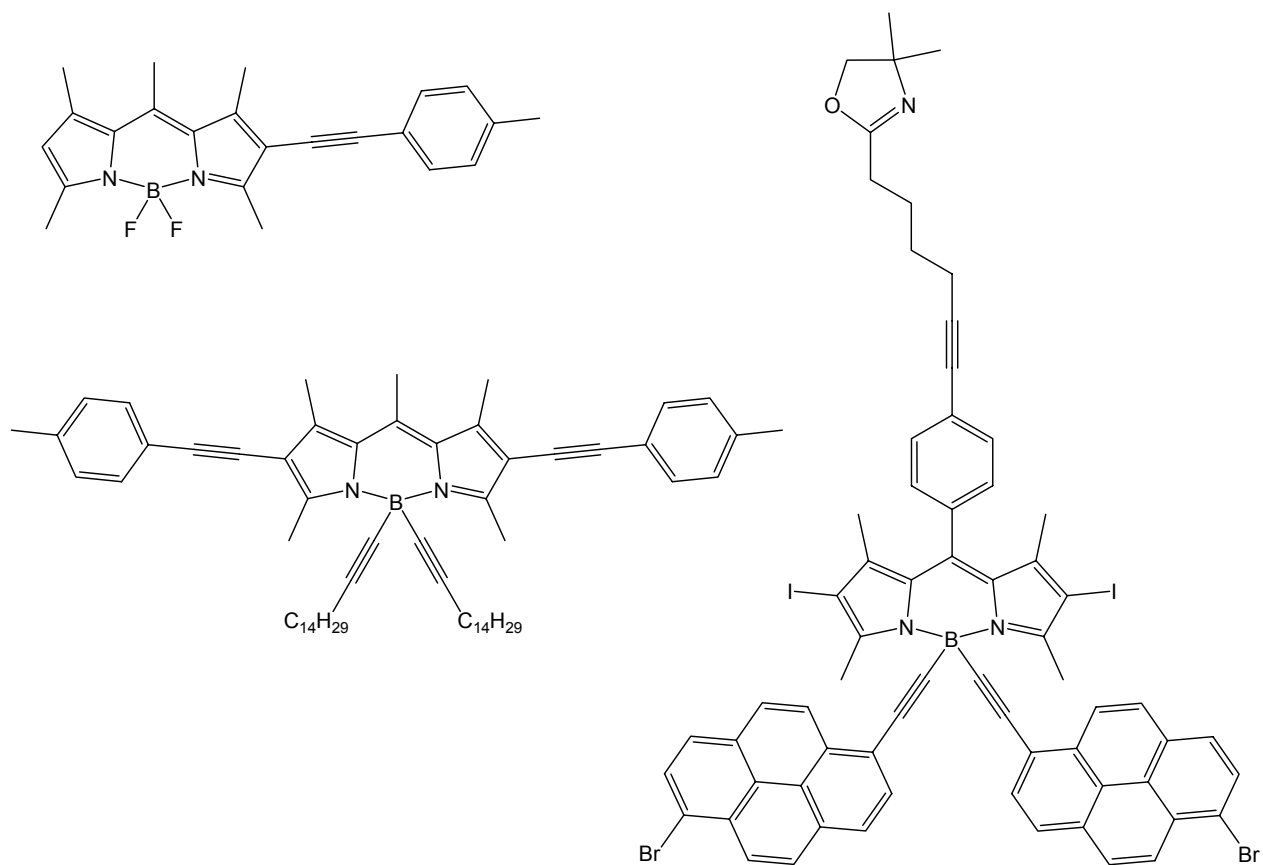
électroluminescents, sous forme pure ou en tant que dopant dans diverses matrices pour l'élaboration d'OLEDs multi-couches.

Ensuite, en couplant ces Bodipys à une seconde famille de sous-unités fonctionnelles construites à partir du squelette 4-méthyl-3,5-diacylaminobenzène, nous verrons que des mésophases s'étalant sur de larges gammes de température ainsi que des organogels d'alcane linéaires hautement fluorescents ont été formés. Le mode d'organisation des molécules au sein des mésophases ainsi qu'une description très précise du processus de gélification du nonane par ce type de Bodipys seront donnés.



**Figure 40** : Quelques unes des molécules exposées dans le **chapitre III**.

Enfin, le **chapitre IV** de ce mémoire traitera de la conception et de la mise en œuvre d'une méthode originale de fonctionnalisation des positions  $\beta$ -pyrroliques des Bodipys en vue d'obtenir des composés dont la longueur d'onde d'émission est déplacée vers les plus basses énergies. Cette stratégie, couplée à une nouvelle chimie sur le Bore récemment développée au laboratoire, sera ensuite appliquée à l'obtention de précurseurs de marqueurs biologiques (voir **figure 41**).



**Figure 41** : Quelques unes des molécules exposées dans le **chapitre IV**.





## **Chapitre II :**

### **Bodipys fonctionnalisés en position *meso*.**

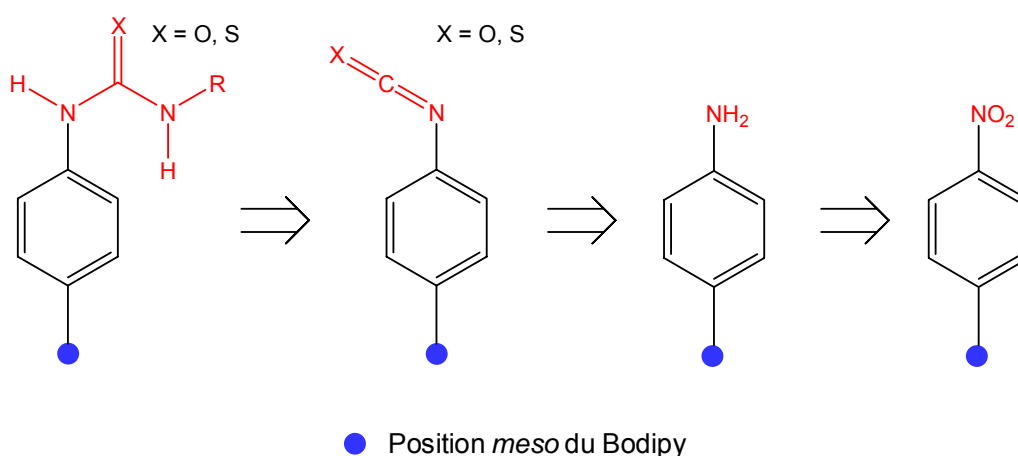


L'objet de ce deuxième chapitre est de présenter des méthodes originales de fonctionnalisation de la position *meso* de noyaux Bodipys, par différents groupements, à partir de précurseurs communs. De cette manière, il a été possible d'obtenir, à partir de synthons simples, une large gamme de Bodipys fonctionnalisés par des groupements variés : nitro, amine, puis isocyanate, isothiocyanate, urée, thiourée, indole, and dipyrido-[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dppz). La synthèse et la caractérisation de ces nouveaux composés seront décrites en détail, ainsi que leurs propriétés photophysiques et électrochimiques.

## I. Synthèse et propriétés des Bodipys substitués en position *meso* par des fonctions phényle-urées et -thiourées

### 1. Des iso-cyanates et -thiocyanates vers les urées et thiourées

La voie de synthèse envisagée repose sur le schéma de rétro-synthèse présenté ci-dessous :



**Schéma 1** : Rétrosynthèse.

Ce schéma est simplifié puisque nous avons envisagé d'introduire une ou deux fonctions nitro en différentes positions de la fonction phényle portée par le carbone en *meso* du Bodipy, afin de pouvoir obtenir des mono- et des bis- urées et thiourées.

### 1.1. Synthèse des dérivés nitro, structure aux rayons X d'un de ces dérivés

Tous les Bodipys dont la synthèse est décrite dans ce chapitre ont été obtenus à partir de 2,4-diméthyl-3-éthylpyrrole, encore appelé kryptopyrrole. Ce pyrrole, disponible commercialement, a été choisi car les noyaux Bodipys résultants possèdent en général de hauts rendements quantiques de fluorescence. La présence de deux groupements éthyle permet en outre d'améliorer la solubilité en milieu organique.

Les Bodipys à base de dipyrrométhène peuvent être synthétisés de deux façons. De manière analogue aux méthodes employées pour la synthèse de porphyrines<sup>124</sup>, en condensant deux équivalents de pyrrole sur un aldéhyde, en présence d'une quantité catalytique d'acide, un composé intermédiaire est obtenu, le dipyrrométhane. Celui-ci est alors oxydé en présence par exemple de DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone), pour obtenir un sel de dipyrrométhène (schéma 2).

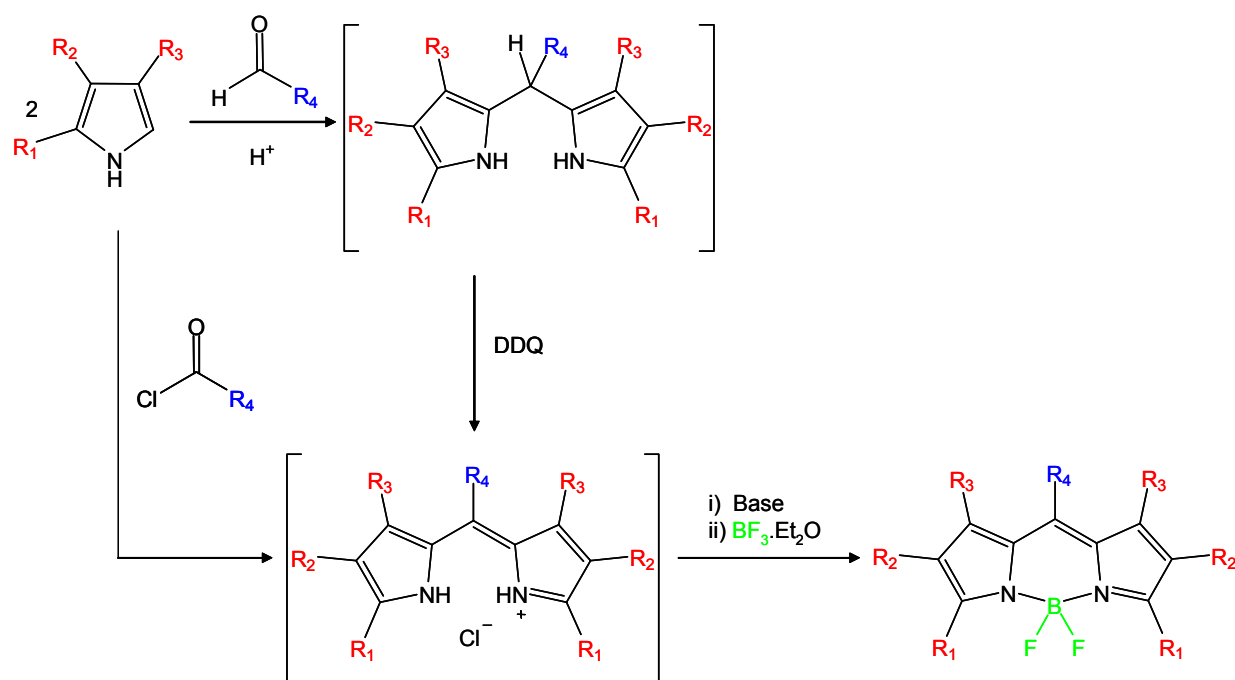


Schéma 2 : Deux méthodes de synthèse d'un Bodipy à base de dipyrrométhène.

<sup>124</sup> J. S. Lindsey, *The porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press, **2000**, Vol. 1, 45 ; B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2864 ; J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P.C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827.

Lorsqu'un chlorure d'acide est utilisé à la place de l'aldéhyde, le sel de dipyrrométhène est obtenu directement, sans que l'étape d'oxydation ne soit nécessaire<sup>125</sup>. Dans les deux cas, le sel de dipyrrométhène, qui peut être isolé, est déprotoné en présence d'une base, puis le fragment BF<sub>2</sub> est complexé par ajout d'un excès de BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O.

Dans un premier temps, en nous basant sur la synthèse du 4-aminophényle Bodipy<sup>126</sup> ou d'un analogue<sup>127</sup>, déjà décrites dans la littérature, nous avons entrepris la synthèse du composé **1** à partir du 4-nitrobenzaldéhyde. Mais le composé voulu n'a été obtenu qu'avec un rendement médiocre de 8%, malgré plusieurs jours de condensation. Les composés nitro étant les produits de départ de toutes les synthèses ultérieures, la synthèse devait être adaptée de façon à améliorer les rendements. Nous nous sommes donc tournés vers la deuxième méthode, à partir du chlorure d'acide de l'acide 4-nitrobenzoïque. Et en effet, celle-ci s'est avérée nettement plus avantageuse, puisque le produit voulu a été obtenu avec un rendement de 55%. Cette méthode est donc celle que nous allons adopter pour toute la suite du travail. Dans tous les cas, le sel intermédiaire de dipyrrométhène n'a jamais été isolé avant déprotonation et complexation, donnant donc des réactions « en un seul pot ».

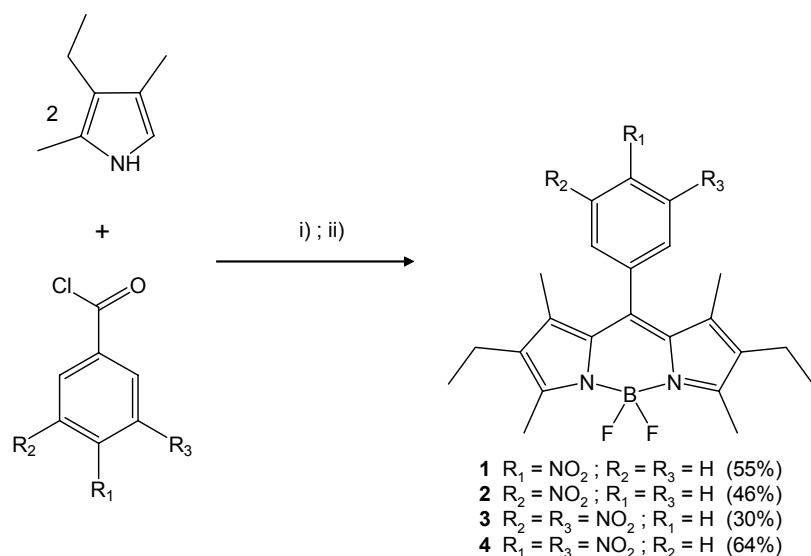
Les composés nitro ont donc été obtenus classiquement à partir des chlorures d'acide adéquats (voir **schéma 3**), qui sont tous des produits commerciaux à l'exception du composé 3,4-dinitro qui est obtenu à partir de l'acide carboxylique par réaction avec du chlorure d'oxalyle en présence de pyridine dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé. La première étape est une étape longue exigeant plusieurs jours de condensation avec deux équivalents de kryptopyrrole mais cette durée est nécessaire pour l'obtention de rendements acceptables. La déprotonation puis la complexation du fragment BF<sub>2</sub> permettent d'obtenir les produits désirés après un lavage indispensable de la phase organique avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO<sub>3</sub> pour éliminer l'acide fluorhydrique qui se forme. Après cette étape de lavage, la purification par chromatographie sur colonne de silice est aisée.

---

<sup>125</sup> A. Burghart, H. Kim, M. B. Welch, L. H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813 ; G. Sathyamoorthi, L. T. Wolford, A. M. Haag, J. H. Boyer, *Heteroatom. Chem.* **1994**, *5*, 245 ; J. H. Boyer, A. M. Haag, G. Sathyamoorthi, M.-L. Soong, K. Thangaraj, T. G. Pavlopoulos, *Heteroatom. Chem.* **1993**, *4*, 39.

<sup>126</sup> V. A. Azov, P. J. Skinner, Y. Yamakoshi, P. Seiler, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 3648.

<sup>127</sup> A. Garrido Montalban, A. J. Herrera, J. Johannsen, J. Beck, T. Godet, M. Vrettou, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tet. Lett.* **2002**, *43*, 1751 ; H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 100.



**Schéma 3** : Synthèse des nitrophényle-Bodipys. i) Kryptopyrrole (2 équiv.),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  distillé, t. a., 3 jours ; ii)  $\text{NEt}_3$  (6 équiv.), 10 minutes, puis  $\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$  (8 équiv.), t. a., 24 h.

Une cristallisation lente par évaporation d'une solution de nitro-Bodipy dans un mélange de dichlorométhane et d'hexane permet d'obtenir les composés sous forme de cristaux parallélépipédiques violets à reflets métalliques vert bronze, pour ce qui est des composés les plus symétriques, **1** et **3** (voir **figure 1**). Les deux autres, **2** et **4**, sont isolés sous forme de poudres de couleur rouge-violette. Les rendements de ces réactions se situent entre 30% et 64%. En solution, ces composés sont d'un violet-rouge profond.



**Figure 1** : Photographie des cristaux obtenus pour le composé **3**.

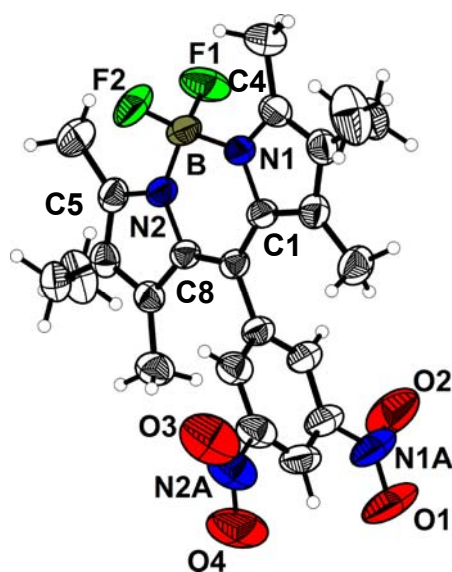
Une structure aux rayons X a pu être résolue à partir des cristaux photographiés ci-dessus, pour le composé **3**. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pcba$  ( $a = 13.345$  (3) Å;  $b = 8.431$  (4) Å;  $c = 41.094$  (4) Å;  $V = 4624$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ). L'unité asymétrique

contient une molécule en position générale. La **figure 2** représente la vue ORTEP du composé **3**.

Ce composé présente une pseudo symétrie axiale. Le noyau indacène est plan, et le groupement dinitrophényle lui est quasiment orthogonal (l'angle dièdre entre le plan de l'indacène et du dinitrophényle est égal à  $83.6^\circ$ ), ce qui empêche une conjugaison étendue entre les deux sous-unités. En moyenne, les liaisons B-N et B-F ont des longueurs respectives de 1.542(3) et 1.384(3) Å et les angles N1-B-N2, F1-B-F2, N1-B-F2, N2-B-F1, N1-B-F1 et F1-B-N2 ont des mesures respectives de  $107,4(2)$ ,  $110,0(2)$ ,  $109,8(2)$ ,  $109,9(2)$ ,  $110,10(19)$  et  $109,87(18)^\circ$ . Les deux types de données sont en accord avec une géométrie tétraédrique autour de l'atome de Bore.

Les liaisons C4-N1 et C5-N2 ont un caractère de double liaison prononcé [1,349(3) Å], et les liaisons C1-N1 et C8-N2 sont plus longues [1,398(2) Å]. Ceci reflète la délocalisation électronique sur tout le noyau indacène de la molécule.

Le groupement nitro O1-N1A-O2 est dans le plan du phényle (l'angle dièdre entre ces deux fragments est de  $0,91^\circ$ ), alors que le second groupement nitro, O4-N2A-O3, est en dehors de ce plan, avec un angle de déviation de  $20,86^\circ$ .

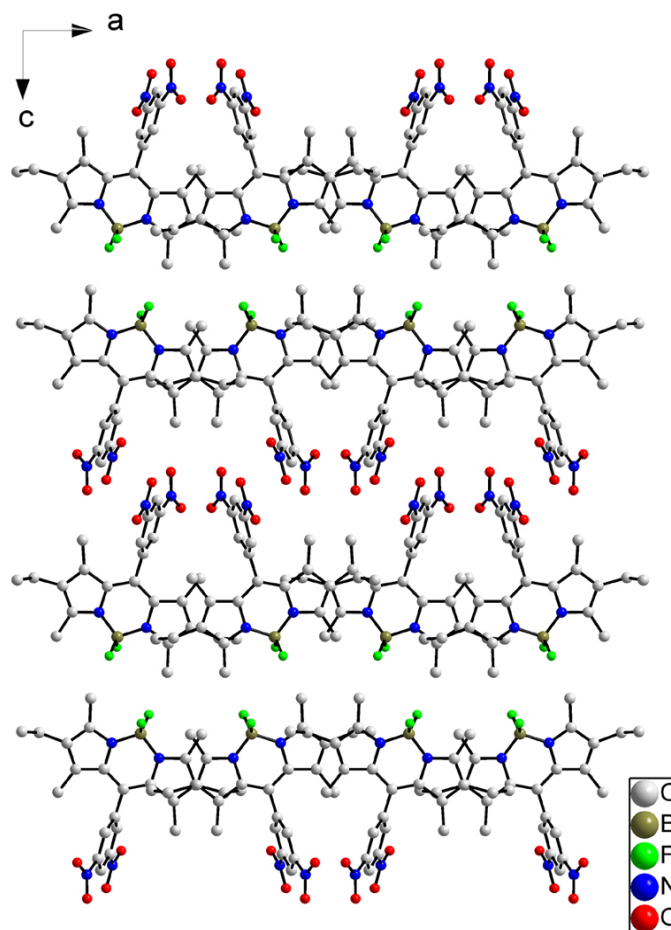


**Figure 2** : Représentation ORTEP de la molécule **3**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

La projection selon l'axe *b* (voir **figure 3**) révèle une ségrégation en couches entre les fragments Bodipy et les sous-unités dinitrophényle dans la direction [001]. En fait, la meilleure façon de décrire cet arrangement est de considérer des couches isolées de molécules



**3** dans le plan *ab*, qui s'empilent suivant la direction de l'axe *c*. Cet arrangement en couches n'implique ni liaisons hydrogène, ni empilement  $\pi$ - $\pi$ . Cette structure est maintenue par des interactions de type Van der Waals, et des contraintes stériques.



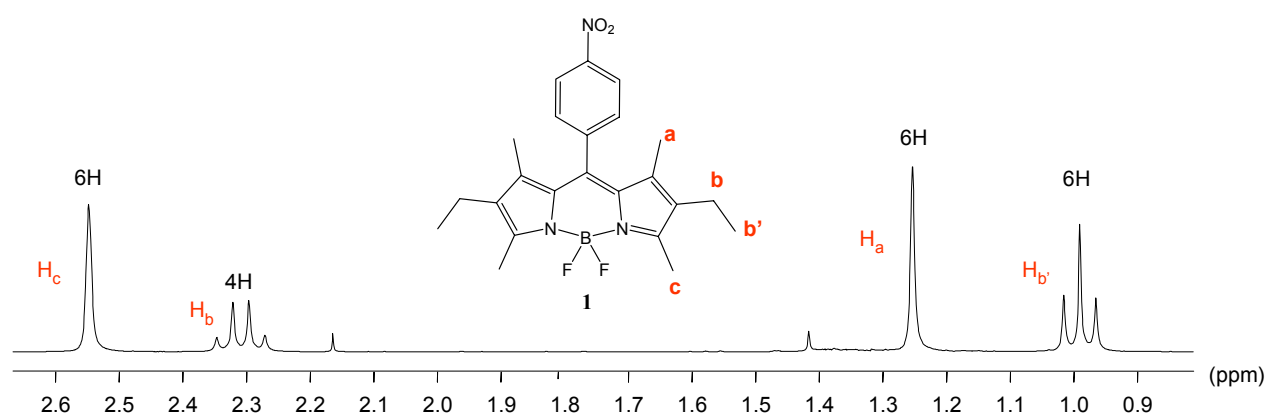
**Figure 3** : Empilement des molécules **3** selon l'axe *b*. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

### 1.2. Caractérisation et étude des spectres RMN $^1\text{H}$ en solution

Tous ces composés nitrés ont été caractérisés sans ambiguïté par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{11}\text{B}$ , par spectrométrie de masse, IR et analyse élémentaire.

Une analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  nous a permis d'attribuer les signaux des protons se situant sur le cœur indacène. À titre représentatif, la **figure 4** présente un éclatement des signaux situés entre 0,8 et 2,7 ppm pour le composé **1**. En effet, dans le cas des composés présentés dans ce premier chapitre, la nature des substituants portés par le groupement phényle en *meso*

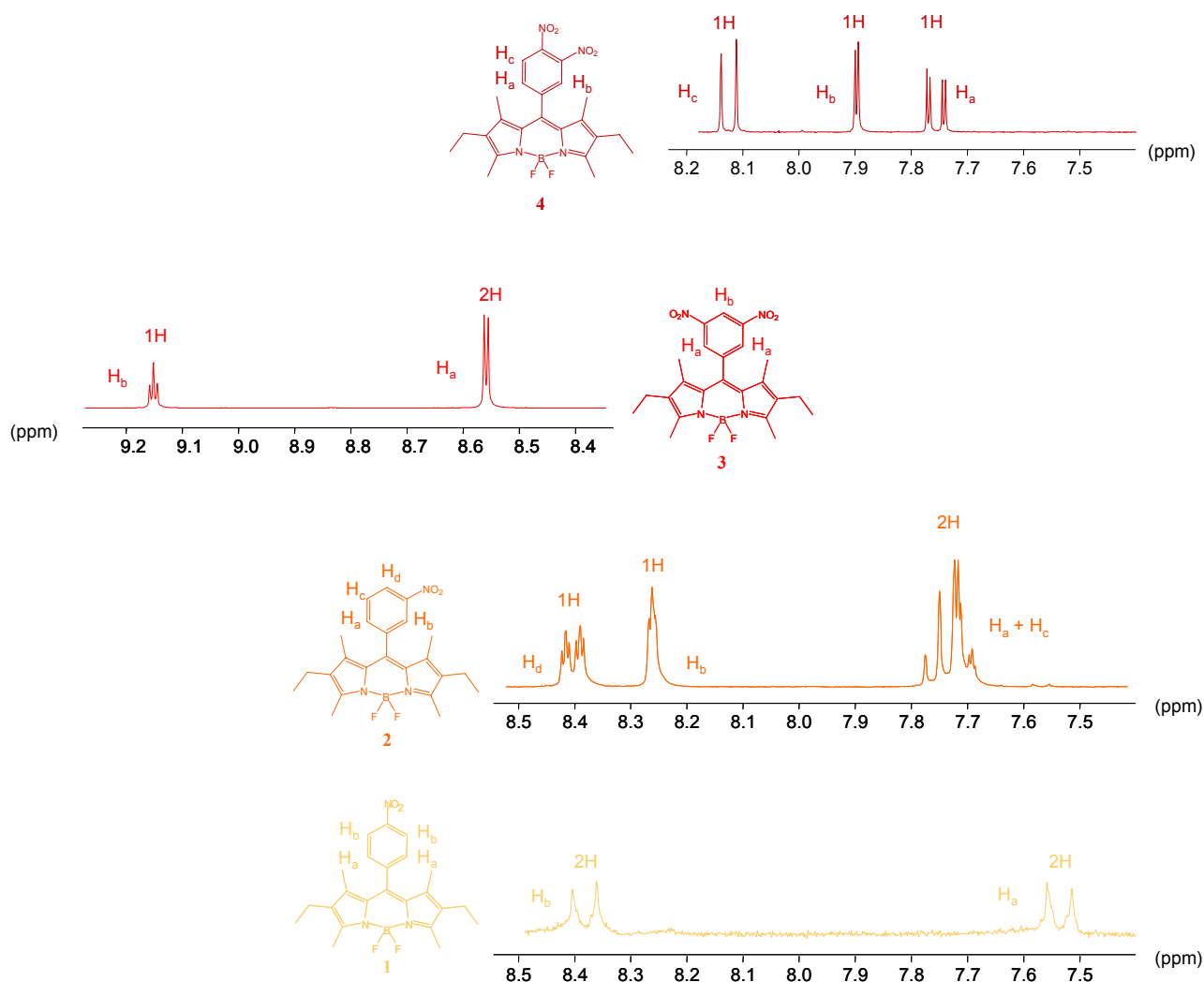
n'influe que très peu sur le déplacement chimique des protons des chaînes alkyle du noyau dipyrrométhène. Le singulet se trouvant à 2,55 ppm correspond aux six protons équivalents H<sub>1</sub> des deux groupements méthyles en position 3 et 5, dont le déblindage est dû au voisinage des atomes d'azote. Le quadruplet à 2,31 ppm correspond aux quatre protons CH<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) équivalents des deux chaînes éthyle, chaque CH<sub>2</sub> couplant avec les protons CH<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>') vicinaux. Le signal réciproque des six protons H<sub>2</sub>' couplant avec les protons H<sub>2</sub> se manifeste sous forme d'un triplet à 0,99 ppm. Enfin, un singulet à 1,25 ppm intègre pour six protons et correspond aux groupements méthyle situés en position 1 et 7, subissant considérablement moins l'effet attracteur des atomes d'azote.



La symétrie des composés est confirmée par leur RMN <sup>1</sup>H en solution dans CDCl<sub>3</sub> (voir **figure 5**, zoom sur les protons aromatiques des composés **1**, **2**, **3**, et **4**). Le composé **1**, avec le groupement nitro en *para*, présente un simple système AB : deux doublets à 8,38 ppm et 7,53 ppm, avec une constante de couplage <sup>3</sup>J de 8,6 Hz entre les protons H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub>. Les protons H<sub>b</sub>, plus proches du groupement nitro, en subissent plus l'effet électro-attracteur, et sont donc plus déblindés.

Lorsque le nitro est en *meta* (composé **2**), la symétrie est rompue, et les signaux sont beaucoup plus complexes, notamment pour ce qui est des protons H<sub>a</sub> et H<sub>c</sub>. Le proton H<sub>b</sub> couple distinctement avec deux protons différents, H<sub>a</sub> et H<sub>d</sub>, mais avec des constantes de couplage faibles (<sup>4</sup>J), ce qui fait qu'au lieu d'un doublet de doublet, c'est un pseudo-triplet, très élargi, qui est observé (<sup>4</sup>J ≈ 1,7 Hz) à 8,23 ppm. Pour ce qui est du proton H<sub>d</sub>, celui-ci couple avec une constante <sup>3</sup>J de 7,7 Hz avec le proton H<sub>c</sub>, et il couple avec H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub> avec deux constantes <sup>4</sup>J proches de 2 Hz, ce qui fait qu'au lieu d'un signal ddd (doublet de doublet de

doublet), c'est un signal de type doublet de triplet à 8.37 ppm qui est observé. H<sub>a</sub> et H<sub>c</sub> sont les protons les plus proches du groupement nitro, ce sont donc les plus déblindés.



**Figure 5 :** Éclatement des signaux aromatiques, composés 1, 2, 3, 4.

Lorsque les deux fonctions nitro sont en position 3,5 (composé 3), à nouveau le composé est symétrique, ce qui simplifie le signal observé en RMN. Il y a alors deux protons équivalents, les protons H<sub>a</sub>, qui couplent chacun avec le proton H<sub>b</sub>, d'où un doublet intégrant pour deux protons, situé à 8,56 ppm, présentant une constante de couplage  $^4J$  de 2,1 Hz. H<sub>b</sub>, qui subit simultanément l'effet attracteur de deux groupements nitro, couple réciproquement avec les deux protons H<sub>a</sub>, d'où un triplet plus déblindé à 9,17 ppm, intégrant pour un proton, avec une constante de couplage  $^4J$  de 2,1 Hz.

Enfin, lorsque les deux groupements nitro sont en position 3,4 (composé 4), la molécule est dissymétrique mais les trois signaux, intégrant chacun pour un proton, demeurent faciles à attribuer et interpréter. Un doublet à 8,12 ppm ( $^3J = 8,1$  Hz), intègre pour un proton. Il ne peut

s'agir que du signal correspondant à H<sub>c</sub>, proche du nitro en position 4, qui couple avec H<sub>a</sub>. Réciproquement, le signal correspondant à H<sub>a</sub>, proton le plus éloigné des deux nitro, se trouve à 7,76 ppm. Il s'agit d'un doublet de doublet, avec deux constantes <sup>3</sup>J de 8,3 Hz (couplage avec H<sub>c</sub>) et <sup>4</sup>J de 1,7 Hz (couplage avec H<sub>b</sub>). Enfin, à 7,90 ppm se trouve un doublet avec une constante de couplage de 1,7 Hz correspondant au proton H<sub>b</sub>.

En RMN <sup>13</sup>C, les atomes de carbone du cœur dipyrrométhène ont un déplacement chimique situé dans la zone des carbones aromatiques (100-150 ppm). Ceci est en accord avec la délocalisation électronique qui confère son caractère pseudo aromatique au noyau indacène.

Pour ce qui est de la RMN du <sup>11</sup>B, tous les composés présentés dans ce chapitre, substitués par deux fluors sur le Bore, présentent un triplet situé à environ 3,8 ppm (par rapport à B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), correspondant au couplage de l'atome de Bore avec deux fluors équivalents. La constante de couplage est quasiment la même pour tous les Bodipys et est environ égale à 32 Hz.

Enfin, en spectrométrie de masse FAB, nous pouvons observer le pic moléculaire [M+H]<sup>+</sup>, ainsi que les pics de fragmentation [M-F]<sup>+</sup> (composé **3**), et [M-2F]<sup>+</sup> (composé **2**). Seul le composé **4** présente, en plus du pic moléculaire, les pics de fragmentation résultant de la perte successive d'une puis deux fonctions nitro.

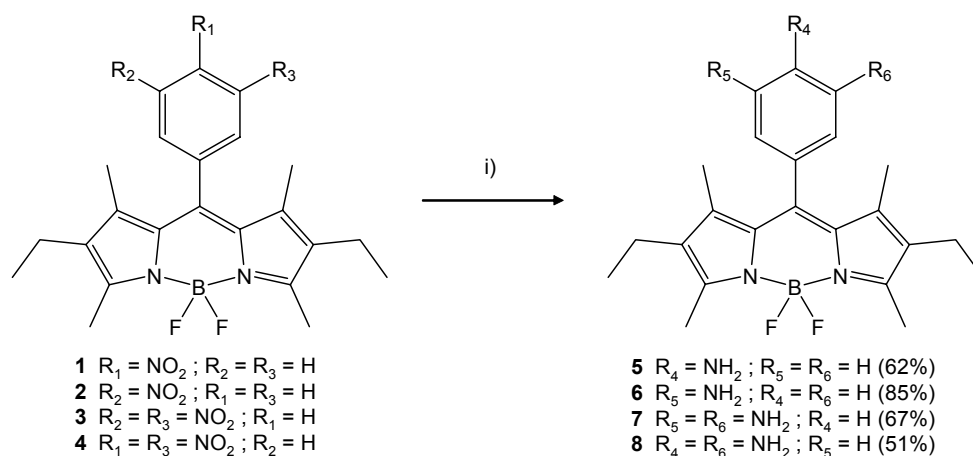
### 1.3. Synthèse des dérivés aminés

Plusieurs méthodes de réduction des fonctions nitro en amine ont été décrites dans la littérature sur des nitro-Bodipys identiques ou analogues. Ces méthodes incluent l'action de réactifs toxiques comme le dichlorure d'étain hydraté SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O en milieu acide<sup>128</sup>, ou encore l'hydrazine hydratée avec du palladium sur charbon<sup>129</sup>. Il existe une autre méthode, plus douce, faisant intervenir un catalyseur au palladium, supporté sur charbon<sup>3</sup>. C'est celle-ci que nous avons décidé d'appliquer à nos composés nitrés (voir **schéma 4**). Dans cette méthode, l'hydrogène moléculaire est l'agent réducteur et il réagit avec les composés nitrés dans un mélange dichlorométhane / éthanol à pression et température ambiantes. Cette méthode a l'avantage, dans le cas des dérivés bis-nitro, de donner des composés bis-aminés en deux étapes seulement à partir du kryptopyrrole (condensation puis réduction), dans des conditions douces, et avec des rendements satisfaisants situés entre 51% et 85% après purification, à condition de dégazer soigneusement la solution de nitro-Bodipy avant l'ajout

<sup>128</sup> Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3357.

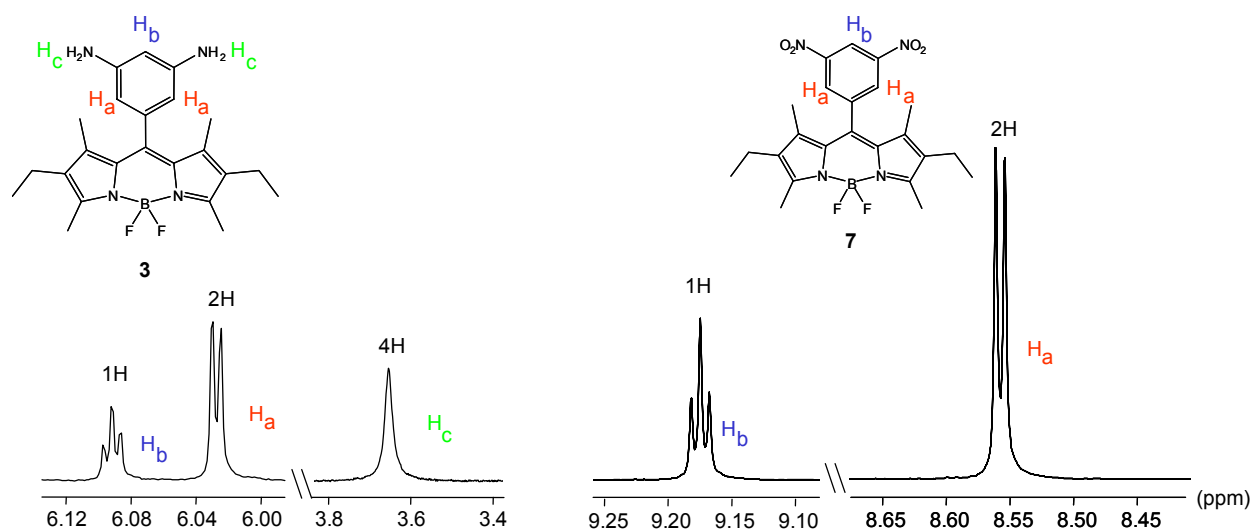
<sup>129</sup> M. Li, H. Wang, X. Zhang, H.-S. Zhang, *Spectrochim. Acta A* **2004**, *126*, 3357

du catalyseur, pour en éliminer tout l'oxygène. Le traitement nécessite une filtration sur célite pour éliminer le catalyseur résiduel, puis une chromatographie sur colonne de silice, dans des conditions relativement polaires ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeOH 99 / 1). Les composés purs sont des poudres de couleur orange obtenues après précipitation dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / hexane.



**Schéma 4** : Synthèse des dérivés mono- et bis- aminés. i)  $\text{H}_2$  (1 atm.), Pd/C 5% (5% mol),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOH, t. a., 24 h.

En RMN  $^1\text{H}$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , ces produits présentent des signaux similaires à ceux des composés nitrés, à la différence que ces signaux sont plus blindés. Ceci est dû au fait qu'à la place des groupements nitro, attracteurs d'électrons par effet inductif et mésomère, se trouvent des groupements amino, donneurs par effet mésomère.



**Figure 6** : Comparaison des signaux aromatiques pour les composés **3** et **7**.

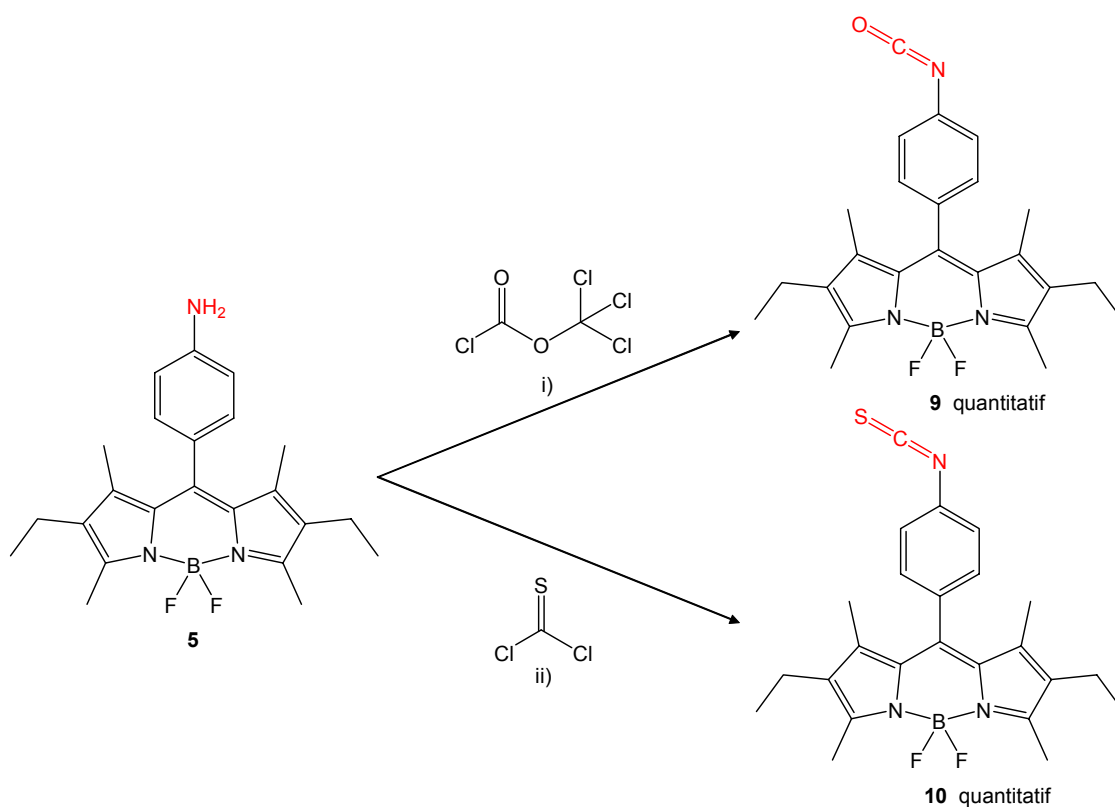
De plus, tous les spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés aminés présentent un singulet large compris entre 3.5 et 4.6 ppm, intégrant, selon le nombre de fonctions amines, pour deux ou quatre protons, et correspondant aux groupements  $\text{NH}_2$ . À titre représentatif de ces phénomènes, la **figure 6** montre une comparaison de l'éclatement des signaux aromatiques pour les composés **7** et **3**, ainsi que la présence du singulet large à 3,5 ppm pour **7**.

#### *1.4. Préparation d'iso- et isothio-cyanates à partir d'un dérivé aminé : le 4-aminophényle Bodipy*

Nous nous sommes ensuite intéressés à un amino-Bodipy en particulier pour poursuivre la mise au point de la fonctionnalisation en *meso* de nos Bodipys : le 4-aminophényle Bodipy (composé **5**). Si cette réaction s'avérait donner des résultats satisfaisants, nous envisagerions de l'appliquer à toute la famille d'amino-Bodipys. En nous basant sur des méthodes conventionnelles décrites dans la littérature<sup>130</sup>, nous avons pu obtenir l'isocyanate **9** à partir de **5** par réaction avec un demi équivalent de trichlorométhyle chloroformate (diphosgène), (voir **schéma 5**). Ce dernier, qui est un liquide, a été préféré au phosgène, pour des raisons de commodité de manipulation, et surtout à cause de la toxicité aigue de ce composé. Toute trace d'eau dans le milieu est proscrite. Le solvant utilisé est donc le THF anhydre, dans lequel **5** est un peu soluble (une partie du produit de départ reste en suspension). Le diphosgène est ajouté goutte à goutte, sous argon, à température ambiante. Immédiatement, le milieu réactionnel, qui était faiblement fluorescent, le devient fortement, signe que l'isocyanate se forme. De plus, le milieu réactionnel devient totalement homogène : tout le Bodipy passe en solution. Le mélange est chauffé à 60°C après 45 minutes de réaction. Le solvant est ensuite évaporé et l'isocyanate est utilisé directement (voir paragraphe suivant) sans purification, car nous présumons une grande réactivité de ce composé, et voulions éviter au maximum de le mettre en contact avec des nucléophiles ou plus simplement de l'eau.

---

<sup>130</sup> L. Grubert, D. Jacobi, K. Buck, W. Abraham, C. Mugge, E. Krause, *Eur. J. Org. Chem* **2001**, 20, 3921 ; A. Krantz, R. W. Spencer, T. F. Tam, T. J. Liak, L. J. Copp, E. M. Thomas, S. P. Rafferty, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 464 ; K. Kurita, T. Matsumura, Y. Iwakura, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2070 ; R. J. Slocombe, E. E. Hardy, J. H. Saunders, R. L. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1888.



**Schéma 5** : Synthèse des iso- et isothio-cyanates à partir de **3**. i) 0.5 équiv. diphosgène, THF distillé, t. a. puis 60 C ; ii) 1.4 équiv. thiophosgène, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé, NEt<sub>3</sub>, 0°C.

Pour ce qui est de l'isothiocyanate **10**<sup>131</sup>, une procédure analogue est utilisée, à laquelle quelques modifications ont été apportés : 1.4 équivalents de thiophosgène sont employés, le solvant est le dichlorométhane anhydre, et une base est ajoutée à la solution de Bodipy, la triéthylamine, qui sert à piéger l'acide chlorhydrique qui se forme au fur et à mesure. La réaction se fait à 0°C et elle est achevée au bout de 5 minutes. Après lavage de la phase organique, le composé **10** peut être rapidement chromatographié (silice) pour supprimer tout résidu polaire. Il est ensuite utilisé sans traitement supplémentaire (voir paragraphe suivant).

Il est remarquable de constater qu'aucune de ces deux manipulations ne donne lieu à une dégradation du Bodipy **5** de départ. Le fragment BF<sub>2</sub> est maintenu malgré sa possible sensibilité, et les rendements sont même quantitatifs. La RMN <sup>1</sup>H en solution dans CDCl<sub>3</sub> confirme la pureté de ces composés, malgré des purifications sommaires, surtout pour **9**.

Ces deux composés présentent des signaux caractéristiques en spectroscopie infrarouge<sup>132</sup> : une bande à 2256 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>N=C=O</sub>) pour **9** et une bande à 2095 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>N=C=S</sub>) pour **10**. La taille de

<sup>131</sup> P. R. Kym, K. E. Carlson, J. A. Katzenellenbogen, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1111 ; J. J. Ares, P. F. Kador, D. D. Miller, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 2384.

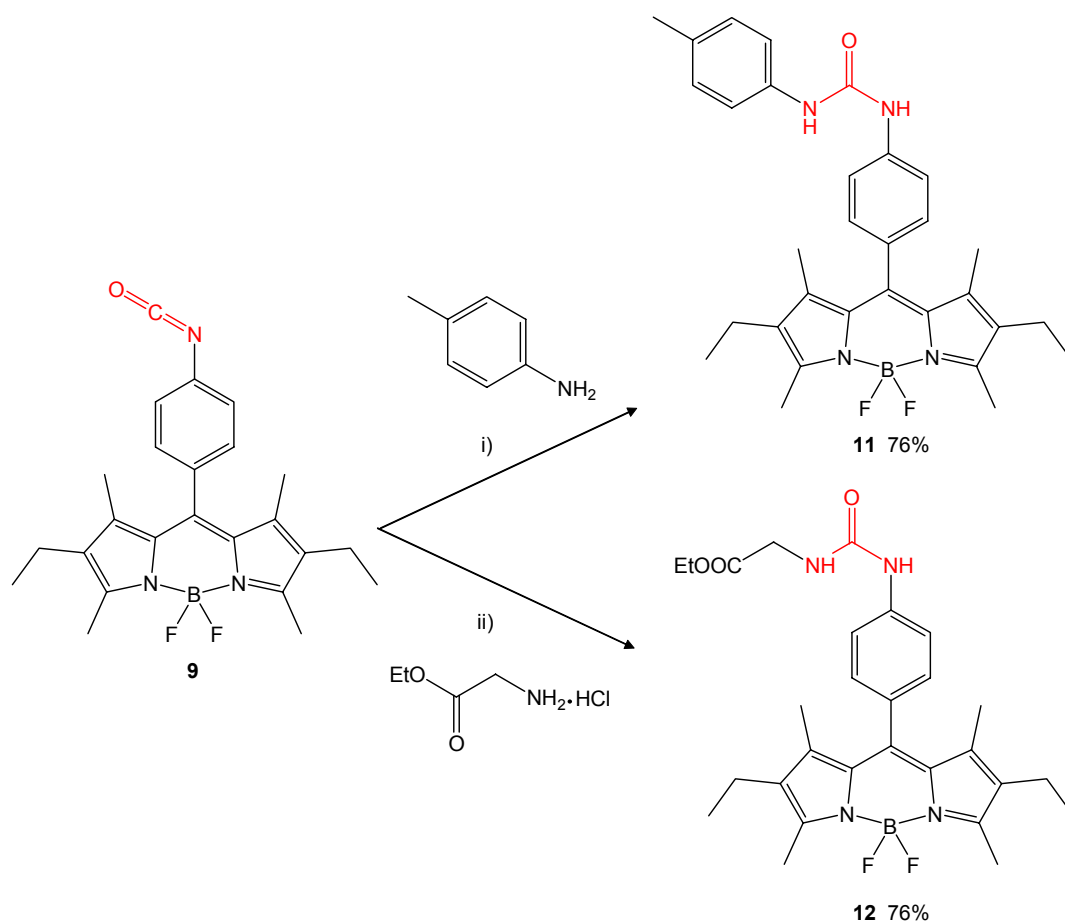
<sup>132</sup> R. M. Silverstein, G. C. Bassler, *Identification Spectrométrique des Composés Organiques*; Gauthier-Villars: Paris, 1968.

l'atome de soufre, plus encombrant que l'oxygène, explique que la fréquence de vibration de la liaison soit plus faible.

Ces deux composés ont été utilisés comme précurseurs pour le passage aux Bodipys fonctionnalisés en *meso* par des fonctions phényle-urées et -thiourées.

### 1.5. Une première voie de synthèse vers les phényle-urées et -thiourées : à partir des isocyanates et isothiocyanates de Bodipy

Les composés **9** et **10** précédemment obtenus nous ont permis de réaliser la dernière étape de la synthèse des Bodipys phényle-urées et -thiourées (voir **schéma 6**).



**Schéma 6** : De l'isocyanate vers les urées. i) *p*-tolylamine (2 équiv.), THF distillé, reflux, 12 h ; ii) ester éthylique de glycine (2 équiv.),  $\text{NEt}_3$  (2 équiv.), THF distillé, reflux, 12 h.

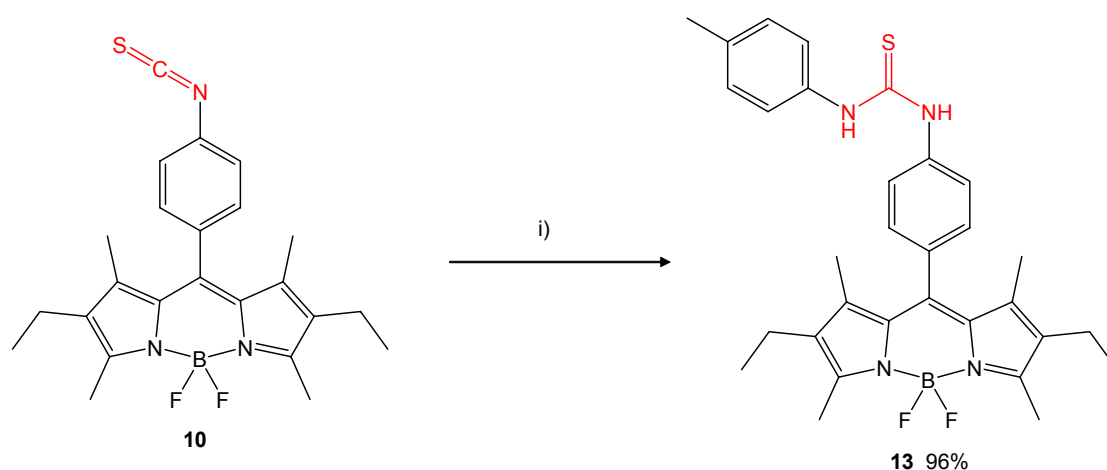
Pour obtenir les deux urées **11** et **12**, l'isocyanate **9** est mis en réaction avec deux équivalents d'amine, dans du THF distillé, à reflux, et sous atmosphère inerte d'argon, pour éviter toute présence d'eau. Dans le cas de **12**, deux équivalents de triéthylamine sont ajoutés au milieu



réactionnel afin de produire in situ la glycine (acide aminé) neutre, qui est au départ sous forme protonée  $\text{NH}_3^+.\text{Cl}^-$ .

Les purifications sont aisées : après lavage et chromatographie sur colonne de silice dans des conditions polaires (jusqu'à 2% de méthanol dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour **12**), les urées sont isolées sous forme de poudres de couleur orange après précipitation dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / hexane. Les rendements sont satisfaisants : 76% dans les deux cas.

Pour l'obtention de la thiourée **13**, la procédure utilisée est la même (voir schéma 7). Seul le solvant est modifié, c'est un mélange de dichlorométhane et d'acétonitrile qui est porté à reflux. À nouveau, une colonne de chromatographie sur silice permet, après une procédure classique de lavage, d'isoler la thiourée **13** sous forme d'une poudre de couleur orange après précipitation dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / hexane, avec un rendement quasi-quantitatif de 96%. Une fois de plus, la stabilité de la partie Bodipy est démontrée ici dans des conditions de réaction où aucun signe d'une éventuelle perte du fragment  $\text{BF}_2$  n'est observé.

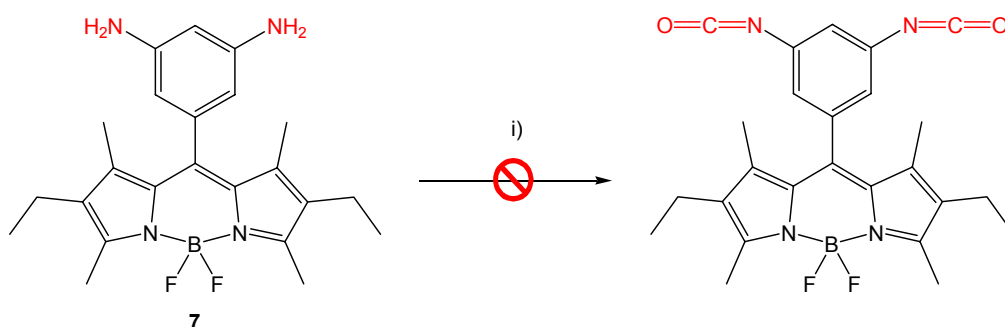


**Schéma 7** : De l'isothiocyanate vers la thiourée. i) *p*-tolylamine (2 équiv.),  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reflux, 12 h.

Les caractéristiques IR et RMN de ces composés seront explicitées dans le paragraphe suivant, en un tableau récapitulatif (voir tableau 1, paragraphe II.2.2.), avec les autres urées et thiourées obtenues dans le cadre de cette étude.

En effet, cette méthodologie de fonctionnalisation devait encore être validée sur les Bodipys bis-aminés. Nous avons donc repris les conditions de réaction optimisées sur le 4-aminophényle Bodipy **5**. Nous avons dans un premier temps désiré obtenir le bis-isocyanate à partir de **7**, par réaction avec un équivalent de diphosgène, dans du THF distillé, d'abord à

température ambiante, puis à reflux (voir **schéma 8**). Malheureusement, si les signes observés pour la formation de **9** sont présents dans ce cas aussi (solubilité, fluorescence), toute tentative de conversion de **7** en diisocyanate s'est avérée infructueuse. La bande de vibration d'élongation caractéristique en IR observée pour **9** est absente du milieu réactionnel en fin de manipulation. Nous avons ensuite tenté de piéger ce diisocyanate intermédiaire, probablement très réactif, sans l'isoler, en ajoutant au milieu réactionnel une amine primaire telle que la *p*-tolylamine. Nous n'avons obtenu que des mélanges inséparables de produits extrêmement polaires.



**Schéma 8** : Essai d'obtention du diisocyanate en 3,5. i) diphosgène (1 équiv), THF distillé, reflux.

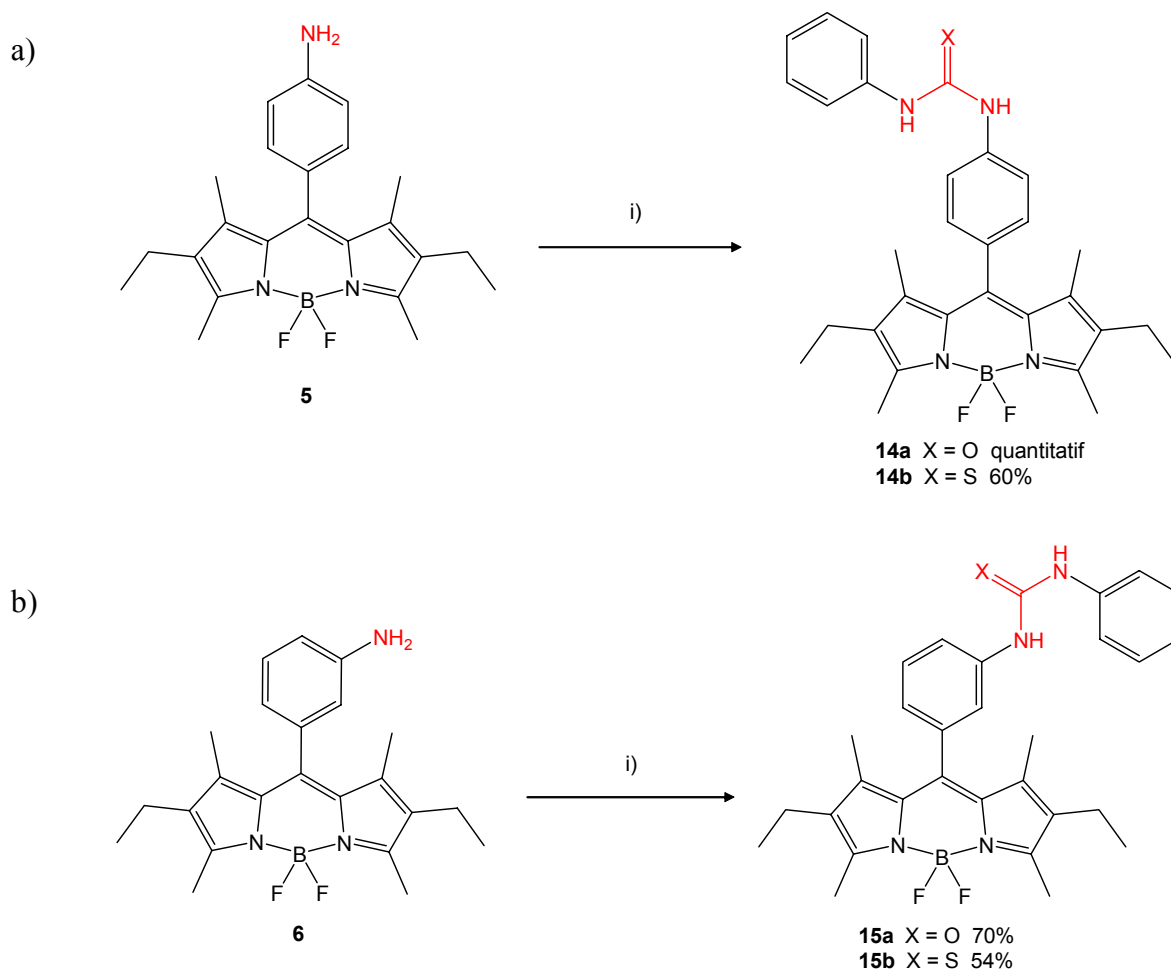
Il est possible qu'après la conversion d'une des deux fonctions amines en isocyanate, l'intermédiaire réagisse soit sur lui-même, soit avec le produit de départ, et ainsi de suite, jusqu'à la formation de polyuréthanes, ce qui expliquerait le caractère hautement polaire des composés obtenus. Par analogie avec les procédés industriels de fabrication de ce type de polymères (utilisation du TDI : Toluène DiIsocyanate), nous aurions pu envisager l'utilisation du phosgène gaz en excès mais ceci posait trop de problèmes de manipulation (toxicité).

Pour obtenir les bis-urées et -thiourées, il a donc fallu repenser la stratégie de synthèse, et nous avons alors envisagé de passer à la stratégie inverse, c'est-à-dire de faire réagir nos amino-Bodipys sur des phényliso(thio)cyanates commerciaux.

## 2. Une deuxième voie de synthèse vers les phényle-urées et -thiourées : à partir des amino-Bodipys, avec des iso(thio)cyanates commerciaux

### 2.1. Synthèse

Cette deuxième voie de synthèse a d'abord été mise au point sur les mono-amino Bodipys **5** et **6**. Dans les deux cas, par réaction avec 1,5 équivalents de phényliso(thio)cyanate (voir schéma 9) dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhydre (le meilleur compromis solubilité / température de reflux possible, car les amino-Bodipys sont peu solubles dans le THF), la solution d' amino-Bodipy qui est au départ rouge et peu fluorescente, devient orange à reflets verts fluorescents au fur et à mesure que le produit de départ est consommé.

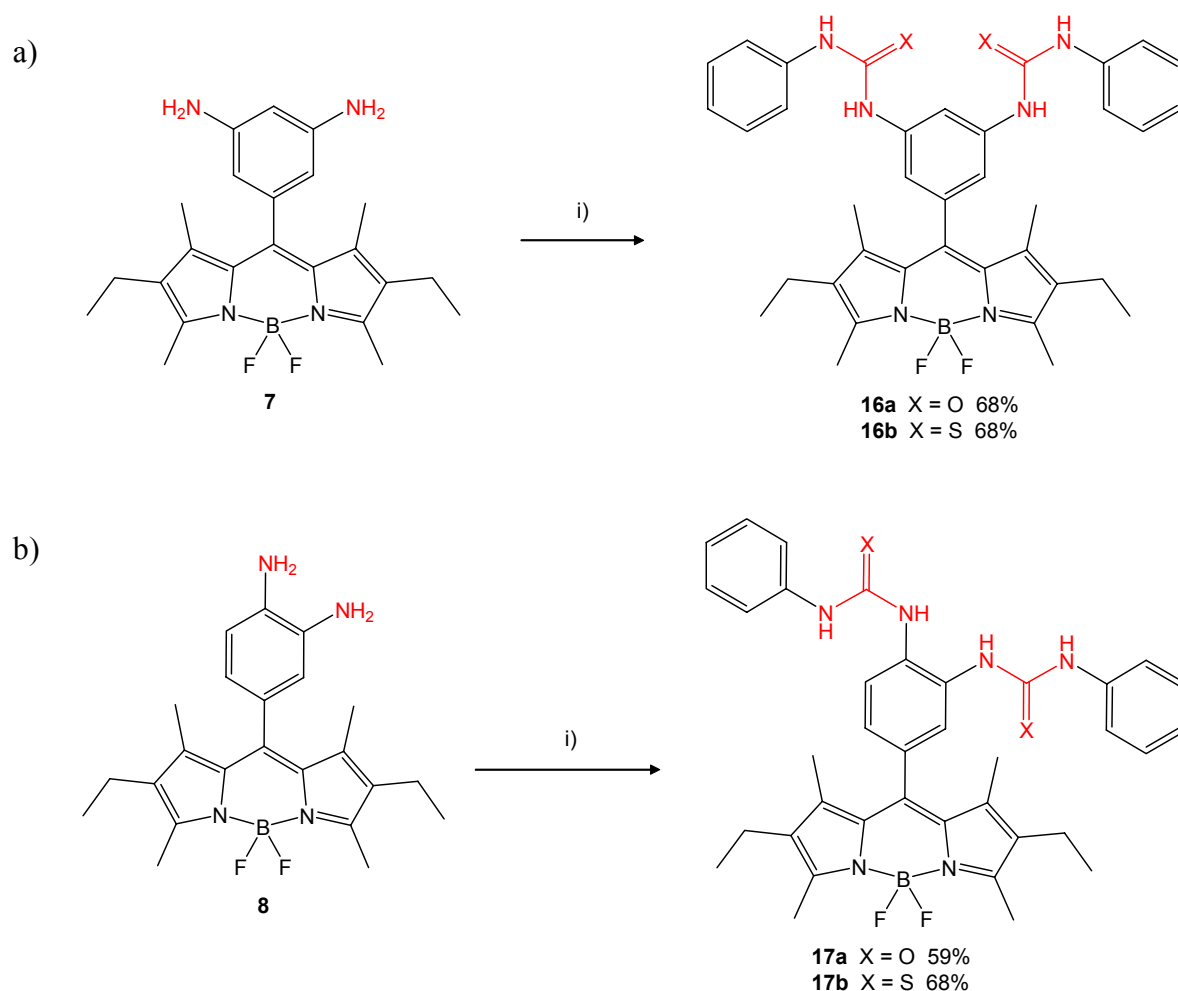


**Schéma 9** : Réaction des mono amino-Bodipys pour l'obtention des (thio)urées. a) i) phényliso(thio)cyanate (1.5 équiv.),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 12 h, reflux. b) i) phényliso(thio)cyanate (1.5 équiv.),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 12 h, reflux.

Cette méthode fournit les produits voulus **14a** et **15a** (urées) et **14b** et **15b** (thiourées). Après lavage et chromatographie sur colonne de silice, précipitation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / hexane (sauf pour **15b** où MeOH est utilisé à la place de l'hexane), les produits sont obtenus sous forme de poudres de couleur orange dans des rendements satisfaisants.

Cette voie de synthèse, qui s'est donc avérée adaptée à l'obtention des mono-(thio)urées, a ensuite été appliquée aux bis amino-Bodipys **7** et **8**. Ainsi, nous pourrions réussir là où la méthode précédente avait échoué pour la formation des bis(thio)urées.

De la même façon, nous avons donc fait réagir **7** et **8** avec 3 équivalents de phényliso(thio)cyanate dans le même mélange de solvants que précédemment (voir **schéma 10**).



**Schéma 10** : Réaction des bis amino-Bodipys pour l'obtention des bis(thio)urées. a) i) phényliso(thio)cyanate (3 équiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, 12 h, reflux. b) i) phényliso(thio)cyanate (3 équiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, 12 h, reflux.

Nous avons ainsi formé les bis-(thio)urées en position 3,5 (composés **16a** et **16b**, schéma **10a**) et 3,4 (composés **17a** et **17b**, schéma **10 b**). Les mêmes procédés ont été employés pour isoler et purifier les produits obtenus. Les Bodipys résultants ont été obtenus sous forme de poudres de couleur orange, dans des rendements satisfaisants, pour deux positions à fonctionnaliser.

## 2.2. Caractéristiques RMN et IR des composés synthétisés, urées et thiourées

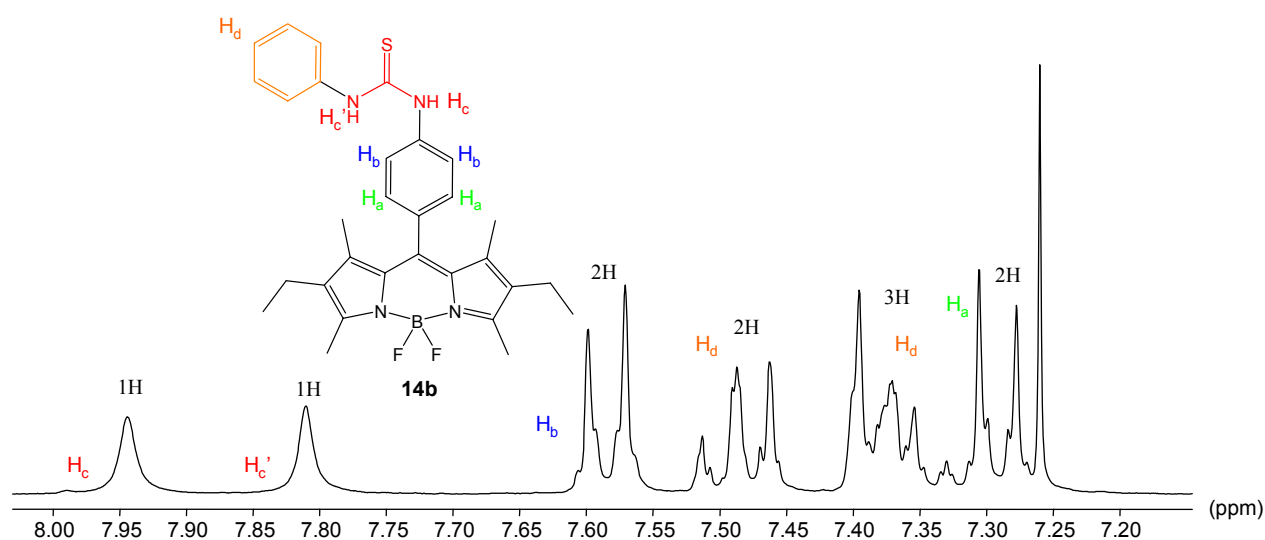
Tous ces produits sont stables, même si une certaine dégradation des thiourées est observée lors d'un séjour prolongé en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Toutes ces urées et thiourées ont été totalement caractérisées et les informations les plus intéressantes ont été apportées dans un premier temps par les RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, et par la spectroscopie IR.

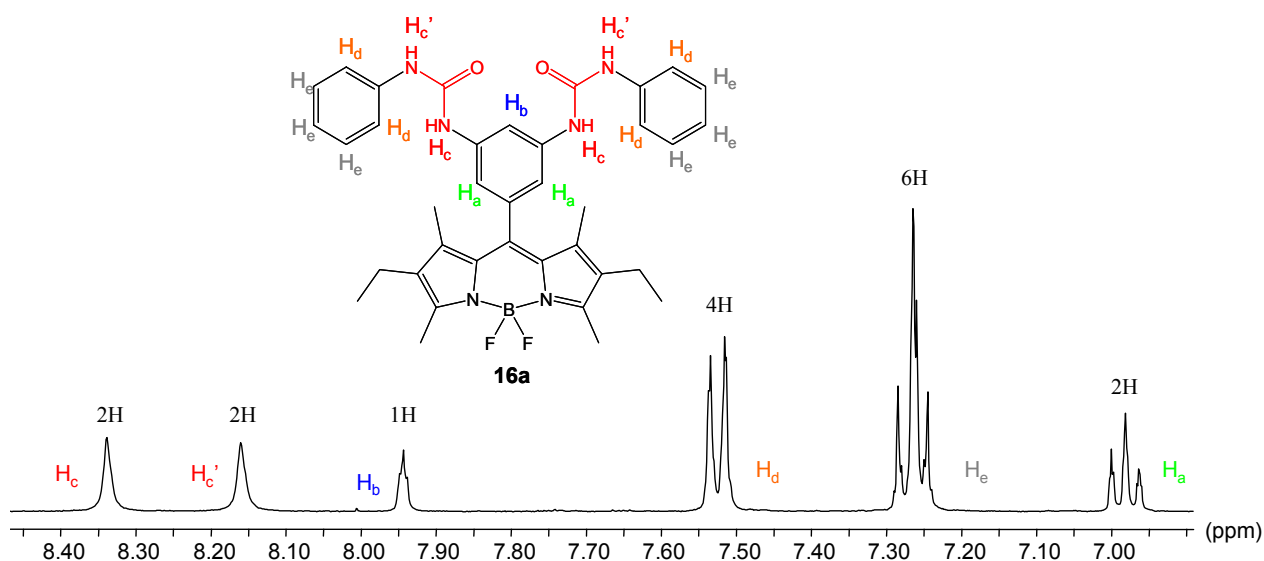
En RMN <sup>1</sup>H en solution dans CDCl<sub>3</sub>, outre les systèmes aromatiques et aliphatiques des Bodipys, déjà commentés, s'ajoute le système phényle provenant des phényliso(thio)cyanates, et les protons des fonctions (thio)urées -NH-C=X-NH-.

À titre représentatif, la **figure 7** présente l'éclatement des signaux aromatiques et des protons des thio(urées) pour les composés **14b** (**figure 7a**) et **16a** (**figure 7b**).

a)



b)



**Figure 7 :** a) Éclatement des signaux aromatiques et protons des thiourées, composé **14b** ; b) Éclatement des signaux aromatiques et protons des thiourées, composé **16a**.

En RMN  $^{13}\text{C}$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , le déplacement le plus caractéristique est celui des pics fortement déblindés correspondant aux carbones quaternaires des fonctions urées et thiourées. En fonction de la symétrie, ces pics peuvent être dédoublés ((urée et thiourée asymétriques **17a** et **17b**) (voir **tableau 1**).

Il est intéressant de voir qu'en fonction de l'hétéroatome (O ou S), le déplacement chimique de ces carbones quaternaires est considérablement différent. En effet, s'il s'agit des urées, le déplacement chimique est centré autour de 154 ppm. Pour le composé **12**, le pic supplémentaire beaucoup plus déblindé situé à 171.1 ppm correspond au carbone quaternaire de la fonction ester de glycine. Dans le cas des thiourées, le carbone fonctionnel est situé à des déplacements chimiques beaucoup plus élevés situés autour de 180 ppm. Cette différence s'explique par l'effet des orbitales  $d$  de l'atome de soufre.

Enfin, en spectroscopie IR<sup>133</sup>, l'aspect important est l'apparition de bandes d'élongation correspondant aux fonctions urées et thiourées. Il est important de noter que selon la nature de l'hétéroatome (oxygène ou soufre), la fréquence de cette vibration change. Selon les tables, la fréquence de vibration d'une liaison  $\text{C}=\text{O}$  d'urée se situe entre 1630 et 1695  $\text{cm}^{-1}$ . C'est effectivement ce qui est observé pour nos composés (voir **tableau 1**). Dans le cas du composé

<sup>133</sup> K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy-practical* ; Holden Day : San Francisco, 1964.

**12**, à nouveau, une bande supplémentaire est observée à 1743  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de la bande C=O de la fonction ester de glycine.

Composé	$\delta_{\text{Cquat}}$ (ppm)	$\nu_{\text{C=O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>11</b>	153,8	1648
<b>12</b>	154,9 ; 171.1	1645
<b>14a</b>	153,8	1654
<b>15a</b>	153,9	1646
<b>16a</b>	154,7 ; 154,3	1647
<b>17a</b>	154,4	1643
<b>13</b>	180,1	
<b>14b</b>	180,0	
<b>15b</b>	180,1	
<b>16b</b>	180,9 ; 180.6	
<b>17b</b>	181,7	

**Tableau 1** : Déplacements chimiques  $^{13}\text{C}$  et fréquences de vibration des fonctions urées et thiourées.

Pour ce qui est des fonctions thiourées, d'après les tables, la fréquence de vibration d'élongation de la bande C=S (thiocarbone) doit se situer dans la zone 1050-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Mais dans cette zone se situent beaucoup d'autres bandes, ce qui rend l'attribution précise à la fonction C=S hasardeuse.

Nous allons maintenant aborder, dans le paragraphe qui suit, les propriétés photophysiques en solution pour tous les composés obtenus.

### 2.3. Propriétés photophysiques des dérivés nitro, amino, isocyanate, urée et thiourée

Les propriétés photophysiques de ces molécules ont été étudiées en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à 298 K. Les concentrations de Bodipy utilisées sont de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7}$  M. Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant la Rhodamine 6G comme référence ( $\Phi = 0.78$  dans l'eau avec  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ )<sup>134</sup>. Les rendements quantiques sont corrigés en fonction de l'indice

<sup>134</sup> J. Olmsted III, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581.

de réfraction des solvants utilisés. Ils sont donnés par l'**équation 1** où A représente le composé dont le rendement quantique veut être déterminé, « réf » représente le composé de référence (ici la Rhodamine 6G),  $\Phi$  représente un rendement quantique de fluorescence,  $d_0$  représente les densité optiques de la référence et du composé étudié à la longueur d'onde d'excitation,  $\mathcal{A}$  représente l'aire sous les courbes d'émission de la référence et du composé à étudier, et  $n_D$  représente les indices de réfraction des solvants dans lesquels les mesures sont effectuées (ici, l'eau pour la référence et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour les composés étudiés) :

$$\Phi_A = \Phi_{\text{réf}} \left( \frac{d_{0\text{réf}}}{d_{0A}} \right) \left( \frac{\mathcal{A}_A}{\mathcal{A}_{\text{réf}}} \right) \left( \frac{n_{D\text{réf}}^2}{n_{DA}^2} \right) \quad \begin{aligned} k_r &= \Phi_A / \tau_A \\ k_{nr} &= (1 - \Phi_A) / \tau_A \end{aligned}$$

**Équations 1** : Calcul du rendement quantique de fluorescence et des constantes  $k_r$  et  $k_{nr}$

Les constantes  $k_r$  et  $k_{nr}$  (constantes de vitesses de désexcitation radiative et non-radiative, **équations 1**) sont calculées à partir des formules données dans l'introduction générale.  $\tau$  est le temps de vie de l'état excité. Ces constantes sont calculées suivant l'hypothèse que l'état excité est formé avec une efficacité de 100%.

Les propriétés spectroscopiques des composés **1-9**, et **11-17** sont résumées dans le **tableau 2** qui suit.

Au niveau des propriétés d'absorption, tous ces composés présentent d'abord des bandes d'absorption vers les plus hautes énergies (autour de 230-280 nm) qui correspondent aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  centrées sur les fragments phényle des Bodipys. Ensuite, les spectres présentent des bandes d'absorption qui peuvent être considérées comme typiques pour des Bodipys, centrées sur le noyau indacène : vers 370-380 nm se situe une bande d'absorption large, de faible  $d_0$ , qui correspond à la transition  $S_0$ - $S_2$  ( $\pi$ - $\pi^*$ )<sup>135</sup>. Enfin, la transition  $S_0$ - $S_1$  ( $\pi$ - $\pi^*$ ) donne lieu à une bande située autour de 525 nm, de forte intensité, et dont les coefficients d'extinction molaire, situés entre 55000 et 87000  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , sont indépendants de la nature et de la position des substituants présents sur le phényle en *meso*.

<sup>135</sup> J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801.



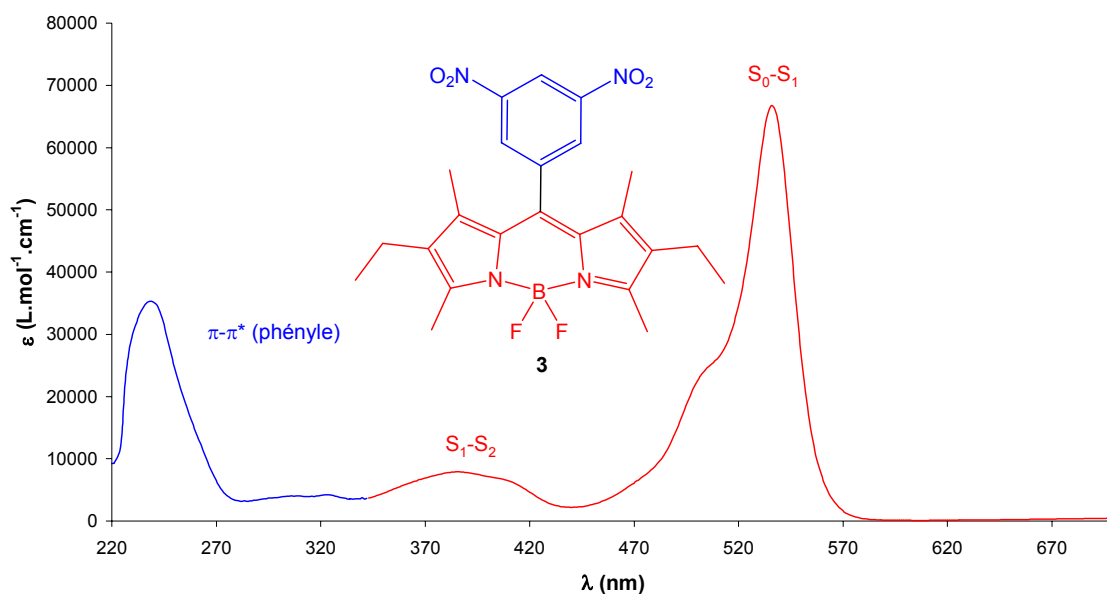
Cette bande présente un épaulement vibronique du côté des plus hautes énergies, vers 490 nm<sup>136</sup>. Cet épaulement reflète la nature de polyméthines des Bodipys, et provient des vibrations C-C, typiques des colorants de type cyanines.

Composé	$\lambda_{\text{abs}}^a$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{F}}^b$ (nm)	$\Phi_{\text{F}}^c$	$\tau_{\text{F}}^d$ (ns)	$k_{\text{r}}$ (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{\text{nr}}$ (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	533	70000	540	0,02	<1	-	-
<b>2</b>	536	72000	544	0,01	<1	-	-
<b>3</b>	536	67000	541	0,01	<1	-	-
<b>4</b>	536	55000	543	0,005	<1	-	-
<b>5</b>	526	71000	536	0,18	9,3	0,19	0,88
<b>6</b>	524	85000	538	0,42	12,4	0,34	0,47
<b>7</b>	524	70000	539	0,20	1,1	0,09	9
<b>8</b>	523	84000	531	0,01	<1	-	-
<b>9</b>	526	152000	541	0,72	5,8	1,24	0,48
<b>11</b>	524	87000	540	0,85	4,5	1,80	0,33
<b>12</b>	524	74000	540	0,83	4,3	1,93	0,39
<b>14a</b>	525	88000	541	0,86	6,4	1,34	0,22
<b>15a</b>	525	77000	540	0,86	6,2	1,39	0,22
<b>16a</b>	526	81000	540	0,84	5,5	1,52	0,29
<b>17a</b>	526	78000	541	0,86	7,3	1,18	0,19
<b>13</b>	525	85000	542	0,71	5,6	1,27	0,52
<b>14b</b>	526	83000	542	0,73	5,3	1,58	0,51
<b>15b</b>	526	62500	542	0,69	11	0,63	0,28
<b>16b</b>	527	74000	544	0,84	5,6	1,50	0,28
<b>17b</b>	526	84000	540	0,65	4,4	1,48	0,79

**Tableau 2** : Récapitulatif des propriétés photophysiques. En violet, nitro-Bodipys ; en vert, amino-Bodipys ; en noir, isocyanate ; en rouge, urées ; en bleu, thiourées. a) Incertitude de mesure  $\pm 2$ nm ; b) Incertitude de mesure  $\pm 2$ nm ; c) Incertitude de mesure  $\pm 15\%$  ; d) Incertitude de mesure  $\pm 0,5$  ns.

Une exception est notable, c'est celle de la famille des composés nitrés **1-4** dont les bandes d'absorption sont déplacées vers les plus basses énergies (voir **figure 8**).

<sup>136</sup> Y.-H. Yu, A. B. Descalzo, Z. Shen, H. Röhr, Q. Liu, Y.-W. Wang, M. Spieles, Y.-Z. Li, K. Rurack, X.-Z. You, *Chem. Asian. J.* **2006**, 1–2, 176.



**Figure 8** : Absorption du composé **3**. En **bleu**, absorption du phényle en *meso*, en **rouge**, du Bodipy.

Cet effet bathochrome d'une dizaine de nanomètres est attribué à l'effet électroattracteur des fonctions nitro qui abaissent donc l'énergie de la LUMO de ces Bodipys, et par la même l'énergie de la bande  $S_0-S_1$ . C'est une tendance qui est confirmée par les données électrochimiques qui seront discutées dans le paragraphe suivant. Il n'y a pas de bande de transfert de charge pour ces composés, et notamment dans le cas des amino-Bodipys, qui pourtant sont connus pour donner lieu à ce type de phénomène<sup>137</sup> (voir **chapitre I** paragraphe V.1.2.2.).

Dans tous les cas, la simple superposition des bandes d'absorption des fragments phényle en *meso* et Bodipy montre qu'il n'y a pas d'interaction à l'état fondamental entre ces deux sous-unités (rupture de la conjugaison due à la gêne stérique entre les protons des méthyles en position 1 et 7 et les protons du phényle en *meso*).

Pour ce qui est des propriétés d'émission, à l'exception de certains composés (les nitro-Bodipys **1** à **4** et l'amino-Bodipy **8**) dont le cas sera discuté à la lumière des études électrochimiques, tous présentent une bande d'émission centrée autour de 540 nm qui correspond à la désexcitation radiative  $S_1-S_0$ . Cette bande est la parfaite image dans un miroir

<sup>137</sup> M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, W. Rettig, J. Daub, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 363 ; K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 968 ; M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10211.

de la bande d'absorption  $S_0-S_1$ , ce qui montre que les niveaux vibrationnels sont les mêmes dans l'état fondamental que dans l'état excité. Par ailleurs, le déplacement de Stokes est faible (environ  $500\text{ cm}^{-1}$  pour toute la série de composés), ce qui confirme que l'état fondamental et l'état excité sont proches structurellement, ce qui est en accord avec un état émissif singulet.

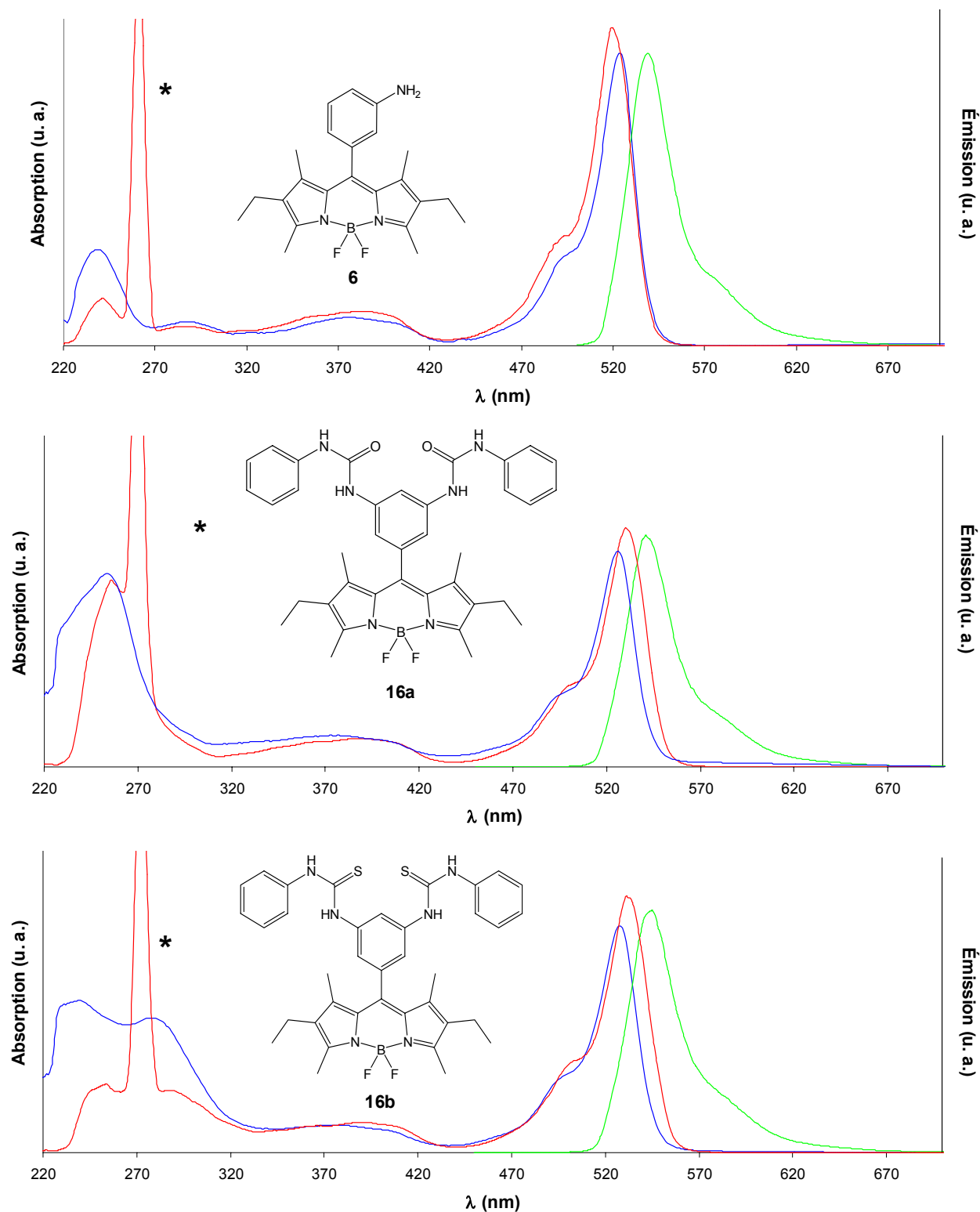
Les rendements quantiques de fluorescence sont élevés pour toute la série de composés (exceptés les nitro-Bodipys **1** à **4** et l'amino-Bodipy **8**). La famille des urées (composés **11**, **12**, **14a**, **15a**, **16a**, **17a**, en rouge dans le **tableau 2**) possède les rendements quantiques les plus élevés. Ces rendements quantiques ne dépendent ni du nombre, ni de la position des substituants urées.

Pour la famille des thiourées (composés **13**, **14b**, **15b**, **16b**, **17b**, en bleu dans le **tableau 2**), les rendements quantiques sont toujours élevés, mais légèrement plus faibles que dans le cas des urées. Ceci est dû à une augmentation de la constante de vitesse de désexcitation non-radiative.

Les spectres d'excitation de tous ces composés (à l'exception de la famille des nitro-Bodipys et de **8**) ont été enregistrés dans les mêmes conditions. Ils correspondent parfaitement aux spectres d'absorption, ce qui signifie que l'émission de fluorescence se fait à partir d'un seul et même état excité, sans contribution d'un état de transfert de charge CT. De plus, aucun effet solvatochrome n'a été observé, ce qui confirme une faible polarisation de l'état fondamental, et de l'état excité.

Un exemple représentatif de spectres d'absorption, d'émission et d'excitation est donné dans la **figure 9** ci-dessus, avec les trois spectres superposés pour les composés **6** (**figure 9 a**)), **16a** (**figure 9 b**)) et **16b** (**figure 9 c**)). Ces mesures ont été exécutées en présence d'oxygène moléculaire, et étant donné les rendements quantiques élevés, l'existence d'un état triplet émissif est exclue. Les profils de décroissance de fluorescence, qui permettent de déterminer les temps de vie de l'état excité de ces molécules, peuvent être décrits comme mono-exponentiels. En fait, il s'agit, à partir de la courbe de décroissance de fluorescence, de paramétrer une exponentielle, c'est-à-dire, grâce à un logiciel, de trouver la courbe de décroissance exponentielle qui se rapproche le plus de la courbe de décroissance du composé étudié. Si la décroissance est monoexponentielle, cette courbe possède une équation de la forme  $\exp(-t/\tau)$ , où  $\tau$  est le temps de vie de l'état excité. Une décroissance monoexponentielle indique qu'il n'y a qu'une seule espèce émissive à l'état excité. Ici, les temps de vie vont de 1 à 12 ns, ce qui encore une fois est en accord avec un état émissif singulet. Les constantes de vitesse de désexcitation radiative  $k_r$  se situent environ à  $1 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$ , ce sont toutes les mêmes, à l'erreur expérimentale près. Cependant, le composé **7** présente une constante de vitesse de

désexcitation non-radiative  $k_{nr}$  plus élevée que les autres composés, en raison d'un temps de vie de l'état excité plus faible que les autres (1,1 ns). Il peut être envisagé que l'état excité singulet interagisse avec un état excité plus faible en énergie, non émissif, ce qui expliquerait le faible rendement quantique observé.



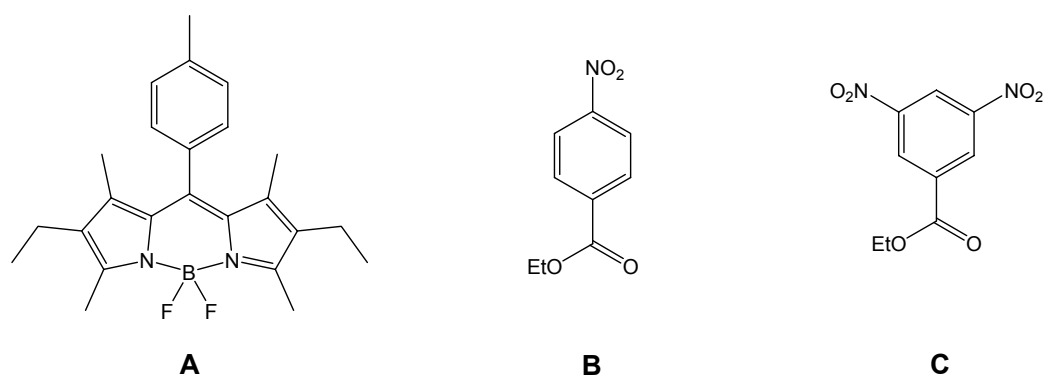
**Figure 9** : Superposition des spectres d'absorption, d'émission et d'excitation. a) composé **6** ; b) composé **16a** ; c) composé **16b**. Les étoiles signalent l'harmonique d'excitation.

Pour ce qui est des nitro-Bodipys, nous pouvons formuler l'hypothèse que l'extinction de fluorescence est due à un transfert d'électrons photo-induit (PET, voir introduction générale, IV.1.1.1.). Seule la combinaison des études photophysiques avec les données électrochimiques va nous permettre, dans le paragraphe qui suit, de valider ce postulat.

#### 2.4. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques de ces molécules ont été étudiées par voltampérométrie cyclique à balayage linéaire, en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé et distillé, à une concentration de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ . Le sel de fond est le tetrabutylammoniumhexafluorophosphate  $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$  à une concentration de 0,1M. Le couple ferrocène / ferricinium (abrégé Fc/  $\text{Fc}^+$  sur les voltammogrammes présentés) est utilisé comme référence interne avec  $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0,38\text{ V}$  ( $\Delta E_p = 70\text{ mV}$ ) vs SCE (Électrode Saturée au Calomel), ce qui permet de standardiser les potentiels déterminés.

Pour étudier les propriétés photophysiques et notamment attribuer de la manière la plus exacte possible les différentes vagues d'oxydation et de réduction, trois composés de référence **A**, **B**, et **C**, ont été synthétisés. Ils sont représentés dans le **schéma 11** ci-dessous.



**Schéma 11** : Composés de référence pour l'électrochimie.

Le composé **A** est un Bodipy de référence adapté pour l'étude des potentiels redox de la partie Bodipy de nos composés car il possède un noyau phényle en *meso*, mais non substitué. Dans les composés **B** et **C**, l'ester éthylique a été choisi comme analogue du noyau cyanine du Bodipy, car il en reflète le caractère électroattracteur. Ces références vont servir à attribuer sans ambiguïté les potentiels redox liés à la présence des fonctions nitro sur le phényle en *meso*.

Les potentiels redox déterminés pour tous les composés sont rassemblés dans le **tableau 3** et concerne les vagues observées dans une fenêtre comprise entre +1,6 et -2,0 V.

Composé	$E'_{ox}$ , V ( $\Delta E$ , mV)	$E'_{red}$ , V ( $\Delta E$ , mV)
<b>A</b>	+1,11 (60)	-1,26 (70)
<b>B</b>	-	-1,02 (90) ; -1,60 (irrev.)
<b>C</b>	-	-0,93 (110) ; -1,44 (irrev.)
<b>1</b>	+1,05 (60)	-1,09 (110) ; -1,33 (60)
<b>2</b>	+1,05 (60)	-1,10 (110) ; -1,43 (80)
<b>3</b>	+1,13 (80)	-0,85 (90) ; -1,27 (90) ; -1,49 (90)
<b>4</b>	+1,10 (60)	-0,77 (90) ; -1,16 (90)
<b>5</b>	+0,95 (60)	-1,44 (80)
<b>6</b>	+0,96 (60)	-1,41 (70)
<b>7</b>	+0,98 (irrev.)	-1,42 (70)
<b>8</b>	+0,99 (90)	-1,45 (60)
<b>11</b>	+0,94 (60)	-1,40 (60)
<b>12</b>	+0,93 (60)	-1,41 (60)
<b>14a</b>	+0,94 (60)	-1,36 (60)
<b>15a</b>	+0,94 (60)	-1,35 (60)
<b>16a</b>	+0,93 (60)	-1,36 (60)
<b>17a</b>	+0,93 (60)	-1,37 (60)
<b>13</b>	+0,99 (60)	-1,32 (70)
<b>14b</b>	+0,99 (60)	-1,31 (60)
<b>15b</b>	+0,99 (70)	-1,30 (60)
<b>16b</b>	+0,97 (60)	-1,32 (60)
<b>17b</b>	+0,98 (60)	-1,31 (60)

**Tableau 3** : Propriétés électrochimiques en solution des **nitro-**, **amino-**, **urée-**, et **thiourée-**Bodipys. Les potentiels de demi-vague sont déterminés à  $\pm 10$  mV près.

Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode de référence SCE. Entre parenthèses, à côté de chaque potentiel est indiquée la différence de potentiel entre la vague « aller » et la vague « retour ». Lorsqu'une vague est irréversible, c'est-à-dire que la vague retour n'est pas observée dans les conditions expérimentales utilisées, il est indiqué « irrev. » entre parenthèses.

Nous allons tout d'abord nous intéresser à la partie la plus simple des voltammogrammes, la région anodique (où ont lieu les oxydations).

À l'exception du composé **7**, une unique vague d'oxydation (anodique), réversible, est observée à des potentiels se situant entre +1,11 V et +0,93 V. Cette vague correspond à l'oxydation de la sous-unité indacène et est donc attribuée sans ambiguïté au couple *redox* que nous appellerons par la suite (Bodipy / Bodipy<sup>•+</sup>) ou encore (B / B<sup>•+</sup>). Par rapport au composé de référence **A** et aux nitro-Bodipys **1** à **4**, cette vague de réduction est moins anodique pour tous les composés **5** à **17**, autrement dit la sous-unité indacène est plus facile à oxyder pour tous ces composés que pour la référence **A**. Ceci reflète le caractère électrodonneur des fragments amines, urées et thiourées sont par rapport au groupement méthyle (composé **A**) et bien sûr par rapport aux nitros.

La famille des urées (**11**, **12**, **14a-17a**) possède des potentiels d'oxydation inférieurs d'environ 60 mV à ceux des thiourées (**13**, **14b-17b**), montrant que la nature de l'hétéroatome a une influence sur les potentiels d'oxydation. Le soufre est plus électroattracteur, rendant la partie indacène des composés concernés plus difficile à oxyder.

Nous n'avons jamais observé l'oxydation du fragment indacène en dication Bodipy<sup>2+</sup> dans la fenêtre de potentiels étudiée, vague qui avait été observée sur des Bodipys synthétisés au laboratoire portant des fonctions polypyridines<sup>138</sup>.

Intéressons nous à présent à la zone des potentiels négatifs, la zone où se situent les vagues de réduction (zone cathodique). Lorsqu'il n'y a pas de groupements nitro (ces composés seront étudiés plus loin), il n'y a qu'une seule vague de réduction, correspondant au couple *redox* (Bodipy / Bodipy<sup>•-</sup>) ou encore (B / B<sup>•-</sup>), donc à la réduction du fragment indacène. Cette vague de réduction est réversible, et plus cathodique, que pour le composé de référence **A** en raison de la présence de fragments donneurs d'électrons sur le noyau phényle en *meso*. Pour les dérivés aminés **5** à **8**, cette réduction est plus difficile d'en moyenne 145 mV ; pour les urées d'en moyenne 100 mV, et pour les thiourées d'en moyenne 52 mV par rapport à **A**.

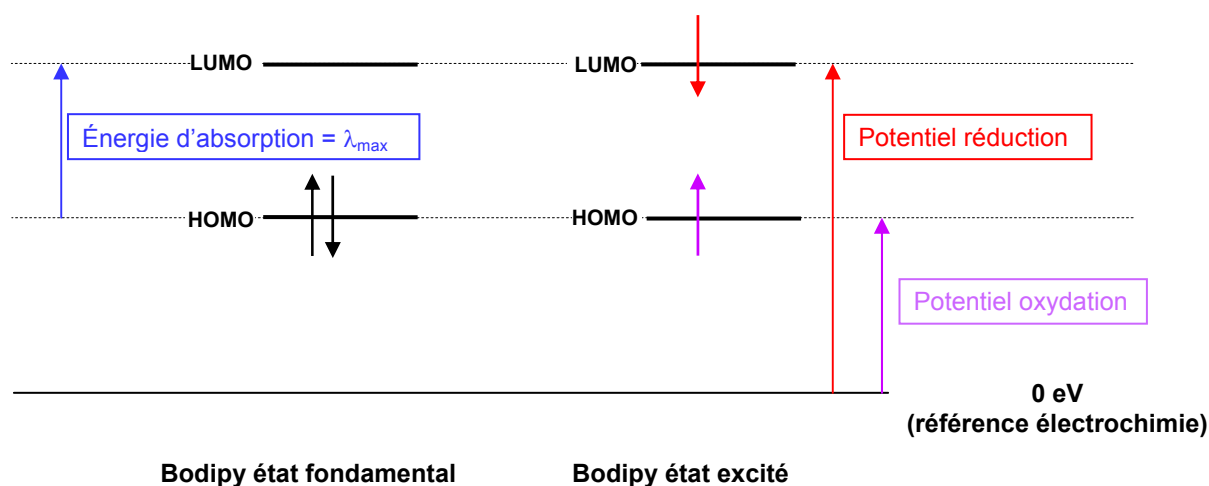
Nous avons progressivement ajouté de l'acide trifluoroacétique (TFA) aux solutions des composés **5** à **8**, mais ceci ne perturbe pas de façon significative la position de la vague de réduction du Bodipy.

---

<sup>138</sup> G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2070 ; G. Ulrich, R. Ziessel, *Synlett* **2004**, 439 ; G. Ulrich, R. Ziessel, *Tet. Lett.* **2004**, *45*, 1949.

Pour ce qui est des urées et thiourées, si dans ces dernières le fragment Bodipy est plus difficile à oxyder, il est par contre plus facile à réduire (la différence de potentiel de réduction est d'environ 60 mV).

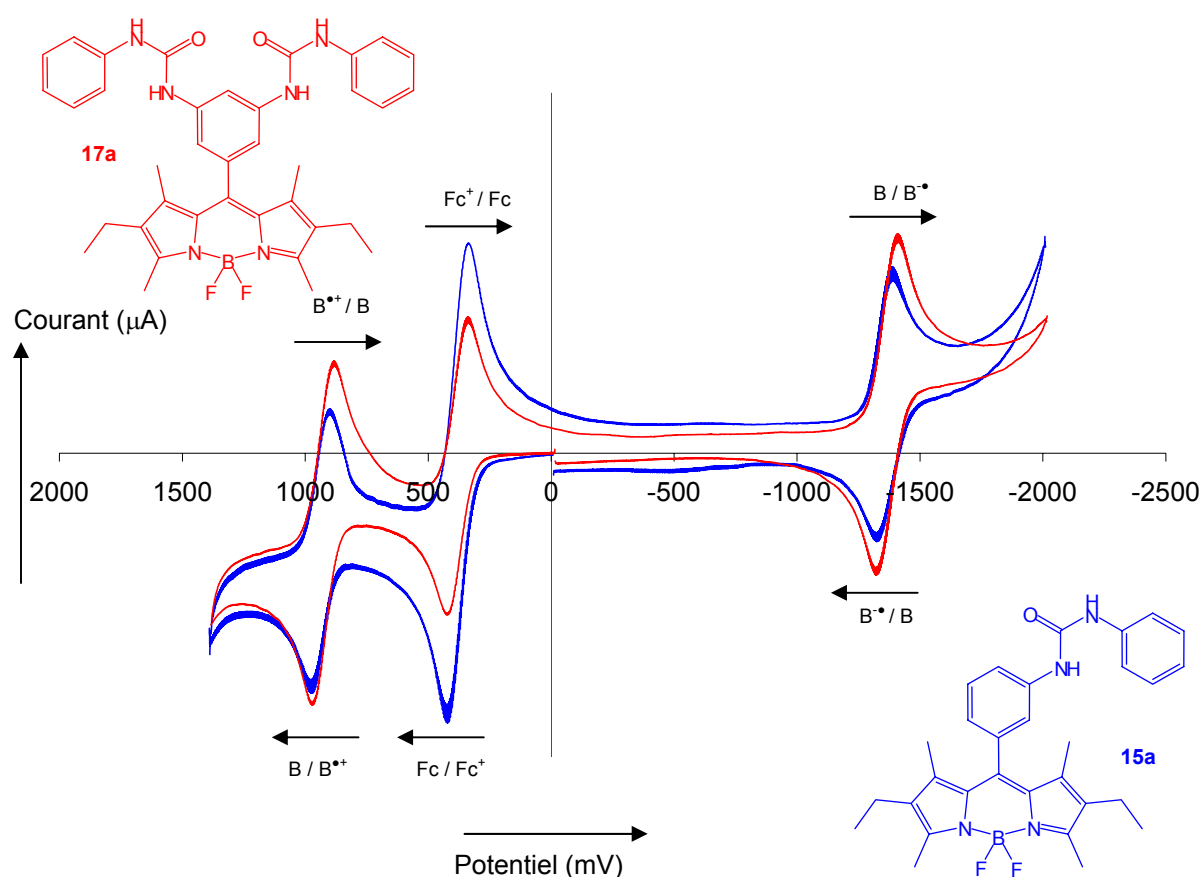
Pour tous ces composés (amines, urées, thiourées), la différence entre le potentiel d'oxydation et de réduction du Bodipy est constante, ce qui, en d'autres termes, signifie que la différence d'énergie entre la LUMO (orbitale dans laquelle un électron est ajouté lors de la réduction) et la HOMO (orbitale dans laquelle un électron est ôté lors de l'oxydation) est constante (environ 2,3 eV). Ceci est confirmé par des longueurs d'onde d'absorption constantes sur toute la série de composé (environ 520 nm) (voir **figure 10** pour la correspondance entre mesures photophysiques et potentiels *redox*).



**Figure 10** : Correspondance entre les données photophysiques et électrochimiques.

Au sein d'une même famille de composés, le fait de changer le nombre et la position des groupements fonctionnels ne change pas les potentiels redox correspondants (voir **figure 11**).



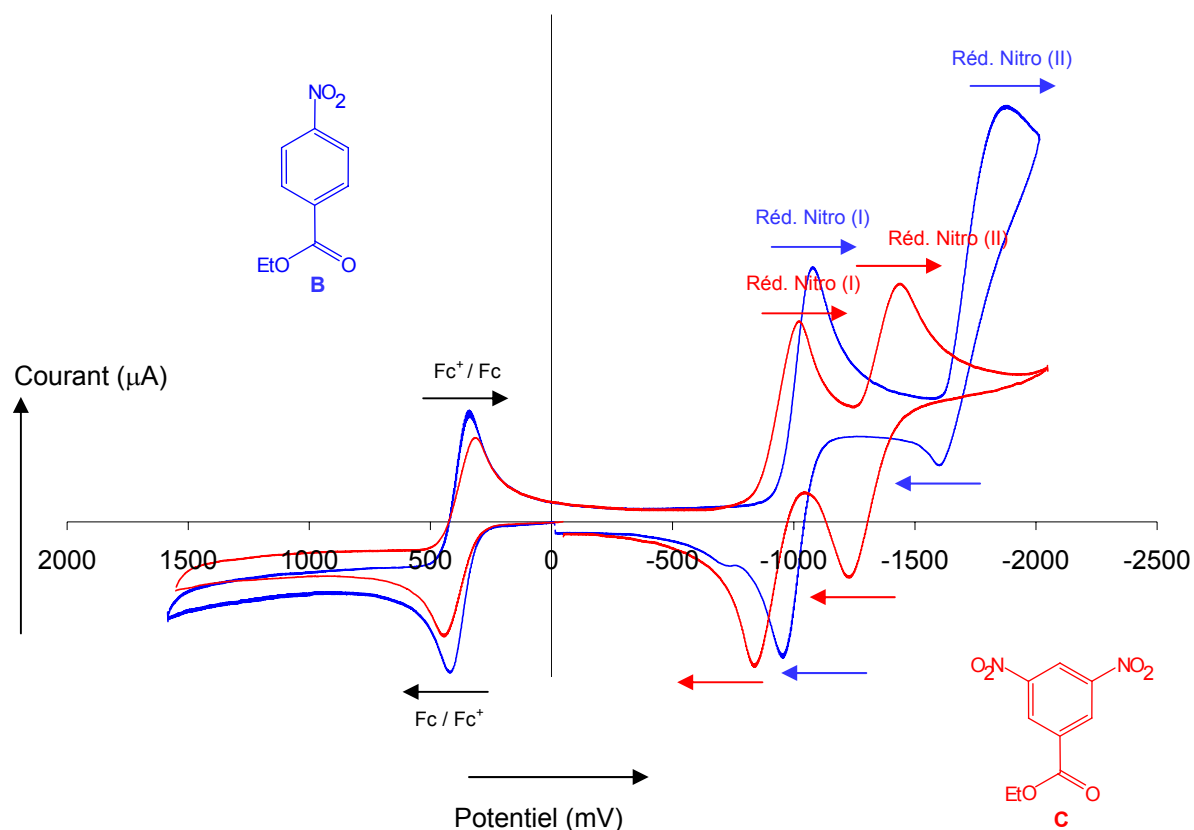


**Figure 11** : Voltammogramme des composés **15a** (en bleu) et **17a** (en rouge). Vitesse de balayage : 200 mV/s.

Intéressons nous à présent aux composés **1** à **4**, les nitro-Bodipys. L'activité redox prononcée<sup>139</sup> des groupements nitro rend l'attribution des vagues de réduction de ces quatre composés plus complexe que dans les cas précédents.

Les références **B** et **C** ont été utilisées pour attribuer les différentes vagues de réduction. Elles présentent chacune deux vagues de réduction (Réd. Nitro (I) et Réd. Nitro (II)). Pour **B**, les deux vagues correspondent à deux réductions successives sur la fonction nitro. Pour **C**, la première vague correspond à une réduction sur une fonction nitro et la deuxième à une réduction sur l'autre fonction nitro (voir **figure 12** ci dessous).

<sup>139</sup> C. Chan-Leonor, S. L. Martin, D. K. Smith, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10817.



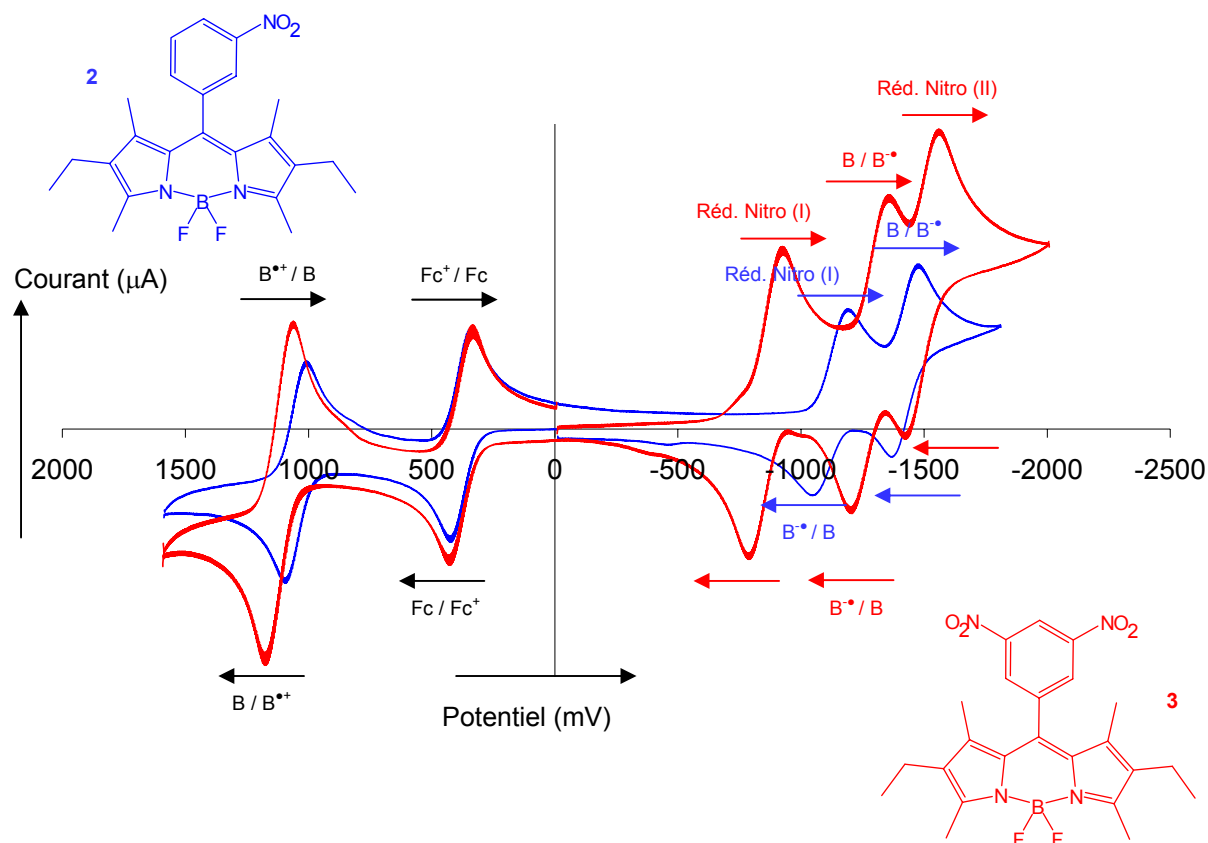
**Figure 12** : Voltammogramme des composés **B** (en bleu) et **C** (en rouge). Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Les vagues de réduction des nitros pour ces deux références sont plus cathodiques que pour les Bodipys correspondants **1** et **3**. Bien que l'ester soit électroattracteur, il l'est donc moins que le fragment Bodipy ; la réduction des nitros est donc facilitée.

La première vague de réduction, située à -1,09 V pour **1**, -1,10 V pour **2**, -0,85 V pour **3** et -0,77 V pour **4** est attribuée, par comparaison avec la référence **B**, à la réduction d'un groupement nitro (voir **figure 13** ci-dessous, composés **2** et **3**).

Pour **1** et **2**, la seconde vague de réduction (à respectivement -1,33 V et -1,43 V) correspond à la formation du radical anion sur l'indacène. Il est clair que la position du groupement nitro sur le phényle en *meso* influence la position du potentiel de réduction puisque pour ces deux composés, selon que le groupe fonctionnel soit en position 4 (composé **1**) ou en position 3 (composé **2**), une différence de 100 mV est observée, c'est-à-dire que la partie Bodipy dans **1** est plus facile à réduire que dans **2**. Par contre, le potentiel de réduction du groupement nitro n'est pas affecté par sa position sur le phényle.

Lorsqu'il y a un deuxième groupement nitro, comme dans **3**, une troisième vague de réduction est présente (elle n'est pas observée dans le cas de **4**) à -1,49 V, dont le potentiel est du même ordre de grandeur que pour **C** (-1,44 V). Cette fois, la position des groupements nitro sur le phényle affecte non seulement la valeur du potentiel de réduction du Bodipy (il est de -1,27 V dans **3** et de -1,16 V dans **4**, soit une différence de 110 mV), mais également le potentiel de réduction des nitros (-0,85 V dans **3** contre -0,77 V dans **4**, soit une différence de 80 mV).



**Figure 13** : Voltammogramme des composés **2** (en bleu) et **3** (en rouge). Vitesse de balayage : 200 mV/s.

Ces données électrochimiques reflètent l'influence des substituants présents sur le phényle en *meso* du Bodipy concernant les potentiels *redox* du fragment Bodipy proprement dit. Ceci indique que malgré la quasi-orthogonalité des deux sous-unités (voir paragraphe II.1.1., structure aux rayons X de **3**), une réelle interaction électronique a lieu, de par les effets combinés de la délocalisation et du caractère donneur ou accepteur des deux partenaires.

## 2.5. Combinaison de l'électrochimie et de la photophysique

En combinant les données photophysiques et électrochimiques, il est possible de déterminer le potentiel oxydant ou réducteur du Bodipy à l'état excité. Dans le cas particulier des nitro-Bodipys, en connaissant la valeur du potentiel de réduction du Bodipy à l'état excité (donc sa capacité à donner des électrons après excitation) et la valeur du potentiel d'oxydation des groupements nitros adjacents, il devient possible d'estimer la force motrice d'un éventuel transfert d'électrons photo-induit du Bodipy (donneur, réducteur) vers les nitros (accepteurs, oxydants), soit un PET oxydant (voir introduction générale). Si cette force motrice est suffisamment négative, le transfert a lieu, et alors l'extinction de fluorescence observée pour cette famille de composés peut se justifier dans ce cadre là.

Le groupe de Nagano au Japon a largement utilisé cette combinaison de données car elle permet dans de nombreux cas de comprendre et de justifier l'extinction de fluorescence observée pour certains fluorophores, mais également de concevoir avec précision des fluorophores et de prévoir de manière quasi infaillible leur comportement photophysique<sup>140</sup>.

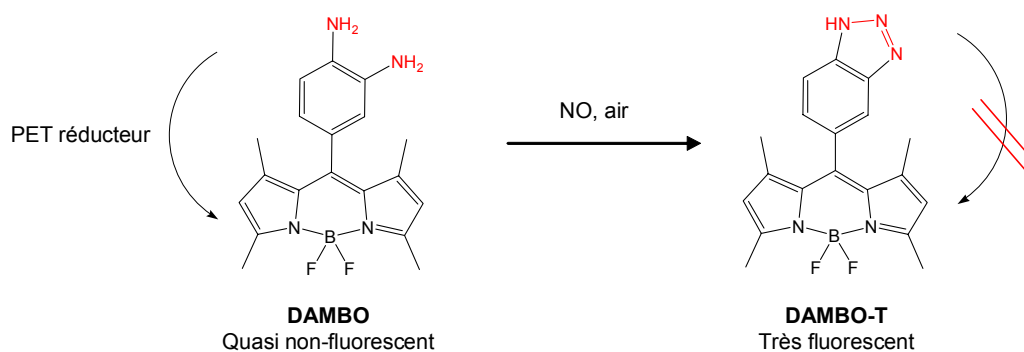
Dans le domaine de la détection d'analytes, et notamment de NO<sup>141</sup>, à partir de calculs et de modélisations moléculaires, cette équipe a donc pu prévoir l'énergie des différentes orbitales frontières impliquées et donc concevoir notamment, de manière extrêmement efficace, des Bodipys diamnés (phényle riche en électrons), qui, en absence de NO, sont très peu fluorescents mais dont le rendement quantique est augmenté de façon spectaculaire en présence de l'analyte visé<sup>142</sup>, dans leur cas par réaction chimique avec NO. Sur le **schéma 12** se trouvent des exemples de ce type de Bodipys. La sonde DAMBO, quasi non-fluorescente en raison d'un PET réducteur réagit avec NO pour donner un triazole DAMBO-T. Cette sonde est extrêmement efficace mais un PET réducteur a lieu en milieu basique sur la forme triazolote (du triazolote vers le Bodipy), ce qui limite l'utilisation de cette sonde. Ensuite, Nagano et coll. ont développé DAMBO-pH en se basant sur des modélisations et des calculs empiriques, dont la forme triazole a l'avantage de rester fluorescente même en milieu basique.

---

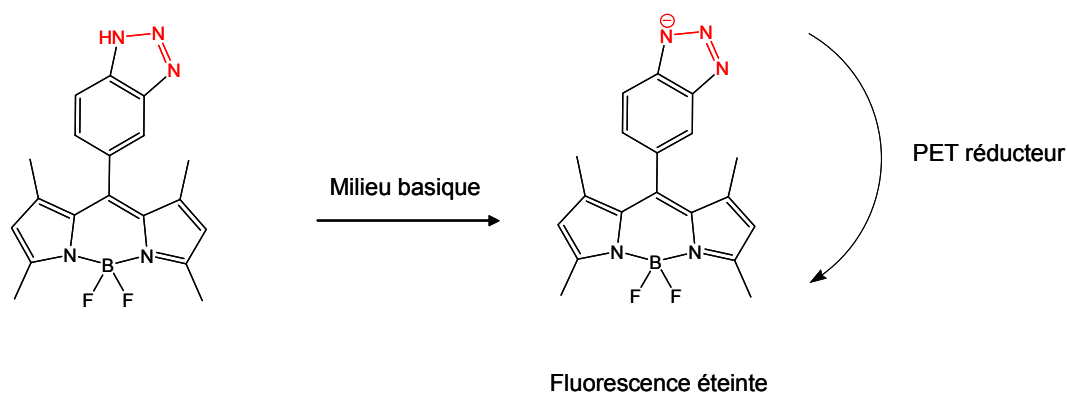
<sup>140</sup> H. Sunahara, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5597 ; T. Mineno, T. Ueno, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5963 ; Y. Urano, M. Kamiya, K. Kanda, T. Ueno, K. Hirose, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4889 ; T. Ueno, Y. Urano, K. Setsukinai, H. Takakusa, H. Kojima, K. Kikuchi, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14079.

<sup>141</sup> T. Ueno, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10640.

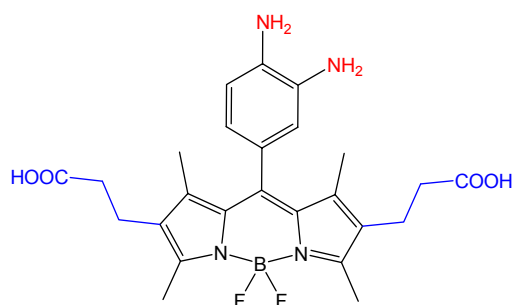
<sup>142</sup> Y. Gabe, T. Ueno, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *Anal Bioanal. Chem.* **2006**, *86*, 621 ; Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3357.



Mais....

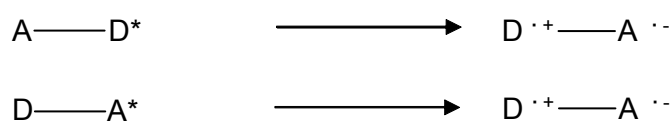


D'où la conception de :



**Schéma 12** : Sondes basées sur le PET de Nagano et coll.

Les propriétés redox de ce type de molécules peuvent donc être renforcées à l'état excité. Les transferts d'électron oxydants ou réducteurs, en fonction des deux sous-unités réunies (donneur D noté D\* dans son état excité et accepteur A noté A\* dans son état excité) au sein de la même molécule, peuvent se dérouler selon les équations suivantes :



En solution, la variation de l'enthalpie libre standard  $\Delta G^0$  pour ces deux réactions peut s'exprimer en utilisant les potentiels redox  $E^0$  et l'énergie d'excitation  $\Delta G_{ES}$ , c'est-à-dire la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels les plus bas de l'état excité et de l'état fondamental. Il faut également prendre en compte l'effet de solvation, par l'introduction du terme enthalpique  $\Delta H_{solv}$  et l'énergie coulombique de l'état à charge séparées (paire d'ions) formé à l'issue du transfert d'électron ( $e^2 / 4\pi\epsilon r$ , où  $e$  est la charge de l'électron,  $\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant et  $r$  est la distance entre les deux ions).

D'où les équation suivantes, nommées équations de Rehm-Weller<sup>143</sup>, en solution :

$$\Delta G^0 = E^0 (D^{\bullet+}/D^*) - E^0 (A/A^{\bullet-}) = E^0 (D^{\bullet+}/D) - E^0 (A/A^{\bullet-}) - \Delta G_{ES} (D) - \Delta H_{solv} - e^2 / 4\pi\epsilon r$$

$$\Delta G^0 = E^0 (D^{\bullet+}/D) - E^0 (A^*/A^{\bullet-}) = E^0 (D^{\bullet+}/D) - E^0 (A/A^{\bullet-}) - \Delta G_{ES} (A) - \Delta H_{solv} - e^2 / 4\pi\epsilon r$$

### Équations 2 : Équations de Rehm-Weller

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de faire l'approximation qui consiste à négliger les termes coulombiques et de solvation.

Donc, si nous revenons au cas de nos Bodipys, il est possible de calculer de façon approchée les potentiels d'oxydation et de réduction de l'état excité noté B\* (par rapport à l'électrode de référence) grâce aux **équations 3** suivantes où  $\Delta G_{ES}$  est l'énergie de passage à l'état excité estimée à  $\pm 5\%$ , en eV, en traçant la tangente à la bande d'émission du côté des hautes énergies. Ces équations reflètent bien la combinaison des données **photophysiques** et **électrochimiques**.

$$E^0 (B^*/B^{\bullet-}) = E^0 (B/B^{\bullet-}) + \Delta G_{ES}$$

$$E^0 (B^{\bullet+}/B^*) = E^0 (B^{\bullet+}/B) - \Delta G_{ES}$$

### Équations 3 : Combinaison des données électrochimiques et photophysiques.

Pour tous les composés synthétisés, les résultats de ces calculs sont rassemblés dans le **tableau 4** qui suit.

<sup>143</sup> D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259 ; D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, 73, 834.

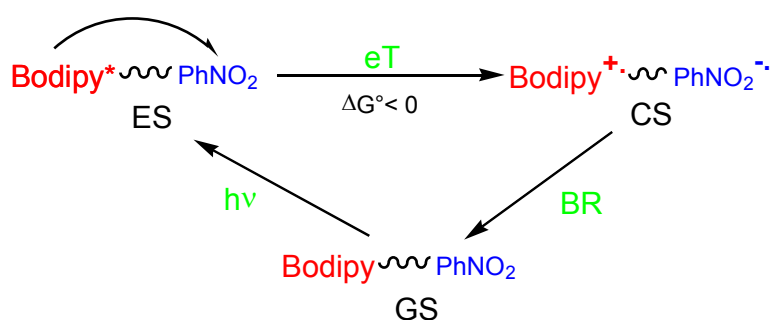
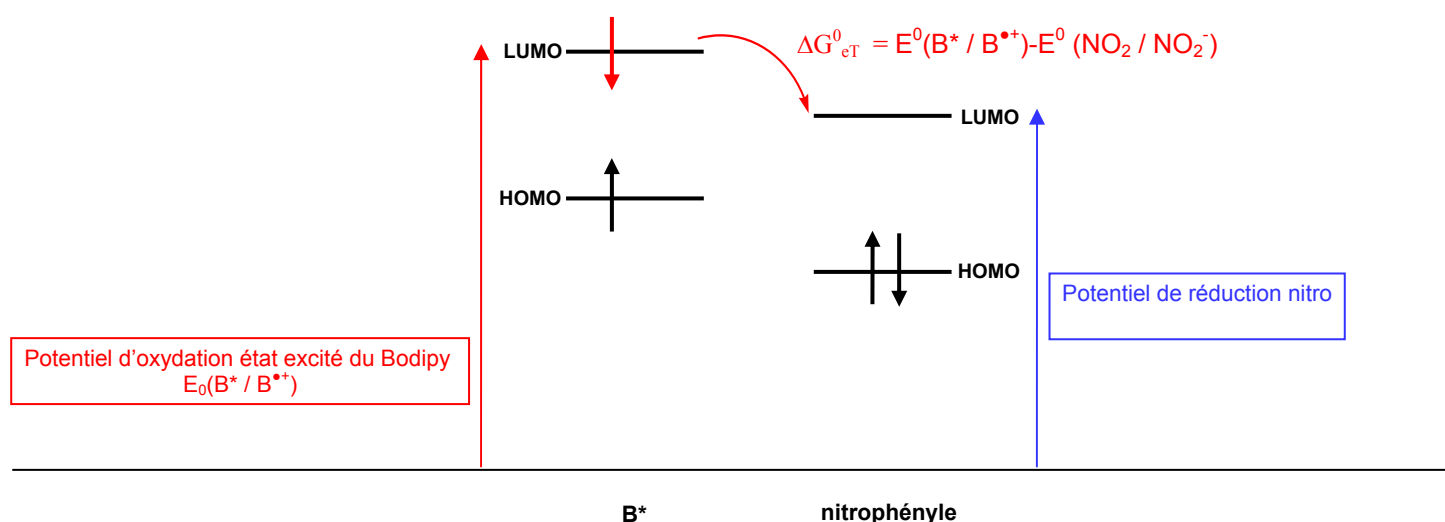
Composé	$\Delta G_{ES}$ (eV)	$E^0 (B^*/B^{\cdot+})$ (eV)	$E^0 (B^{\cdot-}/B^*)$ (eV)
1	2,41	-1,36	1,08
2	2,40	-1,35	0,97
3	2,39	-1,26	1,12
4	2,39	-1,29	1,23
5	2,40	-1,45	0,96
6	2,41	-1,45	1,00
7	2,38	-1,40	0,96
8	-	-	-
11	2,41	-1,47	1,01
12	2,41	-1,48	1,00
14a	2,39	-1,45	1,03
15a	2,40	-1,46	1,05
16a	2,40	-1,47	1,04
17a	2,38	-1,45	1,01
13	2,38	-1,39	1,06
14b	2,38	-1,39	1,07
15b	2,39	-1,40	1,09
16b	2,38	-1,41	1,06
17b	2,39	-1,42	1,08

**Tableau 4** : Combinaison des données électrochimiques et photophysiques.

Le  $\Delta G_{ES}$  est quasi constant pour tous ces composés (longueur d'onde d'émission quasi égale pour tous les composés).

Nous pouvons déduire de ces calculs que le Bodipy à base de kryptopyrrole est un bon réducteur à l'état excité, avec des potentiels de réduction compris entre -1,26 eV et -1,48 eV, mais un oxydant modeste.

En considérant les potentiels de réduction et d'oxydation des composés correspondants (voir **tableau 3**), nous trouvons alors les valeurs de  $E^0 (B^*/B^{\cdot-})$  et  $E^0 (B^{\cdot+}/B^*)$  indiquées dans le **tableau 4**. D'après les potentiels d'oxydation des groupements nitros déterminés par électrochimie (voir **tableau 3**), nous pouvons calculer approximativement les forces motrices  $\Delta G^0_{eT}$  pour les transferts d'électrons photoinduits dans les composés **1**, **2**, **3** et **4**. Le **schéma 13** ci-dessous permet d'éclaircir les processus ayant lieu, et le **tableau 5** donne les valeurs trouvées pour  $\Delta G^0_{eT}$  pour les quatre molécules.



**Schéma 13** : Diagramme orbitalaire pour le calcul de  $\Delta G^0_{eT}$ , représentation schématique du transfert d'électrons et grandeurs associées (GS = état fondamental ou Ground State, ES = état excité ou Excited State, CS = état à Charges Séparées, BR = recombinaison des charges ou Back Reaction).

Composé	$\Delta G^0_{eT}$ (mV)
1	-270
2	-250
3	-410
4	-520

**Tableau 5** : Forces motrices du transfert d'électrons.

Pour toutes les autres familles de composés, l'absence d'un groupement suffisamment attracteur ou donneur d'électrons pour initier un PET résulte en des rendements quantiques élevés pour les Bodipys correspondants.



## II. Synthèse et propriétés des Bodipys substitués en position *meso* par des fonctions dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phenazine (dppz) et indole

Comme nous l'avons vu dans l'introduction générale (**chapitre I**), les ligands azotés représentent un intérêt particulier, puisque lorsqu'ils sont associés par exemple de façon covalente à un fluorophore organique, comme un Bodipy<sup>144</sup>, la complexation d'un cation métallique sur les atomes d'azote du ligand peut perturber les propriétés spectroscopiques du Bodipy. Ainsi, le phénomène de reconnaissance du cation métallique se traduit par un signal de sortie qui peut être de différente nature : extinction ou restauration de la fluorescence, modification de la longueur d'onde d'absorption ou d'émission...

En nous basant sur les travaux déjà réalisés au laboratoire, nous avons donc souhaité fonctionnaliser la position *meso* de nos Bodipys avec ce type de ligands, en nous servant d'un précurseur aminé déjà synthétisé, le Bodipy **8**.

### 1. Synthèse et caractérisation des ligands

Pour l'obtention de ces deux nouveaux ligands, c'est le 3,4-diaminophényl-Bodipy **8** qui est l'intermédiaire clé. En effet, dans ce composé, les deux fonctions NH<sub>2</sub> sont placées de façon adéquate pour pouvoir réagir avec soit une dicétone, soit un monoaldéhyde. Pour tester cette réactivité, nous avons choisi la 1,10-phénanthroline-5,6-dione<sup>145</sup> et le 6-méthylpyridine-2-carboxaldéhyde<sup>146</sup> en vue d'obtenir des ligands azotés<sup>147</sup> (voir **schéma 14** ci-dessous).

Les deux réactions se font dans l'éthanol à reflux, avec un équivalent de dicétone ou de carboxaldéhyde. Dans le cas du composé **18**, la réaction est longue, mais le produit finit par précipiter sous forme d'une poudre de couleur rouge. Isoler et purifier le ligand ne nécessite qu'une filtration et un lavage du précipité à l'éthanol froid. Le rendement de cette réaction est satisfaisant (79%).

Pour le composé **19**, la réaction est beaucoup plus courte : une demie heure. Le milieu réactionnel est mis à reflux et de l'air comprimé y est mis à buller, en présence d'un catalyseur acide. Le milieu n'est pas fluorescent au départ (voir paragraphe II.1.7 sur les

---

<sup>144</sup> C. Goze, G. Ulrich, L. Charbonnière, M. Cesario, T. Prangé, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3748.

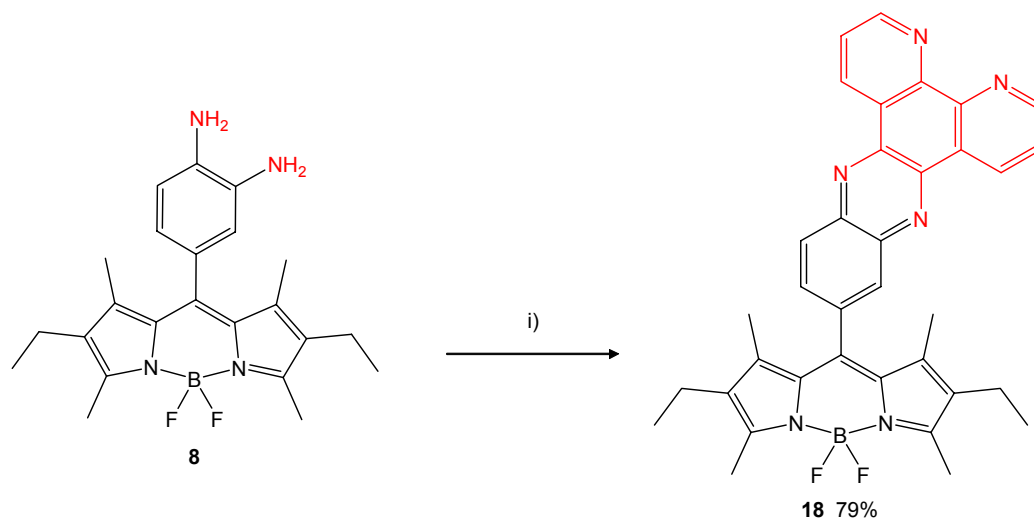
<sup>145</sup> E. Amouyal, A. Homsy, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1841.

<sup>146</sup> S. Furukawa, Y. Kuroiwa, *Pharm. Bull. Jpn.* **1995**, *3*, 232.

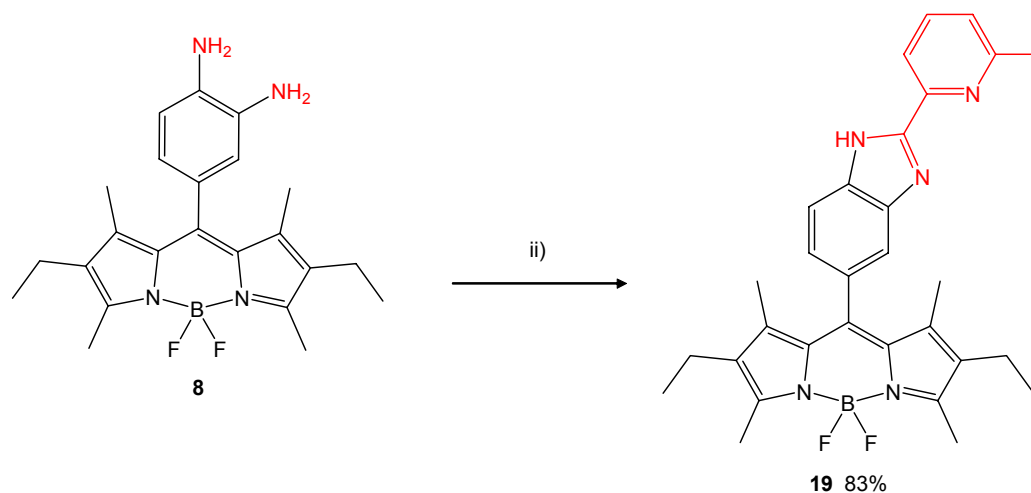
<sup>147</sup> N. M. Shavaleev, Z. R. Bell, T. L. Easun, R. Rutkaite, L. Swanson, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 3678 ; R. E. Holmlin, J. K. Barton, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 7 ; Y. Jenkins, A. E. Friedman, N. J. Turro, J. K. Barton, *Biochemistry* **1992**, *31*, 10809 ; C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Willimas, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8197.

propriétés photophysiques), mais le devient au fur et à mesure que le produit **19**, qui lui est orange fluorescent, se forme. Après lavage à l'eau et séchage, le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de silice, dans des conditions polaires (2% MeOH dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Après précipitation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / hexane, le produit est obtenu sous forme d'une poudre de couleur rouge avec un rendement de 83%.

a)



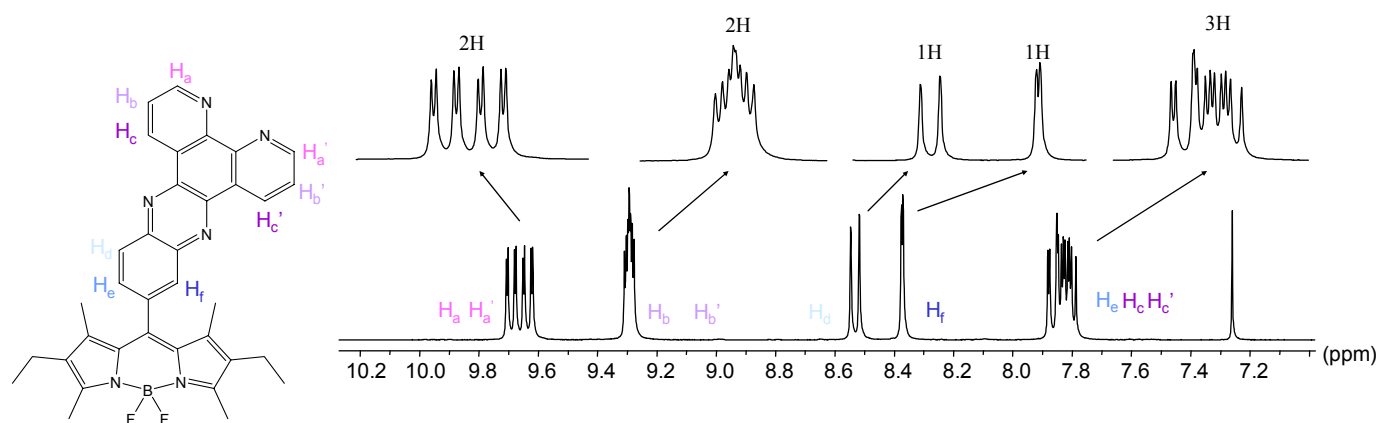
b)



**Schéma 14** : Synthèse des ligands azotés **18** et **19**. a) i) 1,10-phénanthroline-5,6-dione (1 équiv.), EtOH, reflux, 15h ; b) ii) 6-méthylpyridine-2-carboxaldéhyde (1 équiv.), *p*-TsOH (10% mol), EtOH, O<sub>2</sub>, reflux, 30 minutes.

Pour **18**, la formation du produit est mise en évidence en spectroscopie infrarouge par la disparition de la bande de vibration de déformation (cisaillement, amine primaire) du composé **8** à  $1624\text{ cm}^{-1}$ .

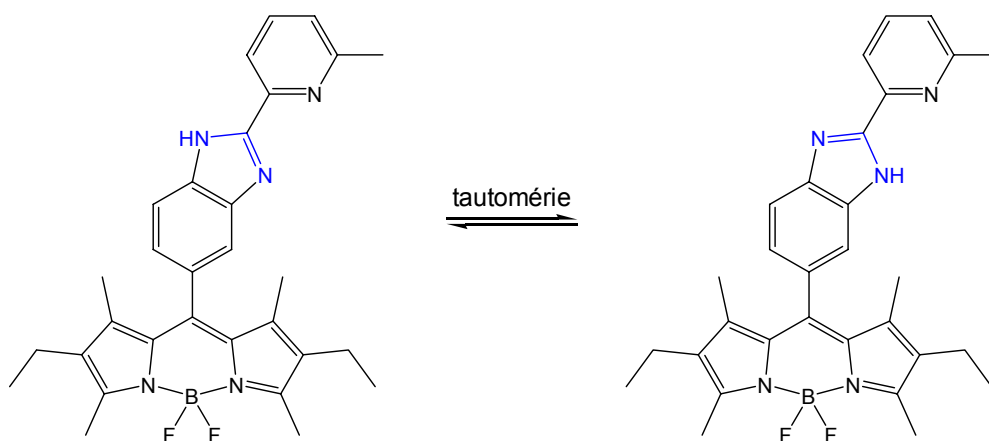
Pour ce même composé, la RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  permet d'attribuer sans ambiguïté les signaux observés (voir **figure 14** ci-dessous).



**Figure 14** : Éclatement des signaux aromatiques en RMN  $^1\text{H}$ , composé **18**.

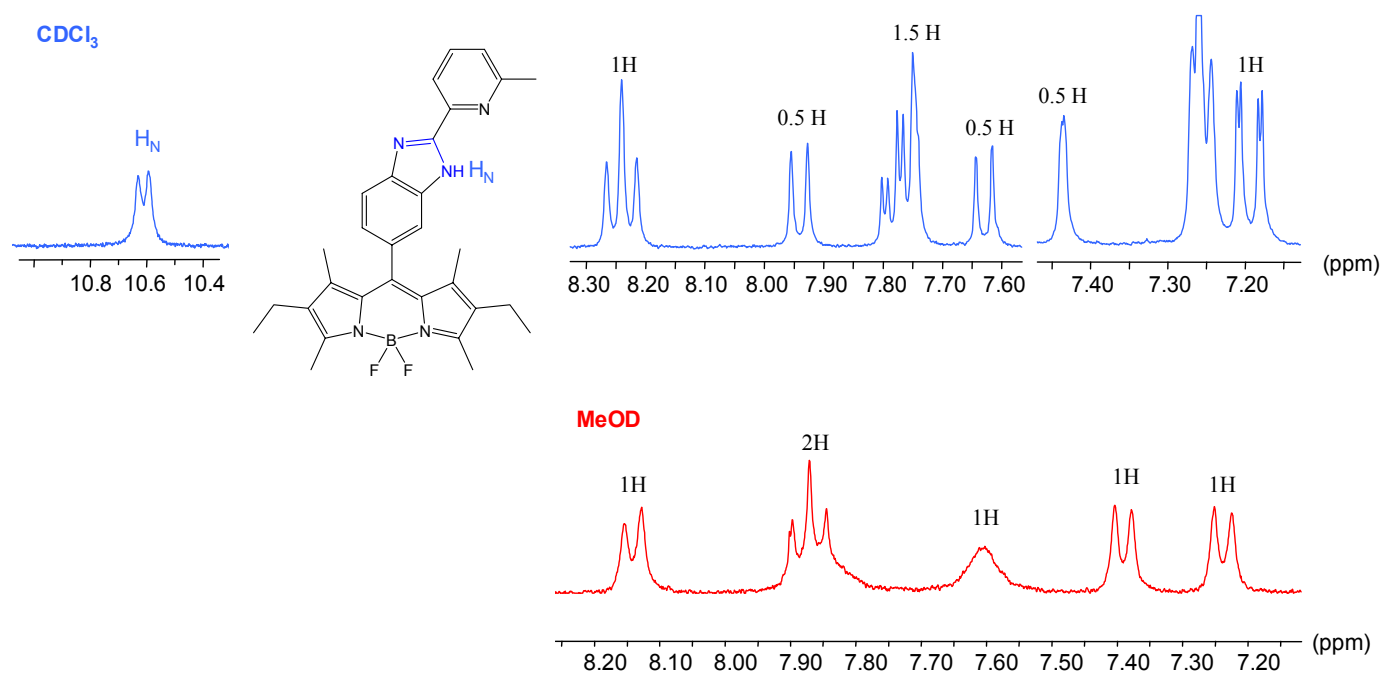
La RMN  $^{13}\text{C}$  présente, si elle est comparée à celle du composé **8**, des signaux supplémentaires qui correspondent à la partie phénazine (entre 138 et 149 ppm). De plus, il y a apparition d'un signal déblindé à 154 ppm qui correspond aux carbones C-H situés en  $\alpha$  des azotes du ligand (ce signal ne disparaît effectivement pas en mode DEPT). Par rapport au spectre de **8**, des signaux disparaissent également, ce sont ceux situés à environ 116, 117 et 120 ppm, qui correspondent aux carbones situés sur le phényle en *meso* de la bis-amine.

Pour le composé **19**, la situation est un peu plus complexe. Dans un premier temps, nous avons enregistré son spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$ , un solvant non protique. Nous avons obtenu un spectre assez compliqué à interpréter. Néanmoins, plusieurs caractéristiques nous permettent d'affirmer que les deux tautomères de l'indole **19** coexistent dans cette solution (voir **schéma 15** ci-dessous).

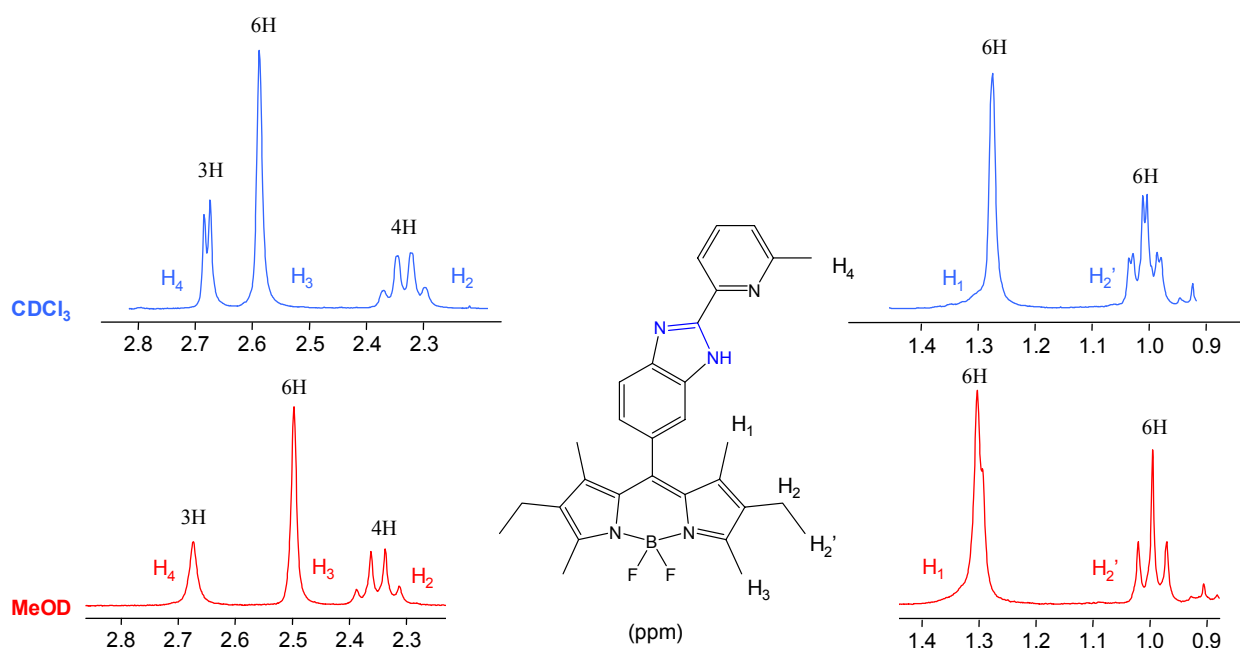


**Schéma 15** : Les deux formes tautomères de l'indole **19**

D'abord, ce solvant permet de voir le proton N-H de l'indole qui donne un doublet large à 10.59 ppm. Ce doublet signifie bien que deux espèces différentes coexistent en solution. D'autre part, certains protons aromatiques intègrent pour 0.5 au lieu de 1 (voir **figure 15**). Enfin, dans la zone des protons aliphatiques, le singulet du méthyle porté par la pyridine (proton H<sub>4</sub>) est dédoublé, le quadruplet correspondant aux protons H<sub>2</sub> est large, et le triplet correspondant aux protons H<sub>2</sub>' est dédoublé. Les singulets correspondant aux protons des méthyles CH<sub>1</sub> et CH<sub>3</sub> sont aussi élargis (voir **figure 16**).



**Figure 15** : Éclatement des signaux en RMN <sup>1</sup>H pour l'indole **19** dans CDCl<sub>3</sub> (dessus) et MeOD (dessous), zone des aromatiques.



**Figure 16** : Éclatement des signaux en RMN  $^1\text{H}$  pour l'indole **19** dans MeOD et  $\text{CDCl}_3$ , zone des aliphatiques.

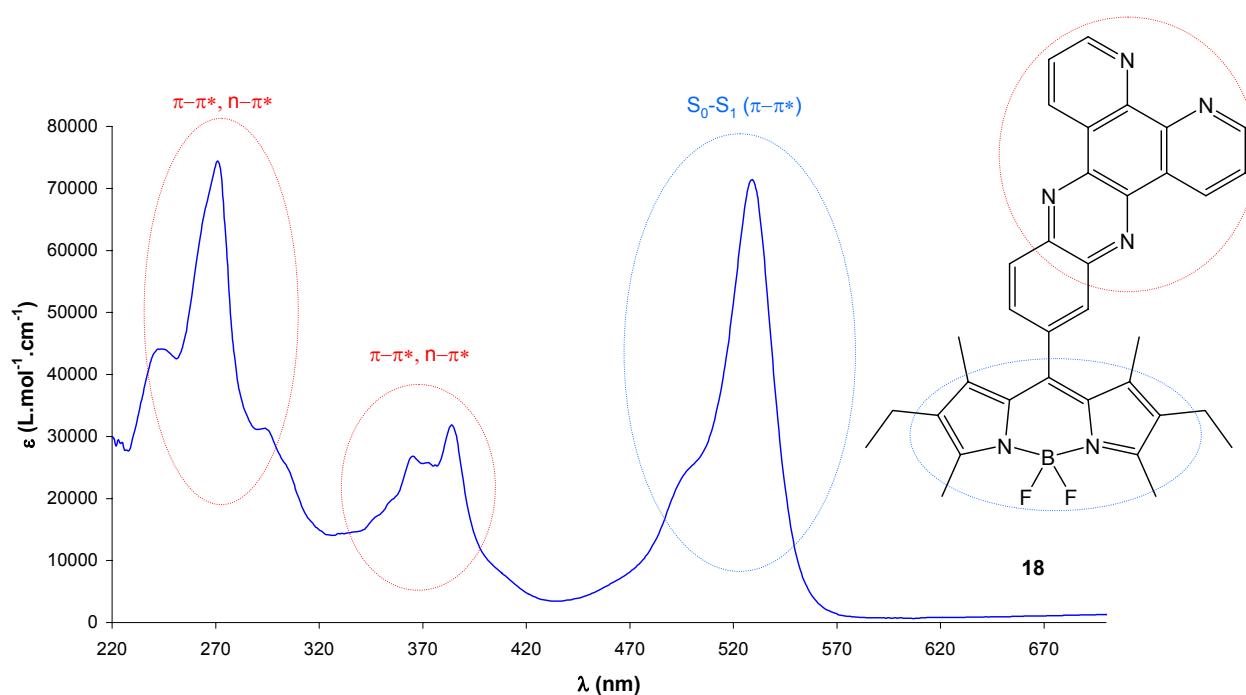
Lorsque le solvant utilisé est le méthanol deutérié MeOD, le spectre se simplifie beaucoup, malgré la largesse des signaux. Dans la zone des aromatiques (voir **figure 15**), il n'y a plus qu'un signal par proton, de même que dans la zone des aliphatiques, les signaux, larges aussi, ne sont plus dédoublés pour les protons  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_2'$  (voir **figure 16**). Dans ce solvant protique échangeur de protons, le signal  $\text{H}_\text{N}$  n'est plus observé.

En RMN  $^{13}\text{C}$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , le pic correspondant au méthyle  $\text{CH}_3$  ( $\text{H}_4$ ) apparaît à 24.6 ppm et dans la zone des aromatiques, deux pics déblindés à 158,8 et 158,5 qui correspondent aux carbones en  $\alpha$  de l'azote sur la partie pyridine de la molécule sont observés.

## 2. Propriétés photophysiques

Les propriétés photophysiques de **18** et **19** ont été étudiées en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 298K avec des concentrations de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7}$  M. Toutes les grandeurs caractéristiques de ces deux ligands ont été calculées en utilisant les formules données dans le paragraphe II.2.3.

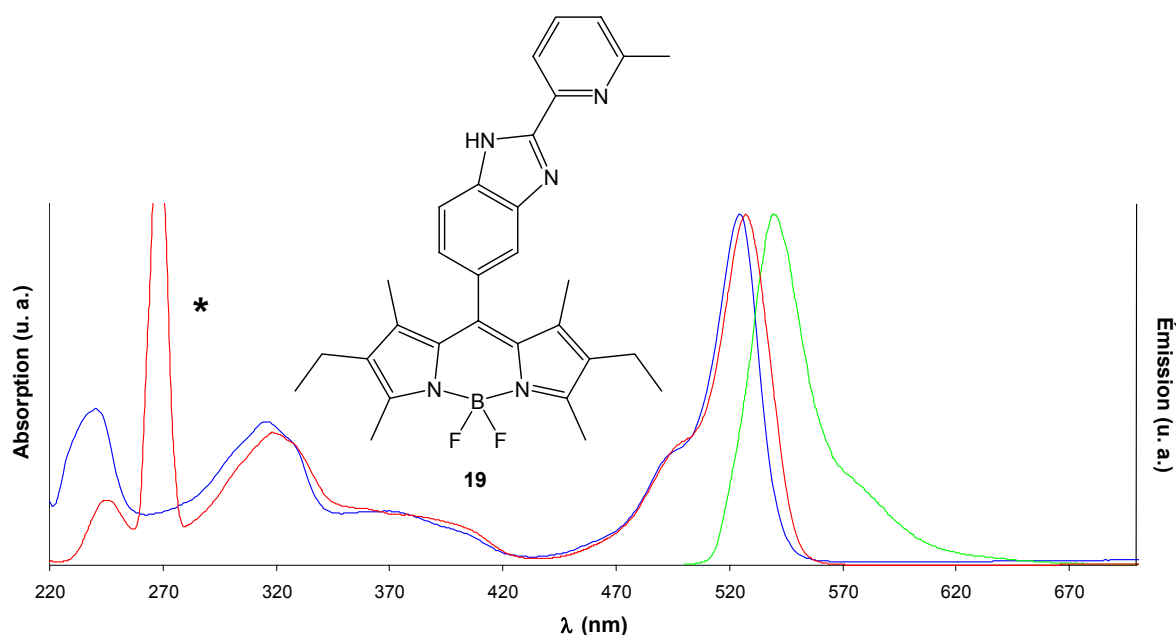
En absorption, le ligand **18** présente la bande  $S_0-S_1$  ( $\epsilon = 71000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) centrée sur la partie Bodipy à 529 nm, avec son épaulement à 496 nm. De nombreuses bandes additionnelles sont présentes dans la zone des hautes énergies vers 270 nm et 370 nm. Sur la base de données figurant dans la littérature<sup>148</sup>, ces bandes sont attribuées à des transitions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  centrées sur la partie polypyridine de la molécule (voir **figure 17** ci-dessous). Il est probable que la bande  $S_0-S_2$ , centrée sur le Bodipy, de faible intensité et située en général vers 370 nm, soit masquée par ces transitions.



**Figure 17** : Spectre d'absorption du ligand **18**.

En absorption, le ligand indole **19** présente lui aussi la bande  $S_0-S_1$  centrée à 524 nm ( $\epsilon = 68000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et son épaulement à 494 nm. Les bandes additionnelles situées autour de 370 nm sont attribuées elles aussi à des transitions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  centrées sur la partie indole de la molécule (voir **figure 18**).

<sup>148</sup> M. Klessinger, J. Michl, in *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, Weinheim, Germany, 1994.



**Figure 18** : Superposition des spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé **19**. L'étoile signale l'harmonique d'excitation.

Le ligand **18** quant à lui n'est pas fluorescent. Son rendement quantique est d'à peine 1% et son temps de vie de 1,3 ns. Les valeurs de  $k_r$  et de  $k_{nr}$  correspondantes sont respectivement de  $0,08 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  et  $7,26 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . La valeur de la constante de vitesse de désexcitation non-radiative est élevée car le temps de vie de l'état excité est faible. Dans ce cas également, nous n'avons aucune preuve de la formation d'un état émissif triplet. Cette absence de fluorescence peut, comme précédemment dans le cas des nitro-Bodipys, s'expliquer dans le cadre d'un transfert d'électrons photo-induit. Intéressons nous donc aux propriétés électrochimiques de ces deux ligands.

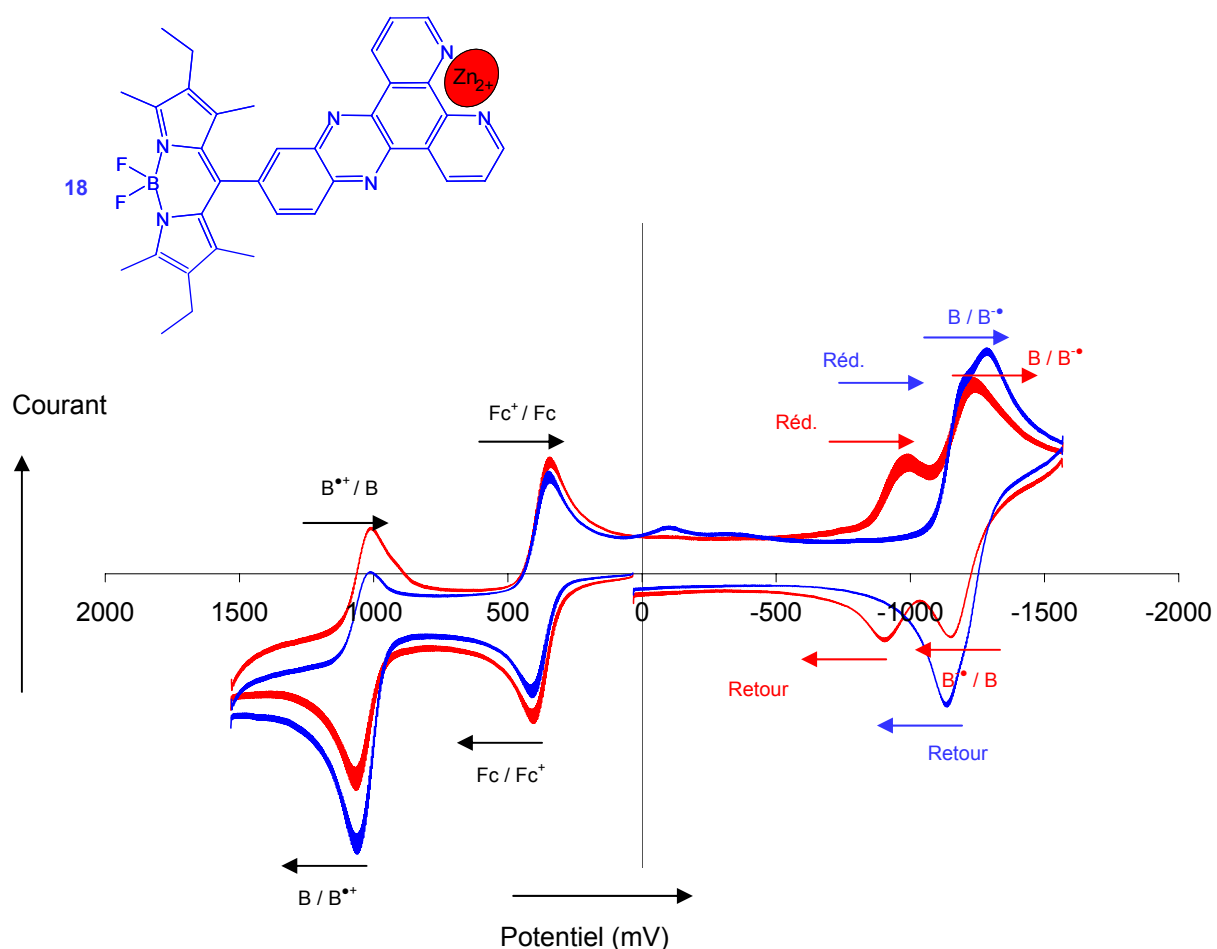
### 3. Propriétés électrochimiques

Les conditions d'enregistrement des voltammogrammes sont les mêmes que pour les composés décrits précédemment. Pour le composé **18**, le solvant utilisé est un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CN}$  50/50.

Pour le ligand **18**, la vague d'oxydation du Bodipy en radical-cation est observée dans la zone attendue de potentiels, à 1,04 V. Il en est de même pour le ligand **19**, dont le potentiel d'oxydation se situe à 1,02 V.

Pour ce qui est de la zone cathodique (réduction), le ligand **18** présente, autour de -1,24 V, une vague complexe de réduction qui consiste en fait en la superposition de deux processus de

réduction, ce qui est logique étant donné la présence de deux sites actifs en réduction : le Bodipy et la phénazine. Que le solvant utilisé soit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou bien du DMF anhydres, cette vague n'est pas bien résolue. Par contre, l'emploi d'un mélange de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et de  $\text{CH}_3\text{CN}$  permet un éclatement de cette vague de réduction. (voir **figure 19** ci-dessous, voltammogramme **bleu**). À  $-1,16\text{ V}$  se trouve une vague de réduction centrée sur le fragment phénazine de la molécule, alors qu'à  $-1,31\text{ V}$  se trouve la vague de réduction du fragment Bodipy en radical anion. Cette vague n'est pas réversible.



**Figure 19** : Voltammogramme du composé **19** (en **bleu**) et **19+Zn<sup>2+</sup>** (stoechiométrique) (en **rouge**). Vitesse de balayage : 200 mV/s.

Nous avons ensuite ajouté progressivement un sel métallique à la solution de ligand **18** (**figure 19**, voltampérogramme **rouge**). Ce sel métallique est soit le triflate de zinc anhydre  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ , soit  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)_2$ . Dans les deux cas, le phénomène observé est le même : un nouveau couple *redox* apparaît à  $-0,94\text{ V}$  aux dépens d'un épaulement à  $-1,18\text{ V}$ .



Ce nouveau système à -0,94 V correspond à la réduction du fragment dppz lorsqu'il est complexé à un métal. Il est important de noter qu'en plus de déplacer la vague de réduction de la dppz vers des potentiels moins cathodiques, l'ajout de sels métalliques entraîne aussi la réversibilité de la vague de réduction centrée sur le Bodipy qui devient de plus en plus cathodique (le potentiel passe de -1,31 à -1,18 V, donc la réduction est facilitée de 130 mV). Ces phénomènes ont déjà été observés sur des composés analogues<sup>149</sup>. Par contre, la vague d'oxydation du Bodipy en radical cation conserve le même potentiel à l'ajout de métal.

Pour le dérivé indole **19**, l'unique vague de réduction observée se situe à un potentiel de -1,32 V et correspond à la réduction du Bodipy en radical anion. Dans ce cas, l'ajout de métaux ne provoque pas les phénomènes observés pour le ligand **18**. Le Bodipy **19** n'est donc pas un bon ligand du zinc et du cuivre.

#### 4. Combinaison des données photophysiques et électrochimiques

Comme dans le cas des composés étudiés dans le paragraphe II, la combinaison des données électrochimiques et photophysiques permettent d'évaluer le pouvoir réducteur ou oxydant du noyau Bodipy à l'état excité de ces deux ligands. L'application des mêmes formules que précédemment permet donc d'établir que dans ces deux composés, le Bodipy à l'état excité est un bon réducteur et un oxydant modeste (voir **tableau 6** ci-dessous).

Il s'avère à nouveau que dans le cas de du ligand **18**, l'extinction de fluorescence peut se justifier dans le cadre d'un transfert d'électron photo-induit qui est thermodynamiquement favorisé car son enthalpie libre est négative.

Composé	$\Delta G_{ES}$ (eV)	$E^0 (B^*/B^{+\bullet})$ (eV)	$E^0 (B^{\bullet-}/B^*)$ (eV)	$\Delta G^0_{eT}$ (mV)
<b>18</b>	2,42	-1,38	1,11	-0,220
<b>19</b>	2,40	-1,39	1,08	

**Tableau 6** : Combinaison des données photophysiques et électrochimiques, force motrice du transfert d'électron.

Dans le cas de **19**, l'absence de groupement suffisamment donneur ou attracteur d'électrons résulte en un rendement quantique de fluorescence élevé.

<sup>149</sup> C. Goze, G. Ulrich, L. Charbonnière, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3748.

### III. Conclusion

Avec ce travail, nous nous étions proposés de mettre au point des méthodes originales de fonctionnalisation de la position *meso* du 4,4-difluoro-1,3,5,7-tetraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene. Nous sommes parvenus à cet objectif en nous affranchissant de la synthèse de chlorures d'acides élaborés mais au contraire en fonctionnalisant les Bodipys en aval de leur synthèse proprement dite.

Ainsi, à partir de nitro-Bodipys dont les rendements de synthèse ont été optimisés, nous avons pu obtenir les amino-Bodipys et y greffer une grande variété de fonctions : phényle-isocyanate, -isothiocyanate, -urées, -thiourées, -dipyrridophénazine, et enfin -indole, et ceci sans aucune dégradation du cœur Bodipy de la molécule.

Les propriétés photophysiques combinées aux études électrochimiques ont permis de déterminer la nature redox du Bodipy à l'état excité, ce qui permet de mieux comprendre le comportement de ces composés et notamment de justifier rationnellement l'extinction de fluorescence dans certains cas.

En ce qui concerne les perspectives de ce travail, les dérivés iso(thio)cyanates pourraient être étudiés dans le domaine du marquage biologique notamment, dans le domaine des matériaux pour la fabrication de copolymères bloc ou encore pour la fonctionnalisation de nanoparticules de silice. L'ancrage de ces composés à l'entrée de canaux de zéolithes<sup>150</sup> dans le but d'effectuer du transfert d'énergie monodirectionnel est en cours de réalisation.

---

<sup>150</sup> C. Minkowski, G. Calzaferri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5325 ; T. Ban, D. Brulhwiler, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16348 ; H. Maas, G. Calzaferri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2284.



## **Chapitre III :**

**Application à la formation d'organogels et de mésophases fluorescentes et à l'élaboration de dispositifs électroluminescents.**



## I. Introduction

La méthodologie de fonctionnalisation de Bodipys aminés décrite dans le **chapitre II** a permis d'obtenir toute une variété de fluorophores comportant sur le noyau phényle en *meso* des groupements urées et les thiourées, pouvant jouer le rôle de donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène.

D'autre part, la conception de cristaux liquides luminescents est particulièrement intéressante en raison de l'utilisation potentielle de ces composés dans des dispositifs optoélectroniques<sup>151</sup> comme les diodes électroluminescentes (OLEDs)<sup>152</sup> ou les cellules photovoltaïques<sup>153</sup>. Parmi leurs nombreux avantages, les cristaux liquides présentent notamment une grande facilité de mise en forme, la possibilité d'être alignés par des forces de cisaillement ou par l'application de champs électriques ou magnétiques, ou encore une grande capacité à l'auto-réparation.

Dans ce troisième chapitre, la méthodologie précédemment mise au point a été étendue au couplage de certains Bodipys aminés avec divers acides benzoïques pour introduire en position *meso* des fonctions amides, donneuses et acceptrices de liaisons hydrogène, et dans le même temps, des cœurs aromatiques et des chaînes grasses, propices à l'induction de phénomènes de microségrégation. Les molécules ainsi formées ont donné lieu à l'émergence de mésophases fluorescentes, à la formation d'organogels et à la mise au point d'OLEDs. La synthèse ainsi que les propriétés de ces composés seront décrites en détail.

## II. Formation de mésophases et d'organogels fluorescents

Au cours de cette étude, nous souhaitons étudier l'influence du nombre de liaisons amide présentes en position *meso*, ainsi que du nombre et de la longueur des chaînes grasses. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser deux Bodipys aminés différents. Le premier est le Bodipy **5**, dont la synthèse et les propriétés ont été décrites dans le **chapitre II**. Son utilisation pour la

---

<sup>151</sup> S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832.

<sup>152</sup> M. P. Aldred, A. J. Eastwood, S. M. Kelly, P. Vlachos, A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, B. Mansoor, M. O'Neill, W. C. Tsoi, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4928 ; M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1135 ; M. Kawamoto, H. Mochizuki, T. Ikeda, B. Lee, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6442 ; H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2639.

<sup>153</sup> W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4374 ; L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119 ; A. M. Fox, J. V. Grant, D. Melamed, T. Torimoto, C.-Y. Liu, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1771B. A. Greeg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1586.

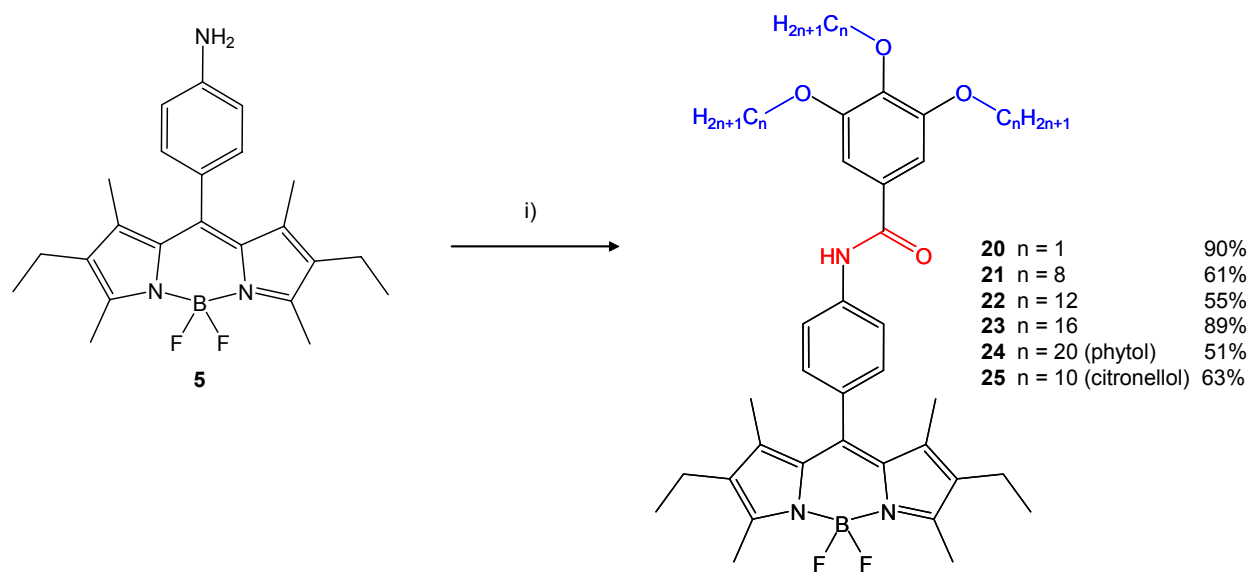
création d'une liaison amide et l'introduction de trois chaînes grasses en *meso* du fluorophore est l'objet du paragraphe qui suit.

## 1. Bodipys portant en position *meso* un motif trialkoxygallate

Dans un premier temps, nous souhaitons introduire en position *meso* du Bodipy **5** une liaison amide, ainsi que trois chaînes paraffiniques, linéaires ou ramifiées, portant éventuellement un carbone asymétrique, ce qui nous permettait dans un même temps d'étudier l'influence de la longueur et de la nature des chaînes grasses.

### 1.1. Fonctionnalisation de l' amino-Bodipy **5** : formation de la liaison amide et introduction de chaînes alkyles

Nous avons fait réagir le synthon monoaminé **5** avec les chlorures d'acides des acides 3,4,5-trialkoxybenzoïques en présence de  $\text{NEt}_3$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre. Les chlorures d'acides sont obtenus à partir des acides carboxyliques correspondants par action d'un excès de chlorure de thionyle. Pour les chaînes ramifiées (composés **24** et **25**), un mélange racémique de l'acide 3,4,5-tri(3,7,11,15-tétraméthylhexadécyloxy)benzoïque et l'énantiomère (*S*)-(+)*pur* de l'acide 3,4,5-tris-(3,7-diméthyl-octyloxy)benzoïque sont utilisés dans les synthèses. Tous les produits ont été caractérisés sans ambiguïté par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ , spectroscopies FT-IR et de masse (ESI) et analyse élémentaire.



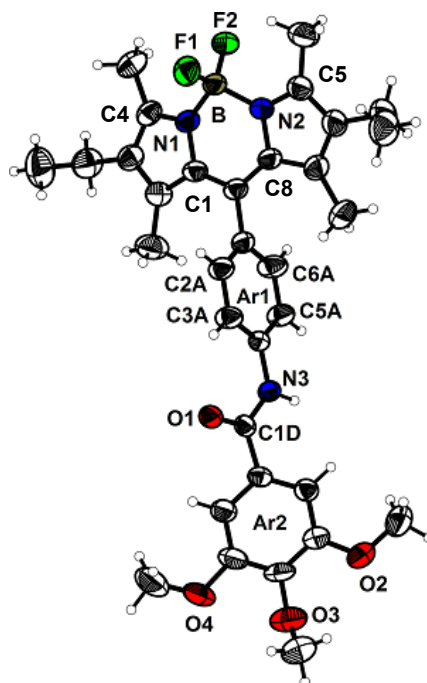
**Schéma 1** : (i) Chlorures d'acide des dérivés 3,4,5-tris-alkoxy-benzoïques (1 équiv),  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t. a.

Pour pouvoir appréhender l'organisation moléculaire des composés **21** à **25** à l'état solide, le composé analogue **20** avec des groupements méthoxy à la place des chaînes carbonées a été synthétisé pour être cristallisé.

### 1.2. Structure aux rayons X du Bodipy **20**

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / hexane.

Le Bodipy **20** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P2<sub>1</sub>/c. Les paramètres de maille sont  $a = 15,036(5) \text{ \AA}$  ;  $b = 21,640(8) \text{ \AA}$  ;  $c = 10,101(4) \text{ \AA}$  ;  $\beta = 106,837(2)^\circ$  ;  $V = 3146,0(2) \text{ \AA}^3$ . La maille contient 4 molécules en position générale ( $Z = 4$ ).



**Figure 1** : Représentation ORTEP de la molécule **20**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

La sous-unité dipyrrométhène incluant les deux cycles pyrroliques, les quatre groupements méthyle et les deux carbones méthyléniques est plane. Les liaisons B-N1 et B-N2 ont des longueurs respectives de  $1,540(4) \text{ \AA}$  et  $1,549(4) \text{ \AA}$ , et les liaisons B-F1 et B-F2 ont des longueurs respectives de  $1,382(4) \text{ \AA}$  et  $1,388(4) \text{ \AA}$ . Les angles F1-B-F2, N1-B-N2, N1-B-F1, N1-B-F2, N2-B-F1 et N2-B-F2 ont des valeurs respectives de  $109,0(3)^\circ$ ,  $106,8(2)^\circ$ ,  $110,5(3)^\circ$ ,



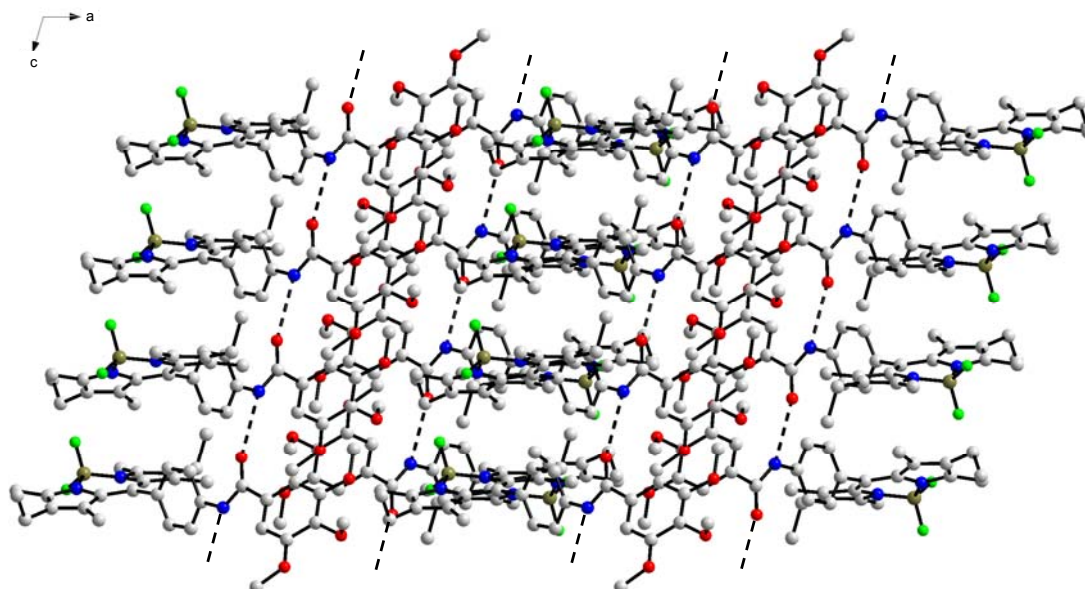
110,4(2)°, 110,4(3)°, et 109,6(3)°. Ces données sont en accord avec une géométrie tétraédrique, légèrement déformée, autour de l'atome de Bore.

Les liaisons C4-N1 et C5-N2 ont un caractère de double liaison prononcé [1,354(3) Å et 1,342(3) Å respectivement], et les liaisons C1-N1 et C8-N2 sont plus longues [1,401(3) Å et 1,409(3) Å respectivement]. Ceci reflète la délocalisation électronique sur la partie plane de la molécule.

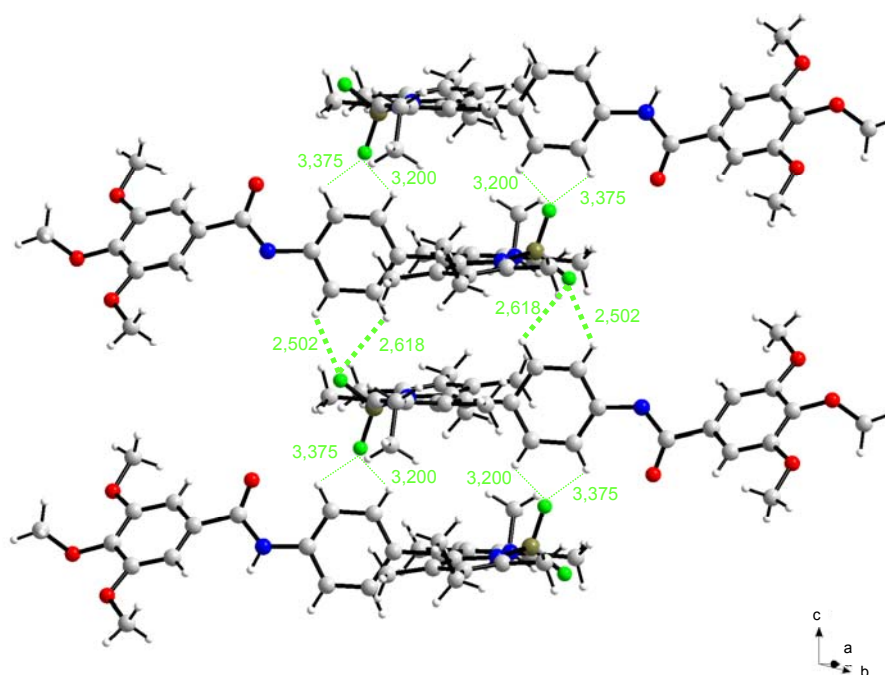
Tout comme pour le composé **3**, la sous-unité phényle en *meso* (Ar1) est quasiment perpendiculaire au fragment Bodipy de la molécule. L'angle entre les plans moyens contenant les deux fragments est de 80,0°. L'angle entre le plan du noyau phényle central Ar1 et le plan du noyau phényle terminal Ar2 est de 39,1°. L'angle entre le fragment Bodipy et le phényle terminal Ar2 est de 42,2°.

La projection sur le plan *ac* de l'arrangement moléculaire révèle l'existence d'un réseau de liaisons hydrogène unidimensionnel suivant la direction de l'axe *c* (voir **figure 2a**), lignes pointillées). Ces liaisons intermoléculaires impliquent d'une part l'atome d'hydrogène porté par l'azote N3 d'une molécule et l'atome d'oxygène O1 de la molécule voisine. Donc chaque molécule **20** est impliquée dans deux liaisons hydrogène pointant dans des directions opposées. La distance N3H---O1 est de 2,19 Å et l'angle N3-H-O1 a une mesure de 155,7°.

a)



b)



**Figure 2** : Arrangement moléculaire au sein de la structure cristalline de **20**. a) Réseau de liaisons hydrogène (pointillés) le long de l'axe *c* ; b) Réseau de liaisons hydrogène H-F inter- (pointillés verts fins, interactions faibles) et intra- (pointillés verts épais, interactions fortes) dimères de Bodipys.

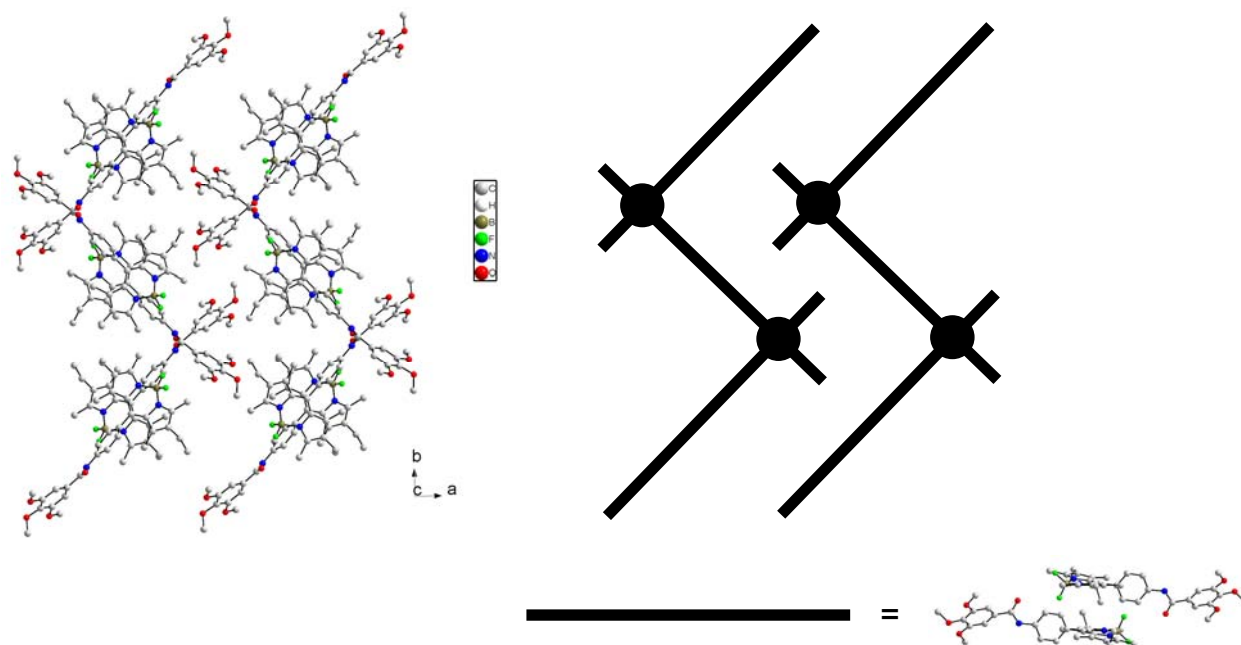
L'implication des fonctions amides dans le réseau de liaisons hydrogène est confirmée par le spectre FT-IR du composé **20** sous forme de cristaux. En effet, le spectre FT-IR obtenu présente deux bandes de vibration d'élongation  $\nu_{\text{NH}}$  et  $\nu_{\text{CO}}$  à  $3308\text{ cm}^{-1}$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Ceci est la signature d'une liaison amide engagée dans une liaison hydrogène puisqu'une fonction amide libre présente ces deux bandes autour de  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_{\text{NH}}$  et autour de  $1680\text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_{\text{CO}}$ . De plus, dans le cas de **20**, ces deux bandes sont uniques, ce qui montre que le réseau de liaisons hydrogène est très organisé avec un seul type de liaisons hydrogène.

Ces rubans supramoléculaires, dont la cohésion est assurée par le réseau unidimensionnel de liaisons hydrogène, présentent une caractéristique supplémentaire. Chaque ruban est connecté à son plus proche voisin par des interactions H-F. Ces interactions se produisent entre l'atome F1 d'une molécule appartenant à un ruban et deux atomes d'hydrogène sur le phényle Ar1 d'une molécule du ruban voisin (voir **figure 2b**), lignes pointillées vertes épaisses). Le dimère ainsi formé est centrosymétrique ( $\text{C6AH} \cdots \text{F1} = 2,618\text{ \AA}$ ; angle  $\text{C6A-H-F1} = 117,3^\circ$ ;  $\text{C5AH} \cdots \text{F1} = 2,502\text{ \AA}$ ; angle  $\text{C6A-H-F1} = 122,0^\circ$ ).

Ces dimères sont connectés entre eux, le long de l'axe  $c$ , par des interactions H-F plus faibles ( $C2AH\cdots F2 = 3,200 \text{ \AA}$ ; angle  $C2A-H-F2 = 98,3^\circ$ ;  $C3AH\cdots F2 = 3,375 \text{ \AA}$ ; angle  $C3A-H-F2 = 102,2^\circ$ , voir **figure 2b**), lignes pointillées vertes fines).

En outre, la formation de ces dimères de Bodipys entre rubans a pour effet d'orienter les deux groupements éthyles du cœur dipyrrométhène du même côté du plan de l'indacène.

Lorsque l'arrangement moléculaire au sein de la structure cristalline est observé par projection le long de l'axe  $c$ , donc dans le plan perpendiculaire aux réseaux unidimensionnels de liaisons hydrogène, des couches en forme de zig zag sont observées (voir **figure 3**). Chaque couche est fortement stabilisée par le réseau de liaisons hydrogène le long de  $c$  et par les interactions H-F au sein des dimères.



**Figure 3** : Arrangement au sein de la structure cristalline de **20**, projection selon l'axe  $c$ . À droite, représentation schématique de cet arrangement. Une ligne noire représente un dimère de Bodipys et un cercle noir représente un réseau unidimensionnel de liaisons hydrogène vu du dessus.

### 1.3. Propriétés thermiques

La présence conjointe dans les composés **21** à **25** de cœurs aromatiques, de chaînes aliphatiques et de donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène nous a menés à étudier leurs propriétés mésomorphes.

L'étude des propriétés thermiques des Bodipys a été menée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et les observations effectuées ont été corrélées avec les résultats observés au microscope à lumière polarisée (POM) équipé d'un dispositif de chauffage. Les propriétés thermiques des composés **21** à **25** sont compilées dans le **tableau 1**. Toutes les transitions indiquées dans ce tableau sont réversibles.

Composé	Transitions de phase, température / °C (enthalpie / J.g <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>
<b>21</b>	Cr 50,0 (29,68) → Cr' 212,7 (59,46) → I I 151,1 (-45,72) → Cr' 44,2 (-32,76) → Cr
<b>22</b>	Cr 66,8 (16,43) → Cr' 196,8 (42,7) → I I 143,6 (-35,33) → Cr' 62,5 (-14,28) → Cr
<b>23</b>	Cr 70,5 (40,89) → Cr' 90,8 (59,46) → Cr'' 172,9 (29,28) → I I 134,8 (-25,48) → Cr'' 55,5 (-54,43) → Cr
<b>24</b>	Cr 131,2 (26,33) → I I 100,6 (-24,99) → Cr
<b>25</b>	Cr 200,0 (34,37) → I I 153,1 (-27,05) → Cr

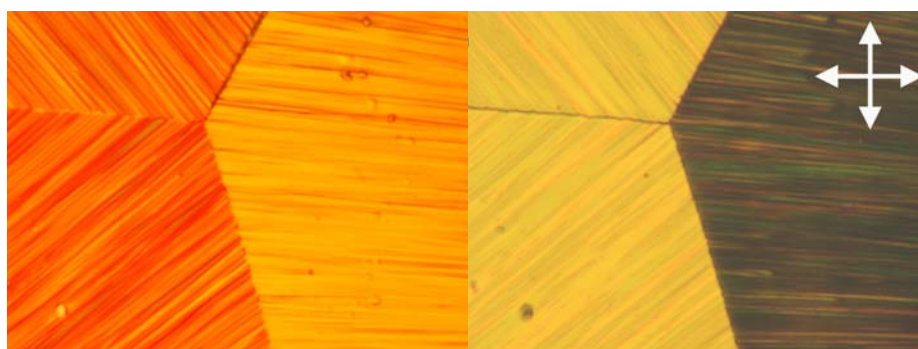
**Tableau 1** : Étude DSC des propriétés thermiques des composés **21** à **25**.

a) Nature de la phase (Cr, phases cristallines ; I, liquide isotrope)

Tous les composés possèdent un point de fusion bien identifiable qui correspond à la transition de phase entre une poudre biréfringente et un liquide isotrope (POM). Ceci est confirmé par les valeurs des enthalpies de transition de phase correspondantes, déterminées par DSC, qui sont particulièrement élevées. Au fur et à mesure que la longueur des chaînes aliphatiques augmente, la température de passage à l'isotrope diminue (comparer **21**, **22** et **23**, **tableau 1**). Seuls les composés **24** et **25** fondent directement de la phase cristalline à la phase liquide isotrope. Les autres composés (**21**, **22**, et **23**) présentent plusieurs transformations cristal-cristal avant de passer à l'état liquide isotrope.

D'après ces études, il est clair qu'aucun de ces composés ne présente de propriétés mésomorphes. Néanmoins, nous avons remarqué par microscopie à lumière polarisée que ces composés, et notamment le composé **21**, ont tendance à cristalliser de façon homogène sous forme de films. De larges domaines de stries à bords droits sont ainsi visibles, indiquant que les assemblages moléculaires sont uniformément alignés. La **figure 4** présente, pour le

composé **21**, trois mono-domaines d'orientations différentes formés en refroidissant l'échantillon à partir du liquide isotrope. L'un des trois domaines est éteint lorsque les polariseurs sont croisés (**figure 4**, cliché de droite). Au sein de cet assemblage, les molécules sont donc orientées dans la même direction que l'axe du second polariseur. Les deux autres domaines apparaissent quant à eux allumés et leurs stries forment, entre les deux domaines, un angle de  $45^\circ$ . Au sein de ces deux mono-domaines, les molécules sont donc orientées selon la bissectrice des axes des polariseurs.

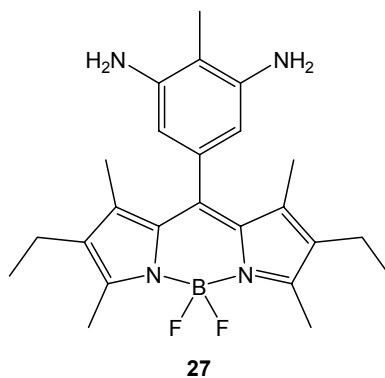


**Figure 4** : Film du composé **21** observé par POM, ( $T < 150^\circ\text{C}$ , refroidissement à partir du liquide isotrope). À gauche, sans polariseurs ; à droite, avec les polariseurs croisés (les flèches blanches matérialisent le système de polariseurs croisés).

Nous verrons dans l'ultime partie de ce chapitre qu'en exploitant cette propriété de formation de films minces très organisés, nous avons pu aboutir à la formation de dispositifs électroluminescents.

## 2. Bodipys portant en position *meso* deux motifs trialkoxygallate

Étant donné que le greffage de trois chaînes grasses et d'une fonction amide ne semblaient pas induire de propriétés mésomorphes, nous avons ensuite décidé de doubler le nombre de ces fonctions en utilisant un Bodipy bis-aminé. Nous avons porté notre choix sur un Bodipy bis-aminé symétrique, donc portant les deux  $\text{NH}_2$  en position 3 et 5 du phényle en *meso*. De plus, nous avons opté pour l'introduction en position 4 de ce phényle d'un groupement méthyle. Le composé **27** était donc le synthon-cible.



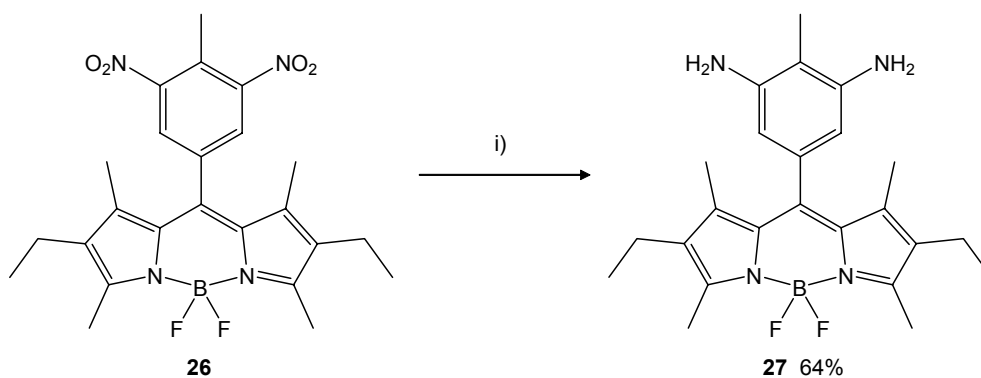
**Figure 5** : Le synthon bis-aminé **27**.

Le groupement méthyle avait pour but de faire pointer les deux vecteurs amide formés par la suite de part et d'autre du plan du phényle. Ce genre de configuration serait en effet de bon augure pour la formation d'un réseau de liaisons hydrogène unidimensionnel susceptible d'induire la formation de mésophases ou de les stabiliser.

### 2.1. Synthèse des Bodipys **26** et **27**

Le Bodipy **26** a été obtenu par condensation de deux équivalents de kryptopyrrole avec le chlorure d'acide de l'acide 4-méthyl-3,5-dinitro-benzoïque dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  distillé (voir **chapitre II**). Le chlorure d'acide est obtenu à partir de l'acide carboxylique commercial par réaction avec du chlorure d'oxalyle en présence de pyridine dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  distillé. La déprotonation du sel de dipyrrométhène intermédiaire (non isolé) puis la complexation du fragment  $\text{BF}_2$  permettent d'obtenir le produit **26** avec un rendement de 43%.

La méthode de réduction du composé **26** a été décrite dans le **chapitre II**. Le composé **27** a été obtenu avec un rendement de 64% (voir **schéma 2**).



**Schéma 2** : (i)  $\text{H}_2$  (1 atm.), Pd/C 5% (10% mol),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOH, t. a., 24 h.

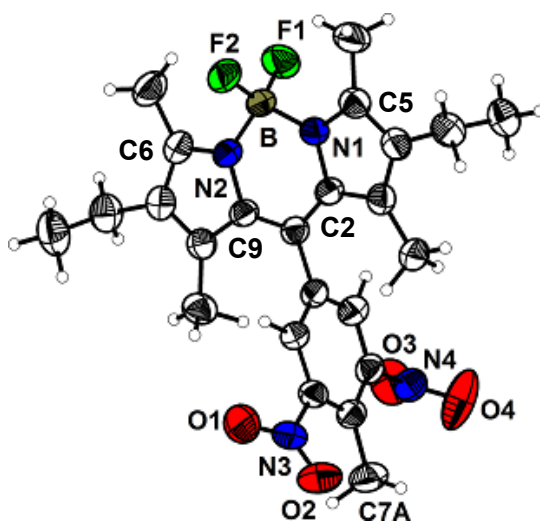
## 2.2. Structures aux rayons X des composés **26** et **27**

Des monocristaux des Bodipys **26** et **27** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de ces composés dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / hexane.

La structure RX du composé **3**, à laquelle nous nous référerons dans ce paragraphe pour effectuer quelques comparaisons avec l'analogue méthylé **26** a déjà été décrite dans le **chapitre II**.

### 2.2.1. Structure aux rayons X du Bodipy **26**

Le Bodipy **26** cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Les paramètres de maille sont  $a = 8,822(1) \text{ \AA}$  ;  $b = 11,374(1) \text{ \AA}$  ;  $c = 24,463(2) \text{ \AA}$ . Le volume  $V$  de la maille est de  $2454,7(4) \text{ \AA}^3$ . L'unité asymétrique contient uniquement une molécule en position générale, ce qui implique une occupation de la maille de quatre molécules ( $Z = 4$ ).



**Figure 6** : Représentation ORTEP de la molécule **26**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

Le noyau indacène est plan ; le cycle central contenant l'atome de Bore et les 2 atomes d'azote est dans le même plan que les deux cycles à 5 atomes adjacents. Les liaisons B-N1 et B-N2 ont des longueurs respectives de  $1,554(3) \text{ \AA}$  et  $1,552(3) \text{ \AA}$ , et les liaisons B-F1 et B-F2 sont de longueur égale ( $1,381(3) \text{ \AA}$ ). Les angles F1-B-F2, N1-B-N2, N1-B-F1, N1-B-F2, N2-B-F1 et N2-B-F2 ont des valeurs respectives de  $110,1(2)^\circ$ ,  $106,8(2)^\circ$ ,  $109,8(2)^\circ$ ,  $109,9(2)^\circ$ ,

110,5(2)°, et 109,7(2)°. Les deux types de données sont en accord avec une géométrie tétraédrique, légèrement déformée, autour de l'atome de Bore.

Les liaisons C5-N1 et C6-N2 ont un caractère de double liaison prononcé [1,358(3) Å et 1,343(3) Å respectivement], et les liaisons C2-N1 et C9-N2 sont plus longues [1,403(3) Å et 1,401(3) Å respectivement]. Ceci reflète la délocalisation électronique sur le fragment indacène. Des longueurs de liaison similaires ont été observées précédemment sur des Bodipys portant des atomes de fluor sur le Bore<sup>154</sup>.

Comme pour le composé **3**, la sous-unité 4-méthyl-3,5-dinitrophényle est quasiment perpendiculaire au fragment Bodipy de la molécule avec un angle de torsion de 88,9°.

La présence du groupement méthyle en position 4 du noyau phényle provoque un encombrement stérique qui a pour effet de dévier les groupements nitro du plan de ce noyau. Les angles entre le plan du noyau phényle et les plans des groupements nitro O1-N3-O2 et O3-N4-O3 sont respectivement de 29,0° et 67,6°. Dans le composé **3**, qui ne contient pas de fonction méthyle mais un hydrogène en position 4 du phényle en *meso*, un des deux groupements nitro se trouvait dans le même plan que le noyau phényle en raison d'une gêne stérique minimale de l'atome d'hydrogène.

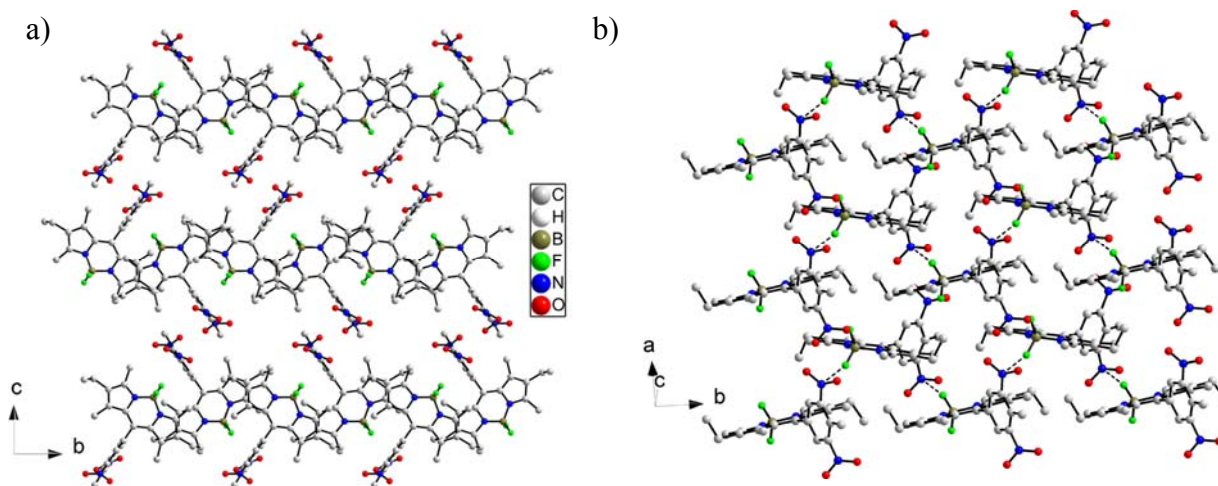
La projection selon *a* de l'arrangement des molécules au sein du cristal montre que le réseau cristallin est constitué de couches dans lesquelles les cœurs indacènes ont une orientation en zig-zag (voir **figure 7**). Les groupements nitro se trouvent ainsi de part et d'autre de chaque couche. Cet arrangement moléculaire diffère du composé **3**, pour lequel les sous-unités Bodipys formaient des doubles couches moléculaires, espacées par les fonctions nitro (voir **chapitre II**).

Ces mono-couches de fragments Bodipys s'empilent donc selon *c* et chaque couche est séparée de sa plus proche voisine par les groupements dinitrophényle qui sont arrangés de façon co-faciale le long de l'axe [011]. La plus courte distance entre le carbone C7A d'une molécule et le centre du noyau phényle situé dans la couche adjacente est d'environ 5,4 Å. Par contre, il existe des contacts courts entre les atomes d'oxygène et d'azote de deux groupements nitro se trouvant face à face avec des distances intermoléculaires O3-N3 et O3-O1 de 3,172 (4) et 3,298 (4) Å.

---

<sup>154</sup> R. Ziessel, C. Goze, G. Ulrich, M. Césario, P. Retailleau, A. Harriman, J. P. Rostron, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7366 ; C.-W. Wan, A. Burghart, J. Chen, F. Bergström, L. B.-A. Johanson, M. F. Wolford, T. G. Kim, M. R. Topp, R. M. Hochstrasser, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4430 ; A. Burghart, H. Kim, M. B. Wech, L. H. Thorensen, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813.





**Figure 7** : Arrangement moléculaire au sein du réseau cristallin de **26**. (a) projection selon  $a$  ; (b) dans le plan  $ab$ . Les contacts courts N-F au sein de la couche sont représentés par des lignes pointillées. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Notons qu'aucune interaction de type  $\pi$ - $\pi$  n'a été observée au sein d'une couche (voir **figure 7b**). Par contre, des contacts intermoléculaires courts sont observés entre les atomes de fluor et les atomes d'azote des fonctions nitro au sein de la couche (distance F2-N3 = 2,858 Å).

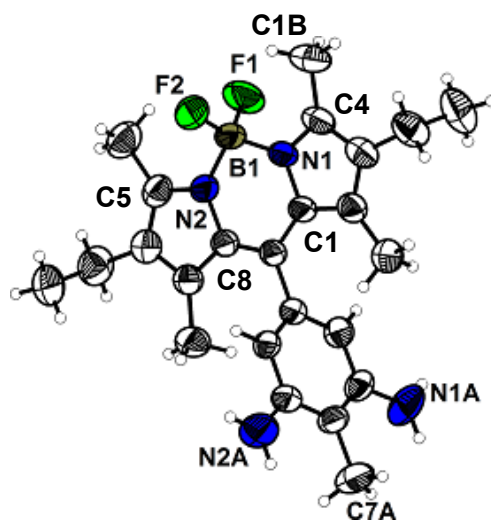
### 2.2.2. Structure aux rayons X du Bodipy **27**

Le Bodipy **27** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$ . Les paramètres de maille sont  $a = 7,697(1)$  Å ;  $b = 12,514(1)$  Å ;  $c = 23,937(2)$  Å ;  $\beta = 94,084(2)$  ;  $V = 2299,7(5)$  Å<sup>3</sup>. La maille contient 4 molécules en position générale ( $Z = 4$ ).

Le fragment indacène contenant l'atome de Bore et les 2 atomes d'azote est dans le même plan que les deux cycles à 5 atomes adjacents. Les liaisons B1-N1 et B1-N2 ont des longueurs respectives de 1,530(3) Å et 1,535(3) Å, et les liaisons B1-F1 et B1-F2 ont des longueurs respectives de 1,380(3) Å et 1,393(3) Å. Les angles F1-B1-F2, N1-B1-N2, N1-B1-F1, N1-B1-F2, N2-B1-F1 et N2-B1-F2 ont des valeurs respectives de 109,29(21)°, 107,89(20)°, 110,25(20)°, 109,76(19)°, 110,25(19)°, et 109,38(19)°. Ces mesures sont caractéristiques d'une géométrie tétraédrique, légèrement déformée, autour de l'atome de Bore.

Les liaisons C4-N1 et C5-N2 ont un caractère de double liaison prononcé [1,350(3) Å et 1,348(3) Å respectivement], et les liaisons C1-N1 et C8-N2 sont plus longues [1,401(3) Å et

1,400(3) Å respectivement], témoignant d'une délocalisation électronique sur tout le coeur indacène.



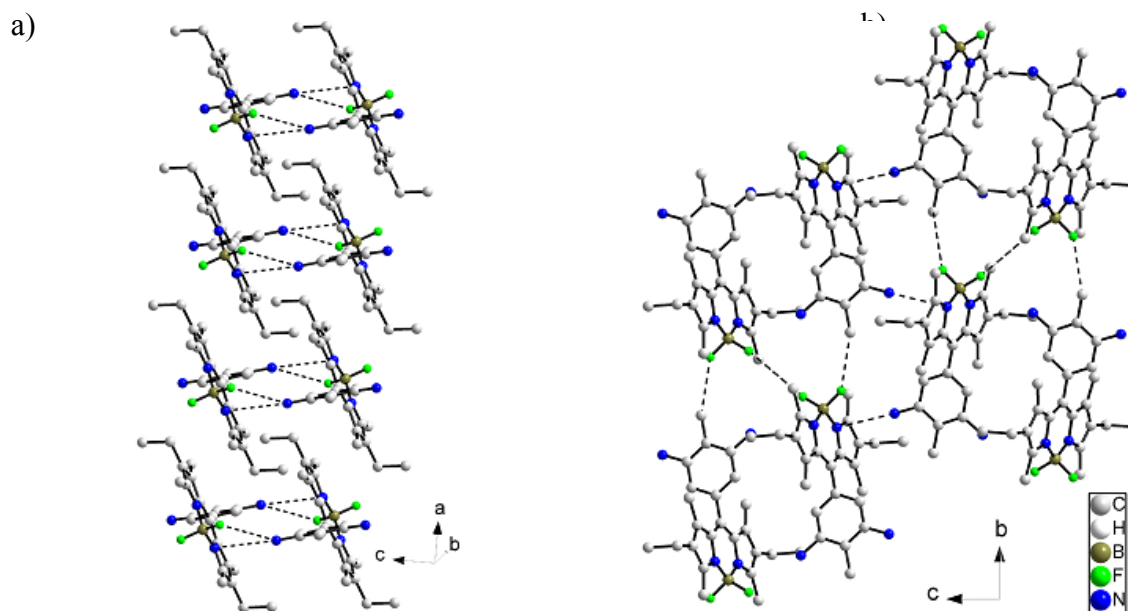
**Figure 8** : Représentation ORTEP de la molécule **27**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

Comme pour les composés **3** et **26**, la sous-unité 4-méthyl-3,5-diaminophényle est quasiment perpendiculaire au fragment Bodipy de la molécule (angle de 78,5°). Contrairement au composé **26**, la présence du groupement méthyle en position 4 du noyau phényle n'a quasiment pas d'effet sur l'angle entre les plans contenant les fonctions amino et le plan du phényle. Les groupements amino se trouvent dans le même plan que le noyau phényle.

En comparant les groupes d'espace dans lesquels cristallisent les deux molécules **26** et **27**, il est clair que la réduction des fonctions nitro en fonctions amino produit des modifications majeures au sein de la structure cristalline de **27**. En particulier, le long de la direction *a*, les molécules s'apparient tête-bêche pour former des dimères centrosymétriques qui s'empilent à leur tour pour former des colonnes (**figure 9a**). La cohésion des dimères est assurée par des contacts courts entre l'atome N1A d'une molécule et l'atome F1 de l'autre ainsi qu'entre N1A et N1. Les distances correspondantes sont de 3,366(3) Å pour N1A-F1 et 3,444(3) Å pour N1A-N1. Par contre, le long d'une colonne, aucune interaction spécifique n'a été observée entre les dimères.

En projetant l'arrangement cristallin dans le plan *bc*, nous pouvons observer les interactions qui assurent la cohésion de la structure entre les colonnes de dimères, le long des directions *b* et *c* (**figure 9b**). Il s'agit de contacts courts :

- entre les atomes C7A (méthyle porté par le phényle en *meso*) et F2, F2-C7A = 3,253 (3) Å
- entre les atomes C1B (méthyle porté par le diazaindacène) et F1, F1-C1B = 3,124 (3)
- entre les atomes N2A (groupements amino) et N2 (cœur dipyrrométhène), N2A-N2 = 3,212 (3) Å.



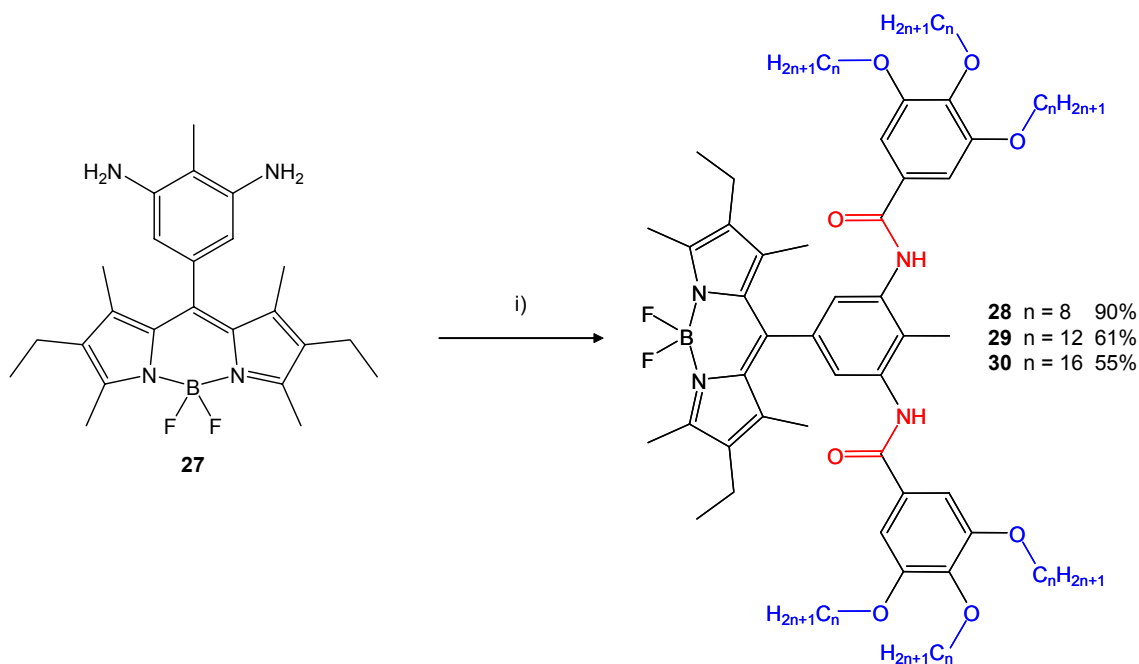
**Figure 9** : Arrangement moléculaire au sein du réseau cristallin de **27**. (a) empilement de dimères de Bodipys observé le long de l'axe *a* ; (b) projection selon l'axe *a* dans le plan *bc*. Les contacts courts interatomiques assurant la stabilisation de l'édifice sont indiqués par des lignes pointillées. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

### 2.3. Fonctionnalisation du bis-amino-Bodipy **27** : formation des deux liaisons amide et introduction de six chaînes alkyles

Dans le cas du Bodipy diaminé **27**, les acides benzoïques réagissent directement, en présence de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et du sel chlorhydrique de la 1-éthyl-3-[3-(diméthylamino)propyl]carbodiimide (EDC.HCl) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre (voir **schéma 3**). Ce couple de réactifs est très utilisé dans le cadre de la synthèse peptidique (formation de la liaison amide)<sup>155</sup>.

Tous les produits ont été caractérisés sans ambiguïté par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B, spectroscopies FT-IR et de masse (ESI) et analyse élémentaire.

<sup>155</sup> B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522 et références citées.



**Schéma 3** : (i) Acide 3,4,5-tris-alkoxy-benzoïque (2,2 équiv), EDC.HCl (2 équiv), DMAP (2 équiv), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t. a.

#### 2.4. Propriétés thermiques

La présence conjointe dans les composés **28** à **30** de cœurs aromatiques, de chaînes aliphatiques et de donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène nous a menés à étudier leurs propriétés mésomorphes. L'étude des propriétés thermiques des Bodipys a été menée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et les observations effectuées ont été corrélées avec les résultats observés au microscope à lumière polarisée (POM) équipé d'un dispositif de chauffage. Les propriétés thermiques des composés **28** à **30** sont compilées dans le **tableau 2**. Toutes les transitions indiquées dans ce tableau sont réversibles.

Le composé **30** est amorphe sur toute la gamme de température étudiée. Par POM, ce composé apparaît comme une poudre biréfringente à température ambiante. En refroidissant, après le premier passage à l'isotrope, la biréfringence ne revient que très lentement, le composé est fluide.

Les composés **28** et **29** possèdent un point de fusion bien identifiable qui correspond à la transition de phase entre une poudre biréfringente et un liquide isotrope (POM). Ceci est confirmé par les valeurs des enthalpies de transition de phase correspondantes, déterminées par DSC, qui sont particulièrement élevées. Au fur et à mesure que la longueur des chaînes

aliphatiques augmente, la température de passage à l'isotrope diminue (comparer **28** et **29**, **tableau 3**). Ces températures de fusion sont encore plus basses que celles des composés portant trois chaînes grasses de même longueur (voir **paragraphe II.1.3.**). Les composés **28** et **29** présentent plusieurs transformations cristal-cristal avant de passer à l'état liquide isotrope. D'après ces études, il est clair qu'aucun de ces composés ne présente de propriétés mésomorphes.

Composé	Transitions de phase, température / °C (enthalpie / J.g <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>
<b>28</b>	Cr 48,6 (4,44) → Cr' 209,7 (34,95) → I I 184,6 (-30,26) → Cr' 41,7 (-6,73) → I
<b>29</b>	Cr 62,8 (10,63) → Cr' 154,5 (13,24) → I I 129,3 (-10,98) → Cr' 55,7 (-7,66) → I
<b>30</b>	Amorphe

**Tableau 2** : Étude DSC des propriétés thermiques des composés **28** à **30**.

a) Nature de la phase (Cr, phases cristallines ; I, liquide isotrope)

### 2.5. Propriétés spectroscopiques en solution des composés **20** à **30**

Les propriétés photophysiques de ces molécules ont été étudiées en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, à 298 K. Les concentrations de Bodipy utilisées sont de l'ordre de 5·10<sup>-7</sup> M.

Tous ces composés présentent des propriétés d'absorption qui peuvent être considérées comme caractéristiques de la famille des Bodipys. Ils sont composés de bandes d'absorption vers les plus hautes énergies (autour de 275 nm) qui correspondent aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  et n- $\pi^*$  centrées sur les fragments phényle des Bodipys et sur le fragment dipyrrométhène. Ensuite, vers 370-380 nm se situe une bande d'absorption large, de faible  $d_0$ , qui correspond à la transition S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> ( $\pi$ - $\pi^*$ ) centrée sur le fragment indacène<sup>156</sup>. La transition S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> ( $\pi$ - $\pi^*$ ) centrée sur le fragment indacène donne quant à elle lieu à une bande située autour de 525 nm, de forte intensité, et dont les coefficients d'extinction molaire sont compris entre 55000 et 87000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Ces coefficients d'extinction molaire sont indépendants de la nature et de la

<sup>156</sup> J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801.

position des substituants présents sur le phényle en *meso*. La bande de plus faible énergie présente un épaulement vibronique du côté des plus hautes énergies, vers 490 nm<sup>157</sup>.

Composé	$\lambda_{\text{abs max}}$ (nm) <sup>a)</sup>	$\epsilon$ (L.M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{F}}$ (nm) <sup>b)</sup>	$\Delta_{\text{Stokes}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_{\text{F}}$ <sup>c)</sup>	$\tau_{\text{F}}$ (ns) <sup>d)</sup>	$k_{\text{r}}$ (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{\text{nr}}$ (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	533	70000	540	243	0,02	<1	-	-
<b>5</b>	526	71000	536	355	0,18	9,3	0,19	0,88
<b>26</b>	535	90000	-	-	-	-	-	-
<b>27</b>	523	90000	538	533	0,01	2,5	0,04	3,96
<b>20</b>	525	60000	540	529	0,65	6,2	1,04	0,56
<b>21</b>	525	75000	540	529	0,58	5,4	1,07	0,77
<b>22</b>	525	70000	540	529	0,75	5,8	1,29	0,43
<b>23</b>	525	77000	540	529	0,66	5,1	1,29	0,66
<b>24</b>	525	95000	540	529	0,67	4,9	1,37	0,67
<b>25</b>	525	100000	541	563	0,68	5,9	1,15	0,54
<b>28</b>	526	70000	542	561	0,90	7,2	1,25	0,14
<b>29</b>	526	100000	542	561	0,81	6,2	1,31	0,31
<b>30</b>	526	100000	542	561	0,88	7,1	1,24	0,17

**Tableau 3** : Propriétés photophysiques des Bodipys **1**, **5** et **20** à **30**.

a) Incertitude de mesure  $\pm 2$  nm ; b) Incertitude de mesure  $\pm 2$  nm ; c) Incertitude de mesure  $\pm 15\%$ . Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant la Rhodamine 6G ( $\Phi = 0,78$  dans l'eau avec  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm). Ils sont corrigés en fonction de l'indice de réfraction des solvants utilisés. Ils sont donnés par l'équation 1 du chapitre II. ; d) Incertitude de mesure  $\pm 0,5$  ns. Les constantes  $k_{\text{r}}$  et  $k_{\text{nr}}$  (constantes de vitesses de désexcitation radiative et non-radiative) sont calculées suivant l'hypothèse que l'état excité est formé avec une efficacité de 100%, à partir des formules :  $k_{\text{r}} = \Phi_{\text{F}} / \tau_{\text{F}}$  et  $k_{\text{nr}} = (1 - \Phi_{\text{F}}) / \tau_{\text{F}}$ .  $\tau_{\text{F}}$  est le temps de vie de l'état excité.

Les composés nitrés **1** et **26** ont leurs bandes d'absorption déplacées vers les plus basses énergies. Cet effet bathochrome d'une dizaine de nanomètres est attribué à l'effet électroattracteur des fonctions nitro qui abaissent l'énergie de l'orbitale LUMO de ces Bodipys, et donc l'énergie de la transition  $S_0$ - $S_1$  (voir chapitre II). Il n'y a pas de bande de

<sup>157</sup> Y.-H. Yu, A. B. Descalzo, Z. Shen, H. Röhr, Q. Liu, Y.-W. Wang, M. Spieles, Y.-Z. Li, K. Rurack, X.-Z. You, *Chem. Asian. J.* **2006**, 1–2, 176.

transfert de charge pour ces composés, malgré la présence sur tous les Bodipys de groupements donneurs et accepteurs d'électrons.

Pour ce qui est des propriétés d'émission, à l'exception de certains composés (les nitro-Bodipys **1** et **26** (voir **chapitre II**) et l'amino-Bodipy **21**), tous présentent une bande d'émission centrée autour de 540 nm qui correspond à la désexcitation radiative  $S_1-S_0$ . Cette bande est la parfaite image dans un miroir de la bande d'absorption  $S_0-S_1$ , ce qui montre que les niveaux vibrationnels sont les mêmes dans l'état fondamental que dans l'état excité. Par ailleurs, le déplacement de Stokes est faible (environ  $500\text{ cm}^{-1}$  pour toute la série de composés), ce qui confirme que l'état fondamental et l'état excité sont proches structurellement, ce qui est en accord avec un état émissif singulet.

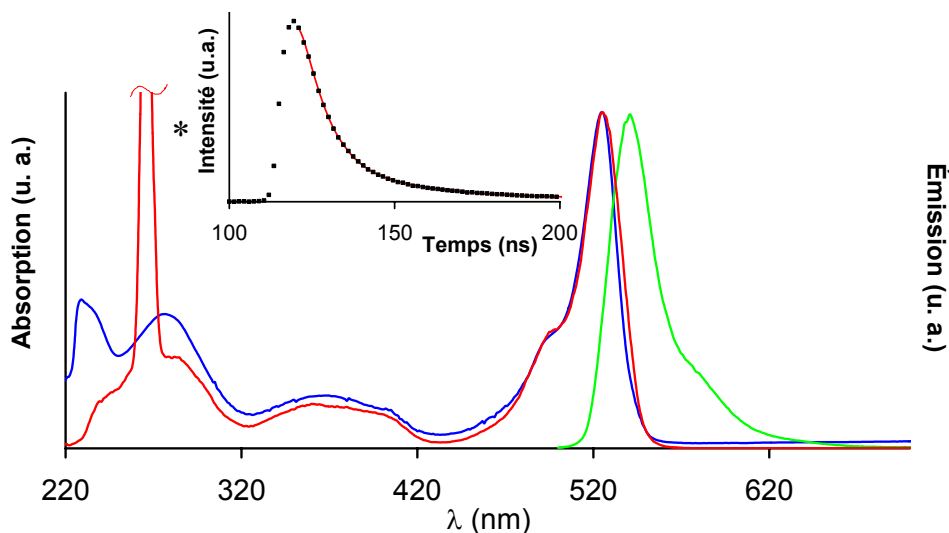
Les rendements quantiques sont élevés et compris entre 58% et 91% (sauf pour les composés nitrés **1** et **26** et pour le bis-amino-Bodipy **27**).

Les spectres d'excitation de tous ces composés (à l'exception des nitro-Bodipys et de **27**) ont été enregistrés dans les mêmes conditions. Ils correspondent parfaitement aux spectres d'absorption, ce qui signifie que l'émission de fluorescence implique le même état excité que celui qui est produit par l'absorption de lumière. Ces mesures ont été exécutées en présence d'oxygène moléculaire, et étant donné les rendements quantiques élevés, l'existence d'un état triplet émissif est exclue.

Les profils de décroissance de fluorescence, qui permettent de déterminer les temps de vie de l'état excité de ces molécules, peuvent être décrits comme mono-exponentiels. L'émission de fluorescence se produit donc à partir d'une seule espèce excitée. Ici, les temps de vie varient de 2,5 à 9,3 ns, ce qui est en accord avec un état émissif singulet. Les constantes de vitesse de désexcitation radiative  $k_r$  se situent tous, à l'erreur expérimentale près, aux environs de  $1 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$ . Cependant, le composé **27** présente une constante de vitesse de désexcitation non-radiative  $k_{nr}$  plus élevée que les autres composés, en raison d'un temps de vie de l'état excité plus faible que les autres (1,1 ns). Il peut être envisagé que l'état excité singulet interagisse avec un état excité plus faible en énergie, non émissif, ce qui expliquerait le faible rendement quantique observé.

Les propriétés photophysiques des composés **20** à **25** et **28** à **30** ne dépendent ni du nombre, ni de la position des fonctions amide sur le phényle en *meso*. Elles ne dépendent pas non plus de la longueur des chaînes carbonées.

À titre d'exemple, la superposition des spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé **20** ainsi que la courbe de décroissance exponentielle et le paramétrage correspondant sont représentés sur la **figure 10**.



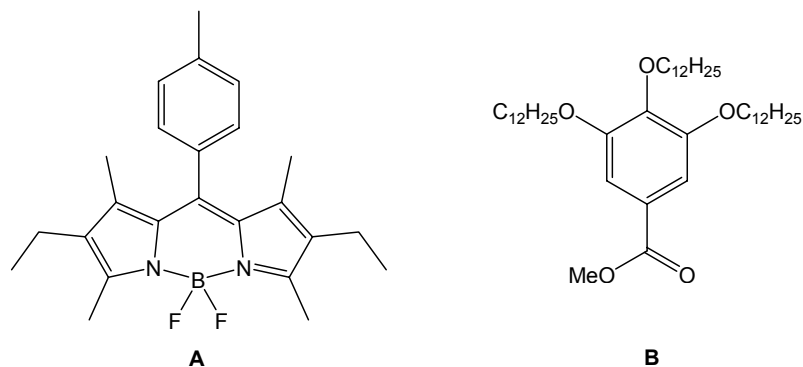
**Figure 10** : Superposition des spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé **20**. L'étoile signale l'harmonique d'excitation. En insert, profil de décroissance mono-exponentiel de **20** (carrés noirs, mesure expérimentale, ligne rouge, paramétrage).

### 2.6. Propriétés électrochimiques en solution

Les propriétés électrochimiques des molécules ont été étudiées par voltampérométrie cyclique à balayage linéaire, en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dégazé et distillé, à une concentration de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Le sel de fond est le tétrabutylammoniumhexafluorophosphate  $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$  à une concentration de 0,1M. Le couple ferrocène / ferricinium (abrégé  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  sur les voltammogrammes présentés) est utilisé comme référence interne avec  $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0,38 \text{V}$  ( $\Delta E_p = 70 \text{mV}$ ) par rapport à l'ESC (Électrode Saturée au Calomel), ce qui permet de standardiser les potentiels déterminés. La vitesse de balayage est de 200 mV/s. Lorsque les processus électroniques sont irréversibles, c'est le potentiel du pic qui est indiqué. Tous les processus réversibles sont monoélectroniques.

Les potentiels redox de **A** et **B** sont donnés à titre de référence, pour faciliter l'attribution des différentes vagues redox observées.





**Figure 11** : Composés de référence pour les études électrochimiques.

L'électrochimie des composés **1** et **5** a déjà été décrite dans le **chapitre II**.

Composé	$E'^0_{ox}$ , V ( $\Delta E$ , mV)	$E'^0_{red}$ , V ( $\Delta E$ , mV)
<b>A</b>	+1,11 (60)	-1,26 (70)
<b>B</b>	+1,55 (irrev)	-
<b>1</b>	+1,05 (60)	-1,09 (110) ; -1,33 (60)
<b>5</b>	+0,95 (60)	-1,44 (80)
<b>26</b>	+1,10 (70)	-0,99(80) ; -1,32 (88) ; -1,70 (irrev.)
<b>27</b>	+0,95 (irrev.)	-1,40 (70)
<b>20</b>	+0,97 (60) ; +1,54 (irrev.)	-1,33 (70)
<b>21</b>	+0,97 (60) ; +1,51 (irrev.)	-1,35 (70)
<b>22</b>	+0,97 (60) ; +1,51 (irrev.)	-1,34 (70)
<b>23</b>	+0,97 (70) ; +1,52 (irrev.)	-1,33 (60)
<b>24</b>	+0,97 (60) ; +1,54 (irrev.)	-1,34 (70)
<b>25</b>	+0,99 (60) ; +1,52 (irrev.)	-1,29 (70)
<b>28</b>	+0,95 (60) ; +1,54 (irrev.)	-1,31 (70)
<b>29</b>	+0,95 (60) ; +1,52 (irrev.)	-1,33 (80)
<b>30</b>	+0,99 (60) ; +1,53 (irrev.)	-1,29 (70)

**Tableau 4** : Propriétés électrochimiques en solution des références **A** et **B**, et des Bodipys **1**, **5** et **20** à **30**. Les potentiels de demi-vague sont déterminés à  $\pm 10$  mV près. La vitesse de balayage est de 200 mV/s.

Dans la région cathodique (zone des réductions), pour les composés **20** à **25** et **27** à **30**, une seule vague monoélectronique, parfaitement réversible à la vitesse de balayage utilisée, est

observée autour de -1,30 V. Elle peut être attribuée sans ambiguïté à la réduction du Bodipy en radical anion. Par rapport au composé de référence **A**, dont la réduction se produit à un potentiel de -1,26 V, ces vagues sont toutes sensiblement plus cathodiques, ce qui indique que dans ces molécules la sous-unité Bodipy est plus difficile à réduire. Ceci est en accord avec l'augmentation de la densité électronique due à la présence de groupements donneurs d'électrons (trialkoxyphényles) sur le noyau phényle.

Le dinitro-Bodipy **26** présente trois vagues successives de réduction monoélectroniques, la plus cathodique d'entre elles étant irréversible. Ces trois vagues de réduction peuvent être attribuées, pour la moins cathodique (-0,99 V) à une réduction d'une des fonctions nitro, la suivante, à -1,32V, à la réduction du fragment Bodipy en radical anion, et la troisième, à -1,70 V, à une réduction de la deuxième fonction nitro. Ces potentiels ont été attribués grâce aux études électrochimiques effectuées sur le composé **3** (voir **chapitre II**). Par rapport à ce composé, les potentiels de réduction de **26** sont plus cathodiques, et ceci est en accord avec l'introduction d'un groupement méthyle en position 4 du phényle en *meso*. Ce groupement est en effet donneur d'électrons par effet inductif.

Dans la région anodique (zone des oxydations), les composés **26** et **27** présentent une unique vague d'oxydation, monoélectronique et parfaitement réversible à la vitesse de balayage employée. Cette vague peut être attribuée sans ambiguïté à la formation du radical cation sur le fragment Bodipy de ces composés.

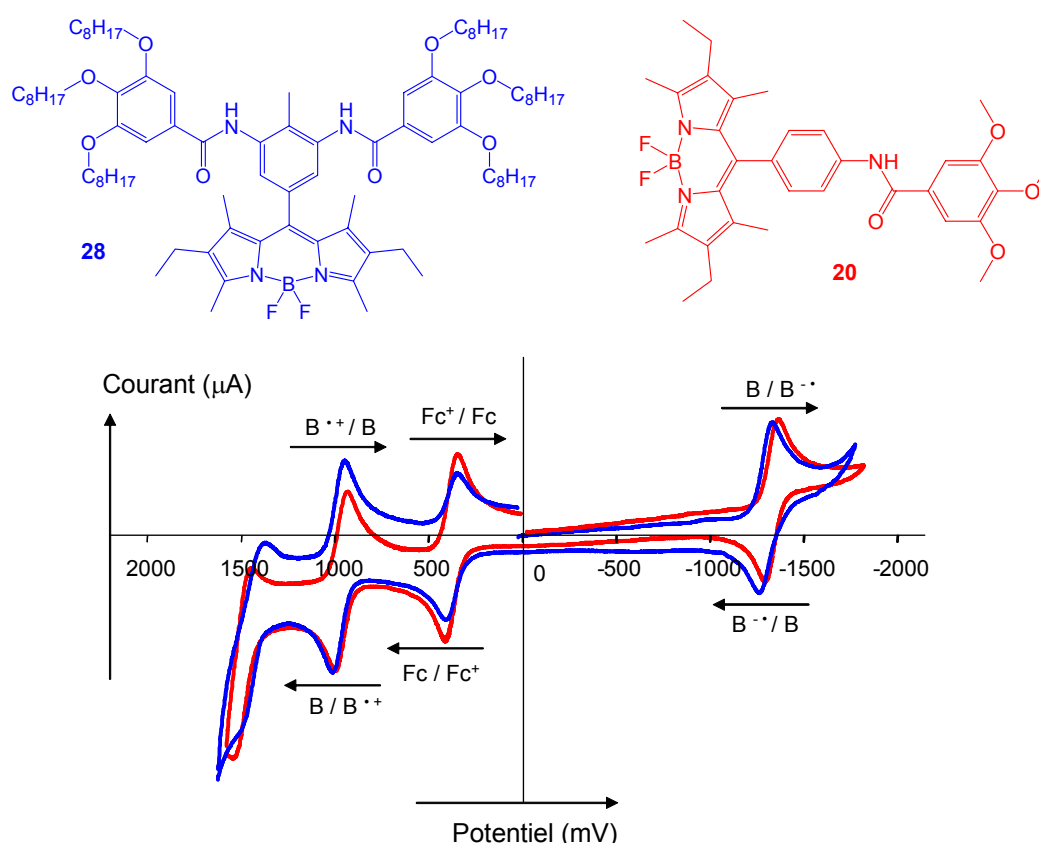
Pour justifier l'extinction de fluorescence du composé dinitré **26** dans le cadre d'un transfert d'électron photoinduit, nous pouvons appliquer les équations de Rehm-Weller simplifiées utilisées dans le **chapitre II** en combinant les données électrochimiques et photophysiques. Dans ce cas, nous trouvons une force motrice  $\Delta G_{eT}^0$  de -300 mV, ce qui confirme que ce transfert d'électrons est fortement favorable thermodynamiquement.

Les composés **20** à **25** et **28** à **30** présentent deux vagues d'oxydation successives monoélectroniques. La première est située autour de +0,97 V, elle est réversible à la vitesse de balayage employée, et correspond à la formation du radical cation sur le Bodipy. Elle est moins anodique que celle du composé de référence **A**, ce qui peut être expliqué par la présence des groupements trialkoxyphényle, donneurs d'électrons. La seconde vague d'oxydation, située autour de +1,54 V, est dans tous les cas irréversible. Par comparaison avec

le composé de référence **B** et à certaines données de la littérature<sup>158</sup>, elle peut être attribuée à une réduction centrée sur le fragment trialkoxyphényle.

De façon générale, pour les composés **20** à **25** et **28** à **30**, les potentiels des différents processus redox ne dépendent ni du nombre, ni de la position des fonctions amide sur le phényle en *meso*. Ils ne dépendent pas non plus de la longueur des chaînes carbonées.

La **figure 12** présente à titre d'illustration la superposition des voltammogrammes des composés **20** et **28**.



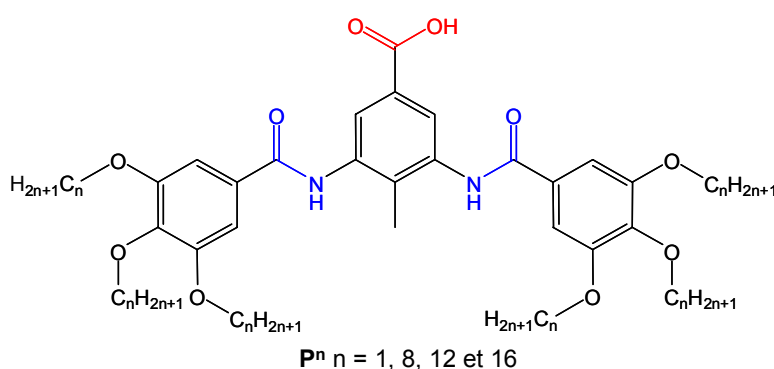
**Figure 12** : Voltammogramme des composés **20** (en rouge) et **28** (en bleu).

Nous pouvons également remarquer que tout au long de la série de composés **20** à **25** et **28** à **30**, la différence entre le potentiel de réduction et d'oxydation du fragment Bodipy des molécules est quasi constant (environ 2,30 eV). Comme nous l'avons vu dans le **chapitre II**, il y a correspondance, dans le cas de nos composés, entre cette différence et la longueur d'absorption des composés. Et en effet, cette longueur d'onde est bien constante pour toute cette série de composés.

<sup>158</sup> E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6933 ; F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245-2253.

Les Bodipys **21** à **25** et **28** à **30** ne sont malheureusement pas mésomorphes, ni ne présentent la propriété de gélifier les solvants, malgré la présence conjointe sur ces molécules de groupements aromatiques (cœurs indacènes, groupements phényle), de chaînes alkoxy flexibles, et de donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène (liaisons amide).

Nous avons donc décidé d'introduire sur la position *meso* de nos Bodipys une famille de plateformes plus élaborées, qui a déjà fait ses preuves au laboratoire pour l'élaboration de ligands et de complexes mésomorphes (métallomésogènes)<sup>159</sup> ou plus généralement encore, comme éléments clés dans la formation de cristaux liquides ou d'organogels<sup>160</sup> : la plateforme 4-méthyl-3,5-diacylaminobenzène. Cette plateforme est fonctionnalisée, via des liaisons amides, par deux noyaux phényle latéraux portant chacun trois chaînes grasses de type alkoxy (**figure 13**).



**Figure 13** : Plate-formes 4-méthyl-3,5-diacylaminobenzène ( $P^n$ ) fonctionnalisées par un acide carboxylique et trois chaînes grasses de type alkoxy.

Dans ce cas, le Bodipy mono-aminé **5** a été choisi comme synthon de départ. La fonction acide benzoïque présente sur les plate-formes permet à nouveau de greffer le groupement mésogène au fluorophore par le biais de la formation d'une liaison amide.

Ainsi, par la coexistence d'un cœur aromatique et de chaînes flexibles au sein de la même molécule, la microségrégation est rendue possible et par là même, l'émergence de mésophases. La présence de trois donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène comme les

<sup>159</sup> F. Camerel, R. Ziessel, B. Donnio, D. Guillon, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 135 ; F. Camerel, B. Donnio, C. Bourgogne, M. Schmutz, D. Guillon, P. Davidson, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4261 ; R. Ziessel, G. Pickaert, F. Camerel, B. Donnio, D. Guillon, M. Cesario, T. Prange, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12403 ; F. Camerel, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4171 ; G. Pickaert, L. Douce, R. Ziessel, D. Guillon, *Chem. Commun.* **2002**, 1584.

<sup>160</sup> K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1949.

fonctions amide peut en outre stabiliser l'édifice supramoléculaire par formation d'un réseau de liaisons hydrogène<sup>161</sup>.

Le fragment méthyle porté par le noyau phényle central de cette plateforme a pour rôle de dévier les groupements amide hors du plan du phényle, dans des directions opposées, afin de créer un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaire étendu, qui a pour but essentiel de stabiliser les éventuelles mésophases.

Par rapport aux composés **21** à **25** et **28** à **30**, les composés obtenus par couplage de cette plate-forme au Bodipy **5** présentent donc la particularité de posséder une à deux fonctions amide supplémentaires, des chaînes grasses additionnelles (dans le cas de **21** à **25**) et des cœurs aromatiques plus étendus. Comme nous le verrons ensuite, dans les Bodipys obtenus après formation de la liaison amide, la plate-forme susceptible d'induire l'émergence de mésophase se trouve éloignée du fluorophore par la présence du phényle en position *meso*.

### 3. Bodipys portant en position *meso* les plate-formes P<sup>n</sup>

#### 3.1. Synthèse

Le **schéma 4** ci-dessous décrit la synthèse des Bodipys fonctionnalisés en position *meso* par des plateformes diacylamidotoluène<sup>162</sup> qui seront appelées P<sup>n</sup> (n = 8, 12 et 16) dans la suite de cet exposé. Ces plateformes ont été introduites en position *meso* par la formation d'une liaison amide entre la fonction acide carboxylique de la plateforme et le 4-amino-phényle Bodipy. Ce couplage se fait en présence du sel HCl de la 1-éthyl-3-[3-(diméthylamino)propyl]-carbodiimide (EDC.HCl) et de N,N-diméthyl-4-aminopyridine (4-DMAP) comme base.

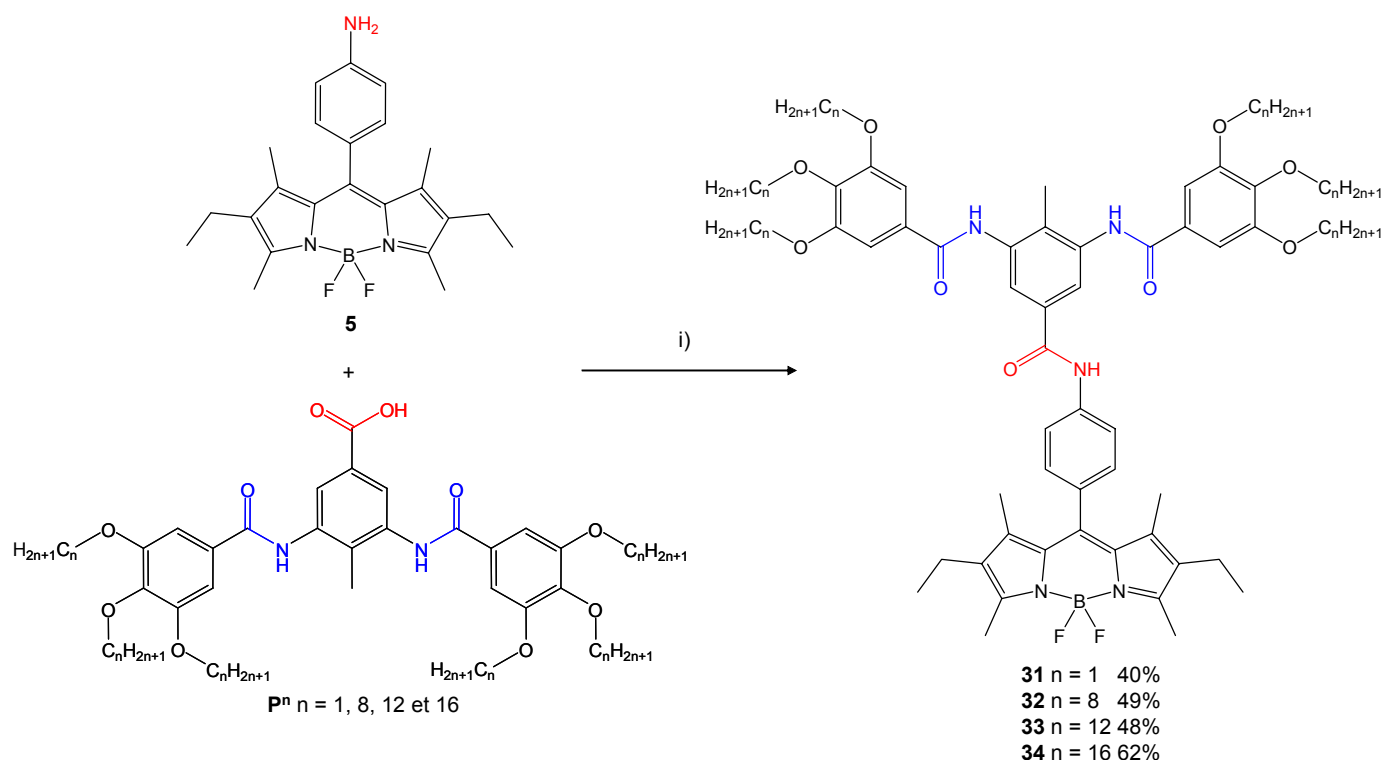
Ces composés ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice, suivie d'une précipitation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN pour **32**, **33** et **34** et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane pour **31**.

Ils ont été entièrement caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>11</sup>B, microanalyse et spectrométrie de masse.

---

<sup>161</sup> M. L. Bushey, T.-Q. Nguyen, W. Zhang, D. Horoszewski, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5446 ; F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 754.

<sup>162</sup> F. Camerel, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4171 ; R. Ziessel, G. Pickaert, F. Camerel, B. Donnio, D. Guillon, M. Cesario, T. Prange, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12403.



**Schéma 4** : Formation de la liaison amide entre l'amino-Bodipy **5** et les plateformes **P<sup>n</sup>**, (i) EDC·HCl (2 équiv), 4-DMAP (2 équiv), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t. a., une nuit.

### 3.2. Propriétés spectroscopiques en solution

Les propriétés spectroscopiques des composés **31** à **34** sont rassemblées dans le **tableau 5**. Elles sont caractéristiques de la famille des Bodipys élaborés à partir de 2,4-diméthyl-3-éthyl-pyrrole.

Composé	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a)</sup>	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{F}}^b)$ (nm)	$\Phi_{\text{F}}^c)$	$\tau_{\text{F}}$ (ns) <sup>d)</sup>	$k_{\text{r}}$ (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{\text{nr}}$ (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>31</b>	525	72000	540	0,58	7,7	0,75	0,54
<b>32</b>	525	73000	538	0,62	8,9	0,70	0,43
<b>33</b>	525	70000	540	0,42	7,5	0,56	0,77
<b>34</b>	525	62000	538	0,50	7,3	0,68	0,68

**Tableau 5** : Propriétés photophysiques des composés **31** à **34**, enregistrées dans le dichlorométhane, à température ambiante.

a) Incertitude de mesure  $\pm 2$ nm ; b) Incertitude de mesure  $\pm 2$ nm ; c) Incertitude de mesure  $\pm 15\%$ . Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant la Rhodamine 6G ( $\Phi = 0,78$  dans l'eau avec  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm)

comme référence<sup>163</sup>. Ils sont corrigés en fonction de l'indice de réfraction des solvants utilisés et sont donnés par l'équation 1 du chapitre II. ; d) Incertitude de mesure  $\pm 0,5$  ns. Les constantes  $k_r$  et  $k_{nr}$  (constantes de vitesses de désexcitation radiative et non-radiative) sont calculées à partir des formules données dans l'introduction générale,  $\tau_F$  est le temps de vie de l'état excité. Ces constantes sont calculées suivant l'hypothèse que l'état excité est formé avec une efficacité de 100%.

Au niveau des propriétés d'absorption, tous ces composés présentent d'abord des bandes d'absorption vers les plus hautes énergies (autour de 230-280 nm) qui correspondent aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  centrées sur les fragments phényle des Bodipys. Ensuite, les spectres présentent des bandes d'absorption qui peuvent être considérées comme typiques pour des Bodipys, centrées sur le noyau indacène : vers 357 nm se situe une bande d'absorption large, de faible intensité, qui correspond à la transition  $S_0$ - $S_2$  ( $\pi$ - $\pi^*$ )<sup>164</sup> et la transition  $S_0$ - $S_1$  ( $\pi$ - $\pi^*$ ) donne lieu à une bande située à 525 nm, de forte intensité, avec des coefficients d'extinction molaire compris entre 62000 et 73000  $M^{-1}cm^{-1}$ . Cette bande présente un épaulement vibronique du côté des plus hautes énergies, vers 490 nm<sup>6</sup>.

Pour ce qui est des propriétés d'émission, tous les composés présentent une unique bande centrée autour de 540 nm qui correspond à la désexcitation radiative  $S_1$ - $S_0$ . Cette bande est la parfaite image dans un miroir de la bande d'absorption  $S_0$ - $S_1$ , ce qui montre que les niveaux vibrationnels impliqués en absorption et en émission sont les mêmes. Par ailleurs, le déplacement de Stokes est faible (environ 500  $cm^{-1}$  pour toute la série de composés), ce qui confirme que l'état fondamental et l'état excité sont proches structurellement, en accord avec un état émissif singulet.

Les spectres d'excitation de tous ces composés ont été enregistrés dans les mêmes conditions. Ils correspondent parfaitement aux spectres d'absorption, ce qui signifie que l'émission de fluorescence provient de la même espèce que celle qui absorbe.

Les rendements quantiques de fluorescence ( $\Phi_F$ ) sont un peu plus faibles que ceux observés pour des composés analogues. Ceci peut s'expliquer par la présence des fonctions amide dans l'environnement immédiat du fluorophore, ce qui peut engendrer des processus de désexcitation non-radiatifs.

Les profils de décroissance de fluorescence, qui permettent de déterminer les temps de vie de l'état excité de ces molécules, peuvent être décrits comme mono-exponentiels. Ici, les temps de vie vont de 7 à 9 ns, ce qui encore une fois est en accord avec un état émissif singulet. Les

---

<sup>163</sup> J. Olmsted III, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581.

<sup>164</sup> J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7801.

constantes de vitesse de désexcitation radiative  $k_r$  se situent environ à  $0,7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ , et sont identiques, à l'erreur expérimentale près.

### 3.3. Propriétés thermotropes des composés **32**, **33** et **34**

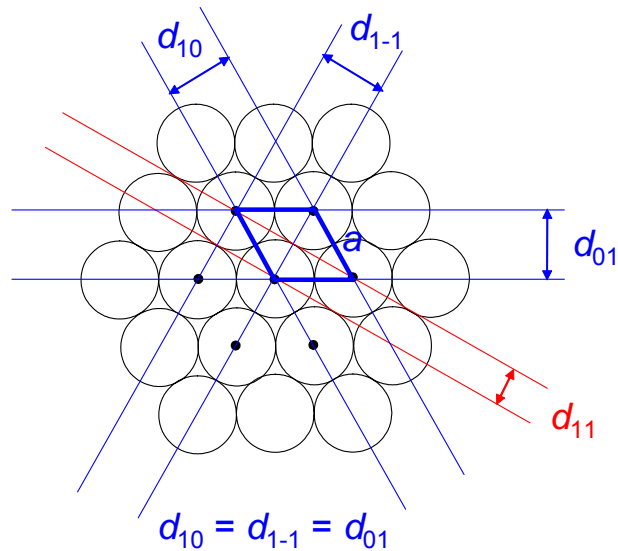
Le comportement thermotrope des molécules **32-34** a été étudié en combinant la microscopie optique en lumière polarisée (POM) avec dispositif de chauffage, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et la diffraction des rayons X en fonction de la température, aux petits et grands angles (SAXS et WAXS). Les résultats de cette étude sont rassemblés à la fin de ce paragraphe dans les **tableaux 6** et **7**.

Les thermogrammes DSC du composé **32** ( $n = 8$ ) présentent une unique transition centrée à  $176^\circ\text{C}$  (courbe de chauffe). Par microscopie à lumière polarisée, nous avons observé que le composé **32** apparaissait fluide et biréfringent au-delà de cette température. Par contre, nous n'avons jamais réussi à atteindre le point de clarification, car au-delà de  $250^\circ\text{C}$ , le composé se dégrade sans avoir atteint l'état isotrope.

Les expériences de DRX effectuées en dessous de  $176^\circ\text{C}$  donnent des diffractogrammes présentant plusieurs raies fines sur toute la gamme angulaire étudiée ( $1^\circ < 2\theta < 30^\circ$ ). À des températures inférieures à  $176^\circ\text{C}$ , le composé **32** ( $n = 8$ ) est donc sous forme cristalline. Au-dessus de cette température, à  $220^\circ\text{C}$ , le diffractogramme présente deux raies fines dans la région des faibles angles, à  $14,2 \text{ \AA}$  et  $24,7 \text{ \AA}$  d'après la relation de Bragg, qui nous donnent des renseignements sur l'arrangement à longue distance. Le rapport entre les distances correspondant à ces deux pics est de  $14,2 / 24,7 = 1 / \sqrt{3}$ , ce qui permet d'attribuer sans ambiguïté ces deux pics aux réflexions (11) et (10) d'un réseau hexagonal dont le paramètre de maille  $a$  (distance intercolonnaire) est de  $28,5 \text{ \AA}$ .

La **figure 14** représente schématiquement une vue du dessus d'une mésophase  $\text{Col}_h$ . Nous pouvons y voir les quatre espacements réciproques  $d_{10}$ ,  $d_{01}$ ,  $d_{1-1}$  et  $d_{11}$  d'un tel réseau et le paramètre  $a$  de la maille. La symétrie de cette maille impose  $d_{10} = d_{01} = d_{1-1}$ , et donc, les diffractogrammes correspondants ne présentent que les deux raies fondamentales  $d_{10}$  et  $d_{11}$ .





**Figure 14** : Maille élémentaire, et espacements entre les plans réciproques d'une phase colonnaire de symétrie hexagonale.

Grâce à cette figure, nous pouvons observer que la région du diffractogramme correspondant aux faibles angles ( $d_{10}$ ) permet en fait de calculer le paramètre  $a$  de la maille et qu'en outre, ce paramètre correspond en réalité à la distance intercolonnaire  $D$ . De simples considérations géométriques permettent de déduire que :

$$\mathbf{D} = a = (2 / \sqrt{3}) * d_{10}$$

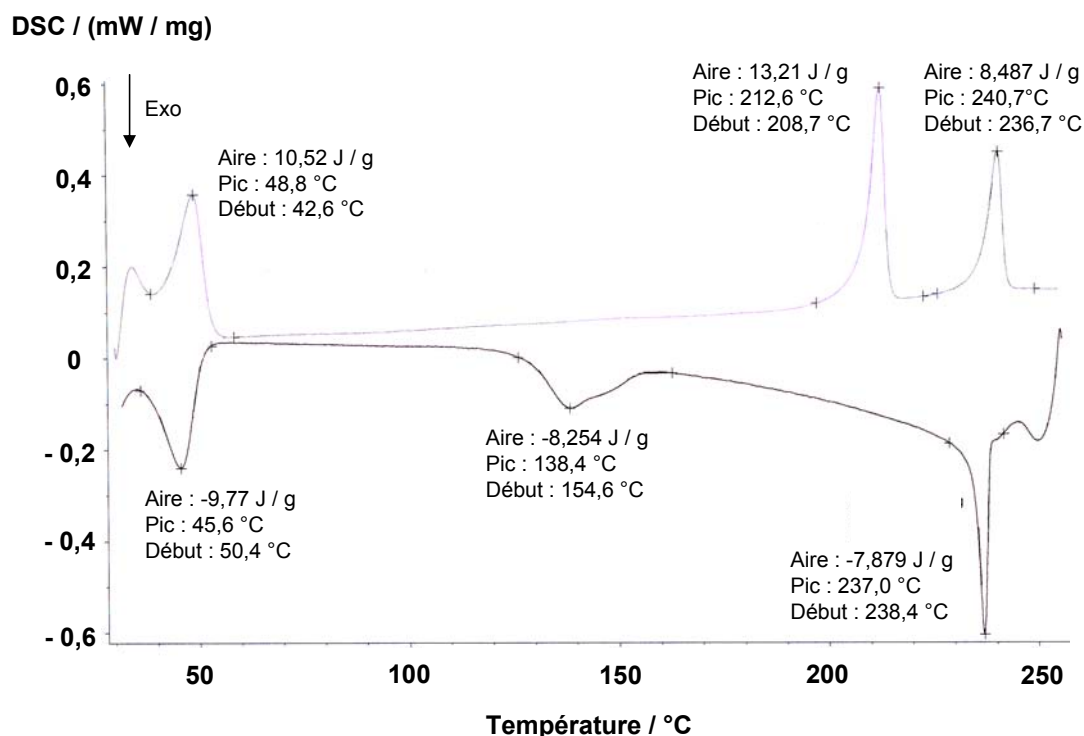
Quant à la section  $S$  des colonnes, sa valeur peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$\mathbf{S} = d_{10} * \mathbf{D} = d_{10} * a$$

En outre, nous voyons que  $d_{11} = a / 2$  et que donc, pour une telle mésophase,  $d_{11} / d_{10} = 1 / \sqrt{3}$ .

Dans la région des grands angles, un large halo centré à  $4,6 \text{ \AA}$  est observé. Il correspond à la distance moyenne entre les chaînes flexibles accrochées au coeur aromatique de la plate forme. Ce halo confirme la nature fluide de cette phase et donc qu'il s'agit bien d'une phase cristal-liquide. Un halo large supplémentaire est observé à  $8,2 \text{ \AA}$ . Ce halo peut être attribué à des interactions entre des molécules voisines : il s'agit de la distance moyenne entre les centres des molécules.

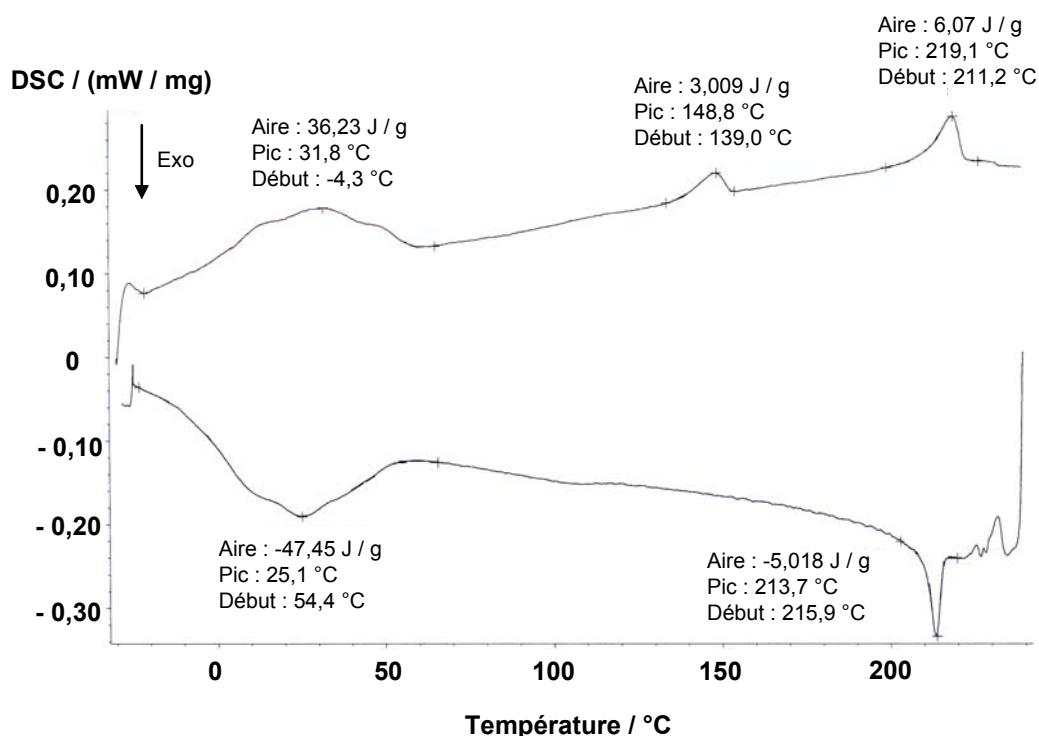
Le composé **33** ( $n = 12$ ) présente quant à lui, en DSC, trois transitions réversibles centrées à 237°C, 138°C, et 46°C (première courbe de refroidissement) (voir **figure 15**).



**Figure 15** : Étude DSC du composé **33**. (en haut : seconde chauffe ; en bas : premier refroidissement).

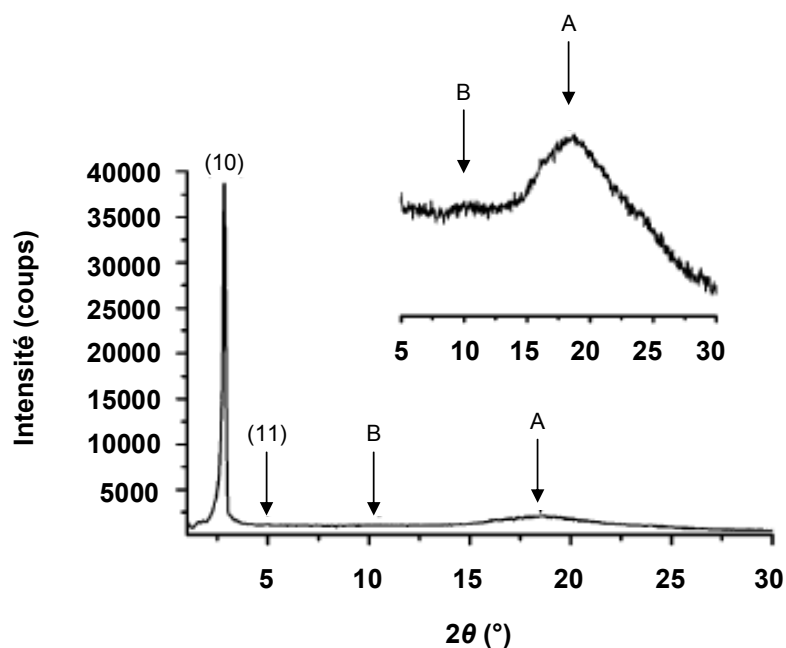
Au-dessus de 237°C, le composé **33** apparaît fluide et éteint en POM lorsque les polariseurs sont croisés. Il est donc à l'état de liquide isotrope. En refroidissant, une texture constituée de pseudo-hélices, au sein d'un milieu homéotrope, apparaît. Ce type de texture est caractéristique des mésophases colonnaires hexagonales. Le diffractogramme obtenu à 220°C présente une unique raie fine de diffraction à 28,0 Å dans la région des faibles angles. Cette raie est indexée comme la réflexion (10) d'un réseau hexagonal, au regard des résultats obtenus avec le composé en C<sub>8</sub> (**32**) et de la texture observée par POM. Un paramètre de maille  $a$  de 32,3 Å peut être calculé. Dans la région des grands angles, un large halo centré à 4,7 Å, caractéristique d'un état fondu des chaînes carbonées, confirme la nature fluide du matériau dans la mésophase. Pour des températures inférieures à 138°C, ce halo large se structure ce qui est caractéristique d'un matériau faiblement cristallisé (PCr). Enfin, en dessous de 46°C, l'état cristallin est atteint, et le diffractogramme présente des pics fins sur toute la gamme angulaire étudiée par DRX.

Le composé **34** (n = 16) présente en DSC (voir **figure 16**) deux transitions centrées à 214°C et 25°C sur la première courbe de refroidissement.



**Figure 16** : Étude DSC du composé **34** (en haut : première chauffe ; en bas : premier refroidissement).

Au-dessus de 230°C, le Bodipy **34** est à l'état isotrope : il apparaît fluide et éteint par POM. En refroidissant, entre 214°C et 25°C, des textures typiques d'une mésophase colonnaire hexagonale, constituées de pseudo hélices entourées de larges domaines homéotropes, sont observées. Le diffractogramme correspondant, obtenu à 200°C, présente dans la région des faibles angles, deux raies fines à 17,65 Å et 30,3 Å dans un rapport de  $1 / \sqrt{3}$ , pouvant être indexées comme les réflexions (11) et (10) d'une phase colonnaire hexagonale (voir **figure 17**) dont le paramètre de maille  $a$  vaut 35,1 Å. Dans la région des grands angles, deux halos larges sont observés à 4,6 Å et 9,4 Å. Le premier prouve la nature fluide de cette mésophase (distance moyenne entre les chaînes fondues). Le second peut être attribué à des interactions entre des molécules voisines : il s'agit de la distance moyenne entre les centres des molécules.



**Figure 17** : Diffractogramme du composé **34** obtenu à 200°C en refroidissant.

En dessous de 25°C, les diffractogrammes obtenus ne présentent aucun pic fin dans la région des grands angles, mais uniquement un halo structuré, caractéristique d'un matériau faiblement cristallisé. Durant le deuxième cycle de chauffage, entre 32°C et 149°C, un nouveau matériau faiblement cristallisé est observé. Par contre, au-dessus de 149°C, après la transition, la phase cristal-liquide colonnaire de symétrie hexagonale est retrouvée.

Les trois composés **32**, **33** et **34** sont donc mésomorphes sur une gamme étendue de température. Les mésophases sont toutes de type colonnaire hexagonale. Les **tableaux 6** et **7** résument les résultats de cette étude ainsi que les caractéristiques des mésophases observées.

Composé	DSC <sup>a)</sup>
<b>32</b>	Cr 176 (10,00) → Col <sub>h</sub> déc >250,0 >250,0 déc Col <sub>h</sub> 123,5 (-7,35) → Cr
<b>33</b>	Cr 49 (10,52) → PCr 213 (13,21) → Col <sub>h</sub> 241 (8,49) → I I 237 (-7,88) → Col <sub>h</sub> 138 (-8,25) → PCr 46 (-9,77) → Cr
<b>34</b>	PCr 32 (36,23) → PCr' 149 (3,00) → Col <sub>h</sub> 219 (6,07) → I I 214 (-5,02) → Col <sub>h</sub> 25 (-47,45) → PCr

**Tableau 6** : Étude par DSC des Bodipys **32-34**.

*a)* Nature de la phase (Cr, phase cristalline ; I, liquide isotrope ; Col<sub>h</sub>, mésophase hexagonale colonnaire ; PCr, matériau faiblement cristallisé ; déc, température de décomposition) Température maximale de transition / °C (ΔH = enthalpie / J.g<sup>-1</sup>).

Composé	$d_{\text{mes}} / \text{Å}$	$hk$	$d_{\text{calc}} / \text{Å}$	Paramètres de la	Volume moléculaire ( $V_M$ ) à $T$
				mésophase mesurés à $T$	
<b>32</b>	24,7 (VS)	10	24,7	$T = 220 \text{ °C}$	$V_M = 2894 \text{ Å}^3$
	14,2 (M)	11	14,2	$a = 28,5 \text{ Å}$	
	8,2 (br)			$S = 704 \text{ Å}^2$	
	4,6 (br)				
<b>33</b>	28,0 (VS)	10	28,0	$T = 220 \text{ °C}$	$V_M = 3534 \text{ Å}^3$
	4,6 (br)			$a = 32,3 \text{ Å}$ $S = 904 \text{ Å}^2$	
<b>34</b>	30,3 (VS)	10	30,4	$T = 200 \text{ °C}$	$V_M = 4116 \text{ Å}^3$
	17,65 (M)	11	17,6	$a = 35,1 \text{ Å}$	
	9,4 (br)	B		$S = 1070 \text{ Å}^2$	
	4,6 (br)	A			

**Tableau 7** : Caractérisation par diffraction des rayons X des mésophases

$d_{\text{mes}}$  et  $d_{\text{calc}}$  sont les distances de diffraction mesurées et calculées et  $I$  est l'intensité de ces réflexions (VS, très forte ; M moyenne ; W, faible ; br, large) ;  $hk$  sont les indexations des réflexions correspondent aux mésophases  $\text{Col}_h$ .  $a$  est le paramètre de maille de la mésophase colonnaire hexagonale  $\text{Col}_h$  et  $S$  est la section d'une colonne d'un tel arrangement. Les volumes moléculaires  $V_M$  sont calculés en considérant une densité égale à 1 dans les mésophases, et sont ensuite corrigées par un facteur de température en raison d'une augmentation du volume avec la température. Ils sont donnés par la formule suivante :

$$V_M = \frac{M \cdot 10^{24}}{\text{densité} \cdot N} \cdot \frac{V_{\text{CH}_2}(T)}{V_{\text{CH}_2}(T_0)} = \frac{M}{0,6022} \cdot \frac{V_{\text{CH}_2}(T)}{V_{\text{CH}_2}(T_0)}$$

où  $M$  est la masse molaire du composé,  $N$  le nombre d'Avogadro et  $V_{\text{CH}_2}(T) = 26,5616 + 0,02023 T$ ,  $T$  en  $^{\circ}\text{C}$ , et  $T_0 = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Nous pouvons constater que la température de passage à l'état isotrope diminue au fur et à mesure que la longueur des chaînes alkoxy greffées à la plate forme mésogène augmente ( $>250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pour **32** ( $\text{C}_8$ ),  $237 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pour **33** ( $\text{C}_{12}$ ) et  $214 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pour **34** ( $\text{C}_{16}$ )).

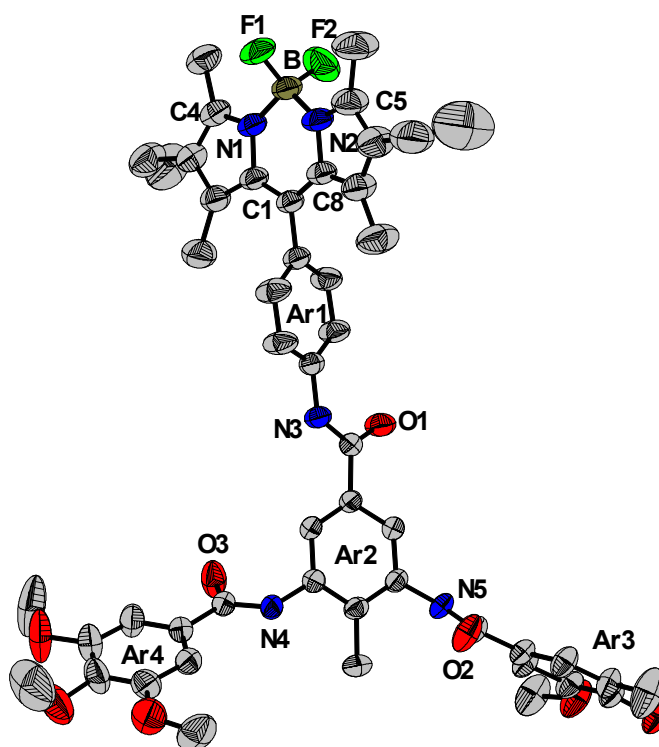
Il est à noter que les composés analogues mais dans lesquels la plate forme 4-méthyl-3,5-diacylaminotoluène est liée au Bodipy par une fonction éthynyl à la place de l'amide ont été synthétisés et étudiés par les Drs. Ulrich et Camerel au laboratoire. Ils présentent notamment des points de clarification plus bas. Ceci implique donc que la présence d'une troisième fonction amide dans nos molécules augmente considérablement la stabilité des mésophases obtenues sans en changer la nature ( $\text{Col}_h$  également pour les composés acétyléniques).

### 3.4. Structure aux rayons X du composé **31**

Dans le but de mieux comprendre l'organisation des molécules **32-34** à l'état solide, le Bodipy modèle **31** a été synthétisé. C'est l'homologue, portant six groupements méthoxy, des composés **32** à **34**. Nous considérons, en nous basant sur des travaux antérieurs effectués au laboratoire<sup>165</sup>, que l'arrangement des molécules dans le cristal peut être préservé dans les mésophases formées avec les analogues à chaînes grasses. La structure aux rayons X du composé **31** aidera à interpréter l'arrangement des molécules au sein des mésophases obtenues avec les composés **32** à **34**.

Une cristallisation lente par diffusion de Et<sub>2</sub>O dans une solution de DMSO/H<sub>2</sub>O du Bodipy **31** permet d'obtenir ce composé sous forme de cristaux rouges. La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X à température ambiante.

Le composé **31** cristallise dans le groupe d'espace triclinique  $P\bar{1}$  ( $a = 12,7711(7)$  Å ;  $b = 13,1721(8)$  Å ;  $c = 20,3277(10)$  Å ;  $\alpha = 85,767(3)^\circ$  ;  $\beta = 82,301(3)^\circ$  ;  $\gamma = 64,9576(2)^\circ$ ,  $V = 3069,61(30)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ). La **figure 18** ci-dessous présente la vue ORTEP de ce composé.



**Figure 18** : Représentation ORTEP de la molécule **31**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

<sup>165</sup> G. Pickaert, M. Cesario, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5335.

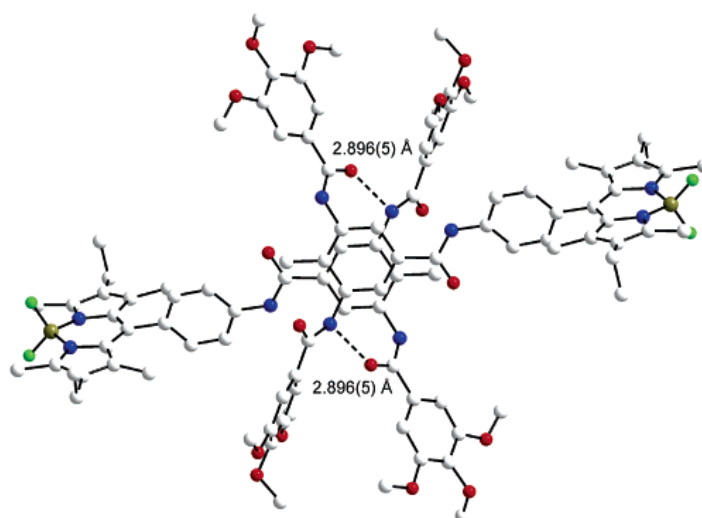
Le fragment indacène contenant l'atome de Bore et les 2 atomes d'azote est dans le même plan que les deux cycles à 5 atomes adjacents. Les liaisons B-N1, B-N2, B-F1 et B-F2 ont des longueurs respectives de 1,541(6) Å et 1,548(8) Å, 1,372(5) Å, et 1,393(6) Å. Les angles F1-B-F2, F1-B-N1, F2-B-N1, F1-B-N2, F2-B-N2 et N1-B-N2 ont des valeurs respectives de 108,95(33)°, 110,35(31)°, 109,91(36)°, 111,20(34)°, 108,79(39)° et 107,62(34)°. Ces valeurs caractérisent une géométrie tétraédrique, légèrement déformée, autour de l'atome de Bore.

Les liaisons C4-N1 et C5-N2 ont un caractère de double liaison prononcé [1,345(7) Å et 1,330 Å respectivement], et les liaisons C1-N1 et C8-N2 sont plus longues [1,404(5) Å et 1,400(5) Å respectivement]. Ceci reflète la délocalisation électronique sur tout le coeur indacène de la molécule.

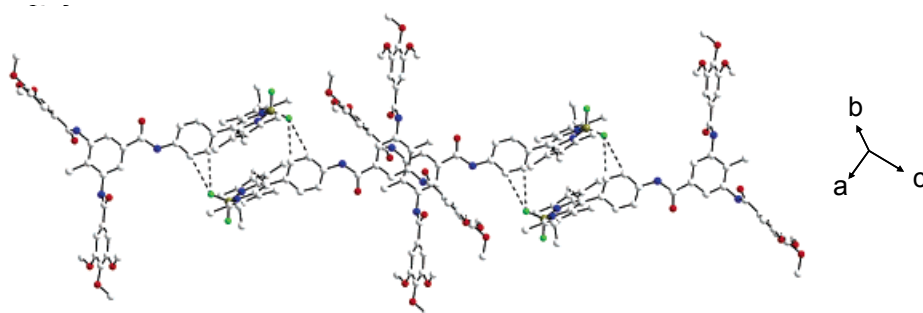
Les noyaux aromatiques Ar3 et Ar4, chacun substitués par trois groupements méthoxy, sont quasiment perpendiculaires à Ar2, le noyau phényle central de la plateforme. L'angle entre le plan moyen contenant Ar1 et le plan moyen de l'indacène est de 82,25°. Ceci est conforme à ce qui a été observé dans les Bodipys substitués par un phényle en position *meso* et possédant deux groupements méthyles en positions 1 et 7 (cf. structure aux rayons X du composé **3**, **chapitre II**). De plus, l'angle entre les plans moyens contenant respectivement les noyaux Ar1 et Ar2 est de 23,4°. La sous-unité indacène est quasiment perpendiculaire au plan contenant le noyau phényle central Ar2 avec un angle de 83,7°. Différentes vues de l'arrangement intermoléculaire sont présentées dans la **figure 19**.

Sur cette figure nous pouvons observer que cette structure cristalline est constituée de dimères de molécules **31**. Au sein de ce dimère, les deux molécules sont connectées de façon centrosymétrique par deux liaisons hydrogène intermoléculaires (voir **figure 19 a**) entre les deux fonctions amide des molécules. La liaison hydrogène N5H---O3 a une longueur de 2,8946 Å et l'angle N5-H-O3 mesure 146,66(19)°. Les deux liaisons amide libres greffées sur le cycle Ar2 pointent dans des directions opposées, ce qui est de bon augure pour la formation d'un réseau étendu de liaisons hydrogène. Malheureusement, ce réseau mono-dimensionnel n'a pas pu être observé dans le cristal. En effet, les groupements donneurs de liaisons hydrogène libres forment des liaisons hydrogène avec des molécules de DMSO co-cristallisées (voir **figure 19c**). Par contre, un tel réseau étendu de liaisons hydrogène est présent dans des molécules similaires et en absence d'un solvant donneur<sup>9</sup>.

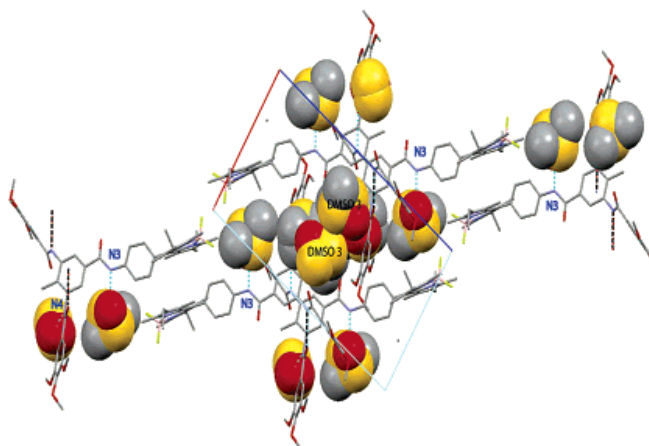
a)



b)



c)



**Figure 19** : Arrangement des molécules au sein de la structure cristalline. (a) Dimère centrosymétrique du composé **31**. Les liaisons hydrogène intermoléculaires sont représentées par des lignes pointillées. (b) Chaînes de dimères dans la direction  $[-101]$ . Les liaisons hydrogène H---F sont représentées par des lignes pointillées. (c) Vue représentant les molécules de DMSO co-cristallisées.



Par contre, les dimères forment des chaînes étendues le long de la direction [-101]. Au sein de ces chaînes, les dimères sont inter-connectés par l'empilement de deux sous-unités Bodipy appartenant à deux dimères différents (voir **figure 19b**). L'empilement entre deux sous-unités Bodipy n'est pas stabilisé par des interactions  $\pi$ - $\pi$  mais par quatre liaisons hydrogène : un atome de fluor du fragment  $\text{BF}_2$  d'une molécule forme des liaisons hydrogène avec deux atomes d'hydrogène du noyau phényle Ar1 de la deuxième molécule. La liaison C6AH---F1 a une longueur de 3,279(5) Å, et l'angle C6A-H-F1 mesure 110,0°. De même, la liaison C5AH---F1 a une longueur de 3,388(4) Å, et l'angle C5A-H-F1 est de 104,0°. Ce type de liaisons a déjà été observé dans les structures cristallines de certains fluorobenzènes<sup>166</sup>. La distance entre les plans contenant chaque sous-unité Bodipy est de 5,0 Å. Enfin, la conséquence de la formation de ce type de dimères de Bodipys est que les deux groupements éthyles du noyau indacène pointent dans la même direction.

### 3.5. Spectroscopie FT-IR à température variable

Afin d'étudier le rôle des liaisons hydrogène dans l'organisation moléculaire des mésophases, nous avons enregistré les spectres FT-IR d'un échantillon du Bodipy **34** dispersé dans une pastille de KBr en faisant varier la température. Selon le domaine de température, le Bodipy **34** se trouve donc dans différentes phases ou états de la matière. La **figure 20** présente les spectres FT-IR du composé **34** lorsque celui-ci se trouve à l'état de liquide isotrope, de cristal liquide, de cristal, et également lorsqu'il est en solution dans  $\text{CHCl}_3$ .

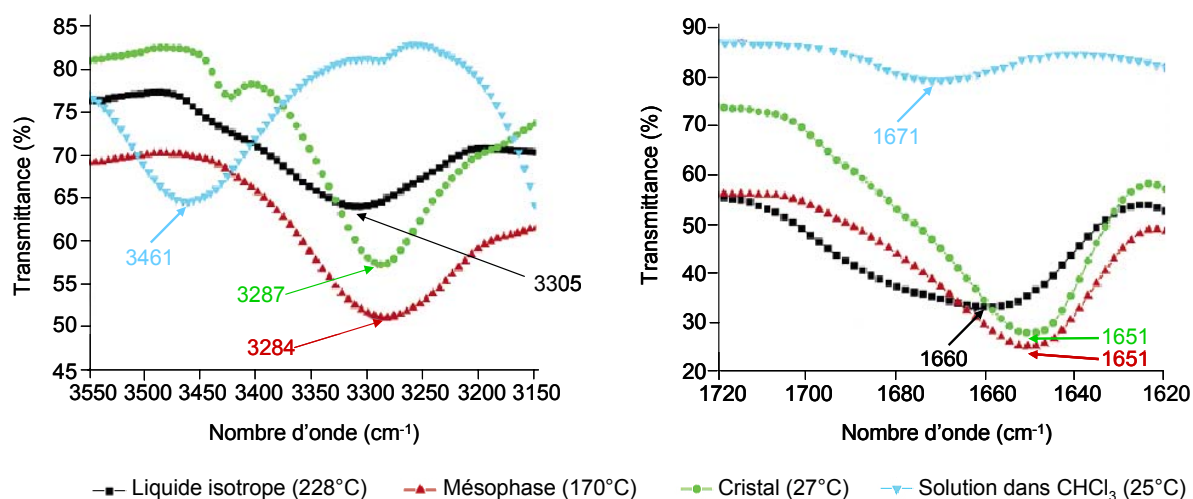
Le spectre FT-IR de **34** en solution de concentration environ  $10^{-3}$  M dans  $\text{CHCl}_3$  (triangles bleus sur les graphes) indique que les liaisons hydrogène sont inexistantes puisque dans ce cas, les nombres d'onde observés pour  $\nu_{\text{NH}}$  et  $\nu_{\text{C=O}}$  sont respectivement de  $3461 \text{ cm}^{-1}$  et  $1671 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs correspondent à des fonctions amide libres.

Dans l'état isotrope, à une température de 228°C (carrés noirs sur les graphes), le Bodipy **34** présente deux bandes très larges centrées à  $3305 \text{ cm}^{-1}$  (vibration  $\nu_{\text{NH}}$ ) et à  $1660 \text{ cm}^{-1}$  (vibration  $\nu_{\text{C=O}}$ ). Ceci montre que les amides sont engagées dans des liaisons hydrogène (pour une amide libre, la vibration  $\nu_{\text{C=O}}$  est observée à une fréquence d'environ  $1680 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>167</sup>. Dans la mésophase  $\text{Col}_h$ , à une température de 170°C (triangles rouges sur les graphes), le Bodipy **34** présente une bande large à  $3284 \text{ cm}^{-1}$  (vibration d'élongation  $\nu_{\text{NH}}$ ) et une bande plus fine que

<sup>166</sup> V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8702 ; J. A. K. Howard, V. J. Hoy, D. O'Hagan, G. T. Smith, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12613.

<sup>167</sup> K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy-practical* ; Holden Day : San Francisco, 1964.

dans l'état isotrope à  $1651\text{ cm}^{-1}$  (vibration d'élongation  $\nu_{\text{C=O}}$ ). Ces valeurs montrent que les molécules, dans la mésophase, sont associées par de fortes liaisons hydrogène. Dans l'état cristal-liquide, il n'y a pas de bande correspondant à des amides non engagées dans des liaisons hydrogène. Ceci indique que la mésophase est hautement organisée. De fait, à l'état cristallin, à une température de  $27^\circ\text{C}$ , il n'y a pas de changement significatif par rapport au spectre observé à l'état cristal-liquide (ronds verts sur les graphes).



**Figure 20** : Spectres FT-IR du composé **34** à différentes températures. À gauche, zone de la vibration d'élongation  $\nu_{\text{NH}}$ , à droite, zone de la vibration d'élongation  $\nu_{\text{C=O}}$ .

### 3.6. Modélisation de l'arrangement moléculaire du composé **34** au sein de la mésophase $\text{Col}_h$

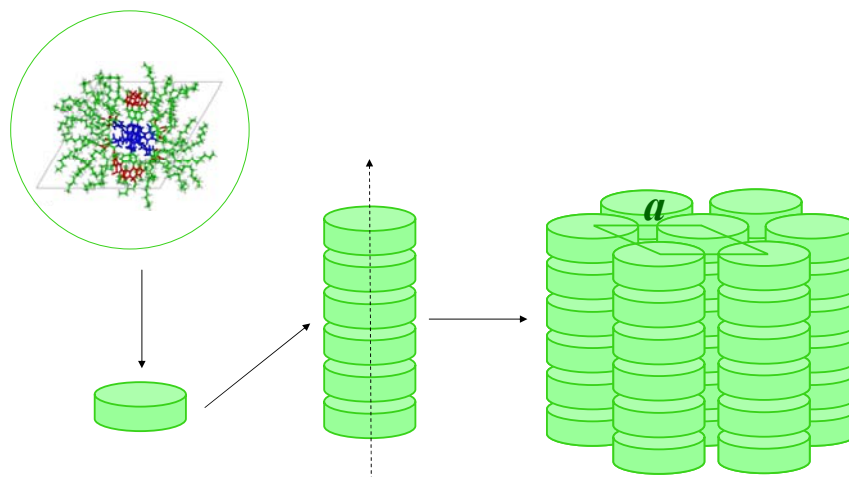
Cette modélisation a été réalisée à partir de la structure cristalline du composé **31**. Nous sommes en effet partis de l'hypothèse selon laquelle l'arrangement moléculaire au sein de la mésophase  $\text{Col}_h$  de **34** gardait certaines caractéristiques de la structure cristalline de **31** : des dimères dans lesquels les deux Bodipys sont connectés par de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires, ces dimères formant des chaînes étendues par l'empilement des noyaux Bodipys adjacents (voir structure aux rayons X de **31**). Des liaisons hydrogène impliquant les fragments  $\text{BF}_2$  des Bodipys et les protons des noyaux phényles sont également à prendre en compte.

L'hypothèse de la rétention partielle de la structure cristalline de **31** dans la mésophase  $\text{Col}_h$  de **34** a en outre été confortée par les mesures de spectroscopie FT-IR en température variable

qui montrent que la liaison hydrogène intermoléculaire entre les groupements amides est effective.

Pour cette raison, un dimère de Bodipy **34**, connecté par des liaisons hydrogène entre les amides a été utilisé comme motif élémentaire pour la modélisation moléculaire.

Dans le modèle proposé, les dimères de Bodipys se comportent comme des disques rigides s'empilant les uns au-dessus des autres pour former des colonnes (voir **figure 21**).

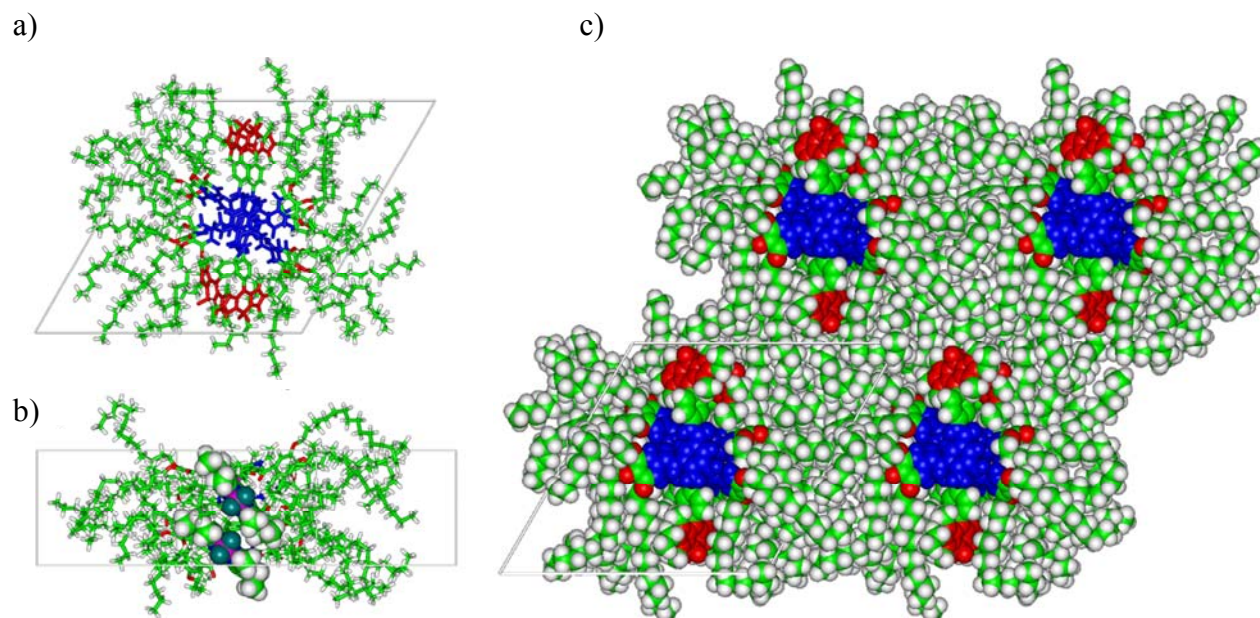


**Figure 21** : Organisation moléculaire suggérée au sein de la mésophase colonnaire de symétrie hexagonale, basée sur la structure aux rayons X de **31** et sur la diffraction des rayons X du composé **34**.

La dynamique moléculaire a été utilisée dans le but de justifier ce modèle et de faire le parallèle entre les distances fondamentales repérées par diffraction des rayons X et les dimensions de la molécule **34**.

Un modèle moléculaire a été construit à partir des données extraites de la diffraction des rayons X, dans une cellule hexagonale, de paramètre de maille  $a$  de 35,1 Å (voir paragraphe III. 4.) et d'épaisseur 15,2 Å. Cette valeur de 15,2 Å correspond à 4 molécules s'empilant les unes sur les autres (deux dimères,  $4 \times 3,8$  Å, **figures 22a**) et **22b**) et est en accord avec les résultats de DRX. En effet, connaissant le volume moléculaire  $V_M$  de **34** et la section  $S$  d'une colonne, nous pouvons en déduire l'épaisseur  $h$  d'un plateau de la colonne, autrement dit la périodicité de l'empilement des Bodipy au sein d'une colonne ( $V_M = S \cdot h$ ).  $h$  vaut donc 3,8 Å dans le cas de **34**. Dans ces conditions, la modélisation met en évidence un remplissage quasi complet du volume disponible, avec une densité calculée de 0,95 (**figure 22c**).

Une augmentation de la micro-ségrégation pendant la durée de la simulation a été observée. Les chaînes aliphatiques entourent totalement le coeur des molécules (plates formes aromatiques) ainsi que les sous-unités Bodipy, contribuant efficacement à la stabilisation de l'édifice.



**Figure 22** : Modélisation de l'arrangement au sein de la mésophase Col<sub>h</sub>. a) vue du dessus de l'arrangement au sein d'une colonne formées de dimères à liaisons hydrogène de Bodipys (plate forme centrale en bleu, sous-unités Bodipys en rouge) ; b) vue de côté de l'empilement de 4 molécules de **34** (deux dimères) et des interactions entre Bodipys au sein d'une colonne ; c) vue de l'auto-assemblage des molécules de **34** dans le réseau hexagonal de la mésophase Col<sub>h</sub>, obtenue par modélisation.

Cette simulation a en outre mis en évidence la rétention, par rapport à la structure cristalline de **31**, de l'empilement des plateformes centrales stabilisé par liaisons hydrogènes (distance moyenne de 3,8 Å, par rapport à 3,6 Å dans la structure cristalline), avec une alternance régulière des sous-unités Bodipys latérales. Des interactions H-F entre les fragments Bodipy *via* le fragment BF<sub>2</sub>, au sein des colonnes, sont également observées, et leur distance moyenne est de 3,8 Å. En fait, comme le montre la **figure 22b**), la sous-unité Bodipy des molécules au sein de cet arrangement ne se trouve pas dans le même plan que la plateforme centrale, mais légèrement inclinée par rapport au plan du réseau. Ceci permet un contact renforcé entre les cœurs indacènes.

Cette modélisation permet cependant uniquement d'avoir une vision locale de l'organisation moléculaire, et cet empilement ne s'étend probablement pas à grande distance, étant donné l'absence de pics additionnels caractéristiques sur les diffractogrammes.

### *3.7. Observation de la luminescence à l'état solide en fonction de la température*

Les propriétés de fluorescence du composé **34** ont été étudiées dans la mésophase et à l'état liquide isotrope grâce à un microscope à fluorescence équipé d'un dispositif permettant de faire varier et de contrôler la température.

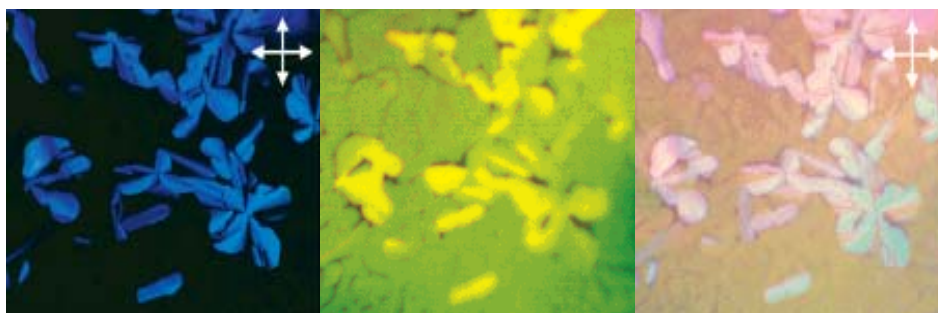
À l'état de fluide isotrope, c'est-à-dire lorsque la température est supérieure à 217°C, la luminescence observée sans polariseur, en excitant l'échantillon à une longueur d'onde de 300-350 nm, est uniformément jaune-verte. Ceci correspond bien à un état dans lequel les molécules sont distribuées de façon aléatoire. Lorsque l'échantillon est refroidi à 212°C, et que les molécules passent à l'état de cristal liquide, des textures constituées de pseudo-hélices au sein d'un milieu homéotrope se forment (voir **figure 23 milieu**).

La fluorescence observée sous le microscope n'est plus homogène et deux types de zones sont clairement identifiables : des zones émettant dans le jaune et des zones émettant dans le vert. Ces textures correspondent parfaitement à celles observées à la même température par microscopie à lumière polarisée lorsque les polariseurs sont croisés (voir **figure 23 gauche**), comme le prouve la superposition des deux clichés (voir **figure 23 droite**). Autrement dit, les pseudo-hélices, qui correspondent à des colonnes en position parallèle au plan d'observation, émettent dans le jaune, alors que le domaine homéotrope, qui correspond à des colonnes perpendiculaires au plan d'observation, émettent dans le vert.

Cette superposition parfaite des deux types de textures permet donc d'affirmer qu'il existe une corrélation entre la longueur d'onde d'émission et l'orientation des molécules au sein de la mésophase.

Pour la première fois, la texture d'un composé thermotrope construit sur le squelette Bodipy a été observée par émission de fluorescence.

En refroidissant l'échantillon, lors de la transition entre la mésophase et l'état cristallin à 28°C, un changement de couleur est observé en fluorescence. Cette fluorescence passe globalement du jaune-vert au rouge-orangé.



**Figure 23** : Composé **34** observé à 212°C. À gauche, cliché obtenu par POM (lumière blanche, polariseurs croisés (croix blanche)). Au milieu, cliché obtenu par microscopie de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 300-350$  nm) sans polariseurs. À droite, superposition des deux clichés.

### 3.8. Propriétés de gélification de solvants organiques

#### 3.8.1. Tests de gélification et détermination des concentrations minimales de gélification

Récemment, plusieurs équipes ont montré qu'il était possible de gélifier divers solvants organiques avec des molécules amphiphiles équipées de plateformes fonctionnalisées par des fonctions amide comme les 1,3,5-benzènetricarboxamide<sup>168</sup>. Les molécules forment des agrégats qui s'organisent en longues fibres par formation de réseaux étendus de liaisons hydrogène. Ainsi, la présence des trois fonctions amide sur nos molécules et les observations faites durant l'étude de leurs propriétés mésomorphes (formation d'agrégats colonnaires), nous ont conduit à tester les propriétés de gélification des trois composés **32**, **33** et **34** dans divers solvants de polarité différentes, protiques et non-protiques. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le **tableau 8**.

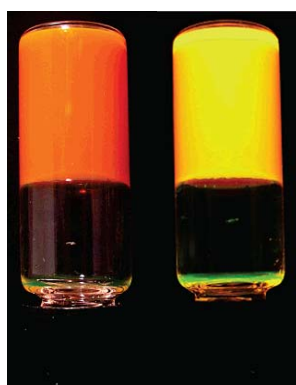
Les tests sont pratiqués de la manière suivante : des quantités connues de Bodipy et de solvant sont introduites dans un pilulier, et le mélange est chauffé à haute température afin d'obtenir une solution fluide et homogène. Après refroidissement, nous observons s'il y a formation d'un précipité, si le produit est totalement insoluble, ou au contraire si c'est une solution qui est obtenue. Nous considérons qu'il y a formation d'un gel si le mélange obtenu après refroidissement ne coule pas lorsque le pilulier est retourné.

<sup>168</sup> F. Camerel, C. F. J. Faul, *Chem. Comm.* **2003**, 1958 ; J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14759 ; Y. Yasuda, Y. Takebe, M. Fukumoto, H. Inada, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 740.

Composé Solvant	32	33	34
$C_{12}H_{26}$	Précipité	Précipité	<i>Gel (8,7)</i>
$C_9H_{20}$	Précipité	Précipité	<i>Gel (7,3)</i>
$C_6H_{14}$	Précipité	Précipité	Précipité
$C_6H_{12}$	Solution	Solution	Solution
$CH_2Cl_2$	Solution	Solution	Solution
$CHCl_3$	Solution	Solution	Solution
$CH_3OH$	Insoluble	Insoluble	Insoluble
<b>DMF</b>	Solution	Solution	<i>Gel (7,3)</i>
<b>DMSO</b>	Solution	Solution	Solution
$H_2O$	Insoluble	Insoluble	Insoluble

**Tableau 8** : Tests de gélification avec les composés **32**, **33** et **34**. Quand un gel est obtenu, le nombre entre parenthèses indique la concentration minimale en mmol par litre à laquelle le gel se forme.

Nous avons ainsi constaté que seul le composé **34**, portant des chaînes grasses à 16 carbones, donnait des résultats satisfaisants au niveau des propriétés de gélification puisqu'il gélifie des alcanes linéaires (solvants non polaires) comportant 9 à 12 carbones, ainsi que la DMF, dans les conditions de concentration indiquées dans le **tableau 8**.



**Figure 24** : Test de gélification du composé **34** dans le nonane (concentration = 10,0 mmol.L<sup>-1</sup>). À gauche, à la lumière du jour ; à droite, sous irradiation UV à 356 nm.

Les gels obtenus sont stables et très robustes. Lorsque ces gels sont observés sous une lampe UV, ils sont extrêmement fluorescents (voir **figure 24**). La présence du fluorophore Bodipy permet ainsi d'obtenir un gélifiant luminescent très efficace. Cette découverte fait partie des rares cas observés dans la littérature de gélifiants luminescents à un seul composant (voir introduction générale).

Nous pouvons supposer que dans le cas des composés à chaînes carbonées plus courtes **32** et **33**, ( $C_8$  et  $C_{12}$ ), la fraction volumique entre les parties rigides et flexibles n'est pas favorable à l'obtention de gels. Pour que le processus de gélification ait lieu, il faut trouver l'équilibre entre la solubilité des molécules et leur tendance à s'aggréger. Le parallèle peut être fait avec l'élaboration de composés mésomorphes : l'équilibre doit cette fois être trouvé entre l'état fondu (isotrope) et un état non cristallin dans lequel le juste rapport entre parties rigides et flexibles conduit à une microségrégation et à l'émergence de mésophases.

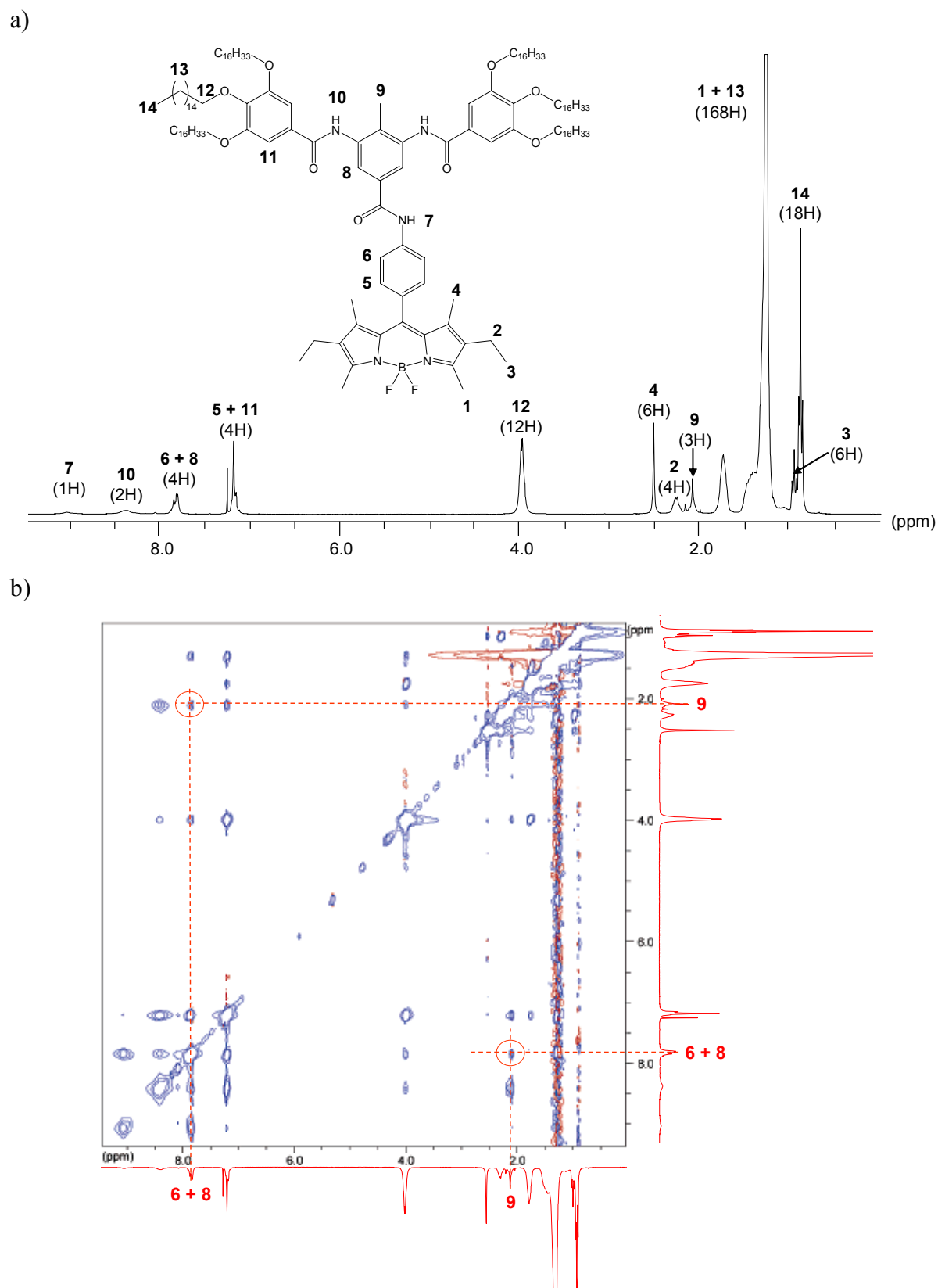
### 3.8.2. RMN $^1H$ et $^{13}C$ , expériences 2D NOESY sur le Bodipy **34**

La **figure 25a**) présente le spectre RMN  $^1H$  en solution dans  $CDCl_3$  de **34**, ainsi que l'attribution des signaux correspondants.

La **figure 25b**) présente le spectre RMN  $^1H$  2D (expérience NOESY) réalisé à partir d'une solution de Bodipy **34** relativement concentrée ( $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$ ) dans  $CDCl_3$ . Il y a beaucoup de corrélations visibles sur ce spectre 2D, mais malheureusement, les signaux correspondant aux protons aromatiques 6 et 8 se recouvrent fortuitement, et il en est de même pour les signaux des protons 5 et 11. À l'exception de la corrélation entre les protons 9 et 6 (pointillés rouges sur la **figure 24b**), ces corrélations ne peuvent donc pas être attribuées sans ambiguïté.

Dans la structure aux rayons X du modèle **31** décrite plus haut, la distance intramoléculaire entre les protons 9 et 6 est de 4,9 Å. L'interaction observée en RMN 2D pour **34** n'est donc pas intramoléculaire. Par contre, la distance intermoléculaire entre ces deux protons au sein d'un dimère du modèle **31** assemblé par liaisons hydrogène (voir description de l'arrangement moléculaire de **31**) est de 3,9 Å. Les dimères de **31** observés sur la structure aux rayons X sont donc robustes puisqu'ils peuvent être détectés, pour l'analogie à chaînes grasses **34**, dans des solutions relativement concentrées par RMN.





**Figure 25** : a) Spectre RMN 1D ; b) Spectre 2D (NOESY) du composé **34** en solution concentrée dans  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.8.3. RMN $^1\text{H}$ et $^{11}\text{B}$ à température variable sur des gels dans le nonane

Les propriétés de gélification du composé **34** dans le nonane ont été étudiées dans un premier temps par RMN à température variable. Pour ce faire, un gel de concentration  $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  a été préparé.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de **34** enregistrés à température ambiante en solution dans  $\text{CDCl}_3$  et sous forme de gel dans le nonane sont fortement dépendants du solvant. Dans  $\text{CDCl}_3$ , les signaux sont bien résolus et sont en accord avec la structure de la molécule.

En revanche, sous forme de gel dans le nonane, à température ambiante, aucun des signaux caractéristiques des protons du coeur diazaindacène et des noyaux phényles de la plateforme ne sont visibles. Les signaux correspondant aux protons des chaînes hexadécyle sont de plus masqués par les signaux très intenses dus à la résonance des protons du solvant. Ces observations appuient l'hypothèse selon laquelle le composé se trouve sous forme d'agrégats dans le nonane. En effet, la formation d'agrégats par des interactions intermoléculaires provoque une diminution de la mobilité des molécules en solution, ce qui se traduit par un élargissement des signaux de résonance en RMN<sup>169</sup>.

Lorsque la température augmente, les signaux correspondant aux protons aromatiques à 6,77, 6,94, 7,23, 7,51 et 7,61 ppm ainsi qu'aux protons  $-\text{OCH}_2-$  à 3,58 et 3,63 ppm apparaissent graduellement (voir **figure 26a**). Lorsque la température est à nouveau diminuée, ces signaux disparaissent progressivement et deviennent trop larges pour être correctement distingués. Ceci signifie qu'au fur et à mesure que la température diminue, les molécules se réagrègent.

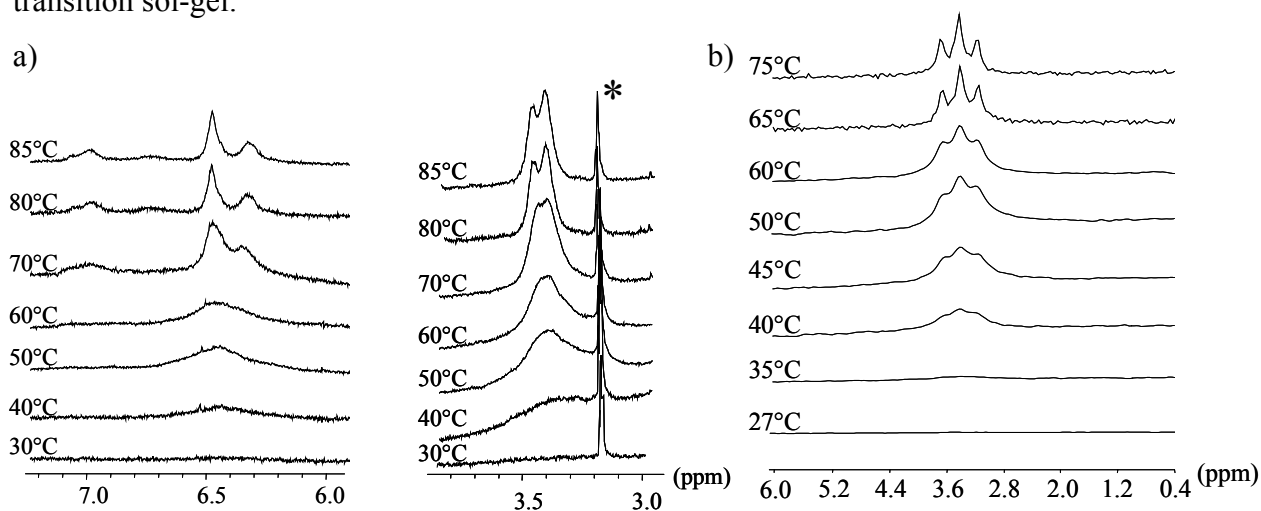
Nous avons obtenu les mêmes résultats lors des études en RMN  $^{11}\text{B}$  à température variable (voir **figure 26b**). Lorsque le composé **34** est sous forme de gel, à température ambiante, aucun signal n'est observé. Mais au fur et à mesure que la température augmente, le triplet caractéristique du couplage de l'atome de Bore avec deux fluors ( $^1J = 34,5 \text{ Hz}$ ) apparaît peu à peu à 3,39 ppm, pour devenir bien défini à  $75^\circ\text{C}$ . Comme en RMN  $^1\text{H}$ , ce processus est parfaitement réversible, puisque le triplet disparaît au fur et à mesure que la température est abaissée.

Ces expériences montrent que le processus de gélification du nonane est induit par l'agrégation des molécules en de larges objets et que le coeur de ces molécules, c'est-à-dire la plate forme tris-amide, est impliqué dans ce processus de gélification.

---

<sup>169</sup> H. Günther, *La spectroscopie de RMN*, 1993, Masson, Paris.

Néanmoins, nous pouvons noter que l'apparition ou la disparition des signaux en RMN est un processus continu qui ne permet donc pas de déterminer avec précision la température de transition sol-gel.

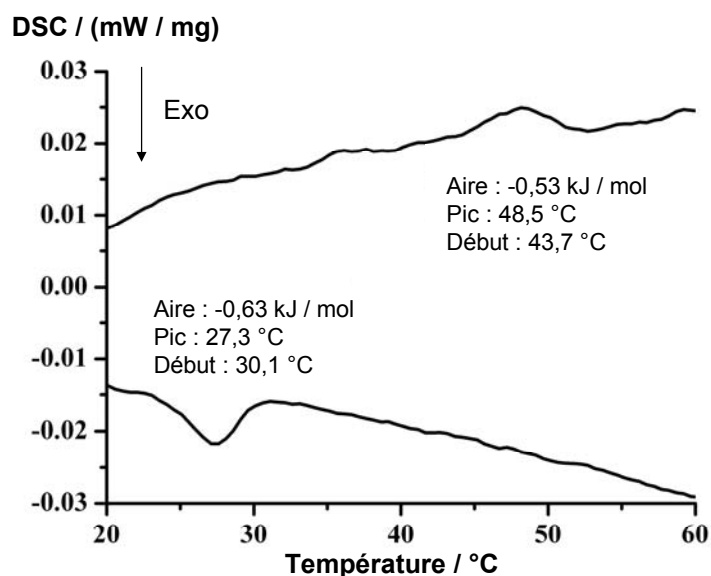


**Figure 26** : Expériences de RMN en température variable de **34** dans le nonane (concentration du gel =  $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). a) RMN  $^1\text{H}$ , à gauche, zone des aromatiques ; à droite, protons  $-\text{OCH}_2-$  ; b) RMN  $^{11}\text{B}$ . L'astérisque correspond au signal du MeOH utilisé comme référence externe.

#### 3.8.4. Détermination de la température de transition sol-gel par DSC, observation des gels de nonane par POM

Pour mesurer avec précision la température de transition sol-gel dans le nonane, des expériences de DSC ont été menées sur deux gels de concentrations différentes ( $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  et  $14,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Pour effectuer ces mesures, les gels ont été introduits dans des capsules en aluminium scellées qui ont été soumises à plusieurs cycles de variations de température entre  $10$  et  $100^\circ\text{C}$  (le nonane bout à  $150,8^\circ\text{C}$  et fond à  $-51^\circ\text{C}$ <sup>170</sup>). Les tracés obtenus montrent une seule transition réversible centrée à  $48,5^\circ\text{C}$  ( $\Delta H = 0,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) pour le gel à  $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  (voir **figure 27**) et  $48,1^\circ\text{C}$  ( $\Delta H = 0,59 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) pour le gel à  $14,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  sur les courbes de chauffe. Lorsque les échantillons de gels sont refroidis, la transition retour est observée, à des températures beaucoup plus basses de  $27,3^\circ\text{C}$  pour le gel à  $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  et de  $26,9^\circ\text{C}$  pour le gel à  $14,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  (supercooling).

<sup>170</sup> *Handbook of Chemistry and Physics*, 54<sup>th</sup> ed. ; CRC Press : Boca Raton, FL, 1973-1974 ; p C-394.



**Figure 27** : Tracés DSC du gel de **34** dans le nonane (concentration 10,0 mmol.L<sup>-1</sup>). Tracé du haut : deuxième chauffe, tracé du bas, premier refroidissement.

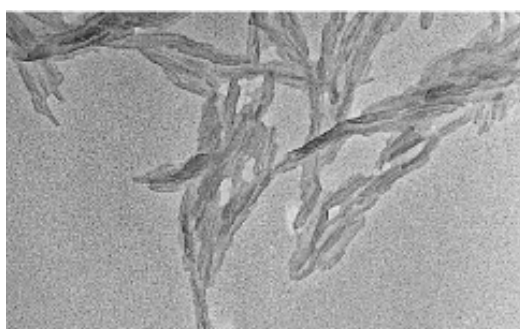
L'observation des gels de nonane par microscopie à lumière polarisée montre que ce sont des matériaux visqueux et légèrement biréfringents. Ceci conforte l'hypothèse selon laquelle ces gels sont formés par auto-assemblage de larges objets anisotropes. Lorsque la température de transition sol-gel est dépassée (au-delà de 48,1°C pour une concentration de 14 mmol.L<sup>-1</sup> ou de 48,5°C pour une concentration de 10 mmol.L<sup>-1</sup>), le matériau devient fluide et isotrope, et l'échantillon apparaît totalement éteint entre polariseurs croisés. En refroidissant, le passage d'un état fluide isotrope vers un état visqueux biréfringent confirme l'existence d'une transition sol-gel parfaitement réversible.

Ces observations, couplées aux expériences de RMN en température variable, démontrent l'existence d'une transition réversible d'un état gel constitués de larges objets (DSC) vers un état fluide isotrope constitué de plus petits agrégats ou de molécules isolées (RMN).

### 3.8.5. Morphologie des gels de nonane, MET (Microscopie Électronique à Transmission) et Microscopie Électronique de Cryofracture (FFEM)

Des expériences de MET ont d'abord été menées pour examiner la morphologie de ces gels et également la nature des agrégats impliqués dans le processus de gélification. Les clichés ont été obtenus à partir d'un gel de nonane dilué (voir **figure 28**). Ces clichés ont révélé la

présence de fibres mesurant jusqu'à 500 nm de long et d'un diamètre de 20 nm. Lorsque la concentration du gel augmente, ces fibres ont tendance à s'interconnecter en un réseau tridimensionnel plus étendu. L'immobilisation du solvant dans les interstices créés au sein du réseau est à l'origine du processus de gélification. Ceci correspond au comportement classique déjà observé pour des organogels, dans lesquels un réseau tridimensionnel d'agrégats en forme de fibres emmêlées est responsable du processus de gélification des solvants<sup>171</sup>. Ces fibres sont épaisses comparées aux dimensions d'une molécule isolée, ce qui permet de supposer qu'elles correspondent à des paquets d'assemblées moléculaires allongées plus petites.



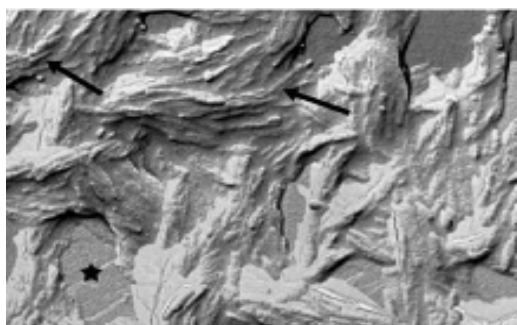
**Figure 28** : Cliché MET d'un gel dilué ( $0,125 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) de **34** dans le nonane.

Afin d'avoir une meilleure compréhension du phénomène d'association de ces fibres dans le gel, nous avons ensuite effectué des expériences de microscopie électronique sur des répliques métalliques obtenues après cryofracture d'un gel de nonane de concentration  $12,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  de **34**. Cette technique permet de préserver la structure originelle du gel, et d'observer directement les objets. Nous avons ainsi obtenu des clichés montrant clairement des assemblages de fibres interconnectés mais malheureusement, la cristallisation du nonane ne permet pas d'observer la formation du réseau à plus grande échelle (voir **figure 29**).

La présence des agrégats fibreux allongés indique que l'auto-assemblage des molécules **34** résulte probablement de fortes interactions intermoléculaires très directionnelles.

---

<sup>171</sup> M. Kimura, S. Kobayashi, T. Kuroda, K. Hanabusa, H. Shirai, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 335 ; L.A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201; K. Hanabusa, C. Koto, M. Kimura, H. Shirai, A. Kakehi, *Chem. Lett.* **1997**, 429 ; P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133 ; Y. Yasuda, E. Lishi, H. Inada, Y. Shirota, *Chem. Lett.* **1996**, 575.



**Figure 29** : Cliché FFEM d'un gel de **34** dans le nonane ( $12,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Les flèches noires indiquent les fibres interconnectées, et l'étoile noire correspond à une zone où le solvant a cristallisé.

### 3.8.6. Spectroscopie FT-IR à température variable sur un gel de nonane

Pour examiner le rôle joué par les fonctions amides et le réseau de liaisons hydrogène dans le processus de gélification du nonane, des mesures de spectroscopie IR à température variable sur le gel le plus concentré ( $14,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) ont été effectuées.

À température ambiante, le spectre IR du gel présente deux bandes clairement attribuables à des amides engagées dans un réseau de liaisons hydrogène : une bande  $\nu_{\text{C=O}}$  à  $1645 \text{ cm}^{-1}$  et une bande  $\nu_{\text{NH}}$  à  $3287 \text{ cm}^{-1}$ . En chauffant le gel, jusqu'à  $91^\circ\text{C}$ , aucun changement dans la forme, la position et l'intensité de ces deux bandes n'a été observé. Ceci montre que le réseau de liaisons hydrogène présent dans le gel est conservé au-delà de la transition sol-gel et après la fusion du gel.

En conséquence, la transition sol-gel observée à  $48^\circ\text{C}$  sur les courbes de chauffe en DSC n'est pas attribuable à une destruction du réseau de liaisons hydrogène formé par les liaisons amide. La formation du gel est donc due à un autre processus d'agrégation impliquant probablement les noyaux diazaindacènes du composé **34**.

Pour confirmer cette hypothèse, des mesures de spectroscopie d'absorption UV-Visible et d'émission de fluorescence à concentration et température variables ont été effectuées.

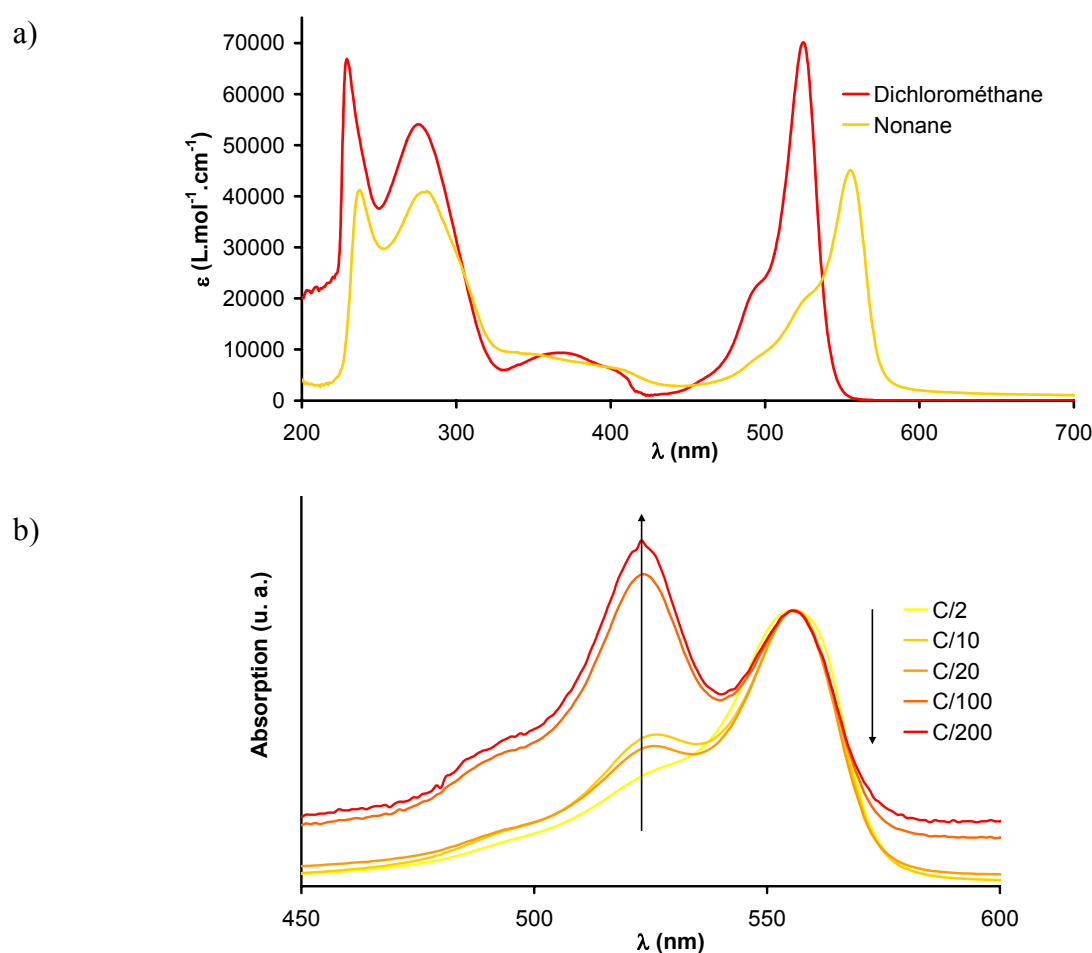
### 3.8.7. Spectroscopie d'absorption UV-Visible à concentration variable

La **figure 30a**) représente l'allure du spectre d'absorption du composé **34** en solution diluée ( $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dans ces conditions, le spectre est caractéristique de la famille des Bodipys (voir paragraphe **III.6.**, propriétés photophysiques en solution dans

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Dans le nonane, à une concentration de  $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , une nouvelle bande d'absorption à plus faible énergie est clairement visible à 555 nm (voir **figure 30a**).

Une solution plus concentrée de **34** dans le nonane ( $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) a alors été préparée. Lorsque celle-ci est progressivement diluée, une bande d'absorption apparaît à 526 nm et son intensité augmente au fur et à mesure que la concentration de la solution diminue. Dans le même temps, l'intensité de la bande à 555 nm diminue progressivement (voir **figure 30b**).

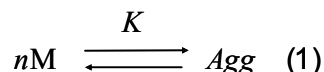
Le Bodipy **34**, en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> qui est un bon solvant pour ces espèces, est sous forme de molécules isolées (monomères). La bande d'absorption à 526 nm peut donc être attribuée, en accord avec les mesures précédentes, à l'absorption de molécules isolées. Dans le nonane, la bande d'absorption à 555 nm qui disparaît lorsque la solution est progressivement diluée, correspond donc à l'absorption des Bodipys **34** se trouvant sous forme d'agrégats.



**Figure 30** : a) Spectres d'absorption de **34** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et dans le nonane ( $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; b) Spectres d'absorption normalisés à 555 nm du composé **34** dans le nonane à différentes concentrations ( $c = 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$ ).

Nous avons ensuite souhaité calculer le nombre  $n$  de molécules M (monomère) de **34** présentes dans l'agrégat responsable de la bande d'absorption à 555 nm.

L'équilibre, de constante  $K$ , existant entre un monomère M et un agrégat (noté *Agg*) contenant  $n$  monomères est représenté par l'équation (1). De cette équation découlent les équations (2) et (3).



$$K = [Agg] / [M]^n \quad (2)$$

$$\ln [Agg] = n \ln [M] + \text{constante} \quad (3)$$

Pour chaque concentration de **34** dans le nonane, nous pouvons écrire :

$$c_0 = n [Agg] + [M]$$

où  $c_0$  est la concentration totale du composé **34** dans la solution.

De plus, d'après la loi de Beer-Lambert, nous avons :

$$[M] = A_M / (\epsilon_M * l)$$

où  $A_M$  est l'absorbance du monomère à la concentration  $c_0$ ,  $\epsilon_M$  le coefficient d'extinction molaire du monomère dans le nonane, et  $l$  est l'épaisseur de la cuve de mesure (1 cm).

En considérant que le nombre  $n$  est constant, l'équation (3) devient alors :

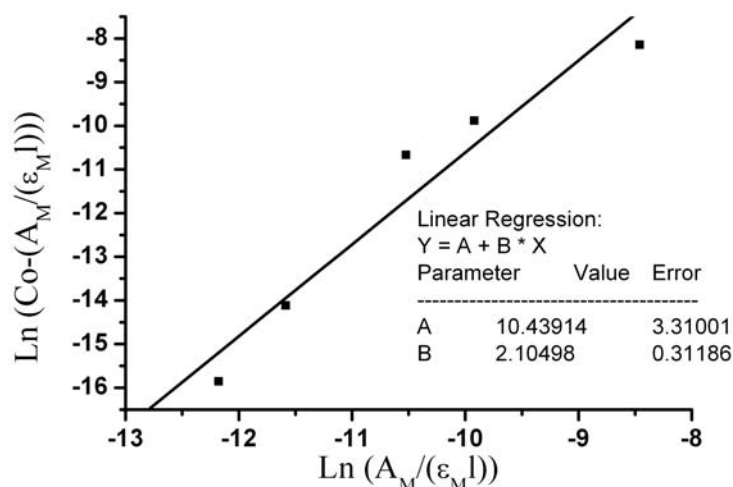
$$\ln (c_0 - (A_M / (\epsilon_M * l))) = n \ln (A_M / (\epsilon_M * l)) + \text{constante}'$$

En dilution, jusqu'à une concentration minimale de  $6 * 10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le nonane, le composé **34** est toujours sous forme d'agrégats. Il est donc impossible de déterminer avec précision le coefficient d'extinction molaire du monomère pur dans ce solvant. Nous avons donc fait l'approximation que le coefficient  $\epsilon_M$  est le même que celui mesuré dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, soit 62000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

$c_0$  est connue pour chaque spectre enregistré, ainsi que  $A_M$ , qui est l'absorbance correspondant à la bande d'absorption à 525 nm. Donc, en traçant  $\ln (c_0 - (A_M / (\epsilon_M * l)))$  en fonction de  $\ln (A_M / (\epsilon_M * l))$ , nous pouvons en déduire  $n$  qui est le coefficient directeur de la droite obtenue



par régression linéaire (voir **figure 31**). Cette méthode permet donc de montrer que l'agrégat absorbant à 555 nm est constitué de  $n = 2$  molécules, c'est donc un dimère, plus souvent appelé excimère.



**Figure 31** : Détermination du nombre de molécules dans l'agrégat absorbant à 555 nm.

La bande d'absorption de l'excimère est déplacée de façon bathochrome par rapport à la bande d'absorption du monomère. Ceci indique que ces excimères sont des agrégats de type J dans lesquels les Bodipys sont arrangés de façon tête-bêche<sup>172</sup> (cf. structure cristalline du composé modèle **31**).

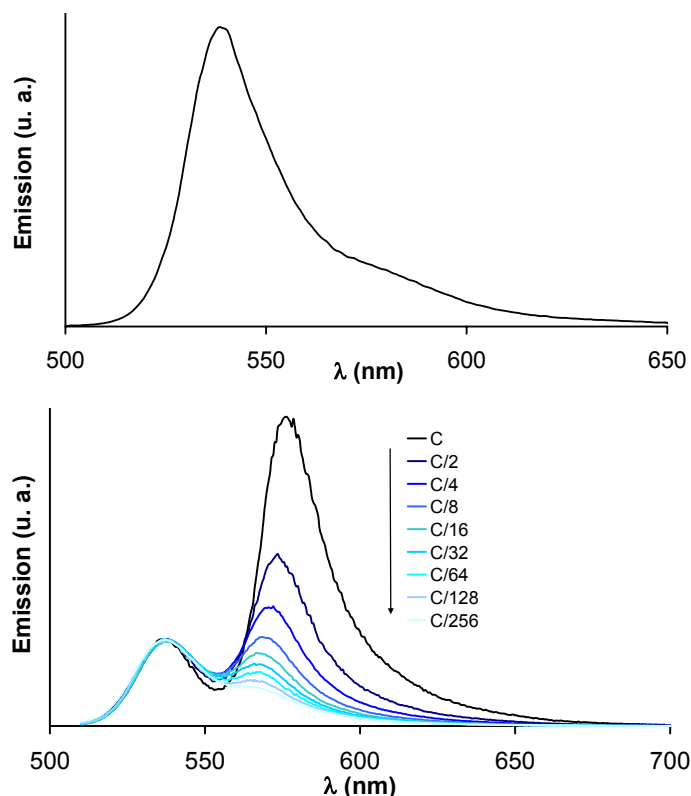
Des agrégats de type H, dans lesquels les Bodipys seraient arrangés de façon cofaciale, ne sont pas envisageables ici pour les raisons suivantes : (i) ces agrégats auraient une longueur d'onde d'émission déplacée de façon hypsochrome par rapport au monomère ; (ii) un tel arrangement est beaucoup moins favorisé pour des raisons stériques puisque les plateformes mésogènes, très encombrées, se retrouveraient elles aussi face à face<sup>173</sup>.

<sup>172</sup> F. Würthner, C. Thalacker, S. Dieler, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245 ; H. Von Berlepsch, H. C. Boettcher, A. Quart, C. Burger, S. Daehne, S. Kirtsen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5255 ; H. Chen, M. S. Farahat, K. Y. Law, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2584 ; W. J. Harrison, D. L. Mateer, G. J. T. Tiddy, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2310

<sup>173</sup> J. Berstein, E. Goldstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *164*, 213 ; M. Tristani-Kendra, C. J. Eckhardt, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1160.

### 3.8.8. Spectroscopie d'émission de fluorescence à concentration et température variables

En solution diluée dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  mol.L $^{-1}$ ), le composé **34** présente, lorsqu'il est excité à une longueur d'onde de 490 nm, une bande d'émission intense centrée à 540 nm avec un épaulement à 580 nm (voir **figure 32** et propriétés optiques en solution).



**Figure 32** : a) Spectre d'émission du composé **34** en solution diluée dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $9,6 \cdot 10^{-7}$  mol.L $^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{exc}} = 490$  nm ; b) Spectres d'émission normalisés à 537 nm d'une solution de **34** dans le nonane à différentes concentrations ( $C = 3,6 \cdot 10^{-5}$  mol. L $^{-1}$ ).

Dans le nonane ( $3,6 \cdot 10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ), la situation est bien différente. Lorsque la solution est excitée à 490 nm, le spectre d'émission présente deux bandes intenses à 537 nm et 576 nm. Nous pouvons, grâce aux mesures effectuées dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , attribuer la bande située à 537 nm à l'émission du monomère. La seconde bande d'émission, se situant vers les plus basses énergies, peut être attribuée à la formation d'un agrégat de noyaux Bodipys, autrement dit, d'un excimère.

La bande d'émission de l'excimère est donc déplacée de façon bathochrome par rapport à la bande d'émission du monomère. Ceci indique à nouveau que ce sont des excimères de type J. Pour étudier l'influence de la concentration sur l'agrégation des cœurs indacène dans le

nonane, une étude de spectroscopie d'émission a été réalisée en diluant progressivement une solution de **34** dans le nonane (voir **figure 32b**). La concentration initiale de **34** dans le nonane est  $C = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et nous avons enregistré le spectre d'émission après chaque dilution.

Nous avons observé qu'au fur et à mesure que la concentration de la solution diminue, l'intensité la bande d'émission à 576 nm diminue également, en faveur de la bande d'émission à 537 nm. Ceci confirme donc que les excimères se désagrègent pour former des monomères, au fur et à mesure de la dilution.

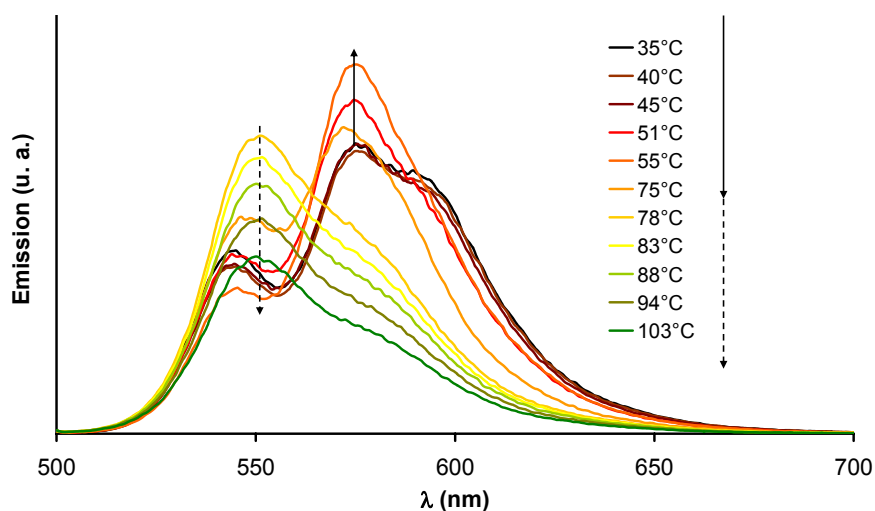
En outre, la **figure 32b**) confirme que les excimères sont toujours présents dans le nonane, à de faibles concentrations de l'ordre de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Forts de ces résultats, nous nous sommes ensuite intéressés au composé **34** sous forme de gel dans le nonane, à une concentration de  $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ , à  $35^\circ\text{C}$ . Le spectre d'émission se compose des deux bandes obtenues précédemment pour la solution dans le nonane, à 544 et 575 nm, et d'une bande d'émission supplémentaire centrée à 592 nm (voir **figure 33**).

Lorsque ce gel est progressivement chauffé, l'intensité, la forme et la position des trois bandes ne varie pas lorsque la température est inférieure à la température de transition sol-gel précédemment déterminée ( $48,5^\circ\text{C}$ , voir **paragraphe II.3.8.3**). Au-delà de cette température de transition, donc dans la phase fluide, l'émission à 592 nm disparaît alors que l'intensité de la bande à 575 nm augmente. Ainsi, l'apparition (disparition) de la bande d'émission à 592 nm est caractéristique de la formation (destruction) du gel.

Une seconde transition est ensuite observée lorsque la température augmente. Au-delà de la transition sol-gel, entre  $55$  et  $78^\circ\text{C}$ , l'émission à 575 nm disparaît totalement pour laisser place à l'émission à 544 nm avec son épaulement vers 580 nm. Les études en concentration variable précédentes ont montré que l'émission à 575 nm était due à un excimère, alors que celle à 544 nm était attribuable au monomère. Ainsi, entre  $55$  et  $78^\circ\text{C}$ , les excimères se désagrègent pour former des monomères.

Lorsque la température est encore augmentée, l'intensité de luminescence des monomères à 544 nm décroît progressivement.



**Figure 33** : Variation du spectre d'émission d'un gel de **34** dans le nonane ( $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) en fonction de la température,  $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$ .

Cette expérience a été reproduite plusieurs fois avec le même gel, et les deux transitions observées sont parfaitement réversibles. Ainsi, lorsque la température décroît, l'intensité de luminescence des monomères à 544 nm augmente jusqu'à ce que les dimères soient reformés et que la luminescence à 544 nm soit transférée à 575 nm. Finalement, le gel se reforme en dessous de  $27,3^\circ\text{C}$ , et la bande d'émission caractéristique du gel à 592 nm réapparaît. Cette bande d'émission à 592 nm correspond à la formation d'agrégats de taille supérieure au dimère, elle est caractéristique de la formation du gel.

Grâce à toutes les expériences menées, le mode de gélification du nonane par le composé **34** peut être précisément décrit. Les molécules de **34** forment des agrégats (au moins des dimères) connectés par un réseau monodimensionnel de liaisons hydrogène, comme le prouvent les expériences de RMN 2D en solution concentrée dans  $\text{CDCl}_3$ , ainsi que la structure aux rayons X du composé modèle **31**. Les expériences de spectroscopie FT-IR en température variable menées sur un gel dans le nonane ont montré que ces liaisons hydrogène ne sont pas rompues lorsque la température dépasse la transition gel-sol déterminée par DSC et observée par POM.

Des expériences de spectroscopie UV-Visible et d'émission de fluorescence à concentration et température variables nous ont permis de montrer que dans le nonane, l'agrégation entre les sous-unités Bodipy des molécules était la force motrice de la formation du gel. En refroidissant, l'assemblage par liaisons hydrogène commence par former des dimères (agrégats J) *via* le cœur indacène des molécules. Puis, à plus basse température, le solvant est immobilisé entre des fibres plus denses (clichés TEM et FFEM).

La formation du gel est donc un processus complexe, combinant plusieurs facteurs intervenant de manière hiérarchisée : la ségrégation hydrophobe, la formation de liaisons hydrogène et enfin des interactions entre les sous-unités Bodipy (formation d'agrégats *via* les fluorophores). Ces dernières sont la principale force motrice de la formation du gel dans le nonane.

### III. Élaboration d'OLEDs à partir des composés 20 à 25

Si les fluorophores **20** à **25** ne présentent pas de propriétés mésomorphes, ils présentent néanmoins des propriétés photophysiques remarquables (absorption intense dans la région spectrale du visible, rendements quantiques de fluorescence élevés et bandes fines d'émission de forte intensité). Les études électrochimiques ont également montré que ces molécules étaient actives du point de vue redox, et que les processus d'oxydation et de réduction se situaient dans une gamme de potentiel accessible. La réversibilité des processus redox centrés sur l'indacène démontre la stabilité des espèces chargées formées par oxydation (radical cation) ou réduction (radical anion) du diazaindacène.

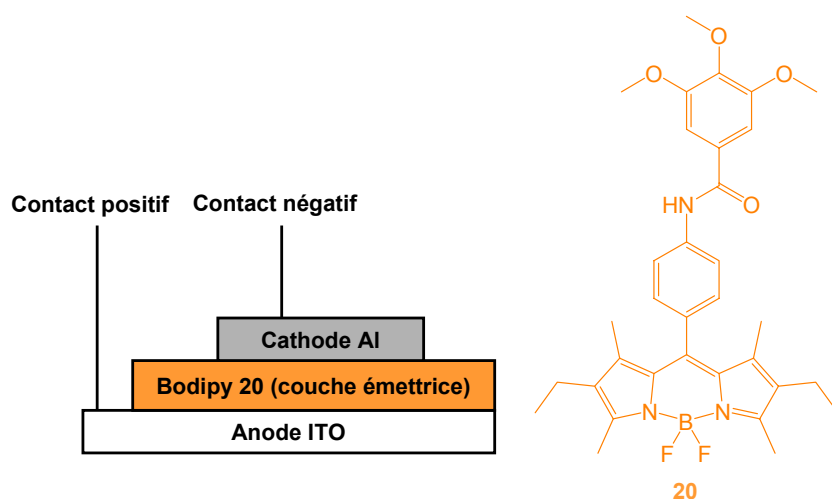
Toutes ces caractéristiques rendent ces composés particulièrement adaptés pour être incorporés dans des dispositifs électroluminescents de type OLEDs. Comme ces molécules ont également la propriété d'être neutres, thermiquement stables et solubles dans la plupart des solvants organiques, elles peuvent facilement être déposées sur des surfaces par évaporation sous vide ou par « spin coating ». Nous avons vu précédemment que ces molécules avaient en outre la propriété de former des films bien organisés sur certaines surfaces, ce qui pourrait accroître la mobilité des charges dans le matériau organisé et augmenter l'efficacité d'émission au sein d'OLEDs.

Les études électrochimiques ont également montré que ces molécules étaient actives du point de vue redox, et que les processus d'oxydation et de réduction se situaient dans une gamme de potentiel accessible. La réversibilité des processus redox centrés sur l'indacène démontre la stabilité des espèces chargées formées par oxydation (radical cation) ou réduction (radical anion) du diazaindacène.

## 1. Formation d'une OLED simple

Afin d'évaluer la capacité de ces composés à former des excitons et leur efficacité comme transporteurs de charges, une simple OLED a été préparée en sublimant le composé **20** pur sous forme d'une couche d'épaisseur 100 nm sur un substrat en verre recouvert d'une couche d'Indium Tin Oxyde (ITO). Cette couche d'ITO joue le rôle d'anode et possède la propriété d'être transparente pour laisser passer la lumière provenant de la couche émettrice. L'électrode de contact est une cathode en aluminium (voir **figure 34**). Cette OLED est dénommée ITO / Bodipy **20** (100 nm) / Al.

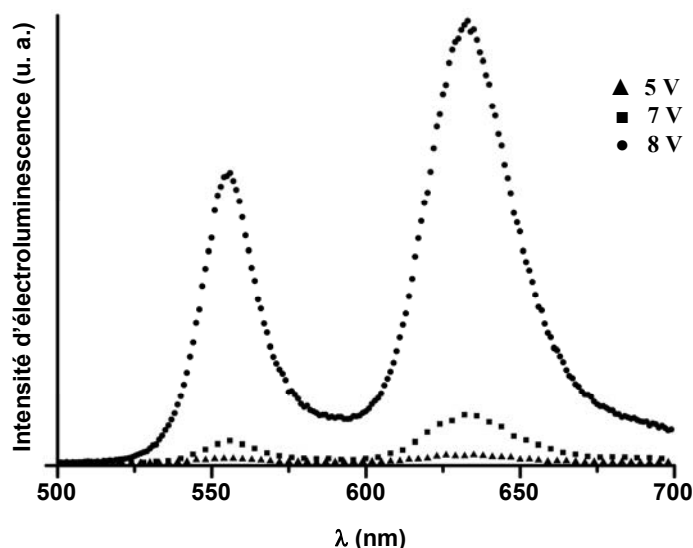
Des diodes analogues ont été préparées à partir des composés à chaînes grasses **21** à **23** mais lorsqu'un courant leur est appliqué, les composés fondent. Une observation des diodes par microscopie optique révèle la formation de gouttes. Ces diodes sont donc instables. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de nous intéresser uniquement, dans la suite de ce travail, aux diodes formées à partir du composé **20**.



**Figure 34** : Schéma simplifié de l'OLED élaborée à partir du composé **20** pur.

Tout d'abord, le spectre de photoluminescence de la couche de Bodipy **20** pur a été enregistré. La longueur d'onde d'excitation est de 390 nm. Ce spectre présente deux bandes d'émission à 545 nm et 633 nm. En comparant ce spectre à celui obtenu en solution diluée, nous pouvons attribuer l'émission à 545 nm au monomère **20** (molécule isolée). L'émission à 633 nm est quant à elle attribuée à des dimères de **20**. Les spectres d'excitation correspondant à ces deux émissions sont identiques et parfaitement superposables au spectre d'absorption de **20** sur toute la gamme spectrale. L'émission de lumière provient donc d'espèce très proches dans les deux cas (monomère et dimère).

Les spectres d'électroluminescence ont ensuite été enregistrés en appliquant des différences de potentiel croissantes entre les deux bornes de cette OLED. Les spectres obtenus présentent, tout comme le spectre de photoluminescence du même dispositif, deux maxima d'émission à 550 nm (émission jaune) et 635 nm (émission rouge) (voir **figure 35**). Cette double émission dans le domaine de la lumière visible explique la couleur orange détectée par le spectroradiomètre.



**Figure 35** : Spectres d'électroluminescence de l'OLED ITO / Bodipy **20** (100 nm) / Al pour diverses différences de potentiel appliquées.

Lorsque la différence de potentiel appliquée à l'OLED augmente, l'intensité d'émission d'électroluminescence augmente, mais le ratio entre les intensités des deux bandes d'émission reste le même. Lorsque du courant est appliqué aux bornes de l'OLED, la couleur observée est donc toujours la même.

Malheureusement, il s'avère que ce matériau se dégrade rapidement et des points sombres apparaissent sur le dispositif. Quand une différence de potentiel constante est appliquée aux bornes de l'OLED, sa luminosité baisse progressivement, jusqu'à ce que la diode soit totalement éteinte.

Néanmoins, il est tout à fait intéressant de constater que ce Bodipy émet de la lumière lorsqu'il est tout simplement pris en sandwich entre deux électrodes (anode en ITO et cathode en aluminium) et qu'un courant est appliqué. Ceci signifie que ce matériau est capable de transporter des charges (électrons et lacunes) et de les accumuler sur une période suffisamment longue pour générer des excitons.

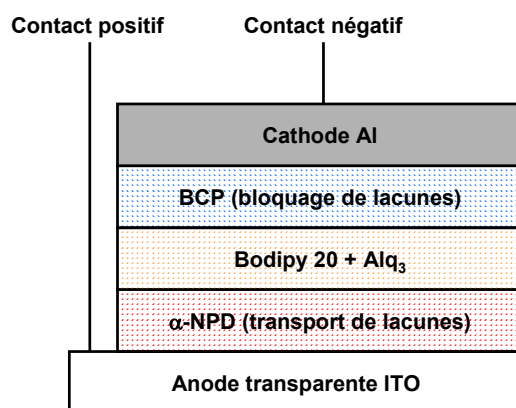
Comme les composés à chaînes grasses **23** à **25** ne forment pas des films électroluminescents stables sous forme pure, nous avons décidé de nous focaliser dans la suite de ce travail sur le composé **20** qui sera incorporé à diverses matrices et utilisé pour l'élaboration de diodes multi-couches.

## 2. OLEDs multi-couches

### 2.1. Couche émettrice à base d'Alq<sub>3</sub>

Afin d'améliorer la stabilité et l'efficacité des OLEDs, le composé **20** a été incorporé par sublimation, au sein d'une OLED multi-couche, à une matrice d'Alq<sub>3</sub>, connu pour être un transporteur d'électrons efficace<sup>174</sup>. Un schéma simplifié des OLEDs préparées est représenté sur la **figure 36**. L'anode est toujours un substrat en verre recouvert d'une couche d'ITO. Une couche de  $\alpha$ -NPD (*N,N'*-di-[(1-naphthyl)-*N,N'*-diphényl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine) joue ensuite le rôle de couche transporteuse de lacunes. Ensuite vient la couche émettrice, composée d'Alq<sub>3</sub> dopé avec le Bodipy **20**, séparée de la cathode en aluminium par une couche de matériau bloqueur de lacunes, la BCP (2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénanthroline)<sup>175</sup>.

Deux OLEDs, différant par le pourcentage molaire de **20** incorporé dans la matrice d'Alq<sub>3</sub> (7% mol et 19% mol), ont été préparées et étudiées. Comme il s'est avéré impossible de contrôler simultanément la vitesse de dépôt de l'Alq<sub>3</sub> et du Bodipy **20**, le pourcentage molaire de **20** dans la matrice a été mesuré, après le dépôt, par spectroscopie UV-Visible.



**Figure 36** : Schéma simplifié des OLEDs multi-couches ITO /  $\alpha$ -NPD (30 nm) / Alq<sub>3</sub> : Bodipy **20** / BCP (7 nm) / Al étudiées.

<sup>174</sup> Y. Hamada, *IEEE Trans. Electron. Devices* **1997**, *44*, 1208.

<sup>175</sup> C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904.



Les couches transporteuses de lacunes et d'électrons ont été choisies en fonction du niveau énergétique de leurs HOMO et LUMO, afin que celles-ci soient le plus proches possibles de ceux du Bodipy **20**, et que lacunes et électrons circulent le plus efficacement possible dans la diode. La **figure 37** représente un diagramme énergétique simplifié de ces OLEDs. Les valeurs des énergies des HOMO et LUMO du  $\alpha$ -NPD et de la BCP sont données dans la littérature<sup>176</sup>. Les énergies de la HOMO et de la LUMO du Bodipy **20** ont été calculées par une procédure adaptée de la littérature<sup>177</sup>. Suivant cette méthode, le potentiel d'oxydation du ferrocène par rapport au zéro du vide est estimé à -4,8 eV. Cette valeur provient du potentiel standard d'électrode  $E^0$  de l'électrode normale à hydrogène (NHE) par rapport au vide (-4,6 eV) et du potentiel standard d'oxydation du ferrocène par rapport à NHE (0,2 V)<sup>178</sup>.

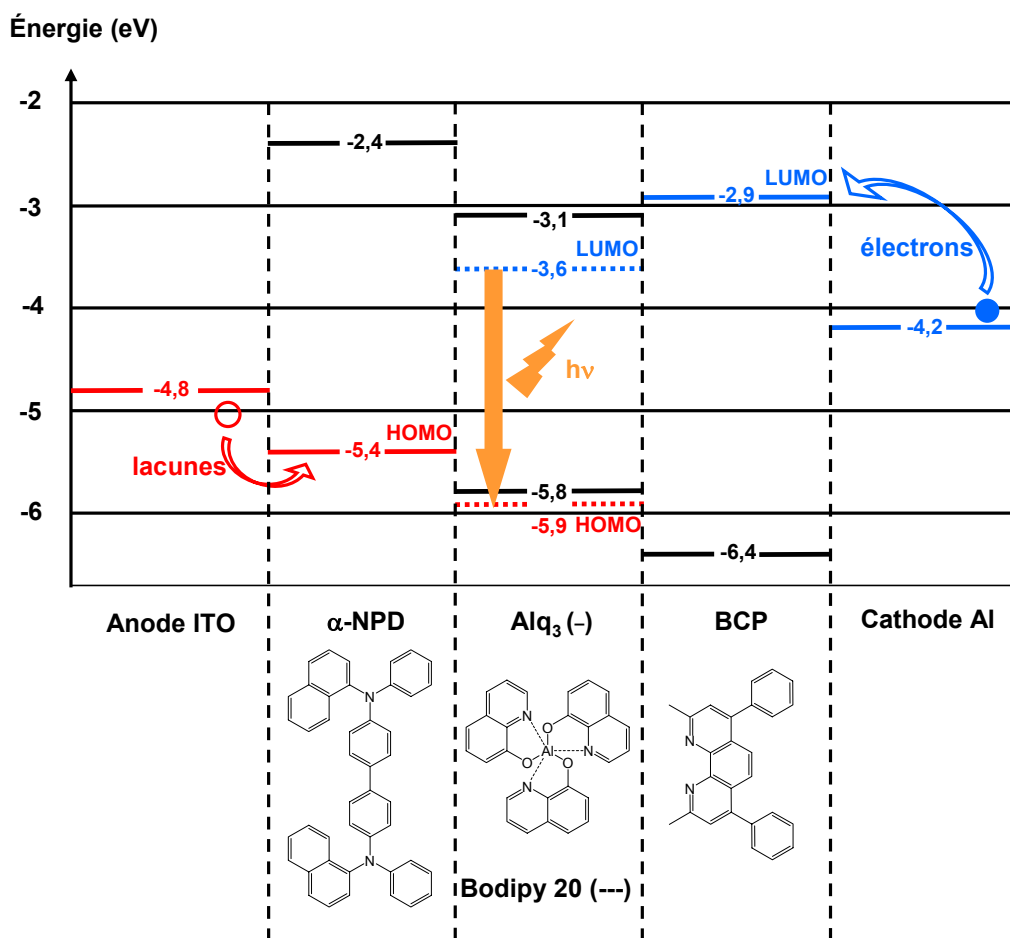
Au niveau de l'anode en ITO, des lacunes (charges positives) sont injectées (notons que les électrons circulent dans le sens inverse de ces lacunes). Ces charges positives passent dans la HOMO de la couche transporteuse de lacunes ( $\alpha$ -NPD) (les électrons se déplacent de la HOMO du  $\alpha$ -NPD vers l'anode en ITO), puis dans la couche émettrice (HOMO du Bodipy) et se retrouvent finalement bloquées à l'interface des deux couches Alq<sub>3</sub> : Bodipy et BCP (couche bloqueuse de lacunes). L'effet de confinement des charges positives favorise la formation de radicaux cations centrés sur le Bodipy.

---

<sup>176</sup> F. Guo, D. Ma, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Semic. Sci. and Technol.* **2005**, *20*, 310.

<sup>177</sup> J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Gusws, R. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551.

<sup>178</sup> A. Bard, R. Faulkner in *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, Ch. 14, pp 634, 1980.



**Figure 37** : Diagramme énergétique simplifié d'une diode multi-couches ITO /  $\alpha$ -NPD / Alq<sub>3</sub> : Bodipy 20 / BCP / Al (en pointillés, niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO du Bodipy 20).

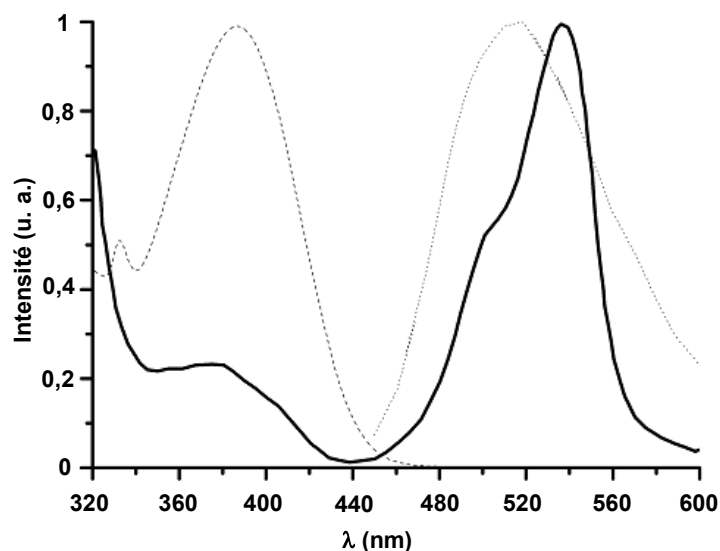
Au niveau de la cathode, des électrons sont injectés jusqu'à ce qu'une différence de potentiel suffisamment élevée soit créée et que par effet tunnel, les électrons passent dans la LUMO de la couche bloqueuse de lacunes (BCP). Ces électrons passent ensuite dans le LUMO de l'Alq<sub>3</sub> et ce dernier, transporteur très efficace d'électrons, les transfère au Bodipy 20 qui se retrouve alors sous forme de radicaux anions.

Ces radicaux (cations et anions) centrés sur le Bodipy se recombinent ensuite pour donner le Bodipy à l'état excité, qui en relaxant émet de la lumière.

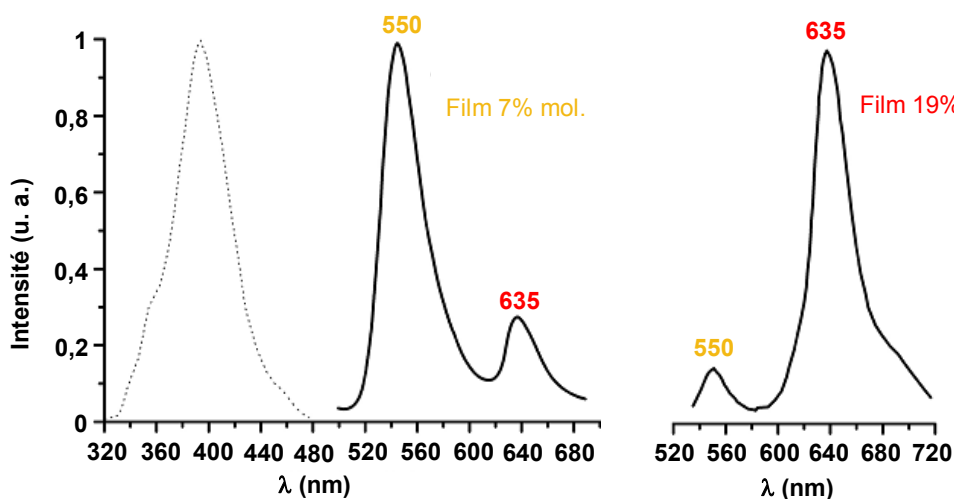
La matrice Alq<sub>3</sub>, outre ses excellentes propriétés de transport d'électrons, est également photoluminescente, comme le montre la bande d'émission à 515 nm obtenue en irradiant un film de ce composé pur à une longueur d'onde de 400 nm (voir **figure 38**)<sup>25</sup>. C'est pour cette raison que l'Alq<sub>3</sub> pur est utilisé en tant que couche émettrice dans un certain nombre d'OLEDs. Ici, en exploitant uniquement ses qualités de transporteur d'électrons, nous

pouvons constater que dans un film d'Alq<sub>3</sub> dopé à 7% en mol avec du Bodipy **20**, aucune émission résiduelle de l'Alq<sub>3</sub> n'est observée lorsque ce film est excité à 400 nm (voir **figure 39**, spectres de photoluminescence du film). Dans ce type de films, il y a un recouvrement spectral idéal (proximité énergétique entre les orbitales LUMO des deux fluorophores) entre la bande d'émission de l'Alq<sub>3</sub> à 515 nm et la bande d'absorption de plus basse énergie du Bodipy **20** à 535 nm (voir **figure 38**, superposition du spectre d'absorption d'un film de **20** pur à l'état solide et des spectres d'absorption et de photoluminescence d'un film d'Alq<sub>3</sub> pur). Ce recouvrement favorise un transfert d'énergie intermoléculaire par échange d'électrons très efficace entre l'Alq<sub>3</sub> à l'état excité et le Bodipy. Ainsi, le spectre de photoluminescence du film à 7% molaire de Bodipy dans Alq<sub>3</sub> présente deux maxima d'émission : l'un se situe à 550 nm (monomère de **20**) et l'autre d'intensité beaucoup plus faible, à 635 nm (dimère de **20**). Aucune émission résiduelle de l'Alq<sub>3</sub> n'est observée dans ces conditions, ce qui prouve l'efficacité du transfert d'énergie intermoléculaire se produisant dans la couche émettrice. Le spectre d'excitation du film présente une bande intense à 400 nm (qui correspond à l'Alq<sub>3</sub>, voir **figure 39**), ce qui montre encore une fois l'efficacité du transfert d'énergie qui se produit entre les deux luminophores, l'Alq<sub>3</sub> qui absorbe et le Bodipy qui émet.

Lorsque le taux de dopage de la matrice d'Alq<sub>3</sub> passe de 7% en mol à 19% en mol de Bodipy, le spectre de photoluminescence du film présente les mêmes bandes d'émission, mais cette fois-ci la bande de plus forte intensité est celle se situant vers les plus basses énergies à 635 nm (voir **figure 39**). Ceci prouve qu'à une concentration plus élevée, les Bodipys se trouvent majoritairement sous forme d'agrégats, avec une contribution non négligeable (environ 6% en intensité) du monomère. Le transfert d'énergie qui avait été observé à des concentrations plus faibles en Bodipy se produit à nouveau ici puisque aucune émission résiduelle de l'Alq<sub>3</sub> n'est observée.

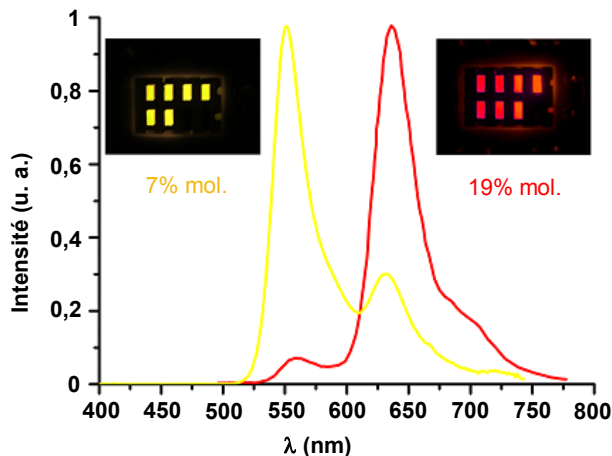


**Figure 38** : Spectre d'absorption d'un film de **20** (ligne continue), spectre d'absorption (ligne discontinue) et d'électroluminescence (ligne pointillée) d'un film d'Alq<sub>3</sub>.



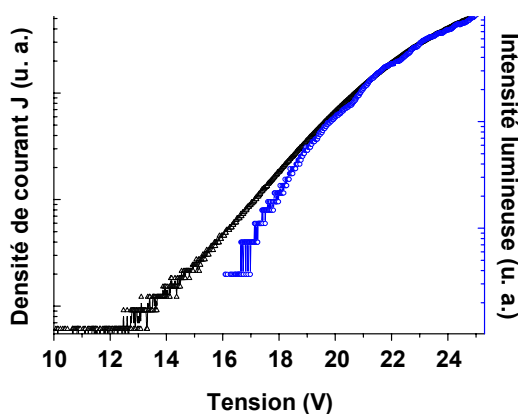
**Figure 39** : Spectres d'excitation (ligne pointillée) et de photoluminescence d'un film à 7 mol% et 19 mol% de Bodipy **20** dans l'Alq<sub>3</sub>.

Les spectres d'électroluminescence des deux OLEDs sont présentés sur la **figure 40**. Ils sont identiques aux spectres de photoluminescence (positions et intensités relatives des deux maxima d'émission). Lorsque l'OLED fonctionne, la couleur de la lumière émise dépend donc du taux de dopage de la matrice d'Alq<sub>3</sub> en Bodipy. Selon ce taux, le Bodipy est majoritairement sous forme de monomère (7% mol, émission jaune majoritaire) ou de dimères (19% mol, émission rouge majoritaire).



**Figure 40** : Spectre d'électroluminescence des diodes ITO /  $\alpha$ -NPD (30 nm) / Alq<sub>3</sub>:Bodipy **20** (7 mol%, 60 nm) / BCP (7 nm) / Al (en jaune) et ITO /  $\alpha$ -NPD (30 nm) / Alq<sub>3</sub>:Bodipy **20** (19 mol%, 60 nm) / BCP (7 nm) / Al (en rouge).

La caractéristique [densité de courant-intensité de lumière-tension] de la diode ITO /  $\alpha$ -NPD (30 nm) / Alq<sub>3</sub>:Bodipy **20** (7 mol%, 60 nm) / BCP (7 nm) / Al est représentée sur le **figure 41**. Au-dessus d'une tension seuil d'environ 13V, la densité de courant est proportionnelle à la différence de potentiel  $V$  appliquée entre les bornes de la diode. En dessous de cette tension seuil, la diode se comporte comme un isolant (résistance infinie, diode bloquante), et les charges injectées ne circulent pas à travers le dispositif. Au-delà de cette tension, les charges circulent dans le milieu (diode passante) et les excitons se forment. Lorsque la double injection de charges aux deux bornes de la diode devient suffisante ( $V = 16V$ ), l'émission de lumière est observée.

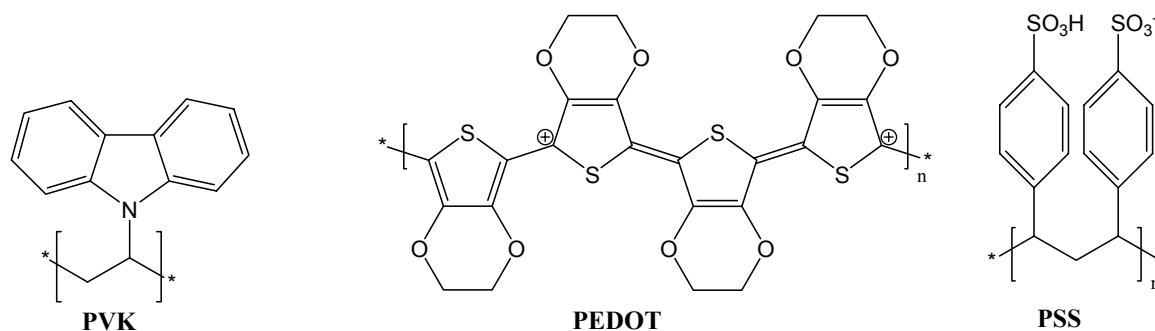


**Figure 41** : Caractéristique [densité de courant (en noir) – intensité lumineuse (en bleu) – tension] de la diode ITO /  $\alpha$ -NPD (30 nm) / Alq<sub>3</sub>:Bodipy **20** (7 mol%, 60 nm) / BCP (7 nm) / Al. Les ordonnées sont en échelle logarithmique.

Nous pouvons remarquer que les deux courbes bleue et noire ne se superposent pas exactement, ce qui signifie qu'au-delà de la tension seuil, toutes les charges injectées ne se traduisent pas par la formation d'excitons, il y a perte d'énergie. En revanche, lorsque de la lumière est émise, la pente de la courbe bleue est plus importante que celle de la courbe noire. Ceci signifie que lorsque la différence de potentiel augmente, l'accroissement de l'intensité lumineuse est plus rapide que celle de la densité de courant. Autrement dit, il y a une augmentation de l'efficacité de la diode (c'est-à-dire le nombre de photons émis par porteur de charge injecté). À des tensions plus élevées, cette différence s'amenuise jusqu'à ce que les deux courbes se superposent. La luminance maximale (intensité d'une source lumineuse dans une direction donnée, divisée par l'aire apparente de cette source dans cette même direction) observée pour ce dispositif est de  $344 \text{ cd} / \text{m}^2$ , alors que pour l'OLED simple (ITO / Bodipy **20** (100 nm) / Al), elle n'était que de  $10 \text{ cd} / \text{m}^2$ .

## 2.2. Couche émettrice à base de PVK

Le PVK (polyvinylcarbazole), dont la formule est représentée dans la **figure 42**, tout comme l'Alq<sub>3</sub>, est lui-même un émetteur luminescent mais purement organique. Il émet de la lumière dans le bleu, à une longueur d'onde de 410 nm.



**Figure 42** : Formules du PVK, du PEDOT et du PSS.

Tout comme l'Alq<sub>3</sub>, le PVK n'est pas utilisé, dans notre cas, directement pour ses qualités de luminescence mais pour ses qualités bien connues<sup>179</sup> de transporteur de lacunes. Dans le cas de l'Alq<sub>3</sub>, la bande d'émission du complexe d'aluminium coïncidait idéalement avec la bande d'absorption S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> du Bodipy **20**, si bien qu'un transfert d'énergie quantitatif avait lieu entre

<sup>179</sup> L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 875.

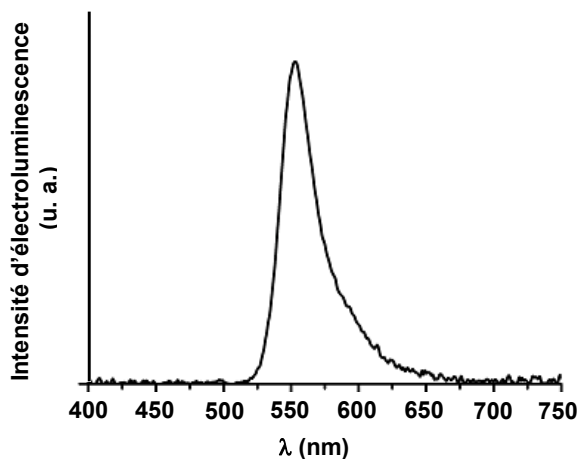
les deux composants de la couche émettrice. Dans le cas du PVK, nous nous attendions au même processus, mais impliquant cette fois la bande d'absorption  $S_0-S_2$  du Bodipy à 367 nm.

Une OLED a donc été préparée en dispersant par « spin-coating » le Bodipy **20** dans du PVK, à raison de 10% en masse. L'anode de cette diode est toujours l'ITO, la cathode est en aluminium et une couche transporteuse de lacunes est insérée entre la couche émettrice et l'anode. Il s'agit cette fois du PEDOT :PSS (Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) poly(styrènesulfonate) (voir structure **figure 42**).

Le PEDOT est un polymère conjugué à base de polythiophène, qui est connu pour être un transporteur efficace de lacunes. Le PSS est un polystyrène sulfonaté. Une partie des groupements sulfonate de ce polymère sont déprotonés et portent donc une charge négative. Le mélange des deux polymères forme un sel macromoléculaire et donc, est utilisé, comme ici, comme polymère conducteur de charges. Une propriété importante de ce polymère est sa solubilité dans l'eau. Il permet en outre d'améliorer le contact entre l'anode en ITO et la couche émissive.

D'un point de vue pratique, des monomères (EDOT) de thiophène sont polymérisés dans une solution électrolytique de PSS. La polymérisation des EDOT est initiée en leur retirant des charges négatives (en injectant des lacunes, polymérisation cationique). Le polymère PEDOT se forme, et dans le même temps, le PSS joue le rôle de contre-anion.

La structure de l'OLED qui a été préparée est la suivante : ITO / PEDOT:PSS (60 nm) / PVK:Bodipy **20** (10% en masse, 100 nm) / Al. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes de l'OLED, une lumière jaune est émise (voir **figure 43**) avec une émission localisée à 550 nm, caractéristique du monomère. Ceci est cohérent avec les diodes précédemment étudiées, puisqu'un dopage de 10% en masse dans le PVK correspond environ à 3% en mole. Nous pouvons donc supposer que dans ce cas de figure, un transfert d'énergie quantitatif a lieu entre l'émission du PVK à 410 nm et l'absorption (transition  $S_0-S_2$ ) du Bodipy **20** à 367 nm puisque aucune émission résiduelle du PVK n'est observée.



**Figure 43** : Spectre d'électroluminescence de l'OLED ITO / PEDOT:PSS (60 nm) / PVK:Bodipy **20** (10% en masse, 100 nm) / Al.

### 3. Résumé

En utilisant la tendance que les Bodipys ont à former des agrégats à l'état solide (voir seconde partie de ce chapitre), des films solides incorporant ce type de fluorophores et présentant une double émission, jaune (émission du monomère) et rouge (émission du dimère) ont pu être obtenus.

En effet, le dopage d'une matrice d'Alq<sub>3</sub> par un Bodipy permet de fabriquer des couches émettrices pour des OLEDs au sein desquelles un transfert d'énergie quantitatif entre l'émission de l'Alq<sub>3</sub> et l'absorption S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> du Bodipy a lieu. Lorsque le taux de dopage de la matrice d'Alq<sub>3</sub> est augmenté, des dimères du fluorophore organique se forment résultant en un déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'électroluminescence.

Il est donc probable qu'en contrôlant précisément le taux de dopage, il devienne possible de moduler finement la longueur d'onde de la lumière émise, du jaune au rouge. Cette modulation n'est possible qu'à l'état solide.

Lorsque le Bodipy est dispersé par « spin-coating » dans un polymère de type PVK, seule l'émission jaune est observée à cette concentration. À nouveau, un transfert d'énergie quantitatif est observé du PVK vers le Bodipy, qui permet de n'observer aucune émission résiduelle du polymère. Cette fois-ci le transfert d'énergie implique la bande d'absorption S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> du Bodipy.

Si le Bodipy **20** présente des qualités certaines dans le cadre de la formation de dispositifs électroluminescents, les analogues à longues chaînes posent des problèmes de démixtion. Un



palliatif possible à ce genre d'inconvénient serait d'introduire à l'extrémité de ces chaînes grasses des groupements polymérisables, de type méthacrylate, afin d'immobiliser les molécules entre elles et de contrôler leur arrangement macroscopique.

#### IV. Conclusion

La première partie de ce travail décrit le cheminement que nous avons effectué en vue d'obtenir des cristaux liquides fluorescents construits à partir du cœur Bodipy. Les premiers composés synthétisés, portant sur le phényle en *meso* du Bodipy une ou deux fonctions amide et 3 ou 6 chaînes grasses ne présentent malheureusement aucune propriété mésomorphe.

Néanmoins, le Bodipy substitué en position 4 du phényle en *meso* par une fonction 3,4,5-trisméthoxybenzamide a permis la formation d'OLEDs sous forme de film pur, ou incorporé à diverses matrices pour l'élaboration de diodes multicouches.

Forts des résultats déjà obtenus au laboratoire dans le cadre de l'obtention de cristaux liquides, de métallomésogènes et d'organogels, nous avons ensuite décidé d'incorporer aux fluorophores organiques remarquables que sont les Bodipys, la plateforme 4-méthyl-3,5-diacylaminotoluène, équipée de chaînes alkoxy latérales. Ceci nous a permis d'obtenir trois molécules possédant des propriétés mésomorphes sur une large gamme de températures. La nature des mésophases observées a pu être élucidée par le croisement des techniques usuelles et le rôle crucial des liaisons hydrogène intermoléculaires dans la stabilisation de ces mésophases a pu être mis en évidence par le biais d'expériences de spectroscopie IR en température variable, dans les divers états de la matière. À partir d'un exemple choisi, la modélisation moléculaire, appuyée par la résolution de la structure aux rayons X de l'analogie à un carbone de ces molécules, a permis de visualiser de façon convaincante l'arrangement moléculaire au sein de ces mésophases.

Enfin, une propriété remarquable du composé portant six chaînes en  $C_{16}$  est la gélification d'alcane linéaires dont le nonane. Le croisement des différentes techniques qui ont été utilisées pour caractériser ces gels ont permis de montrer que la formation du gel résultait d'une combinaison entre la formation d'un réseau étendu de liaisons hydrogène intermoléculaire et un phénomène d'agrégation des fluorophores. Ce dernier est la principale force motrice de la formation du gel, comme le prouvent notamment les mesures de spectroscopie FT-IR réalisées et surtout les mesures de spectroscopie d'absorption et de fluorescence en concentration et températures variables.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses, car ces études prouvent qu'au sein des mésophases, la luminescence exceptionnelle originelle des Bodipys est maintenue et peut être facilement observée par microscopie de fluorescence. Des films nanostructurés peuvent ainsi être obtenus en formant des mésophases ordonnées de Bodipys. Leur qualité et leur homogénéité peuvent facilement être contrôlées par microscopie de fluorescence, et leurs propriétés de luminescence peuvent être modulées en fonction du degré d'agrégation des Bodipys. Enfin, nous pouvons imaginer contrôler finement la longueur d'onde d'émission de ces gels et mésophases en faisant varier l'extension de la délocalisation électronique du cœur cyanine des molécules.



## **Chapitre IV :**

**Bodipys fonctionnalisés en positions  $\beta$ -pyrroliques.**



L'objet de ce dernier chapitre est de décrire des méthodes originales de fonctionnalisation des positions  $\beta$ -pyrroliques de certains Bodipys. Après un premier paragraphe où sera rapporté le greffage d'une fonction acétylénique vrai connectée directement en position *meso* du Bodipy et les tentatives de couplages croisés qui ont suivi, nous nous intéresserons à l'introduction d'atomes d'halogènes sur les positions  $\beta$ -pyrroliques dans le but d'étendre ensuite la conjugaison de la cyanine par l'introduction de fonctions acétyléniques et de déplacer les longueurs d'onde d'absorption et d'émission de façon bathochrome. Ensuite, nous expliciterons une nouvelle chimie développée très récemment au laboratoire et qui consiste à introduire sur l'atome de Bore de Bodipys, divers groupements carbonés à la place des fluors, par action d'un réactif de Grignard. Notre méthodologie de fonctionnalisation des positions  $\beta$ -pyrroliques, combinée à cette chimie du Bore, nous a permis d'obtenir un précurseur de marqueur biologique que nous décrivons dans un ultime paragraphe.

## I. Synthèse d'un Bodipy portant une fonction acétylénique vrai en position *meso*

Dans un premier temps, dans le but d'étendre la conjugaison du noyau indacène des Bodipys et de déplacer la longueur d'onde d'absorption et d'émission de ces composés vers le rouge, nous avons voulu synthétiser un Bodipy portant en position *meso* une fonction acétylénique vrai. Dans ce cas, l'absence d'espacement de type phényle entre la position *meso* et la fonction acétylénique laissait présager un recouvrement orbitalaire et donc une délocalisation électronique beaucoup plus efficaces.

En effet, les travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont permis de mettre en évidence que ces fonctions favorisent la communication électronique entre les sites qu'elles relient<sup>180</sup>. Ce sont en outre des liaisons linéaires, et photostables.

### 1. Synthèse du Bodipy protégé par une fonction triéthylsilyle

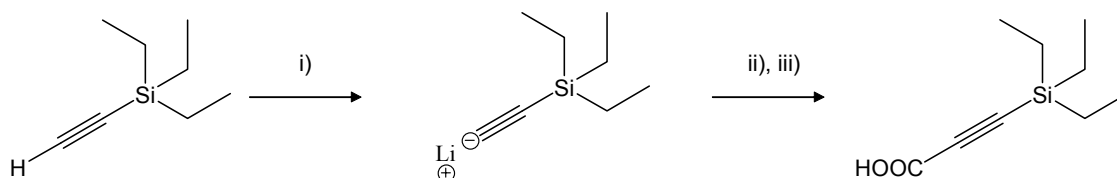
Le kryptopyrrole a été choisi pour effectuer la condensation en vue d'obtenir le Bodipy ciblé. Un premier essai de condensation avec le chlorure d'acide de l'acide propynoïque (commercial), en vue d'obtenir directement l'acétylénique vrai en *meso*, sans passer par

---

<sup>180</sup> S. Goeb, A. De Nicola, R. Ziessel, C. Sabatini, A. Barbieri, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1173 ; S. Goeb, A. De Nicola, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1518 ; R. Ziessel, *Synthesis* **1999**, *11*, 1839 ; A. Harrimann, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 331 ; A. C. Benniston, A. Harriman, V. Grosshenny, R. Ziessel, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 405.

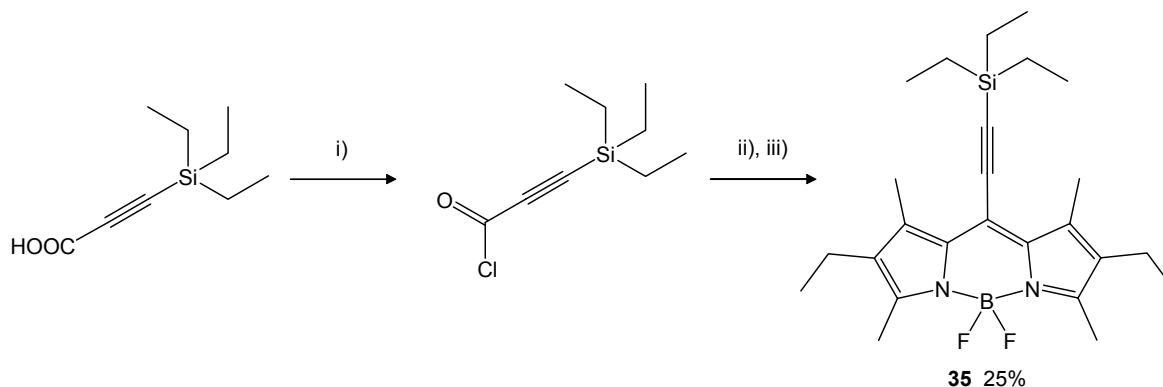
l'étape de déprotection, s'est avéré infructueux. Nous nous sommes donc tournés vers la synthèse du Bodipy portant en meso une fonction acétylénique vrai protégée par une fonction triéthylsilyle.

Nous avons d'abord commencé par la synthèse de l'acide triéthylsilylpropynoïque (voir **schéma 1**), selon un mode opératoire déjà éprouvé au laboratoire. Le rendement de cette synthèse est quantitatif.



**Schéma 1** : Synthèse de l'acide triéthylsilyl-propynoïque. i) *n*-BuLi (1 équiv), THF anhydre, -78°C, 4 h ; ii) CO<sub>2</sub> gaz, 3 h ; iii) NH<sub>4</sub>Cl sat, HCl 10%.

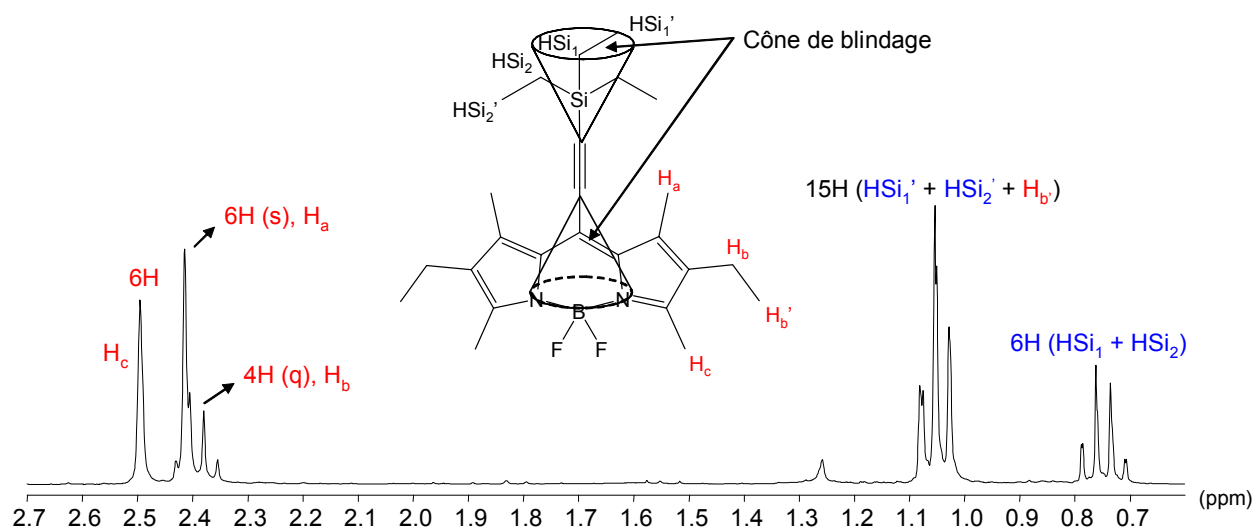
Nous avons ensuite synthétisé le chlorure d'acide correspondant (voir **schéma 2**), qui est utilisé sans purification supplémentaire pour la condensation avec 2 équivalents de kryptopyrrole. Après déprotonation par NEt<sub>3</sub> et complexation du fragment BF<sub>2</sub>, le Bodipy ciblé **35** est isolé avec 25% de rendement.



**Schéma 2** : Synthèse du composé **35**. i) Chlorure d'oxalyle (1,2 équiv), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre ; ii) Kryptopyrrole (2 équiv), 48 h ; iii) NEt<sub>3</sub> (6 équiv), 10 min puis BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (8 équiv).

Ce composé a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>11</sup>B, ainsi que par microanalyse et spectrométrie de masse FAB.

En ce qui concerne la RMN <sup>1</sup>H, les signaux des différents protons alkyle sont parfaitement identifiables (voir **chapitre II**, paragraphe II.1.1.2 et **figure 1**).



**Figure 1** : Composé **35**, et spectre RMN  $^1\text{H}$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$ .

La présence de la triple liaison en position *meso* n'a quasiment pas d'influence sur le déplacement chimique des protons  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_a'$  et  $\text{H}_b$  présents sur les positions 2 et 3 du cœur indacène. Par contre, les protons  $\text{H}_1$  se trouvent à l'extérieur du cône de blindage de la fonction acétylénique ( $\delta = 2,41$  ppm).

En RMN  $^{13}\text{C}$ , les carbones quaternaires du cœur indacène sortent à des déplacements chimiques habituels. Les deux carbones de la fonction acétylénique sortent à des déplacements chimiques de 102,0 et 112,4 ppm. Les carbones des fonctions alkyle du noyau Bodipy sortent à 17,1, 14,7, 12,8 et 12,5 ppm alors que les groupements éthyle du silicium donnent un singulet à 7,35 ppm pour les  $\text{CH}_3$  et un triplet (couplage avec le silicium,  $^2J = 28,4$  Hz) à 4,0 ppm pour les  $\text{CH}_2$ .

La RMN  $^{11}\text{B}$  donne l'habituel triplet à 3,68 ppm, avec une constante de couplage  $^1J$  (couplage du Bore avec les deux atomes de fluor) de 32,5 Hz.

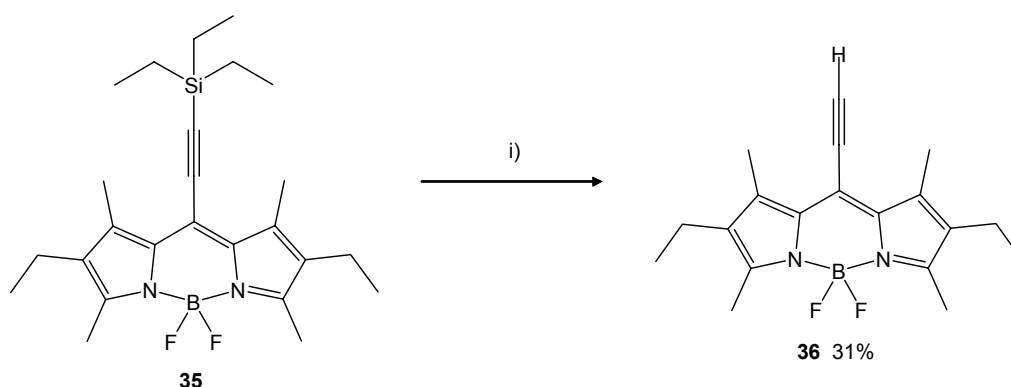
## 2. Optimisation des conditions de déprotection de la fonction triéthylsilyle

La déprotection s'est avérée être un étape très délicate, puisque dans toutes les conditions testées, nous avons pu observer une dégradation importante du Bodipy. Lorsque la déprotection est tentée en présence carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , dans un mélange de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et de MeOH tout le produit se dégrade sans que la formation du produit déprotégé ne soit jamais observée. De la même façon, l'ajout de fluorure de tetrabutylammonium (TBAF) dégrade immédiatement le Bodipy protégé, même en effectuant la réaction à  $0^\circ\text{C}$  ou à  $-78^\circ\text{C}$ .



Il semble finalement que le meilleur compromis réside dans le choix du fluorure de potassium KF, ajouté en large excès (10 équivalents) en solution dans MeOH à une solution de **35** dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH. Avec un excès de KF, la réaction est très rapide mais elle doit être surveillée pour éviter toute dégradation du Bodipy. Même en prenant ces précautions, le meilleur rendement obtenu pour cette déprotection est de 31% (voir **schéma 3**).

Le composé **36** a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>11</sup>B, ainsi que par microanalyse et spectrométrie de masse FAB.



**Schéma 3** : Déprotection de la fonction triéthylsilyle. i) KF (10 équiv), MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

En RMN <sup>1</sup>H, les signaux des groupements éthyle portés par le silicium disparaissent, et tous les autres signaux conservent des déplacements chimiques quasi identiques à ceux du composé **35**. Un signal supplémentaire est observé, il s'agit d'un singulet à 3,87 ppm, correspondant au proton de la fonction acétylénique vrai.

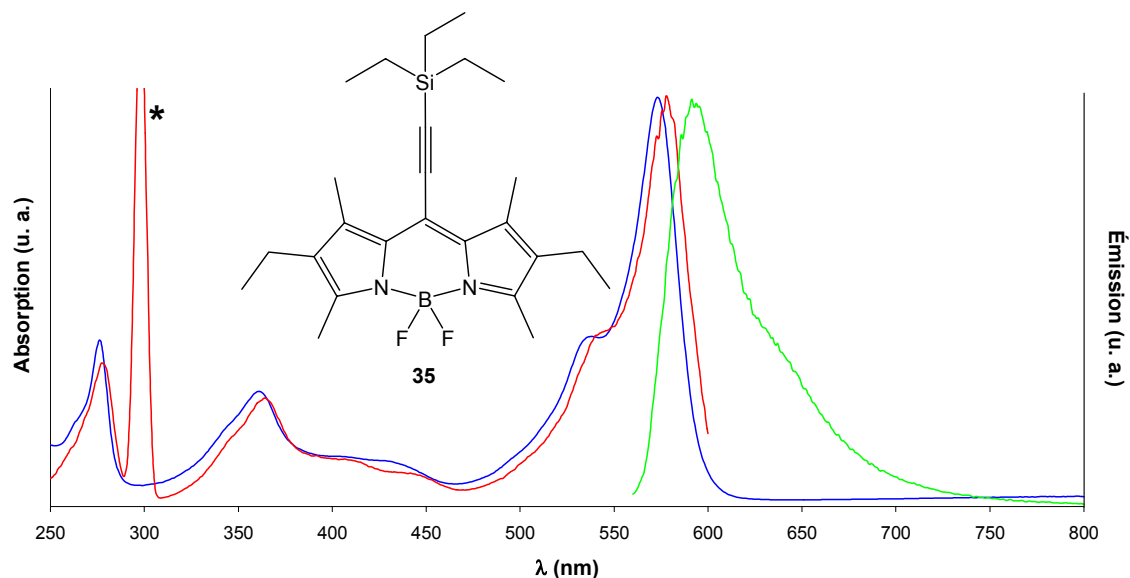
En RMN <sup>13</sup>C, les signaux des carbones des éthyles du silicium disparaissent également. Les carbones de la triple liaison sont observés à des déplacements chimiques de 93,6 et 79,9 ppm.

### 3. Propriétés photophysiques des composés **35** et **36**

Les propriétés photophysiques des deux composés ont été étudiées dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, à 298 K.

En absorption, les deux composés présentent les caractéristiques classiques de la famille des Bodipys, à savoir une bande intense d'absorption correspondant à la transition S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> centrée sur le noyau Bodipy (transition π-π\*) à une longueur d'onde de 571 nm (ε = 57000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) pour **35** et 573 nm (ε = 24000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) pour **36**. Une chute du coefficient d'extinction molaire est constatée en passant de **35** à **36**. Dans les deux cas, cette bande présente un épaulement à 535 nm. Ensuite, la bande de plus faible intensité correspondant à la

transition  $S_0$ - $S_2$  également centrée sur le Bodipy, est observée pour ces deux composés autour de 410 nm. Donc, la présence du groupement triéthylsilyle n'influe pas sur la position des bandes d'absorption des deux composés. En revanche, le déplacement bathochrome est notable par rapport aux Bodipys construits à base de kryptopyrrole pour lesquels  $\lambda_{\text{max abs}} \approx 520$  nm et  $\lambda_{\text{ém}} \approx 540$  nm). Cet effet bathochrome de 40 nm reflète l'extension de la conjugaison qui découle de l'introduction de la fonction acétylénique en *meso*.



**Figure 2** : Superposition des spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé **35**. L'étoile signale l'harmonique d'excitation.

De la même façon, ces deux composés présentent tous deux une unique bande d'émission centrée à 593 nm pour **35** et 591 nm pour **36**, donc déplacée elle aussi de façon bathochrome par rapport au composé de référence qui émet à 540 nm. Le déplacement de Stokes est faible, ce qui coïncide avec l'émission à partir d'un état excité singulet. Par contre, par rapport à la bande d'absorption, la bande d'émission est élargie, et la bande vibronique est moins bien définie.

Les rendements quantiques sont de 20% pour **35** et 40% pour **36**. Ce sont des rendements quantiques inférieurs au composé de référence.

Pour les deux composés, les spectres d'excitation coïncident parfaitement avec les spectres d'absorption, indiquant que l'espèce émissive est la même que celle qui absorbe.

#### 4. Couplages croisés de type Sonogashira sur la fonction acétylénique vrai

Pour tester la réactivité de cette fonction acétylénique vrai, nous avons entrepris de réaliser des couplages croisés de type Sonogashira à partir du composé **36**. Ces couplages consistent à créer une liaison simple C-C entre le carbone terminal d'une fonction acétylénique vrai et un carbone hybridé  $sp^2$  pouvant porter un atome d'halogène ou encore une fonction triflate, en présence, classiquement, d'un catalyseur au palladium, d'un co-catalyseur au cuivre éventuellement et d'une base<sup>181</sup> (voir schéma 4).

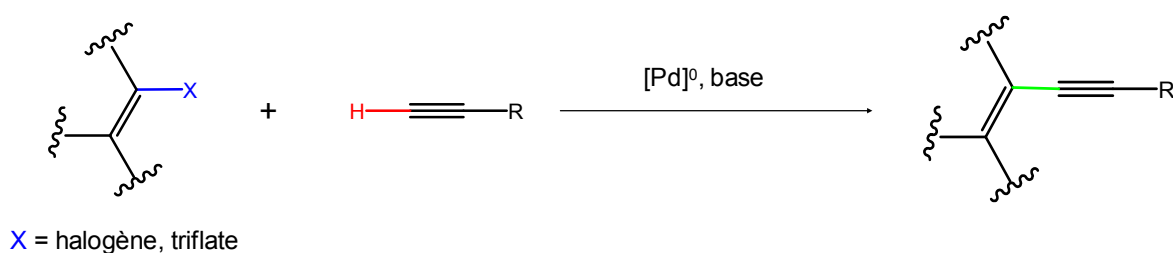


Schéma 4 : Couplage croisé type Sonogashira.

Plusieurs essais de couplages ont été réalisés à partir du composé **36**. Ils sont résumés dans le schéma 5.

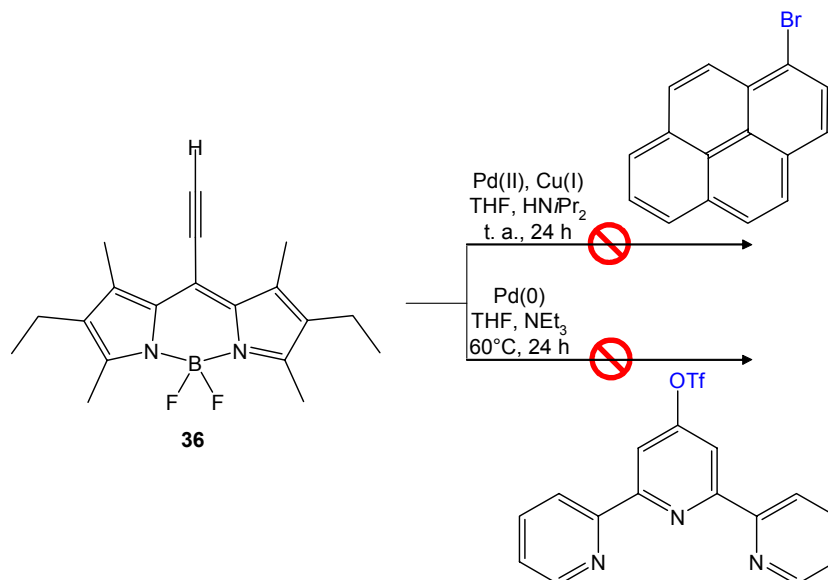
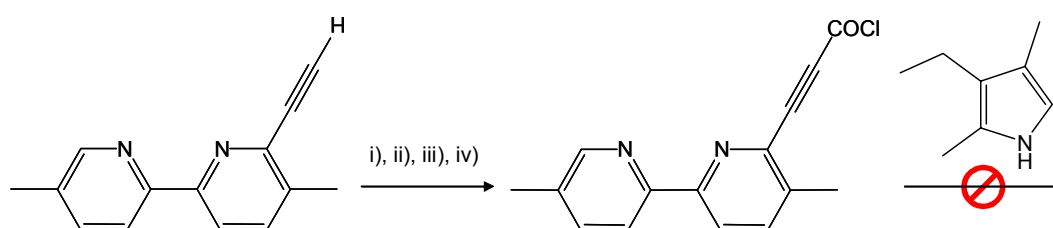


Schéma 5 : Tentatives de couplages croisés sur **36**.

<sup>181</sup> S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627 ; 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 ; K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tet. Lett.* **1975**, 4467 ; L. Cassar, *J. Organometal. Chem.* **1975**, 93, 253 ; S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.

Il semble que le composé **36** ait tendance à se dégrader dans les conditions de couplage employées.

Un dernier essai pour introduire directement une triple liaison en *meso*, et s'affranchir de couplages de Sonogashira, a consisté à utiliser le chlorure d'acide de l'acide 5,5'-diméthyl-[2,2']bipyridinyl-6-yl)-propynoïque. Cet acide, ainsi que le chlorure d'acide correspondant, ont été obtenus selon la même méthode que celle décrite dans le paragraphe II.1., à partir de 6-éthynyl-5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine<sup>182</sup>. Ce chlorure d'acide a été condensé avec 2 équivalents de kryptopyrrole mais nous n'avons là non plus pas réussi à obtenir le Bodipy voulu (voir **schéma 6**).



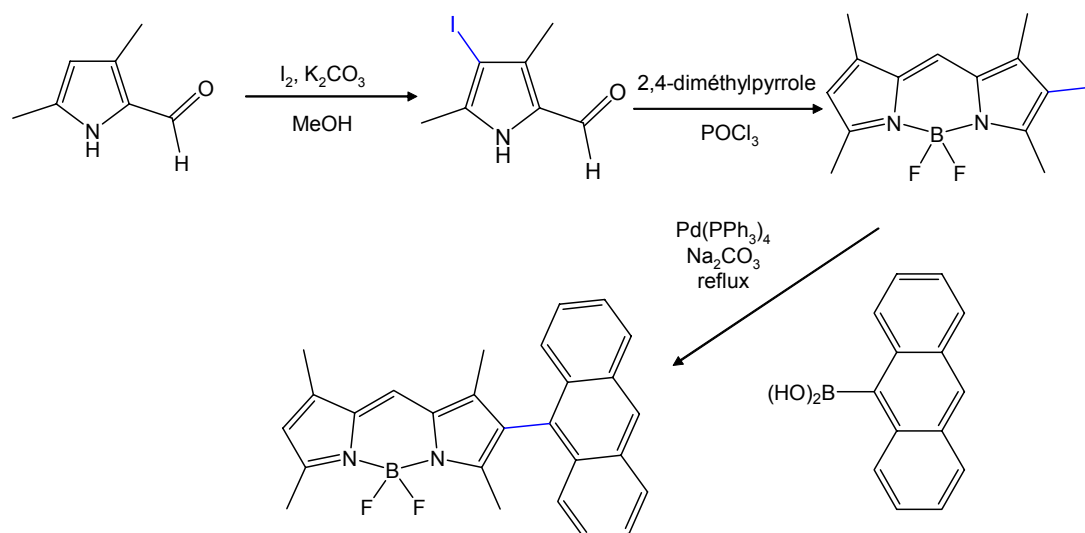
**Schéma 6** : Tentative d'introduction d'une fonction bipyridine acétylénique en *meso*. (i) *n*-BuLi (1 équiv), THF anhydre, -78°C, 2 h ; (ii) bullage CO<sub>2</sub>, 1 h ; (iii) NH<sub>4</sub>Cl sat, HCl 10% (rendement 33%) ; (iv) Chlorure d'oxalyle (1,2 équiv), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre.

Pour étendre la délocalisation du Bodipy, il nous fallait donc envisager d'introduire la (les) fonction(s) acétylénique(s) sur d'autres positions libres du Bodipy. Les autres positions libres, qui font partie intégrante du cœur indacène, sont les positions pyrroliques. Les positions  $\alpha$ -pyrroliques ont déjà été étudiées pour étendre la conjugaison par les équipes de W. Dehaen et de E. U. Akkaya (voir **introduction générale**, paragraphe IV sur la modulation des longueurs d'onde d'absorption et d'émission des Bodipys en fonction des substituants présents sur l'indacène). Les positions  $\beta$ -pyrroliques ont notamment été utilisées par l'équipe de K. Burgess pour introduire des fonctions phénylacétylène-anthracène, pour obtenir des cassettes pour le transfert d'énergie<sup>183</sup> (voir **introduction générale**, paragraphe V.3., et **figure 3**).

<sup>182</sup> R. Ziessel, J. Suffert, M.-T. Youinou, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6535 ; J. Suffert, R. Ziessel, *Tet. Lett.* **1991**, *32*, 757.

<sup>183</sup> C.-W. Wan, A. Burghart, J. Chen, F. Bergström, L. B.-Å. Johansson, M. F. Wolford, T. GyumKim, M. R. Topp, R. M. Hochstrasser, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4430.

Leur méthode a consisté à synthétiser en amont de la synthèse du Bodipy proprement dite, un pyrrole modifié très élaboré, afin d'introduire l'atome d'iode nécessaire pour effectuer ensuite des couplages croisés et fonctionnaliser la position  $\beta$ -pyrrolique (exemple **schéma 7**).



**Schéma 7** : Exemple de cassette pour le transfert d'énergie synthétisée par Burgess et coll.

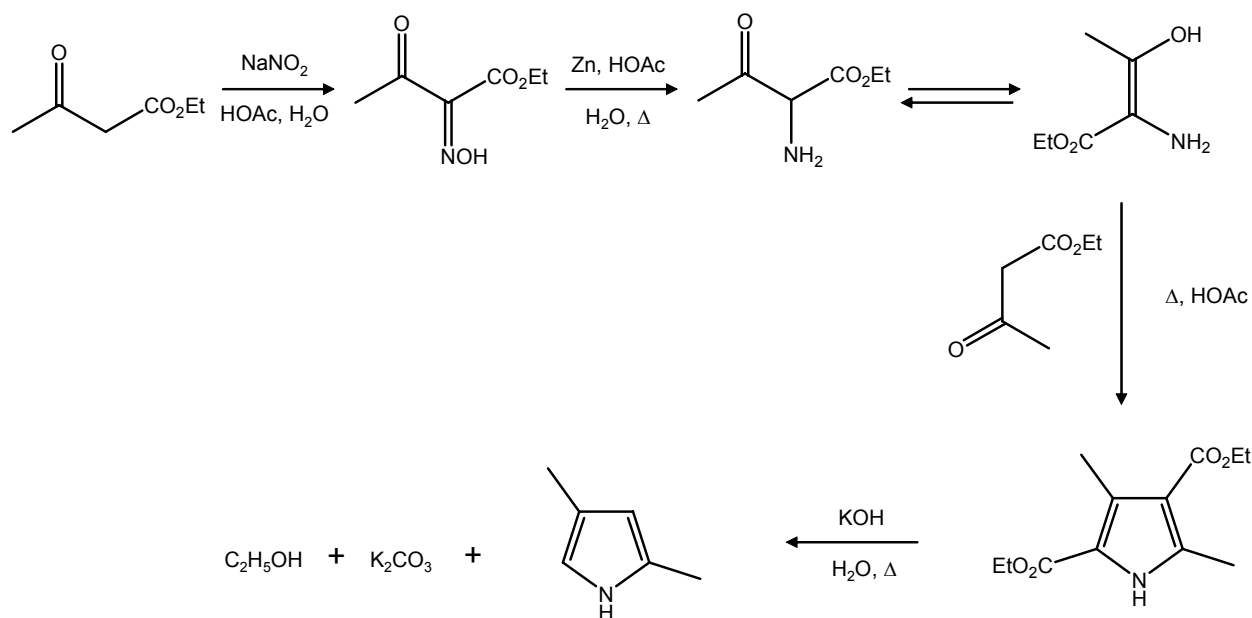
Nous souhaitons, pour notre part, développer une méthodologie de fonctionnalisation permettant de s'affranchir de la synthèse de ces pyrroles modifiés. Autrement dit, nous voulions introduire un atome d'halogène, en position  $\beta$ -pyrrolique, en aval de la synthèse du Bodipy proprement dite. Ceci permet d'envisager la synthèse en quantité importante d'un synthon de départ (Bodipy), que nous chercherions ensuite à halogéner, puis à fonctionnaliser par la suite avec des triples liaisons. Ainsi, comme dans le cas des composés présentés dans le **chapitre II**, à partir de précurseurs communs, nous pourrions envisager la fonctionnalisation de Bodipys en position  $\beta$ -pyrroliques par toute une variété de groupements.

## II. Halogénéation des positions pyrroliques d'un Bodipy portant en *meso* un groupement méthyle

### 1. Synthèse du pyrrole de Knorr et du Bodipy initial

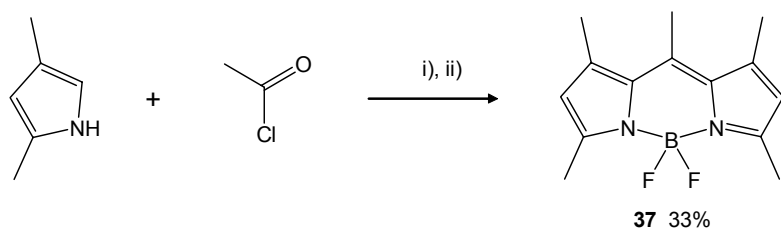
Le Bodipy que nous avons choisi pour mettre au point l'halogénéation des positions  $\beta$ -pyrroliques est le 4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentaméthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène **37** (voir **schéma 8**). Cette brique de départ est accessible classiquement par la condensation de deux

équivalents de 2,4-diméthylpyrrole (aussi appelé pyrrole de Knorr<sup>184</sup>) avec du chlorure d'acétyle, puis par complexation du fragment BF<sub>2</sub>. Ce pyrrole, bien que disponible commercialement, a tout d'abord été synthétisé à l'échelle de la dizaine de grammes selon une méthode de la littérature<sup>185</sup>, à partir de produits commerciaux, très peu onéreux (**schéma 7**).



**Schéma 8** : Synthèse du pyrrole de Knorr.

La condensation du pyrrole de Knorr avec un demi-équivalent de chlorure d'acétyle se fait dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre, pendant 4 jours. La déprotonation du sel de dipyrrométhène intermédiaire par NEt<sub>3</sub> en présence de BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O donne **37** avec un rendement de 33% (voir **schéma 9**).



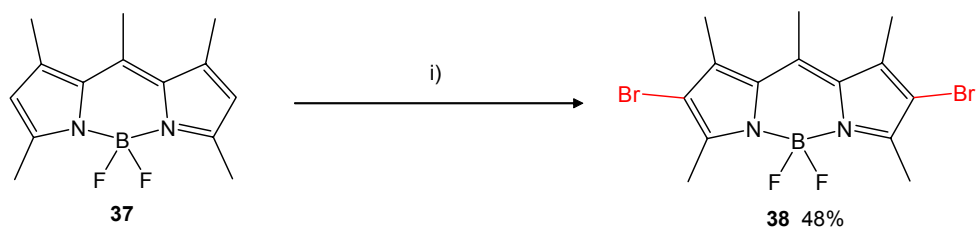
**Schéma 9** : Brique de construction initiale pour l'halogénéation. i) Pyrrole de Knorr (2 équiv), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre, 4 jours, t. a. ; ii) NEt<sub>3</sub> (6 équiv), 10 minutes, puis BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (8 équiv), 24 h.

<sup>184</sup> Knorr, *Ann.* **1886**, 236, 326.

<sup>185</sup> H. Fischer, *Organic Syntheses* **1935**, 15, 17 ; H. Fischer, *Organic Syntheses* **1935**, 15, 20.

## 2. Choix des conditions de réaction pour l'halogénéation

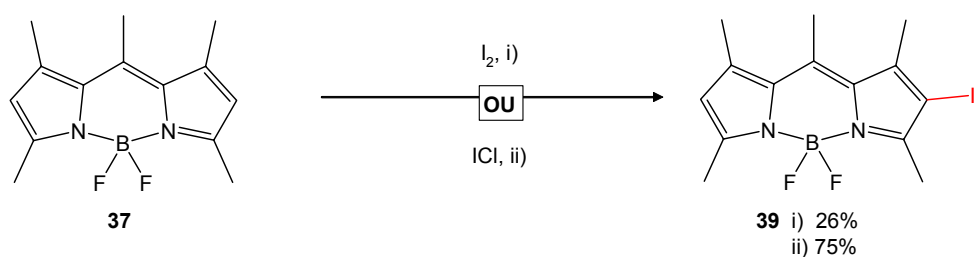
Une première expérience a été menée au laboratoire en s'inspirant des travaux de Boyer et coll.<sup>186</sup> Il s'est agi de faire réagir le Bodipy **37** avec deux équivalents de Br<sub>2</sub>, dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Par un mécanisme de substitution électrophile aromatique, le composé **38** a ainsi pu être obtenu avec un rendement de 48% (voir schéma 10).



**Schéma 10** : Bromation du Bodipy de Knorr. i) Br<sub>2</sub> (2 équiv), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10 minutes.

Pour la iodation, nous avons choisi d'essayer en parallèle la iodation par l'iode moléculaire (I<sub>2</sub>) et par le chlorure d'iode<sup>187</sup> (ICl). Dans un premier temps, nous avons cherché à obtenir de façon sélective le synthon monoiodé **39** (schéma 11).

Dans les deux cas, le solvant utilisé est la DMF, en mélange 50 / 50 avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou MeOH. La DMF a été choisie en raison de son moment dipolaire important : c'est un solvant fortement dissociant, qui permet une bonne séparation des charges, ce qui est fortement favorable dans le cas d'une substitution électrophile aromatique.



**Schéma 11** : Obtention du synthon monoiodé **39**. i) I<sub>2</sub> (1 équiv), DMF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 h ou ii) ICl (1,2 équiv), DMF, MeOH, 10 minutes.

Nous avons immédiatement constaté que la deuxième méthode, à savoir la iodation par ICl, était beaucoup plus efficace. En effet, la iodation par I<sub>2</sub> est une réaction qui n'évolue plus à

<sup>186</sup> M. Shah, K. Thangaraj, M.-L. Soong, L. T. Wolford, J. H. Boyer, I. R. Politzer, T. G. Pavlopoulos, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 389.

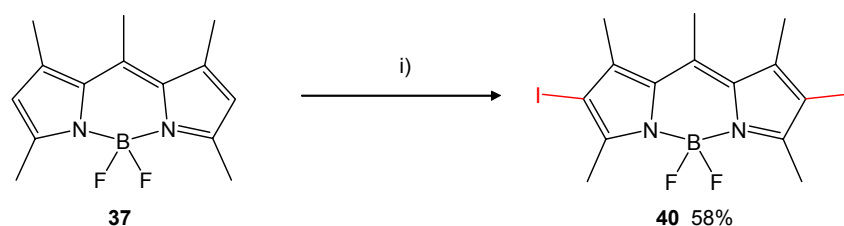
<sup>187</sup> K. Wariishi, S. Morishima, Y. Inagaki, *Organic Process Research & Development* **2003**, *7*, 98.

partir d'un certain temps (environ une demie heure). L'ajout d'équivalents supplémentaires de I<sub>2</sub> (jusqu'à 5 équivalents) ne déplace pas la réaction vers la formation de **39**. Après lavage à l'eau et chromatographie sur colonne de silice, trois produits sont donc récupérés : le Bodipy de départ **37** (46%), le Bodipy mono-iodé **39** (26%), et le Bodipy bis-iodé **40** (traces). Ces trois produits ont des polarités proches mais suffisamment différentes pour être aisément séparés par chromatographie. Le produit bis-iodé **40** est le plus polaire, il est rouge foncé, non fluorescent (voir paragraphe V.4.1. sur les propriétés photophysiques) et cristallise facilement. Ensuite vient le produit mono-iodé **39** qui est orange, moins éteint en fluorescence que **40**. Enfin le produit de départ **37** est le plus polaire, il est orange, et d'une fluorescence intensément jaune.

La iodation suivant la deuxième méthode, à savoir par ajout d'un peu plus d'un équivalent de ICl donne le produit voulu **39** avec un rendement très satisfaisant de 75%. Comme précédemment, le produit bis iodé **40** ne représente qu'une infime partie du mélange réactionnel, mais par contre, il n'y a plus de produit de départ et ceci au bout d'un temps de réaction extrêmement court (10 minutes).

Cette réaction semble donc tout à fait adaptée à l'obtention de Bodipys iodés sur les positions β-pyrroliques puisque le fragment BF<sub>2</sub> n'est pas déplacé et le Bodipy n'est pas dégradé.

Nous avons donc appliqué cette méthode à l'obtention *sélective* du synthon bis-iodé **40**. Le Bodipy **37** a été soumis à l'ajout de 3 équivalents de chlorure d'iode, dans le même mélange de solvants que pour la mono-iodation (**schéma 12**).



**Schéma 12** : Obtention du synthon bis-iodé **40**. (i) ICl (3 équiv), DMF, MeOH, 15 minutes.

À nouveau, la méthode s'avère extrêmement efficace, puisque après un temps de réaction très court, le produit voulu **40** est obtenu de façon sélective avec 58% de rendement, ce qui est un rendement satisfaisant étant donné que deux positions doivent être substituées.

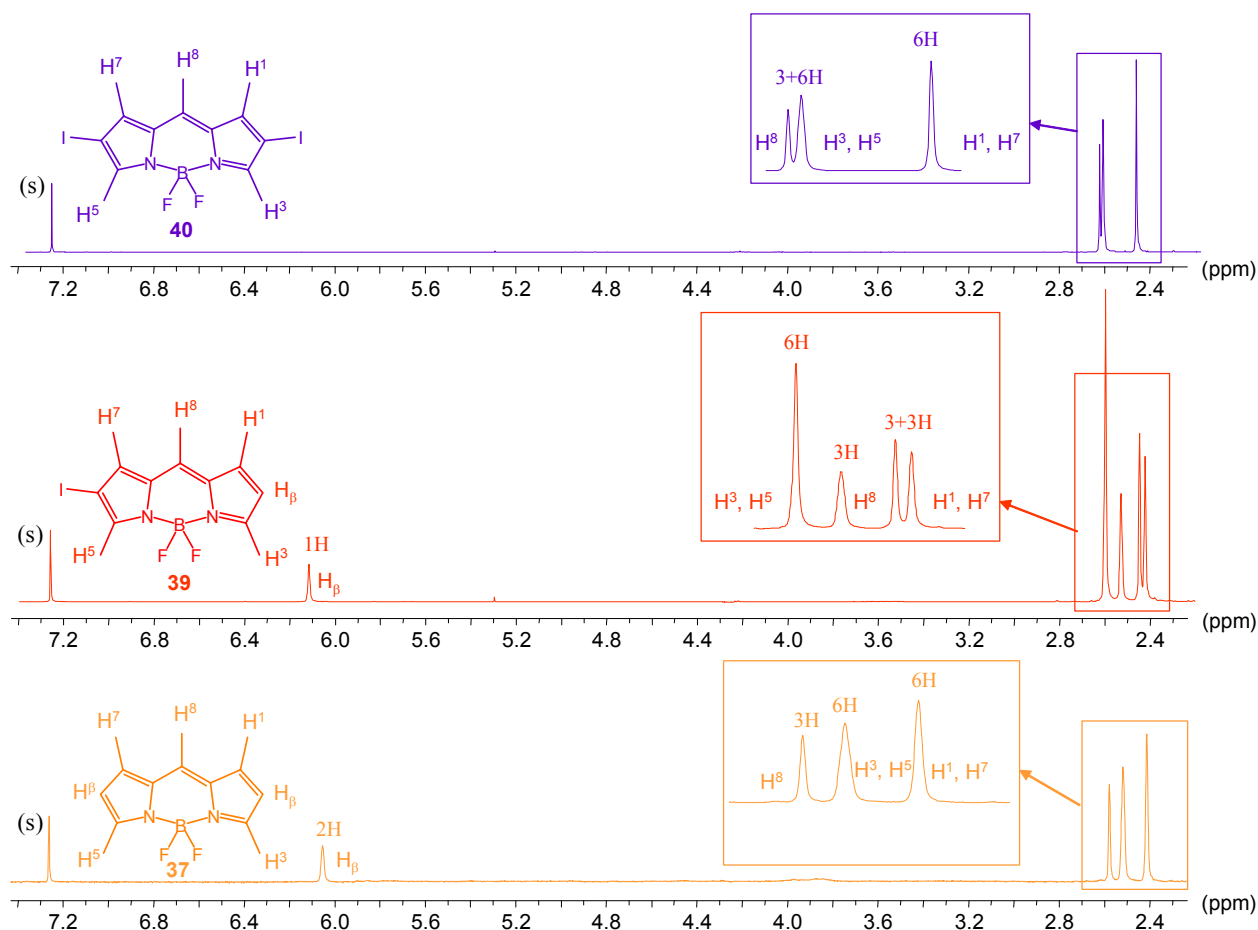
Cette bis-iodation a déjà été effectuée sur un composé analogue par l'équipe de Nagano au Japon<sup>188</sup>, en utilisant de l'iode hypervalent comme source de I<sup>+</sup>.

<sup>188</sup> T. Yogo, Y. Urano, Y. Ishitsuka, F. Maniwa, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12162.



Ces composés ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , et  $^{11}\text{B}$ , par spectroscopie infrarouge, microanalyse et spectrométrie de masse.

En RMN  $^1\text{H}$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , le singulet situé vers 6,05 ppm et qui correspond aux protons  $\beta$ -pyrroliques intègre pour deux protons dans le cas de **37**, pour un proton dans le cas de **39**, et pour **40**, il est absent. La position et le nombre des singulets correspondant aux groupements méthyles sont aussi révélateurs de la symétrie de la molécule (voir **figure 3**).



**Figure 3:** Superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés **37**, **39** et **40** dans  $\text{CDCl}_3$  (s).

En effet, pour **37**, il n'y a que trois singulets, intégrant (du plus blindé au plus déblindé) pour 6H ( $\delta = 2,41$  ppm,  $\text{H}^1+\text{H}^7$ ), pour 6H ( $\delta = 2,52$  ppm,  $\text{H}^3+\text{H}^5$ ), et pour 3H ( $\delta = 2,58$  ppm,  $\text{H}^8$ ). En passant à **39**, le singulet à 2,41 ppm de **37** se divise en deux singulets à 2,42 et 2,45 ppm intégrant chacun pour 3H, correspondant respectivement aux protons  $\text{H}^1$  et  $\text{H}^7$  (cf. spectre de **40**). À 2,53 ppm se trouve le singulet intégrant pour 3H correspondant aux protons  $\text{H}^8$  et à 2,60 ppm se trouve un singulet intégrant pour 6H, correspondant aux protons  $\text{H}^3+\text{H}^5$ . Enfin, le spectre de **40** présente 3 signaux dans la zone des protons alkyle : un singulet à 2,46 ppm

intégrant pour 6H correspondant aux protons H<sup>1</sup>+H<sup>7</sup>, un singulet à 2,61 ppm intégrant pour 6H correspondant aux protons H<sup>3</sup>+H<sup>5</sup> et finalement un singulet à 2,62 ppm intégrant pour 3H correspondant aux protons H<sup>8</sup>.

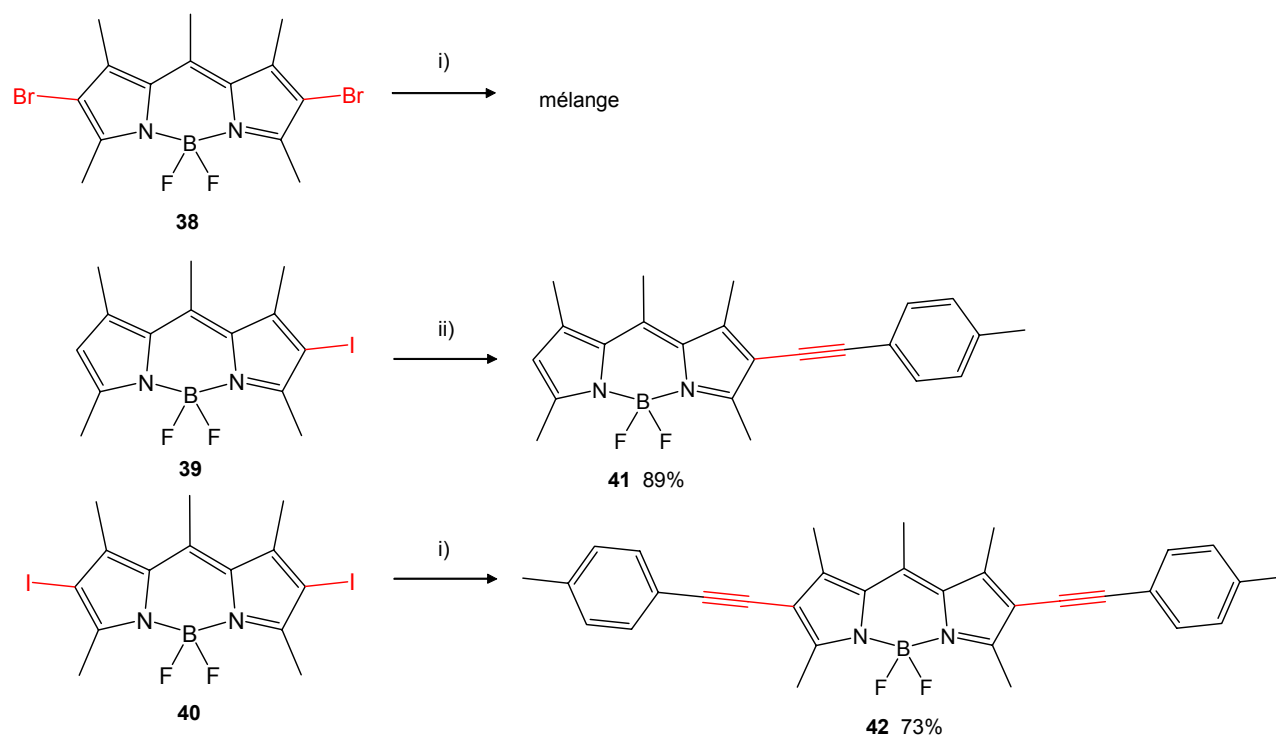
En RMN <sup>13</sup>C, une caractéristique intéressante est l'apparition d'un singulet situé à 84,4 ppm pour **39** et à 85,9 ppm pour **40**, correspondant au(x) carbone(s) β-pyrrolique(s) portant l' (les) atome(s) d'iode.

### III. Mise au point des couplages croisés de Sonogashira sur les positions β-pyrroliques

Le Bodipy dibromé **38**, ainsi que les Bodipys monoiodé **39** et bisiodé **40** ont été soumis à des couplages croisés de type Sonogashira, dans des conditions déjà éprouvées au laboratoire : le solvant utilisé est le benzène, la base est la triéthylamine, et le catalyseur est [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. Le mélange réactionnel est chauffé à 60°C durant une nuit (voir **schéma 13**). Les premiers essais ont été réalisés avec le *p*-tolylacétylène, qui est un acétylénique vrai qui d'une part est très réactif pour ce type de couplage croisé et qui d'autre part est une bonne sonde RMN <sup>1</sup>H, puisqu'il possède, outre son système AB bien identifiable, un groupement méthyle.

Bien que le brome soit connu pour être moins réactif que l'iode pour ce type de couplages, il apparaît néanmoins que de très bons rendements ont déjà été obtenus, notamment au laboratoire, avec cet halogène. Pour comparer la réactivité du brome et de l'iode, nous avons donc fait réagir les synthons **38** et **40** dans les conditions décrites sous le **schéma 13**. Il s'est avéré que dans le cas du synthon dibromé, nous avons obtenu un mélange final constitué de produit de départ, de produit mono-couplé et bis-couplé. L'ajout supplémentaire de catalyseur et d'acétylénique et un temps de chauffage prolongé n'ont pas permis de faire avancer la réaction. Même après plusieurs colonnes de chromatographie et tentatives de cristallisation, nous n'avons pas pu isoler ces différents produits.

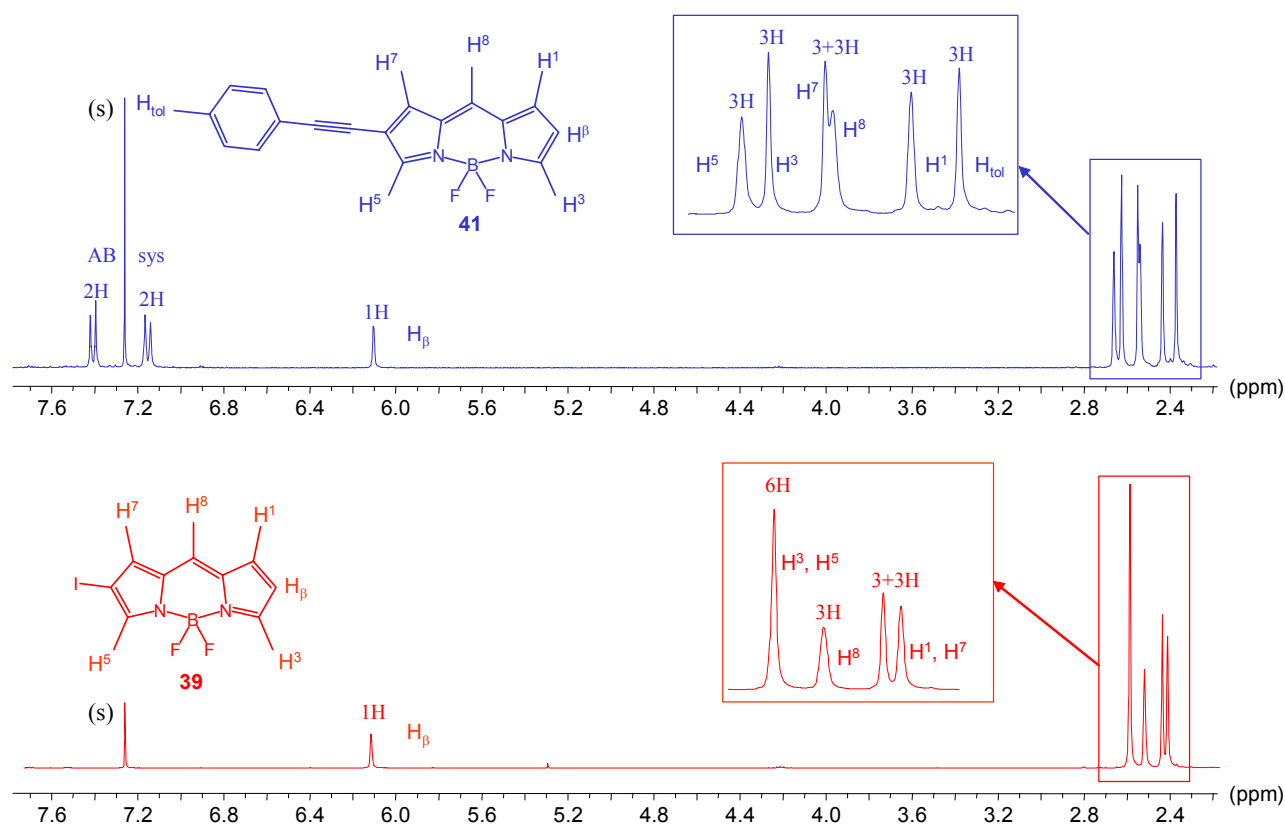
Par contre, dans le cas des synthons iodés **39** et **40**, le couplage se fait de manière tout à fait satisfaisante. En particulier, dans le cas de **42**, le rendement est de 73% après purification. Pour **41**, le rendement est comparable (89%).



**Schéma 13** : Couplages croisés. i) *p*-tolylacétylène (3 équiv), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](5% mol), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NEt<sub>3</sub>, 60°C, une nuit ; ii) *p*-tolylacétylène (1,5 équiv), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](5% mol), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NEt<sub>3</sub>, 60°C, une nuit.

En RMN <sup>1</sup>H (voir **figure 4**), il y a apparition d'un système AB, ainsi que d'un singulet (H<sub>tol</sub> à 2,37 ppm) liés à l'introduction de groupements *p*-tolylacétylènes en positions β-pyrroliques. Pour **41**, seuls les protons H<sup>7</sup> et H<sup>5</sup> des méthyles correspondant voient leur déplacement chimique affecté par le couplage, alors que les protons H<sup>8</sup>, H<sup>1</sup> et H<sup>3</sup> gardent le même que dans **39**.

Le composé **42** quant à lui, présente un spectre plus simple dans la zone des méthyles, puisque H<sup>1</sup> et H<sup>7</sup> sont équivalents, ainsi que H<sup>3</sup> et H<sup>5</sup>.



**Figure 4** : Superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés **39** et **41** dans  $\text{CDCl}_3$  (s).

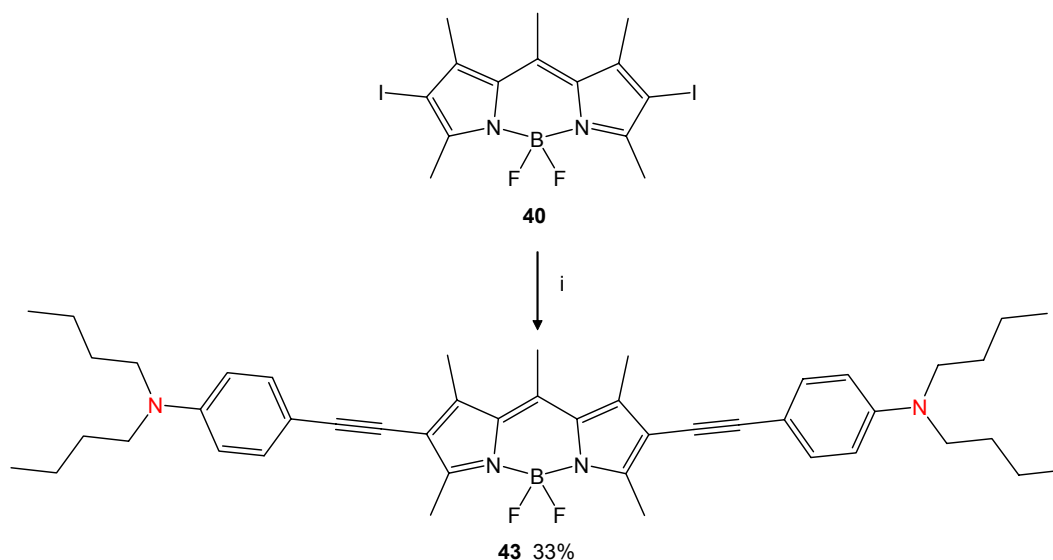
En RMN  $^{13}\text{C}$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , plusieurs signaux apparaissent et notamment les signaux correspondant aux carbones acétyléniques et le signal correspondant au carbone méthylique de la fonction tolyl.

Composé	$\delta_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C-X}}$ (ppm)	$\delta_{\text{CH}_3 \text{ tolyl}}$ (ppm)	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>38</b>	-	111,8	-	-
<b>39</b>	-	84,4	-	-
<b>40</b>	-	85,9	-	-
<b>41</b>	96,0 ; 81,5	-	21,6	2106
<b>42</b>	96,6 ; 81,2	-	21,7	2088

**Tableau 1** : Récapitulatif des principales caractéristiques RMN  $^{13}\text{C}$  et IR des composés **38**, **39**, **40**, **41** et **42**.

En outre, la spectroscopie IR permet dans certains cas de voir la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ) aux alentours de  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . Le **tableau 1** résume les caractéristiques RMN  $^{13}\text{C}$  et IR les plus intéressantes des composés **38**, **39**, **40**, **41** et **42**.

À partir du Bodipy bis-iodé **40**, nous avons aussi cherché à introduire une fonction acétylénique portant un groupement ionisable tel qu'une amine tertiaire. Nous avons donc fait réagir **40** avec 3 équivalents de dibutyl-(4-éthynyl-phényl)-amine<sup>189</sup>, préparée au laboratoire par S. Diring, toujours en chauffant un mélange de benzène et de triéthylamine avec du Pd(0) comme catalyseur (voir schéma 14).



**Schéma 14** : Synthèse du composé diaminé **43**. (i) dibutyl-(4-éthynyl-phényl)-amine (3 équiv), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (5% mol), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NEt<sub>3</sub>, 60°C, une nuit.

Nous avons effectivement obtenu le produit **43** souhaité avec un rendement plus faible que celui observé dans le cas de **42** (33%).

Les carbones acétyléniques sont bien visibles en RMN <sup>13</sup>C avec deux singulets à 97,6 et 79,3 ppm, et en spectroscopie infrarouge, la bande de vibration d'élongation de la liaison C≡C (ν<sub>C≡C</sub>) se trouve à 2201 cm<sup>-1</sup>.

Ce produit présente la caractéristique intéressante de posséder deux fonctions amines, qui sont des sites potentiels d'alkylation ou de protonation. De cette manière, nous pourrions obtenir un produit soluble dans l'eau. De plus, comme pour tous les Bodipys étudiés dans cette partie, la fonctionnalisation de l'atome de Bore est possible, selon une méthodologie mise au point récemment au laboratoire, et dont nous allons détailler les principes et les applications dans le paragraphe qui suit.

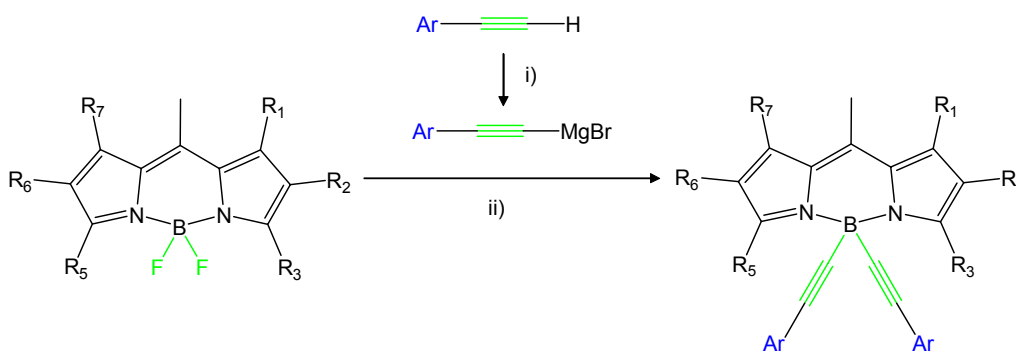
<sup>189</sup> F. Mitzel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 1130 ; B. Traber, J. J. Wolff, F. Rominger, T. Oeser, R. Gleiter, M. Goebel, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1227.

## IV. La chimie sur l'atome de Bore

### 1. Principes et mise en oeuvre, applications

Une nouvelle chimie sur l'atome de Bore a récemment été développée au laboratoire<sup>190</sup>. D'abord mise au point avec des lithiens, elle a été optimisée par l'utilisation de réactifs de Grignard. En faisant réagir deux équivalents d'un Grignard sur un Bodipy, la substitution des deux atomes de fluor par divers groupements éthylnaryle a été observée (voir **schéma 15**).

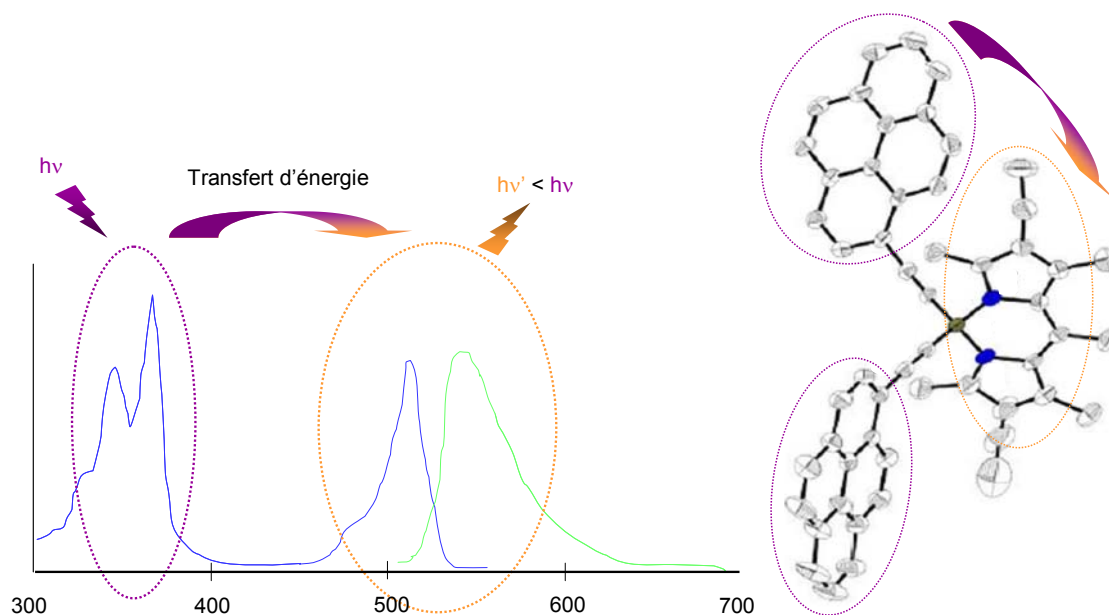
Le Grignard est formé en faisant réagir l'acétylénique vrai avec un léger défaut de bromure d'éthylmagnésium (en solution 1M dans le THF), dans du THF anhydre, en chauffant à 60°C durant une ou deux heures. Le magnésien ainsi formé est ajouté à une solution de Bodipy dans du THF anhydre, et le mélange est chauffé si nécessaire pour que la substitution ait lieu. Le passage aux Grignards a permis de considérablement améliorer les rendements de ces synthèses qui peuvent être quasi quantitatifs dans certains cas. En outre, la liaison B-C ainsi formée semble beaucoup plus résistante chimiquement que la liaison B-F.



**Schéma 15** : Chimie sur le Bore. i) EtMgBr, 60°C, THF ; ii) aryléthynyl-MgBr (2 équiv), THF, 60°C.

Cette chimie a été appliquée à l'obtention de cassettes pour le transfert d'énergie, par le choix de groupements aryles adéquats, qui sont des chromophores auxiliaires de type polyaromatiques (par exemple le pyrène).

<sup>190</sup> R. Ziessel, G. Ulrich, A. Harriman, *New J. Chem.* **2007**, 31, 496.



**Figure 5** : Exemple de cassette pour le transfert d'énergie obtenue grâce à la chimie sur le Bore.

La rupture nécessaire de conjugaison entre le Bodipy et les chromophores auxiliaires, pour l'obtention de véritables cassettes pour le transfert d'énergie, est assurée par la géométrie tétraédrique autour de l'atome de Bore qui empêche tout recouvrement orbitalaire entre les deux sous-unités.

Par exemple, une cassette comportant deux fonctions pyrène-acétylène comme chromophores auxiliaires (donneurs d'énergie) sur le Bore a été synthétisée (voir **figure 5**). Les études photophysiques ont montré qu'en excitant cette molécule dans les bandes d'absorption du pyrène, à haute énergie (371 nm), un transfert d'énergie quasi-quantitatif avait lieu vers le chromophore principal (accepteur d'énergie), le Bodipy.

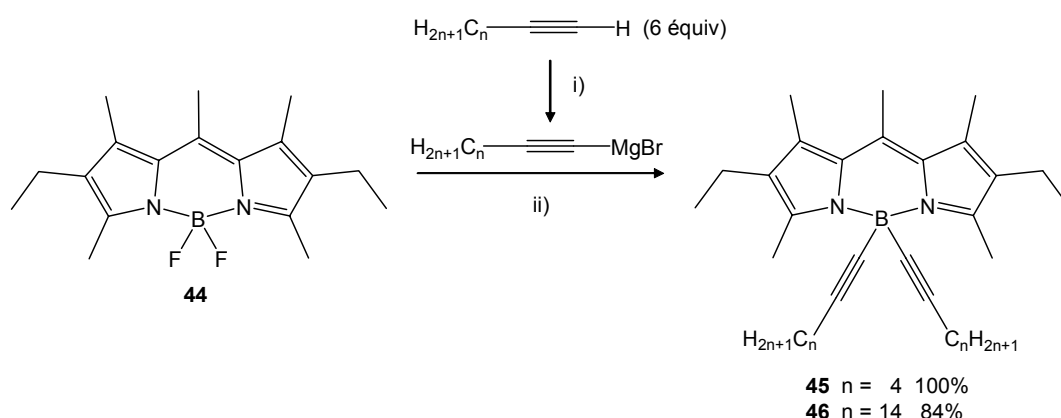
Nous avons donc souhaité combiner cette chimie sur le Bore à notre chimie sur les positions  $\beta$ -pyrroliques, dans le but de pouvoir fonctionnaliser les deux positions de substitution l'une après l'autre.

## 2. Substitution des fluors sur les synthons halogénés par des fonctions *p*-tolylacétylènes et alkylacétylènes.

Dans un premier temps, nous avons souhaité utiliser des synthons halogénés pour les substituer sur le Bore, notamment par des fonctions *p*-tolylacétylènes et alkylacétylènes.

L'introduction de chaînes grasses sur le Bore a d'abord été envisagée à partir du Bodipy **44**, pour tester la faisabilité de la substitution. Nous avons dans un premier temps cherché à introduire des chaînes alkyles sans connecteur acétyléniques, en faisant réagir deux équivalents de réactifs de Grignard du type  $C_nH_{2n+1}MgBr$  (obtenus en faisant réagir du magnésium métallique sur les bromoalcane adéquats) sur un équivalent de Bodipy **44**. Nous supposons dans tous les cas que nous avons obtenu les produits voulus, mais leur purification est très délicate. Ce sont en effet des produits extrêmement apolaires, difficilement purifiables par chromatographie standard. D'autre part, ces produits ne sont pas très stables.

Nous avons ensuite envisagé d'ajouter un connecteur acétylénique entre la chaîne grasse et l'atome de Bore, en espérant ainsi former une liaison B-C plus solide. Nous avons donc fait réagir 2,5 équivalents de bromure d'hexynemagnésium d'une part et de bromure d'hexadécynemagnésium d'autre part sur le Bodipy **44** (voir schéma 16).

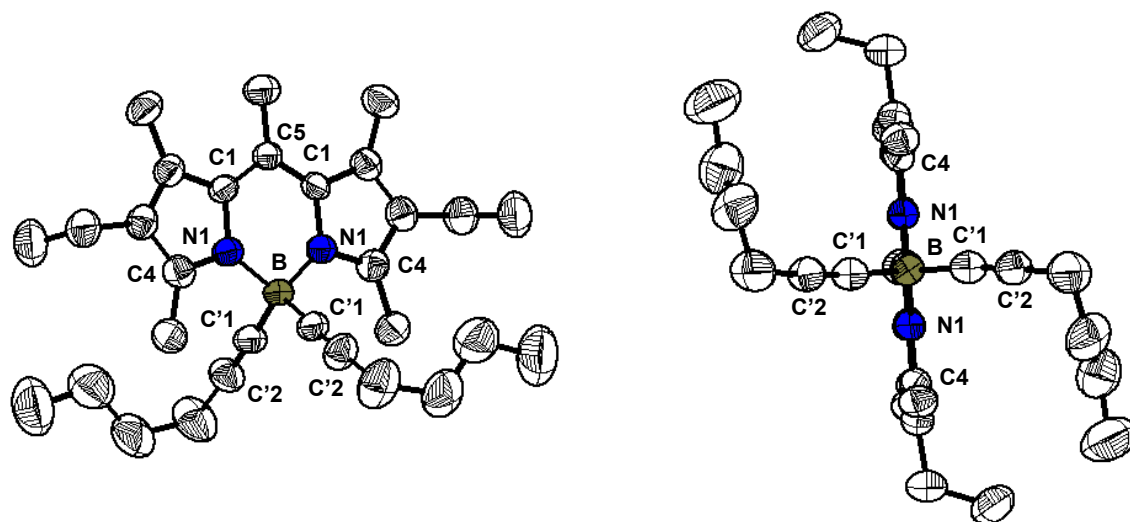


**Schéma 16** : Synthèse des dérivés **45** et **46**. i)  $EtMgBr$  (2,5 équiv), THF,  $60^\circ C$ , 2 h ; ii) THF,  $60^\circ C$ , 2 h.

L'excès de Grignard permet d'effectuer la réaction de substitution de façon presque quantitative, d'autant plus que cet excès n'entraîne pas de dégradation du Bodipy. Contrairement à ce que nous avons observé sans espaceur acétylénique, les produits **45** et **46** sont cette fois moins polaires, ce qui permet de les isoler proprement du léger excès de chaîne grasse introduite. Ils sont extrêmement stables, et il a même été possible d'obtenir des monocristaux de **45** par évaporation lente d'une solution  $CH_2Cl_2 / CH_3CN$ . Une structure aux rayons X a ainsi pu être obtenue pour ce composé.



Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $C 1 2/c 1$  ( $a = 25,2401(16)$  Å;  $b = 13,5361(9)$  Å;  $c = 7,9964(5)$  (4) Å;  $V = 2716,12(30)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ). La **figure 6** représente la vue ORTEP du composé **45**.



**Figure 6** : Représentation ORTEP de la molécule **45** (à gauche, dans le plan de l'indacène ; à droite, dans un plan perpendiculaire à l'indacène). Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

Cette molécule possède un axe de symétrie passant par les atomes B et C5.

Le noyau indacène est plan ; le cycle central contenant l'atome de Bore et les 2 atomes d'azote est dans le même plan que les deux cycles à 5 atomes adjacents. Contrairement à ce qui a déjà pu être observé sur des composés analogues<sup>191</sup>, l'atome de Bore ne se situe pas en dehors de ce plan. Les deux liaisons B-N ont une longueur de 1,556(7) Å, soit légèrement plus longues que dans les Bodipys substitués par des atomes de fluor<sup>192</sup>. Les deux liaisons B-C ont une longueur de 1,589(8) Å. Cette valeur est en accord avec celle trouvée dans la littérature pour les liaisons B-C présentes dans un adduit pyridine-trisalkynylborane<sup>193</sup>. Les angles N1<sup>i</sup>-B-N1, N1<sup>i</sup>-B-C1', N1-B-C1', et C1'-B-C1'<sup>i</sup> ont des valeurs respectives de 105,85(23)°, 109,87(26)°, 110,00(25)° et 111,12(30)°. Les deux types de données sont en accord avec une géométrie tétraédrique, légèrement déformée, autour de l'atome de Bore.

Les liaisons C4-N1 ont un caractère de double liaison prononcé [1,358(7) Å], et les liaisons C1-N1 sont plus longues [1,401(7) Å]. Ceci reflète la délocalisation électronique sur tout le

<sup>191</sup> C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem* **2007**, 72, 313.

<sup>192</sup> Z. Shen, H. Röhr, K. Rurack, H. Uno, M. Spieles, B. Schulz, G. Reck, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4853.

<sup>193</sup> M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2069.

noyau indacène de la molécule. Ces longueurs de liaison ont déjà été observées sur des Bodipys portant des atomes de fluor sur le Bore<sup>194</sup>.

Le caractère triple des liaisons C'1-C'2 est maintenu, avec des longueurs égales à 1,195(10) Å. Cette longueur ne semble pas dépendre de la nature des substituants portés par la triple liaison, puisque des longueurs analogues ont été observées sur des composés portant un pyrène à la place de la chaîne alkyle<sup>11</sup>.

En RMN <sup>1</sup>H, la substitution de l'atome de Bore par les deux fonctions acétyléniques a notamment pour effet de modifier légèrement le déplacement chimique des protons des groupements méthyles en position H<sub>3</sub> et H<sub>5</sub>. Lorsque le Bore porte deux fluors (composé **44**), ce déplacement est de 2,49 ppm. Par contre, le fait d'introduire deux fonctions acétyléniques positionne ces protons dans un cône de déblindage. En conséquence, dans les composés **45** et **46**, le déplacement chimique du singulet correspondant est de 2,70 ppm dans les deux cas.

En RMN <sup>13</sup>C, pour les composés **45** et **46**, comme pour tous les Bodipys substitués sur le Bore par une fonction acétylénique, le carbone acétylénique en α du Bore n'est pas visible<sup>195</sup>. Le noyau de l'atome de Bore possède en effet un nombre quantique de spin de 3/2. La distribution de charge n'est donc pas sphérique, contrairement à ce qui se passe dans le cas de noyaux comme <sup>1</sup>H ou encore <sup>13</sup>C, dont le nombre quantique de spin est égal à 1/2. Le noyau n'interagit donc pas de façon uniforme avec le champ magnétique du spectromètre RMN en raison du moment quadropolaire magnétique provoqué par cette distribution non-sphérique. Ceci a pour conséquence un élargissement des signaux en RMN <sup>11</sup>B (*vide infra*) mais également, du fait du couplage spin-spin <sup>11</sup>B-<sup>13</sup>C, une perturbation notable en RMN <sup>13</sup>C du signal correspondant au carbone acétylénique en α du Bore.

Par contre, pour le composé **46**, le singulet correspondant au carbone acétylénique en β du Bore apparaît à 95,0 ppm.

C'est en RMN <sup>11</sup>B que l'effet de la substitution est le plus frappant. À la place du triplet à 3,71 ppm par rapport à B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observé lorsque les substituants du Bore sont des atomes de fluor, c'est un singulet large fortement blindé qui est observé. Pour **45** et **46**, ce singulet se

---

<sup>194</sup> R. Ziessel, C. Goze, G. Ulrich, M. Césario, P. Retailleau, A. Harriman, J. P. Rostron, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7366 ; C.-W. Wan, A. Burghart, J. Chen, F. Bergström, L. B.-A. Johanson, M. F. Wolford, T. G. Kim, M. R. Topp, R. M. Hochstrasser, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4430 ; A. Burghart, H. Kim, M. B. Wech, L. H. Thorensen, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813.

<sup>195</sup> C. Goze, *Thèse de l'Université Louis Pasteur*, Strasbourg, **2005** ; B. Wackmeyer, N. Nöth, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1086.

situé à environ -10 ppm. Le Bore se trouve dans un double cône de blindage du à la présence des deux fonctions acétyléniques.

Enfin, si les atomes de carbone acétyléniques ne sont pas toujours visibles en RMN  $^{13}\text{C}$ , les composés **45** et **46** présentent en spectroscopie IR une bande de faible intensité située à 2206  $\text{cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée sans ambiguïté à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

Donc ces expériences montrent que l'introduction de chaînes grasses sur le Bore est possible, avec un connecteur acétylénique, *via* l'action de réactif de Grignards.

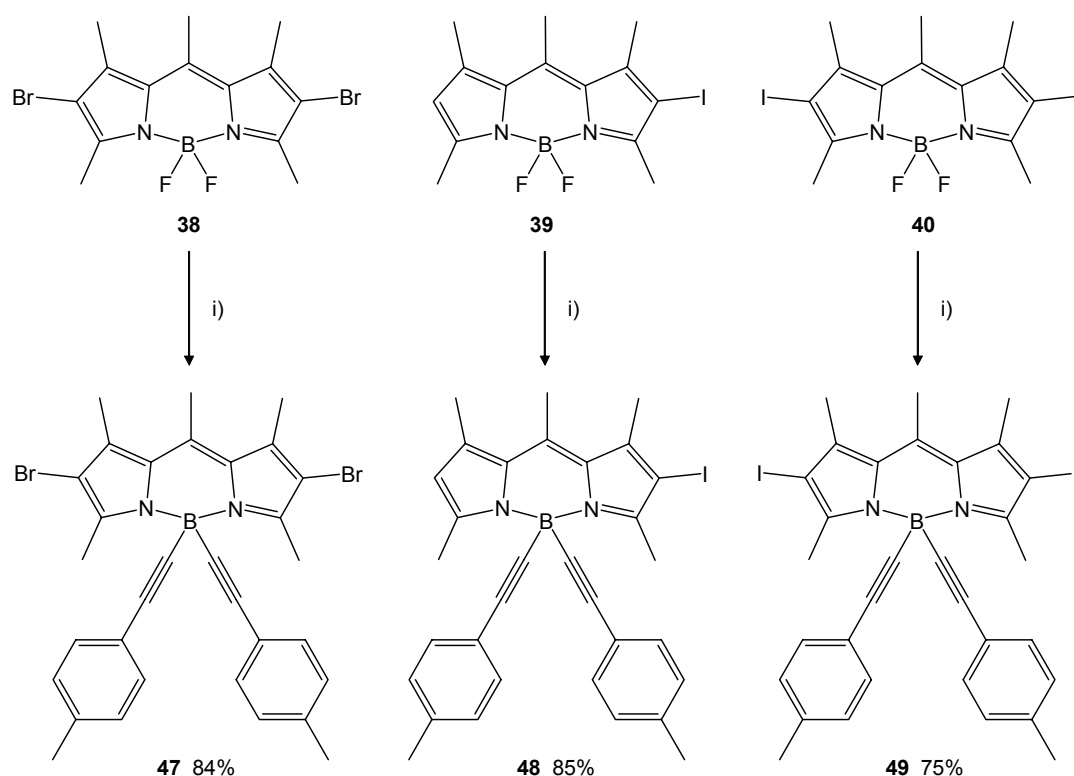
Par ailleurs, la réaction du Grignard formé à partir de *p*-tolylacétylène sur le Bodipy **44** a déjà été réalisée au laboratoire avec succès.

### **3. Mise au point de la combinaison de la chimie sur les positions $\beta$ -pyrroliques et sur le Bore**

Ce paragraphe décrit la substitution du Bore sur les synthons halogénés **38**, **39** et **40** et les couplages de Sonogashira sur les produits obtenus.

À partir des synthons halogénés **38**, **39** et **40**, nous avons tout d'abord voulu vérifier que la substitution sur le Bore était possible. Nous avons donc fait réagir ces Bodipys avec, dans un premier temps, 2,5 équivalents du Grignard formé à partir du *p*-tolylacétylène (voir **schéma 17**). Ceci nous permettait tout d'abord d'obtenir des modèles photophysiques dans le but ultérieur de substitution par des chromophores auxiliaires pour l'élaboration de cassettes pour le transfert d'énergie.

Cette réaction de substitution se fait avec de bons rendements sur les trois synthons halogénés, sans qu'aucune réaction parasite telle qu'une substitution nucléophile ou un échange halogène-métal ne soit observée.



**Schéma 17** : Substitution sur le Bore, synthons halogénés. i) *p*-tolylacétylène (3 équiv), EtMgBr (2,5 équiv), THF, 60°C, 2 h puis **38**, **39** ou **40**, THF, 60°C, une nuit.

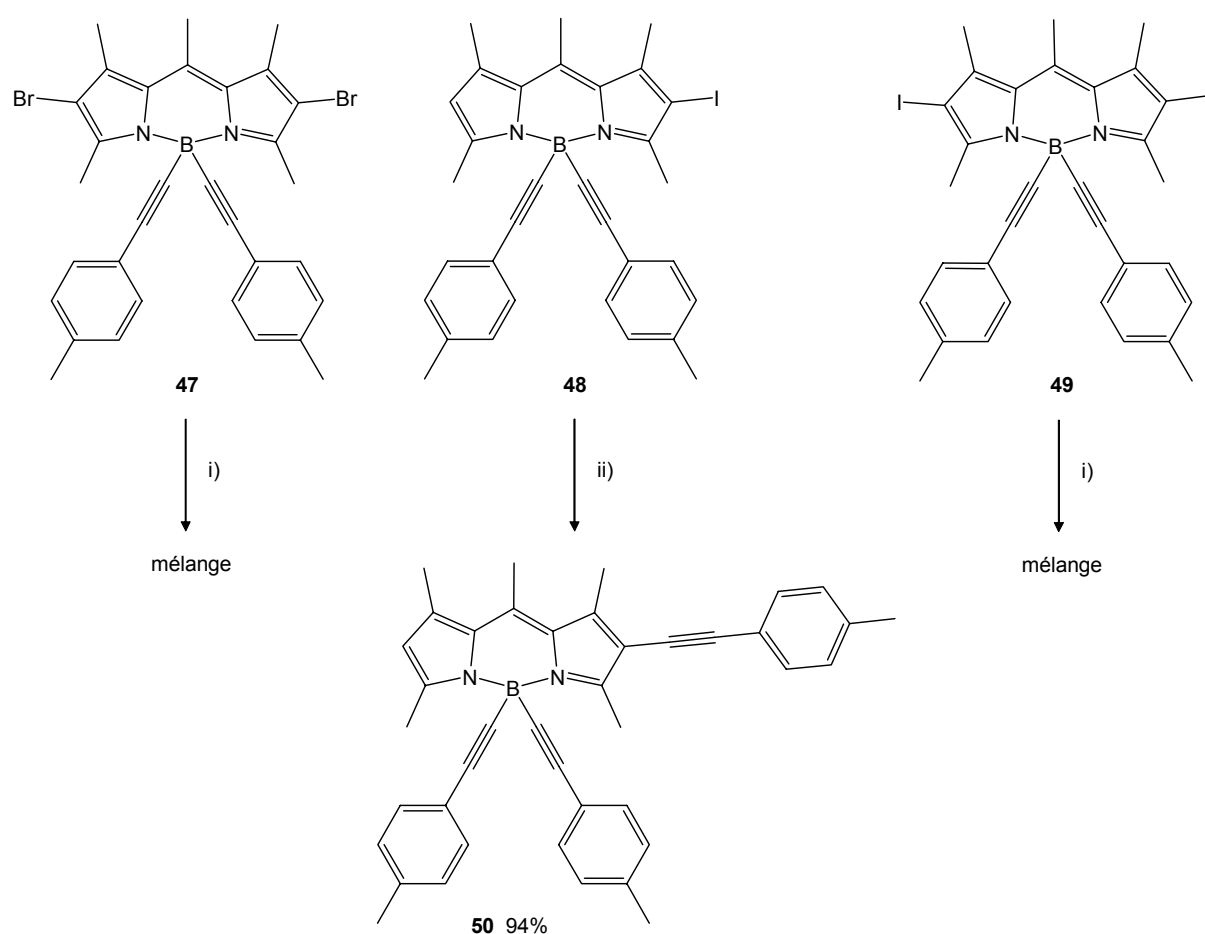
En RMN  $^1\text{H}$ , un aspect intéressant est le déplacement chimique des protons des méthyles en position 3 et 5. Le déplacement chimique de 2,61 ppm dans le composé **40**. Lorsque le Bore est substitué (Bodipy **49**), ces protons se trouvent déblindés par la présence des triples liaisons acétylènes et le singulet se trouve légèrement déplacé à 2,95 ppm.

La RMN  $^{11}\text{B}$  indique pour **47**, **48** et **49** que le Bore est substitué puisque le triplet caractéristique est remplacé par un singulet fortement blindé à -9 ppm. Le Bore se trouve en effet dans deux cônes de blindage dus à la présence des deux fonctions acétyléniques.

Nous avons donc en main les synthons **47**, **48** et **49**, substitués sur l'atome de Bore, et possédant tous trois une ou deux positions pyrroliques halogénées disponibles pour des réactions de couplages croisés de type Sonogashira.

Le synthon **47** a tout d'abord été utilisé pour une première tentative de couplage. En effet, même si ce type de couplage s'est avéré infructueux pour le Bodipy **38**, les études électrochimiques menées par le Dr C. Goze ont montré que la substitution sur l'atome de Bore modifiait les potentiels redox du diazaindacène. En conséquence, il semblait raisonnable de re-tenter ce type de couplages sur le Bodipy **33**. Nous l'avons donc fait réagir avec 5 équivalents de *p*-tolylacétylène dans un mélange de benzène et de triéthylamine, en présence

de  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  comme catalyseur, en chauffant à  $60^\circ\text{C}$ . Malheureusement, à nouveau, nous avons obtenu un mélange de produits, qui sont probablement, comme dans le cas du synthon **38**, le produit de départ, le produit mono-couplé et le produit bis-couplé. Le ratio entre ces trois produits n'évolue pas malgré un temps prolongé de réaction, une température de chauffage augmentée et l'ajout supplémentaire de catalyseur et d'acétylénique. Au vu de ces résultats, il semble néanmoins qu'il serait intéressant de tester, pour ce type de couplages, des catalyseurs au palladium plus réactifs, en particulier ceux possédant une phosphine plus basique comme ligand<sup>196</sup>. Par contre, le Bodipy **48** a donné, dans les mêmes conditions, le produit de couplage **50** avec un excellent rendement de 94% (voir schéma 18).

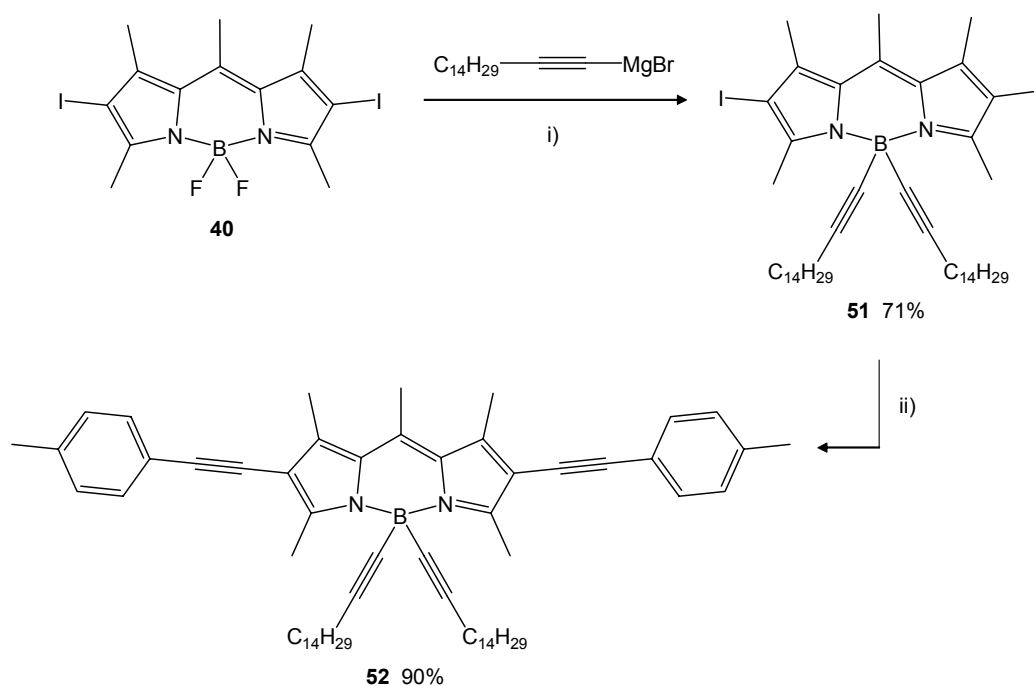


**Schéma 18** : Couplages de Sonogashira. i) 5 équivalents *p*-tolylacétylène,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (5% mol),  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $60^\circ\text{C}$ , une nuit ; ii) 2,5 équivalents *p*-tolylacétylène,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (5% mol),  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $60^\circ\text{C}$ , une nuit.

<sup>196</sup> A. Köllhofer, H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1295 ; V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3679 ; T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1729.

Enfin, le Bodipy **49** réagit lui aussi dans ces conditions (il ne reste plus de produit de départ après une nuit de chauffage) mais le précipité violet qui est obtenu en fin de réaction est en fait un mélange de Bodipys mono- et bis-couplés. Malgré plusieurs tentatives de purification, nous n'avons pas pu isoler ces deux produits. Nous avons alors décidé d'introduire des chaînes grasses sur le Bore du Bodipy **40**, afin que le produit de couplage soit plus soluble et que la réaction soit complète.

Donc, nous avons fait réagir le Bodipy diiodé **40** avec 3 équivalents de l'acétylure d'hexadécyne (voir paragraphe V.2.), lui-même formé par réaction de 4 équivalents d'hexadécyne avec 3 équivalents d'EtMgBr. Nous avons alors obtenu le produit substitué sur le Bore **51** avec un rendement de 71%. Ce Bodipy a ensuite été mis en réaction dans les mêmes conditions de couplage que **47**, **48** et **49**. Cette fois ci, le produit voulu **52**, bis-couplé et substitué sur le Bore, a été obtenu avec un excellent rendement de 90% (voir schéma 19).



**Schéma 19** : Substitution sur le Bore par des chaînes grasses, couplage de Sonogashira. (i) Grignard (3 équiv), THF, 60°C, 2 h ; ii) *p*-tolylacétylène (5 équiv), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5% mol), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NEt<sub>3</sub>, 60°C, une nuit.

Les deux chimies (sur les positions β-pyrroliques et sur le Bore) sont donc compatibles, dans cet ordre là. Actuellement, des expériences sont en cours pour montrer que les deux réactions peuvent également être effectuées dans l'autre sens, à savoir le couplage de Sonogashira sur

les positions  $\beta$ -pyrroliques, suivi de la substitution sur le Bore. Notamment, nous pouvons envisager l'introduction de deux chromophores comme le pyrène sur l'atome de Bore du Bodipy diaminé **43** par action du Grignard du 1-éthynyl-pyrène sur ce Bodipy. Nous obtiendrions ainsi une cassette pour le transfert d'énergie, potentiellement soluble dans l'eau puisqu'elle posséderait deux amines qu'il est possible de transformer en ammoniums quaternaires.

## 4. Propriétés photophysiques

### 4.1. Propriétés d'absorption UV-Visible

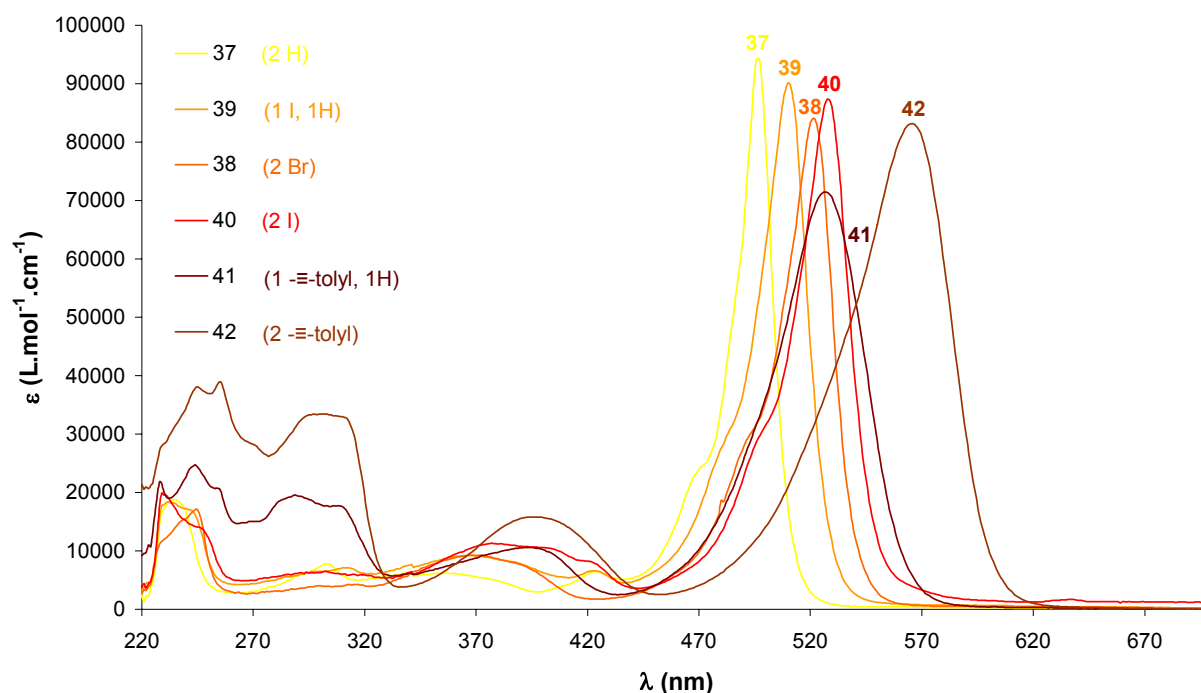
Les propriétés photophysiques de ces molécules ont été étudiées en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à 298 K. Les concentrations de Bodipy utilisées sont de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7}$  M.

Nous nous intéresserons en premier lieu aux propriétés d'absorption des composés **37** à **42**. (voir **figure 7** et **tableau 2** ci-dessous).

Les composés **37-42** présentent chacun deux bandes centrées sur le noyau indacène, qui sont typiques de la famille des Bodipys. La bande d'absorption située entre 356 (Bodipy **37**) et 394 nm (Bodipy **42**), dont le coefficient d'extinction molaire est situé entre 6000 et 16000  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , peut être attribuée à la transition  $\pi-\pi^*$   $S_0-S_2$ . La bande située entre 496 (Bodipy **37**) et 565 nm (Bodipy **42**), dont le coefficient d'extinction molaire est de l'ordre de 80-90000  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , correspond à la transition  $\pi-\pi^*$   $S_0-S_1$ . Une caractéristique remarquable est l'effet bathochrome dû à l'introduction d'un hétéroatome, ici le brome ou l'iode, observé en passant d'abord de **37** ( $\lambda_{\text{max}} = 496$  nm) à **39** ( $\lambda_{\text{max}} = 509$  nm) puis de **39** à **40** ( $\lambda_{\text{max}} = 527$  nm). De plus, par rapport au composé de référence, (Bodipy **37**,  $\lambda_{\text{max}} = 496$  nm), un effet bathochrome dû à l'extension de conjugaison sur le cœur de la cyanine est observé pour **41** ( $\lambda_{\text{max}} = 526$  nm) et **42** ( $\lambda_{\text{max}} = 565$  nm).

Les composés **41** et **42** présentent en outre des bandes d'absorption supplémentaires par rapport aux Bodipys **37**, **38**, **39** et **40** situées à 286 et 252 pour **41** et à 298 et 253 nm pour **42**. Il s'agit des transitions  $\pi-\pi^*$  centrées sur les phényles des fonctions *p*-tolylacétylènes. De **41** à **42**, le coefficient d'extinction molaire de la bande située à 286 nm (**41**) et à 298 nm (**42**) passe de 20000  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 33000  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , ce qui reflète l'ajout d'une fonction phényle sur **42** par rapport à **41**. La dernière caractéristique intéressante est l'élargissement progressif de la bande d'absorption de longueur d'onde maximale de **37** à **42** (voir **tableau 2**, largeurs à mi-

hauteur de la bande d'absorption de plus basse énergie notées  $L_{1/2}$ ). Ceci est particulièrement remarquable sur l'épaule de la bande de plus basse énergie, qui est bien net sur le composé de référence **37** mais qui s'efface peu à peu au fur et à mesure que les spectres se déplacent vers le rouge. Cet épaulement est absent du spectre du composé **42**.



**Figure 7** : Superposition des spectres d'absorption UV-Visible des composés **37** à **42**. Les atomes ou groupements indiqués entre parenthèses se situent sur les positions  $\beta$ -pyrroliques du 1,3,5,7,8-pentaméthyl-Bodipy. Le Bore porte deux fluors.

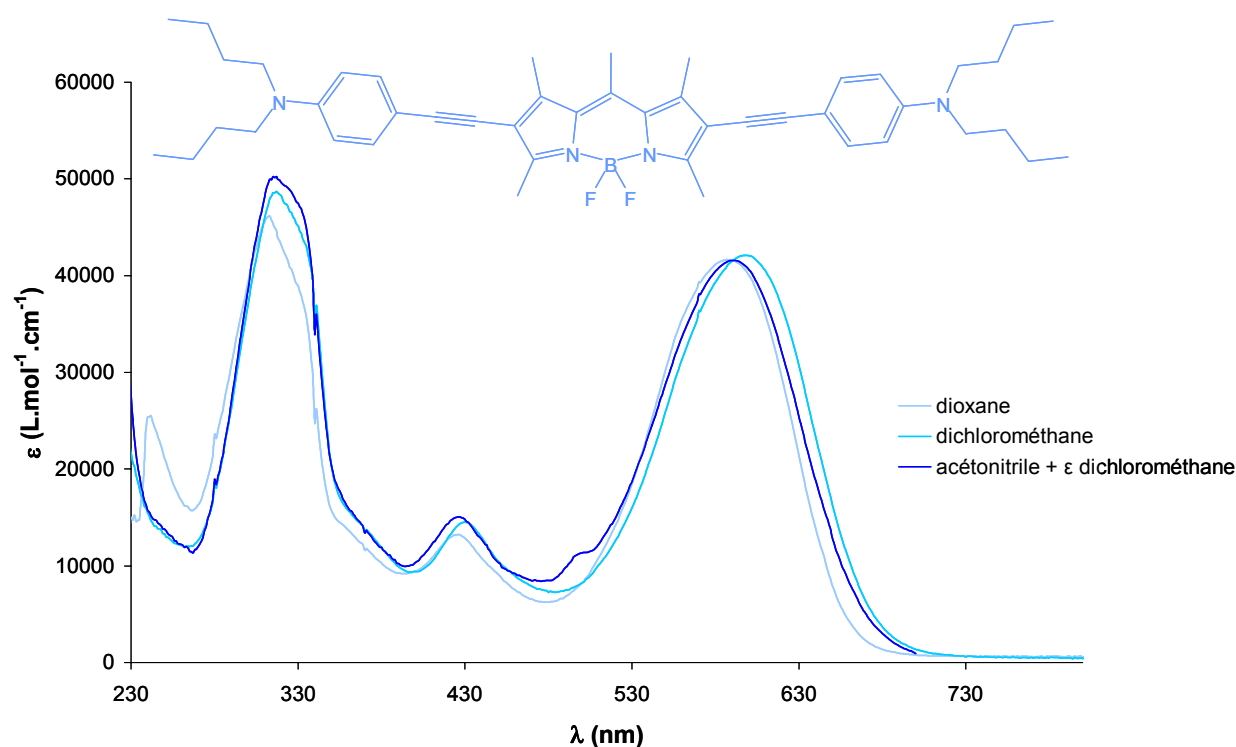
Composé	$\lambda_{\max}$ (nm) / $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$L_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{S0-S2}$ (nm) / $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>37 (2H)</b>	496 (94000)	823	356 (6000)
<b>38 (1I, 1H)</b>	521 (83000)	1009	369 (9300)
<b>39 (2Br)</b>	509 (90000)	1016	367 (9000)
<b>40 (2I)</b>	527 (90000)	1069	379 (12000)
<b>41 (1 -≡-tolyl, 1H)</b>	526 (72000)	1725	391 (11000)
<b>42 (2 -≡-tolyl)</b>	565 (83000)	1773	394 (16000)

**Tableau 2** : Propriétés d'absorption UV-Visible des composés **37** à **42**. Les atomes ou groupements indiqués entre parenthèses se situent sur les positions  $\beta$ -pyrroliques du 1,3,5,7,8-pentaméthyl-Bodipy. Le Bore porte deux fluors.



Intéressons nous à présent aux propriétés d'absorption du composé **43**. Les études photophysiques effectuées sur ce composé sont des études préliminaires. Nous cherchions dans un premier temps à déterminer si ce composé présentait une bande de transfert de charge en absorption. Pour ce faire, nous avons enregistré son spectre d'absorption UV-Visible dans trois solvants de polarités différentes : par ordre croissant de polarité le dioxane, le dichlorométhane et enfin l'acétonitrile. Dans ce dernier, le Bodipy n'est absolument pas soluble, en raison de la présence de 4 chaînes grasses, et quelques gouttes de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ont du être ajoutées à la solution pour solubiliser le produit. La superposition des trois spectres d'absorption est présentée dans la **figure 8**.

Les trois spectres présentent les mêmes caractéristiques. Ce sont des spectres très élargis qui comportent trois bandes d'absorption. L'une se situe à environ 315 nm, et est très intense (le coefficient d'extinction molaire est de l'ordre de  $50000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  dans les trois solvants). La deuxième, d'intensité plus faible, apparaît à environ 430 nm dans les trois spectres (le coefficient d'extinction molaire est de l'ordre de  $15000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  dans les trois solvants). Enfin, la bande de plus basse énergie se situe à environ 590 nm dans le dioxane et l'acétonitrile et à 599 nm dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (le coefficient d'extinction molaire est de l'ordre de  $40000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  dans les trois solvants).

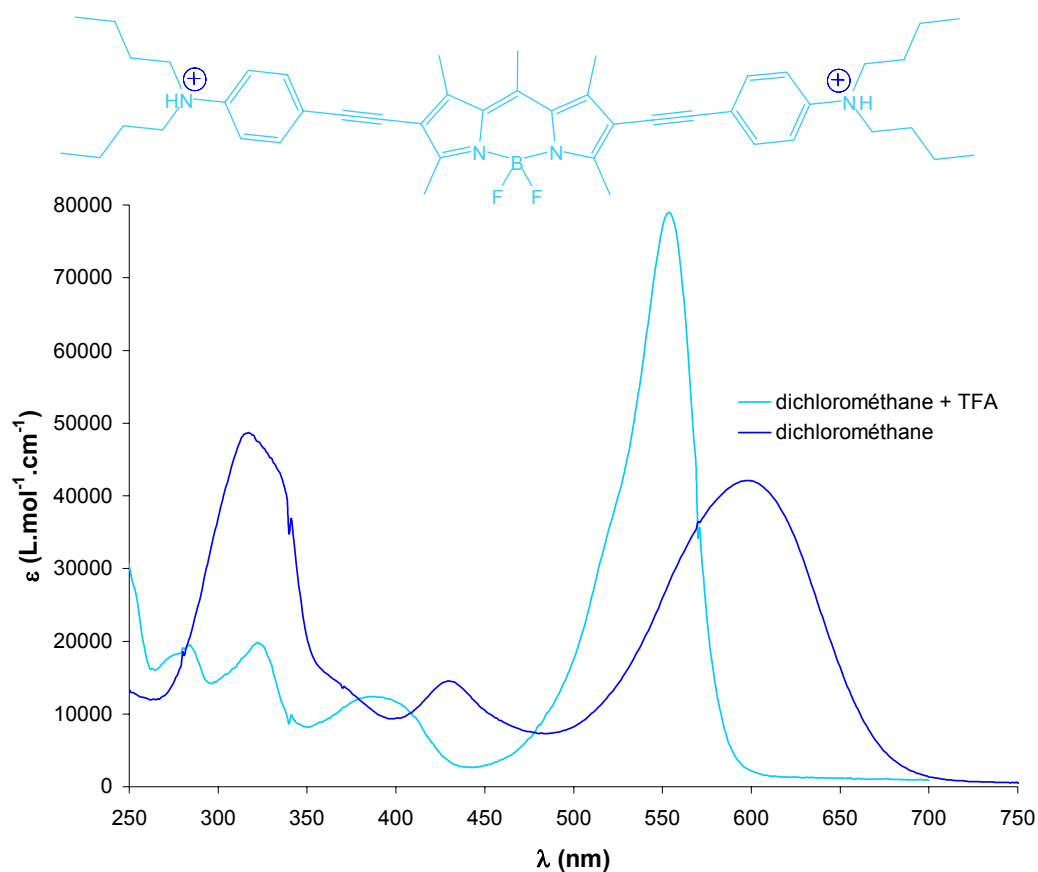


**Figure 8** : Superposition des spectres d'absorption de **43** dans trois solvants de polarités différentes.

Ces spectres sont caractéristiques de la famille des cyanines qui présentent des bandes d'absorption très larges<sup>197</sup>.

Il semblerait donc, d'après cette première étude, que la différence de polarité influence peu la position des bandes d'absorption puisqu'on observe un léger effet bathochrome sur ces bandes en passant du dioxane au dichlorométhane. Cette tendance n'est pas confirmée en passant à l'acétonitrile.

Des études préliminaires qualitatives, par ajout d'un excès d'acide (TFA) aux trois solutions, ont ensuite été effectuées. À l'ajout d'acide aux trois solutions, le changement de couleur est spectaculaire, puisque la solution passe immédiatement du bleu foncé intense au rose pâle. Ceci est appuyé par des changements notables au niveau des spectres d'absorption de **43.2H<sup>+</sup>** (voir **figure 9**).



<sup>197</sup> G. S. Levinson, W. T. Simpson, W. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4314 ; R. H. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2275 ; S. E. Sheppard, H. R. Brigham, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 380 ; L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, C. P. Smyth, G. L. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1116 ; L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 659 ; M. Q. Doja, *Chem. Rev.* **1932**, *11*, 273.

D'après ces spectres, l'ajout d'acide, qui provoque le passage à l'ammonium quaternaire sur les deux amines, a pour effet de rompre la délocalisation électronique puisque les doublets de l'amine ne sont plus disponibles. Il y a donc retour à un spectre classique de Bodipy, avec un déplacement hypsochrome et également hyperchrome des bandes d'absorption par rapport au composé non protoné **43**, comme observé par Boens et coll. avec des amines tertiaires conjuguées en position 3 de Bodipys<sup>198</sup>. Nous trouvons ainsi dans les trois solvants des bandes d'absorption à haute énergie correspondant aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  centrées sur les phényles, une bande située à environ 385 nm ( $\epsilon = 10000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) correspondant à la transition  $S_0$ - $S_2$  centrée sur le diazaindacène et enfin la bande à plus faible énergie correspondant à la transition  $S_0$ - $S_1$  située à environ 550 nm ( $\epsilon = 65000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) centrée sur le Bodipy. Cette longueur d'onde reflète une conjugaison étendue sur le cœur Bodipy grâce à la présence des deux fonctions acétyléniques. Cette bande à plus faible énergie, comme nous l'avons déjà constaté pour le composé **42** par exemple, est beaucoup plus large que pour les Bodipys absorbant à plus haute énergie.

Comparons à présent les propriétés d'absorption des composés **47**, **48**, **49** et **51** à celles des composés non substitués sur le Bore correspondants, **38**, **39** et **40**. Ces propriétés sont résumées dans le **tableau 3** qui suit. Le Bodipy de référence, **37**, est ajouté à titre de comparaison. Dans le **tableau 4**, les propriétés d'absorption des composés **41** et **42** d'une part et **50** et **52** d'autre part peuvent être comparées. À nouveau, le composé **37** est donné à titre de référence.

Du **tableau 3**, il peut être déduit que la substitution sur le Bore ne change pas la position des bandes d'absorption (comparer par exemple **39** et **48**). Par contre, sur les spectres des composés **47**, **48** et **49**, par rapport à leurs analogues fluorés **38**, **39** et **40**, s'ajoutent les bandes d'absorption à plus haute énergie correspondant aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  et  $n$ - $\pi^*$  centrées sur les phényles. Ceci est donc de bon augure pour la construction de cassettes pour le transfert d'énergie, puisque ces bandes se superposent linéairement au spectre d'absorption du Bodipy, sans en modifier les caractéristiques, ce qui signifie qu'il n'existe pas d'interaction à l'état fondamental entre le cœur Bodipy et les substituants présents sur le Bore, empêchant ainsi la molécule résultante de se comporter comme un chromophore unique.

---

<sup>198</sup> M. Baruah, W. Qin, C. Flors, J. Hofkens, R. A. L. Vallée, D. Beljonne, M. Van der Auweraer, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5998.

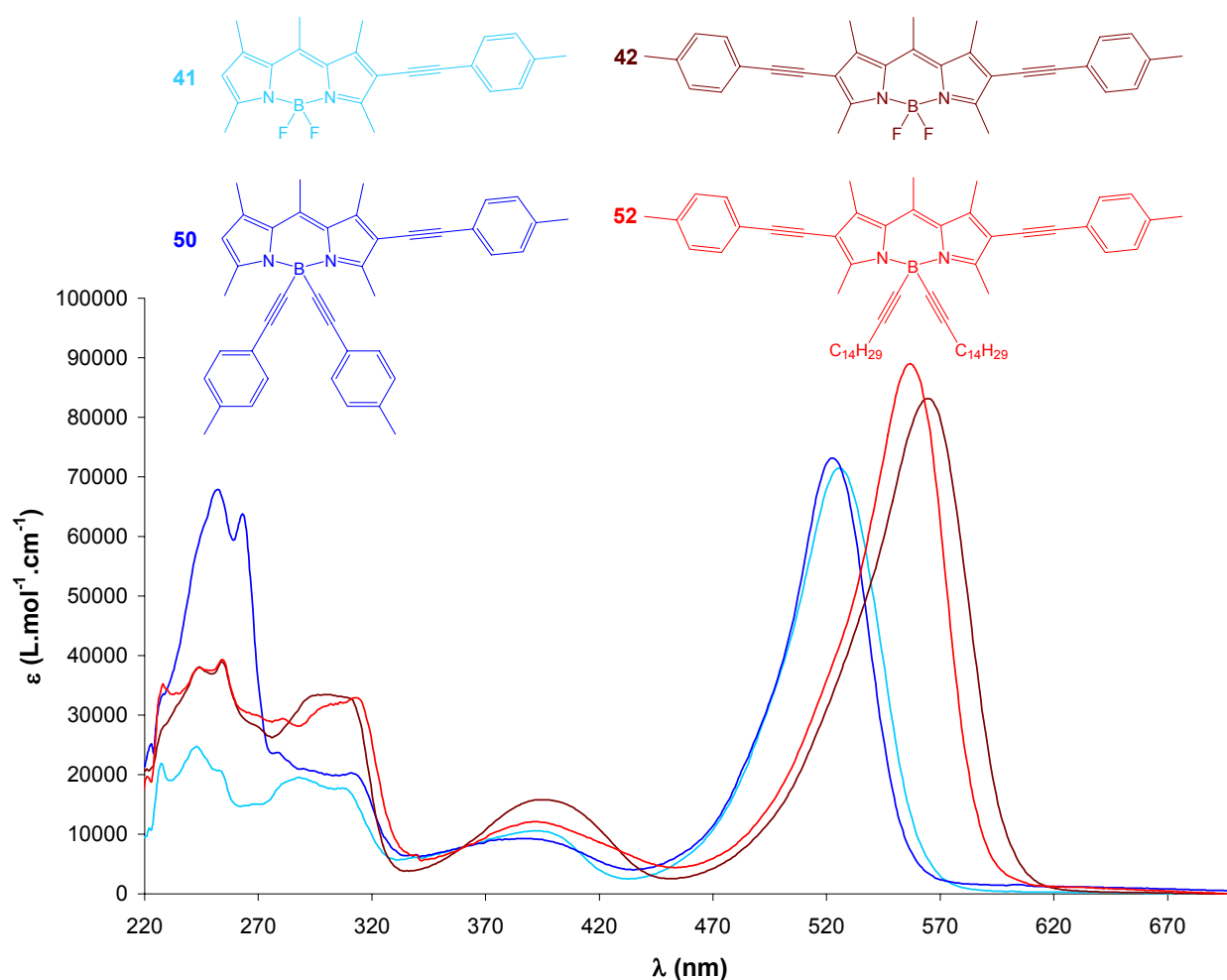
Composé	$\lambda_{S0-S1}$ (nm) / $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$L_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{S0-S2}$ (nm) / $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\pi-\pi^*}$ (nm) / $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>37 (2H, 2F)</b>	496 (94000)	823	356 (6000)	-
<b>38 (2Br, 2F)</b>	521 (83000)	1009	369 (9300)	-
<b>47 (2Br, 2 -≡-tolyl)</b>	517 (130000)	909	371 (15000)	263 (80000), 250 (87000)
<b>39 (1I, 1H, 2F)</b>	509 (90000)	1016	367 (9000)	-
<b>48 (1I, 1H, 2 -≡-tolyl)</b>	507 (90000)	908	368 (7000)	263 (51000), 250 (53000)
<b>40 (2I, 2F)</b>	527 (90000)	1069	379 (12000)	-
<b>49 (2I, 2 -≡-tolyl)</b>	522 (100000)	1009	382 (9600)	264 (59000), 251 (66000)
<b>51 (2I, 2 -≡-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>)</b>	521 (100000)	909	377 (26000)	246 (10000), 230 (15000)

**Tableau 3** : Comparaison des propriétés d'absorption des composés halogénés substitués et non substitués sur le Bore. Les atomes ou groupements indiqués entre parenthèses se situent sur les positions  $\beta$ -pyrroliques et sur le Bore du 1,3,5,7,8-pentaméthyl-Bodipy.

Composé	$\lambda_{S0-S1}$ (nm) / $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$L_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{S0-S2}$ (nm) / $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\pi-\pi^*}$ (nm) / $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>37 (2H, 2F)</b>	496 (94000)	823	356 (6000)	-
<b>41 (1 -≡-tolyl, 1H, 2F)</b>	526 (72000)	1069	391 (11000)	286 (20000), 252 (21000)
<b>50 (1 -≡-tolyl, 1H, 2 -≡-tolyl)</b>	523 (73000)	1069	387 (9300)	263 (64000), 252 (68000)
<b>42 (2 -≡-tolyl, 2F)</b>	565 (83000)	1773	394 (16000)	298 (33000), 253 (38000)
<b>52 (2 -≡-tolyl, 2 -≡-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>)</b>	557 (89000)	1548	392 (12000)	312 (33000), 255 (39000)

**Tableau 4** : Comparaison des propriétés d'absorption de composés substitués et non substitués sur le Bore. Les atomes ou groupements indiqués entre parenthèses se situent sur les positions  $\beta$ -pyrroliques et sur le Bore du 1,3,5,7,8-pentaméthyl-Bodipy.

Le **tableau 4** montre qu'entre les composés **41** et **50**, les bandes d'absorption de plus basses énergies sont beaucoup plus intenses dans **50**, ce qui reflète l'ajout de fonctions *p*-tolylacétylène sur le Bore. Par contre, les bandes correspondant au diazaindacène ne sont pas affectées par cette substitution. Entre les composés **42** et **52**, un léger effet hypsochrome est observé sur la bande de plus basse énergie (voir **figure 10**). Ceci peut éventuellement être attribué à l'effet donneur des substituants présents sur le Bore. Les bandes d'absorption de plus basse énergie de tous ces composés sont également larges.



**Figure 10** : Superposition des spectres d'absorption de **41**, **42**, **50** et **52** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Intéressons nous à présent aux propriétés d'émission de fluorescence de tous ces composés.

#### 4.2. Propriétés d'émission de fluorescence

Les propriétés spectroscopiques des composés **37** à **52** sont résumées dans le **tableau 5**.

Si nous nous intéressons tout d'abord au cas des Bodipys halogénés, nous constatons que les rendements quantiques de fluorescence sont faibles, même si les Bodipys bromés **38** et **47** ont des rendements quantiques plus élevés que leurs analogues iodés (comparer par exemple **38** et **40**, tableau 5).

Dans le cas de ces Bodipys halogénés, le piégeage de la fluorescence peut s'expliquer par un croisement inter-système à la suite de l'excitation lumineuse. Le croisement inter-système est le passage d'un état excité singulet à un état excité triplet. C'est une transition qui est normalement interdite mais qui peut s'observer dans certains cas, quand le couplage spin-orbite est suffisamment important. Le couplage spin-orbite peut être décrit de façon grossière en considérant le mouvement d'un électron dans son orbite (modèle de Bohr). La rotation de l'électron autour du noyau génère un moment magnétique. De plus, l'électron tourne autour d'un axe qui lui est propre, ce qui génère un moment magnétique supplémentaire. Le couplage spin-orbite résulte de l'interaction entre ces deux aimants. Ce couplage spin-orbite permet l'interaction, même si elle est très faible, entre les fonctions d'onde correspondant aux états singulet et triplet. Ainsi, la fonction d'onde d'un état excité singulet contient toujours une fraction faible de fonction d'onde de l'état triplet et vice-versa. En dépit de leurs coefficients d'extinction molaires très faibles, de telles transitions peuvent donc, dans certaines conditions, être observées. Le couplage spin-orbite rend donc possible ces croisements inter-système entre le premier état excité singulet  $S_1$  et le premier état excité triplet  $T_1$ . L'efficacité de ce couplage spin-orbite varie en fonction de  $Z^4$  (où  $Z$  est le numéro atomique). Ceci explique qu'en présence d'un atome lourd, tel par exemple les halogènes comme le brome ou l'iode, ce croisement inter-système est particulièrement favorisé. Le piégeage de la fluorescence par un effet d'atome lourd peut s'expliquer de cette façon.

Les mesures de fluorescence ont été menées en présence d'oxygène, mais en raison de la présence des atomes lourds sur les positions  $\beta$ -pyrroliques, des expériences en l'absence d'oxygène restent à effectuer. Il devrait alors être possible d'observer l'état émissif triplet (phosphorescence) de ces molécules<sup>199</sup>, situé à plus basse énergie, atteint après un croisement inter-système. En effet, l'état fondamental (le plus stable) de l'oxygène moléculaire présent dans l'air est un état triplet (deux électrons sont non appariés et de spins parallèles, le spin total est donc égal à 1, d'où un moment de spin total égal à 3 (état triplet)). En présence d'oxygène, l'état excité triplet, à partir duquel devrait se produire la désexcitation radiative

---

<sup>199</sup> S. Atilgan, Z. Ekmekci, A. L. Dogan, D. Guc, E. U. Akkaya, *Chem. Commun.* **2006**, 4398; T. Yogo, Y. Urano, Y. Ishitsuka, F. Maniwa, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12162 ; A. Gorman, J. Killoran, C. O'Shea, T. Kenna, W. M. Gallagher, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10619 ; J. Killoran, L. Allen, J. F. Gallagher, W. M. Gallagher, D. F. O'Shea, *Chem. Commun.* **2002**, 1862.

menant à la phosphorescence, interagit avec l'oxygène triplet de l'air, ce qui rend impossible l'observation du phénomène de phosphorescence. En raison de leur durée de vie à l'état excité, ainsi que de leur rendement quantique faibles, ces composés halogénés présentent des constantes  $k_r$  faibles, et au contraire des constantes  $k_{nr}$  élevées. Ceci peut s'expliquer par l'éventuelle présence d'un état émissif triplet localisé à plus basse énergie.

Composé	$\lambda_{abs}$ (nm) <sup>a)</sup>	$\lambda_F$ (nm) <sup>b)</sup>	$I_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>c)</sup>	$\Delta_{Stokes}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_F$ <sup>d)</sup>	$\tau_F$ (ns) <sup>e)</sup>	$k_r$ (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>37 (2H, 2F)</b>	496	509	1568	515	0,90	7,6	1,18	0,13
<b>38 (2Br, 2F)</b>	521	540	1521	675	0,34	2,7	1,26	2,44
<b>39 (1I, 1H, 2F)</b>	509	529	1459	743	0,14	<1	-	-
<b>40 (2I, 2F)</b>	527	548	1790	727	0,06	<1	-	-
<b>41 (1-≡-tolyl, 1H, 2F)</b>	526	575	1921	1620	0,47	3,2	1,47	1,66
<b>42 (2-≡-tolyl, 2F)</b>	565	603	1459	1116	0,46	3,5	1,31	1,54
<b>43 (2-≡-Ph-di-nBuN, 2F)</b>	599	~700	-	2409	-	-	-	-
<b>43.2H<sup>+</sup></b>	554	584	1576	927	0,53	3,7	1,43	1,27
<b>44 (2Et, 2F)</b>	517	538	1568	755	0,83	6,2	1,34	0,27
<b>45 (2Et, 2-≡-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)</b>	513	532	1656	697	0,85	6,7	1,27	0,22
<b>46 (2Et, 2-≡-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>)</b>	513	532	1656	697	0,71	9,2	0,77	0,31
<b>47 (2Br, 2-≡-tolyl)</b>	517	535	1459	651	0,25	2,2	1,14	3,41
<b>48 (1I, 1H, 2-≡-tolyl)</b>	507	526	1557	712	0,09	1,2	0,75	7,58
<b>49 (2I, 2-≡-tolyl)</b>	522	545	2034	809	0,04	1,1	0,36	8,73
<b>51 (2I, 2-≡-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>)</b>	521	542	2049	743	0,14	<1	-	-
<b>50 (1H, 1-≡-tolyl, 2-≡-tolyl)</b>	523	561	1790	1295	0,75	4,2	1,78	0,59
<b>52 (2-≡-tolyl, 2-≡-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>)</b>	557	588	1310	947	0,72	3,9	1,85	0,72

**Tableau 5** : Propriétés photophysiques des composés **37** à **52**, enregistrées dans le dichlorométhane, à température ambiante. Les atomes ou groupements indiqués entre parenthèses se situent sur les positions  $\beta$ -pyrroliques et sur le Bore du 1,3,5,7,8-pentaméthyl-Bodipy.

a) Incertitude de mesure  $\pm 2\text{nm}$  ; b) Incertitude de mesure  $\pm 2\text{nm}$  ; c) Largeur à mi-hauteur de la bande à  $\lambda_F$  ; d) Incertitude de mesure  $\pm 15\%$ . Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant la Rhodamine 6G ( $\Phi = 0.78$  dans l'eau avec  $\lambda_{\text{exc}} = 488\text{ nm}$ ) ainsi que le crésyl violet ( $\Phi = 0.55$  dans le MeOH avec  $\lambda_{\text{exc}} = 546\text{ nm}$ ) comme références<sup>200</sup>. Ils sont corrigés en fonction de l'indice de réfraction des solvants utilisés et sont donnés par l'**équation 1** du chapitre II. ; e) Incertitude de mesure  $\pm 0,5\text{ ns}$ . Les constantes  $k_r$  et  $k_{nr}$  (constantes de vitesses de désexcitation radiative et non-radiative) sont calculées suivant l'hypothèse que l'état excité est formé avec une efficacité de 100%, à partir des formules données dans l'introduction générale.  $\tau_F$  est le temps de vie de l'état excité.

Le composé **43** a sa fluorescence quasiment totalement piégée (à peine distingue-t-on une très faible bande d'émission à environ 700 nm). Le temps de vie de l'état excité ne peut pas être mesuré. Le mécanisme de cette extinction de fluorescence doit encore être élucidé.

Lorsque les deux amines sont protonées (composé **43.2H<sup>+</sup>**), la fluorescence à partir de l'état singulet du Bodipy est restaurée, avec une bande d'émission large centrée à 584 nm. Dans ce cas, le spectre d'excitation est parfaitement superposable au spectre d'absorption.

Les autres Bodipys, possédant des groupements acétyléniques sur leurs positions  $\beta$ -pyrroliques (**41**, **42**, **50**, **52**) présentent des bandes d'émission larges s'étalant sur une gamme allant de 575 à 603 nm. Le même déplacement bathochrome que dans les spectres d'absorption est donc observé à mesure que la délocalisation électronique augmente. Les déplacements de Stokes sont faibles, corrélant avec un état émissif singulet. Nous avons tout de même pu constater que pour **41**, **42**, **50** et **52**, ce déplacement de Stokes augmente par rapport à la référence **37**, ce qui nous a conduit à étudier l'influence du solvant sur les propriétés d'absorption et d'émission, par exemple du Bodipy **50**. Mais que ce soit dans le dioxane, dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou dans l'éthanol, la position ainsi que l'intensité des bandes d'absorption et d'émission ne varient pas.

Les rendements quantiques de fluorescence sont bons, même si, à l'exception de **50** et **52**, ils sont plus faibles que les Bodipys de référence comme **37** ou **44**. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus la longueur d'émission est élevée, plus les processus de désexcitation non-radiatifs sont favorisés. Ainsi, pour les Bodipys **41**, **42** et **43.2H<sup>+</sup>**, le temps de vie de l'état excité décroît, et les constantes  $k_{nr}$  sont plus élevées. Néanmoins, ces temps de vie à l'état excités se situent dans la gamme d'un état émissif singulet. Les spectres d'excitation sont parfaitement superposables aux spectres d'absorption.

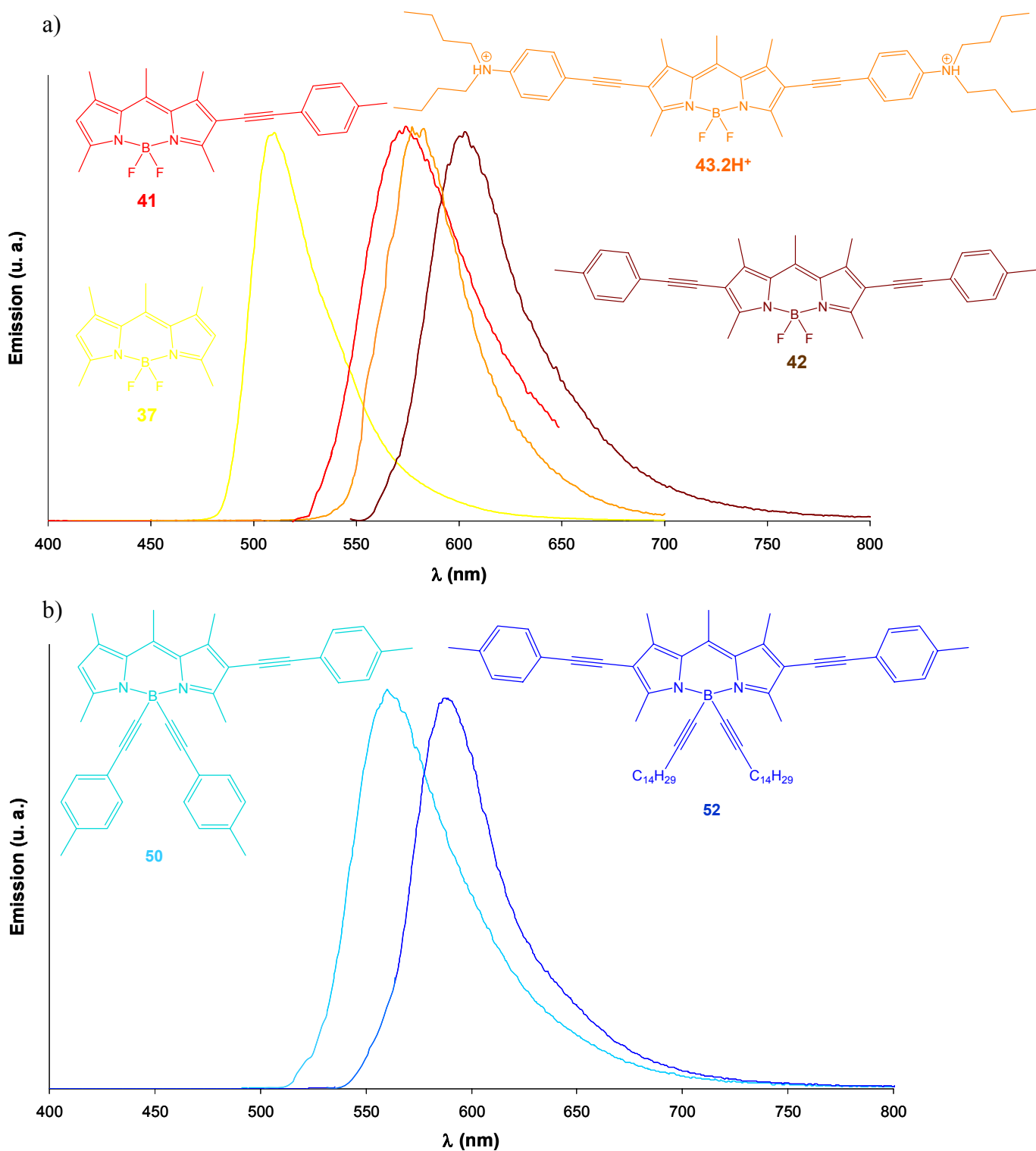
La substitution sur le Bore n'affecte que peu les rendements quantiques de fluorescence ou les durées de vie à l'état excité de ces molécules. Par contre, le fait de substituer le Bore

---

<sup>200</sup> J. Olmsted III, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581.



provoque un déplacement hypsochrome des bandes d'émission par rapport aux analogues fluorés (comparer par exemple **41** et **50** ou **42** et **52**). Tout comme les bandes d'absorption de plus basses énergies, les bandes d'émission sont larges.

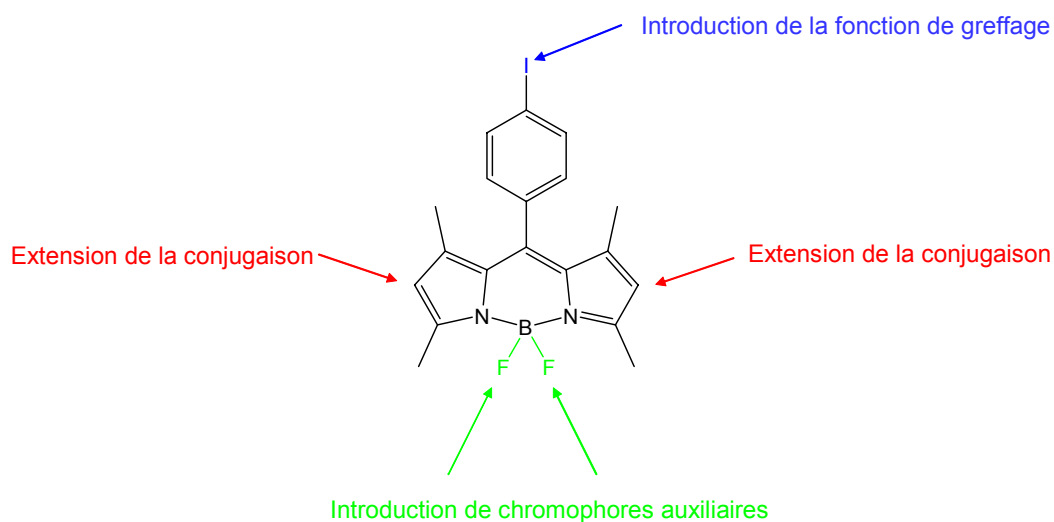


**Figure 11 :** Spectres d'émission a) de **37**, **41**, **42**, et **43.2H<sup>+</sup>** b) de **50** et **52** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à t. a.

## V. Application à l'obtention d'un précurseur de marqueur pour du matériel biologique

Nous avons souhaité appliquer cette méthodologie de fonctionnalisation des positions  $\beta$ -pyrroliques, ainsi que la chimie sur le Bore, à l'obtention d'un précurseur de marqueur éventuel pour du matériel biologique.

Il fallait donc que ce Bodipy précurseur porte une fonction de greffage. Pour introduire ce groupement fonctionnel supplémentaire, il était nécessaire que le Bodipy de départ porte une position de fonctionnalisation supplémentaire par rapport au Bodipy **37**. Cette position additionnelle peut facilement être introduite sur la position *meso*, par le choix adéquat du chlorure d'acide utilisé pour la condensation préalable à l'obtention du Bodipy, sans chimie supplémentaire. Dans notre cas, nous avons choisi la fonction 4-iodophényle, puisque l'atome d'iode pouvait avantageusement être utilisé pour introduire la fonction de greffage *via* un couplage croisé de type Sonogashira<sup>201</sup> (voir **figure 13**). En outre, sur ce synthon, les deux positions  $\beta$ -pyrroliques sont libres pour être fonctionnalisées, et les deux fluors portés par le Bore peuvent être substitués pour introduire deux chromophores auxiliaires (cassette pour le transfert d'énergie).



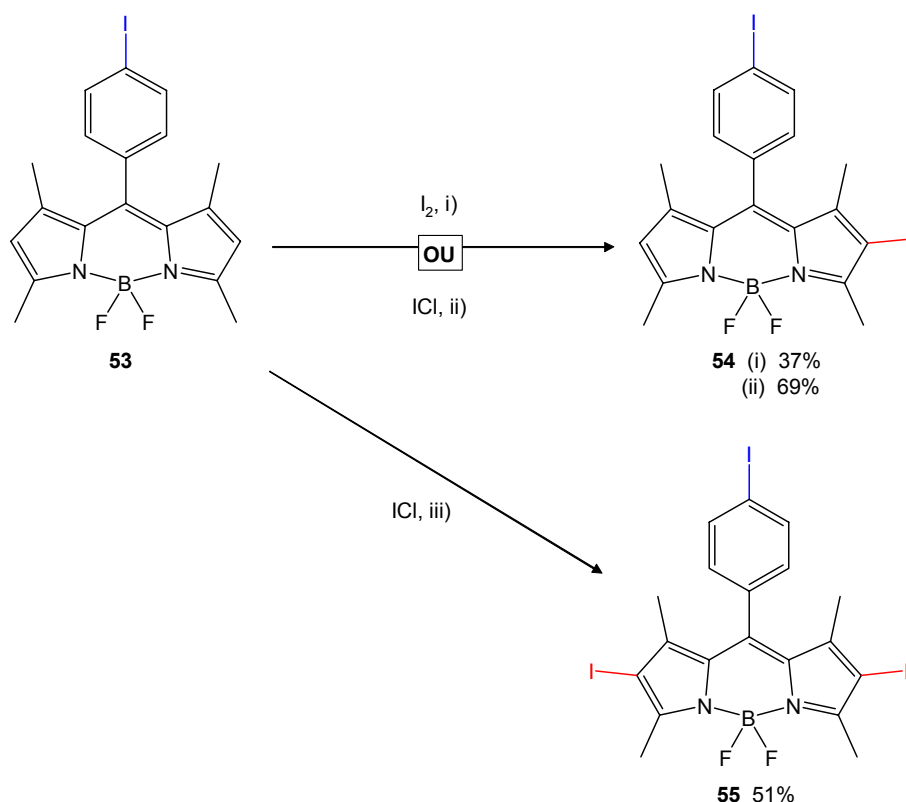
**Figure 12** : Synthon de départ.

<sup>201</sup> C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 313.

## 1. Iodation des positions $\beta$ -pyrroliques

Le chlorure d'acide de l'acide 4-iodophénylbenzoïque a été condensé avec deux équivalents de pyrrole de Knorr dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre, durant 3 jours. La déprotonation du sel de dipyrrométhène intermédiaire (non isolé) par  $\text{NEt}_3$  puis la complexation avec  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  permet, après une procédure classique de purification, d'obtenir le Bodipy **53** avec un rendement de 26%.

Nous avons ensuite appliqué à **53** la méthode de fonctionnalisation mise au point sur le Bodipy **37**. Nous avons donc fait réagir le Bodipy **53** avec d'une part un équivalent d'iode  $\text{I}_2$ , et d'autre part un ou 2,2 équivalents de chlorure d'iode (voir schéma 19). Les mélanges de solvant utilisés sont les mêmes que pour la iodation de **37**.



**Schéma 19** : Obtention des synthons iodés **54** et **55**. i)  $\text{I}_2$  (1 équiv), DMF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4 h ; ii)  $\text{ICl}$  (1 équiv), DMF, MeOH, 5 minutes ; iii)  $\text{ICl}$  (2,2 équiv), DMF, MeOH, 10 minutes.

Comme dans le cas de la iodation de **37**, nous avons immédiatement constaté que la iodation par  $\text{I}_2$  est une réaction qui n'évolue plus à partir d'un certain temps (environ une demie heure). Après purification, trois produits sont donc récupérés : le Bodipy de départ **53** (51%), le Bodipy mono-iodé **54** (37%), et le Bodipy bis-iodé **55** (traces). Comme dans le cas de **37**, le

produit bis-iodé **55** est le moins polaire, il est violet foncé, non fluorescent. Ensuite vient le produit mono-iodé **54** qui est orange, moins éteint en fluorescence que **55**. Enfin le produit de départ **53** est le plus polaire, il est orange, et d'une fluorescence intensément jaune.

La mono-iodation suivant la deuxième méthode, à savoir par ajout d'un équivalent strict de ICl donne le produit voulu **54** avec un rendement très satisfaisant de 69%. Le produit bis iodé **55** représente 16% du mélange final, mais par contre, il n'y a plus de produit de départ et ceci au bout d'un temps de réaction extrêmement court (10 minutes).

Cette réaction de iodation semble donc tout à fait s'appliquer au Bodipy **53**. Une fois de plus, le fragment BF<sub>2</sub> n'est pas déplacé et le Bodipy n'est pas dégradé.

Nous avons donc appliqué cette méthode à l'obtention du synthon bis-iodé **55**. Le Bodipy **53** a été soumis à l'ajout de 2 équivalents de chlorure d'iode, dans le même mélange de solvants que pour la mono-iodation. À nouveau, après un temps de réaction très court, le produit voulu **55** est obtenu de façon sélective avec 51% de rendement, ce qui est un rendement satisfaisant étant donné que deux positions doivent être substituées. Il faut noter que l'utilisation d'un excès de ICl (trois équivalents) provoque l'apparition de produits violets plus polaires sur plaque CCM, ce qui entraîne une chute du rendement. Il est possible que ces produits polaires soient dus à une iodation du noyau phényle présent en position *meso*.

Ces composés ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, et <sup>11</sup>B, par spectroscopie infrarouge, microanalyse et spectrométrie de masse.

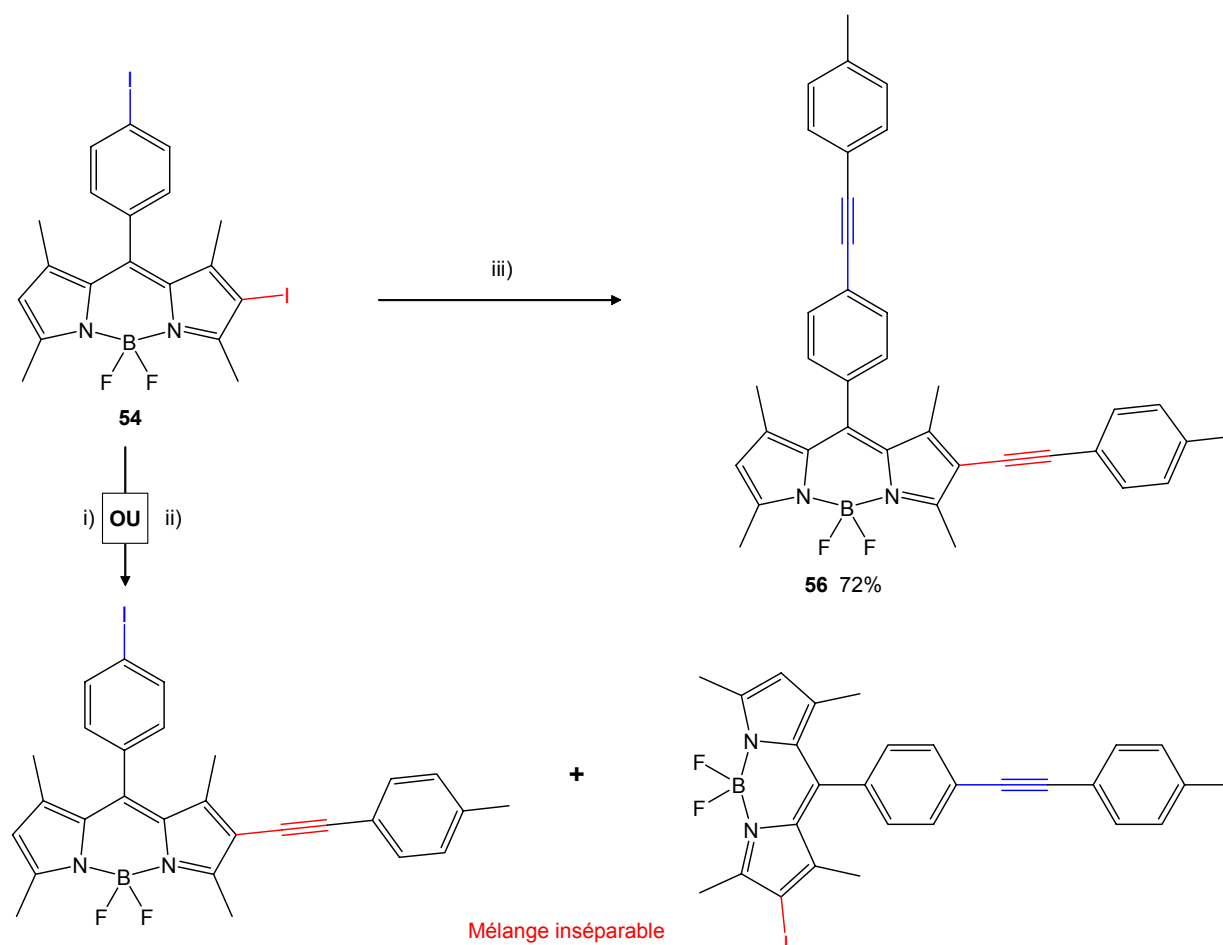
En RMN <sup>13</sup>C, une caractéristique intéressante est l'apparition d'un singlet situé à 84,7 ppm pour **54** et à 84,5 ppm pour **55**, correspondant au(x) carbone(s) β-pyrrolique(s) portant l' (les) atome(s) d'iode. Le carbone portant l'atome d'iode sur le noyau phényle en *meso* sort sous forme d'un singlet à 95,2 ppm pour **54** et 95,5 ppm pour **55**.

## **2. Couplages de Sonogashira et sélectivité, substitution sur le Bore**

### *2.1. Couplages sur le Bodipy 54*

Nous avons ensuite voulu examiner si les deux positions iodées avaient la même réactivité du point de vue des couplages croisés de type Sonogashira. En effet, les travaux de K. Burgess<sup>4</sup> concernant les couplages de type Sonogashira sur les positions iodées en β de l'azote de Bodipys suggéraient, au vu du système catalytique peu habituel employé, que cette réaction était difficile dans les conditions plus classiques que nous mettons en œuvre au laboratoire.

Nous avons donc d'abord supposé que l'iode en position *meso* était plus réactif que l'iode  $\beta$ -pyrrolique pour le couplage.



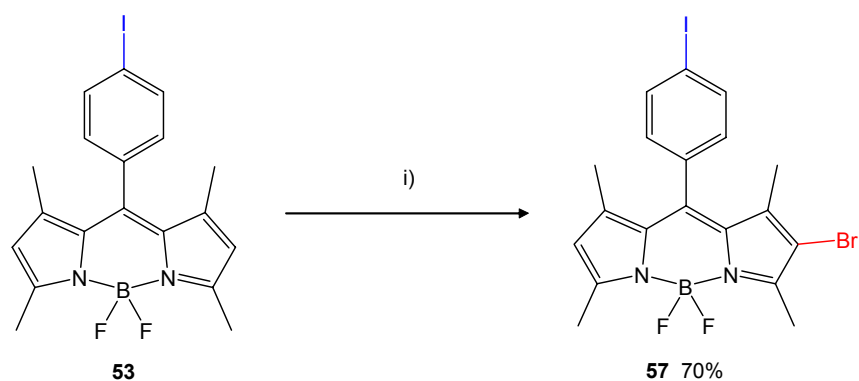
**Schéma 20** : Sélectivité du couplage sur les positions iodées. i) *p*-tolylacétylène (1 équiv),  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (5% mol),  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $60^\circ\text{C}$ , une nuit ; ii) *p*-tolylacétylène (1 équiv),  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (5% mol),  $\text{CuI}$  (5% mol), THF,  $\text{HNiPr}_2$ , t. a., une nuit ; iii) idem i) avec 3 équiv de *p*-tolylacétylène.

Mais en faisant réagir un équivalent de *p*-tolylacétylène avec le Bodipy **54** avec deux systèmes catalytiques différents, en chauffant ou à température ambiante, nous avons dans les deux cas obtenu un mélange de produits, difficilement séparables par chromatographie standard. Il est manifeste, d'après les spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus, que ce mélange contient à la fois le produit couplé en position *meso* et en position  $\beta$ -pyrrolique.

Lorsque nous faisons réagir **54** avec un excès de 3 équivalents de *p*-tolylacétylène en présence de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> en chauffant, nous obtenons d'ailleurs exclusivement le produit bis-couplé **56** avec 72% de rendement (voir **schéma 20**).

## 2.2 Induction de la sélectivité

Au vu des résultats précédemment obtenus pour les couplages sur les synthons bromés, nous avons ensuite envisagé d'introduire, en position β-pyrrolique, un atome de brome à la place de l'iode. Nous espérons ainsi induire une sélectivité vis-à-vis du couplage entre la position *meso* et la position β-pyrrolique (voir **schéma 21**).

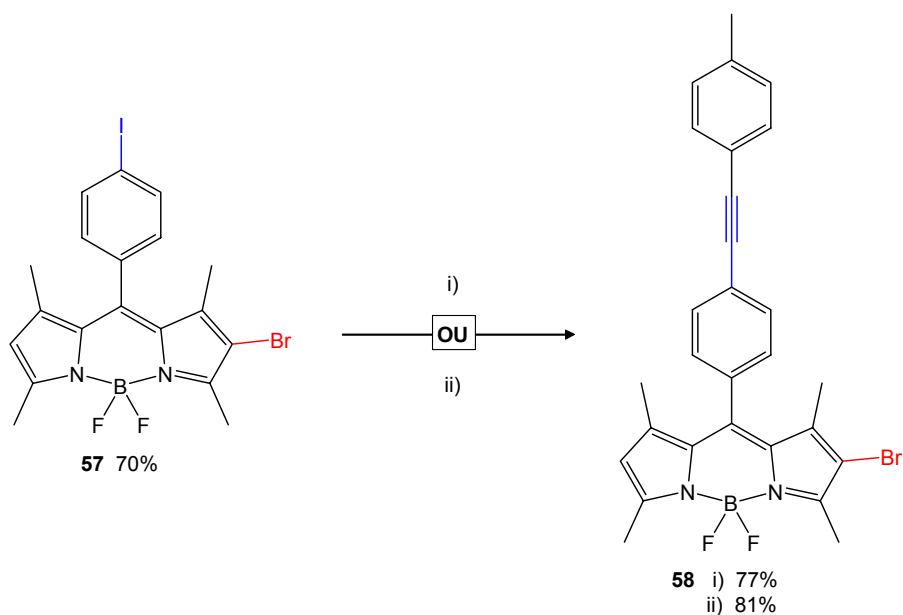


**Schéma 21** : Bromation des positions β-pyrroliques. i) NBS (1,2 équiv), DMF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t. a., 30 minutes.

Le Bodipy mono-bromé **57** est obtenu avec un rendement très satisfaisant (70%).

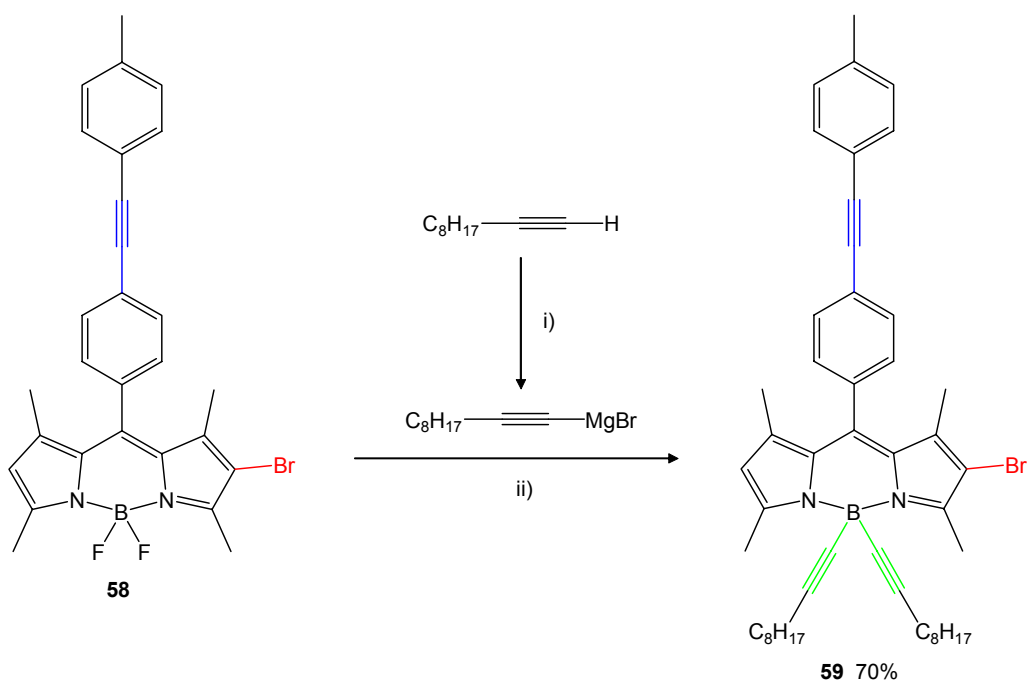
En RMN <sup>13</sup>C le singulet correspondant au carbone portant le brome a un déplacement de 111,0 ppm, alors que le carbone en *meso* portant l'iode donne un singulet à 95,2 ppm.

Pour étudier la sélectivité entre les deux positions halogénées vis-à-vis du couplage de Sonogashira, nous avons ensuite fait réagir le Bodipy **57** avec 2 équivalents de *p*-tolylacétylène avec deux systèmes catalytiques différents, en chauffant ou à température ambiante. Nous avons dans les deux cas obtenu exclusivement le Bodipy **58** (voir **schéma 22**).



**Schéma 22** : Sélectivité du couplage. i) *p*-tolylacétylène (2 équiv), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (5% mol), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NEt<sub>3</sub>, 60°C, une nuit ; ii) *p*-tolylacétylène (2 équiv), [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5% mol), CuI (5% mol), THF, HN*i*Pr<sub>2</sub>, t. a., une nuit.

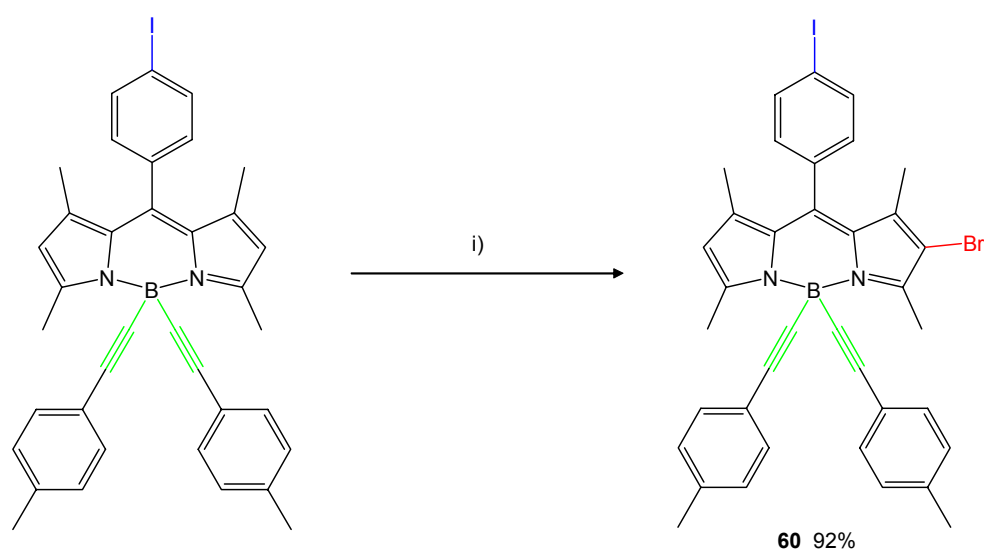
La sélectivité était donc manifeste, en accord avec la réactivité supérieure habituelle de l'iode sur le brome. Néanmoins, le fait de ne détecter aucune trace du produit couplé sur la position bromée signifie également que les couplages ultérieurs, pour introduire un groupement fonctionnel en position β-pyrrolique, s'annoncent difficiles.



**Schéma 23** : Substitution du Bore. i) EtMgBr (6 équiv), THF, 60°C, 1 h ; ii) THF, 60°C, 2h.

Au préalable, nous voulions tout d'abord substituer les deux fluors présents sur le Bore. Pour des raisons de solubilité, nous avons choisi d'introduire, sur le Bore, deux groupements acétyléniques munis de chaînes grasses (voir **schéma 23**). Le produit **59** est obtenu avec un rendement tout à fait satisfaisant de 70%.

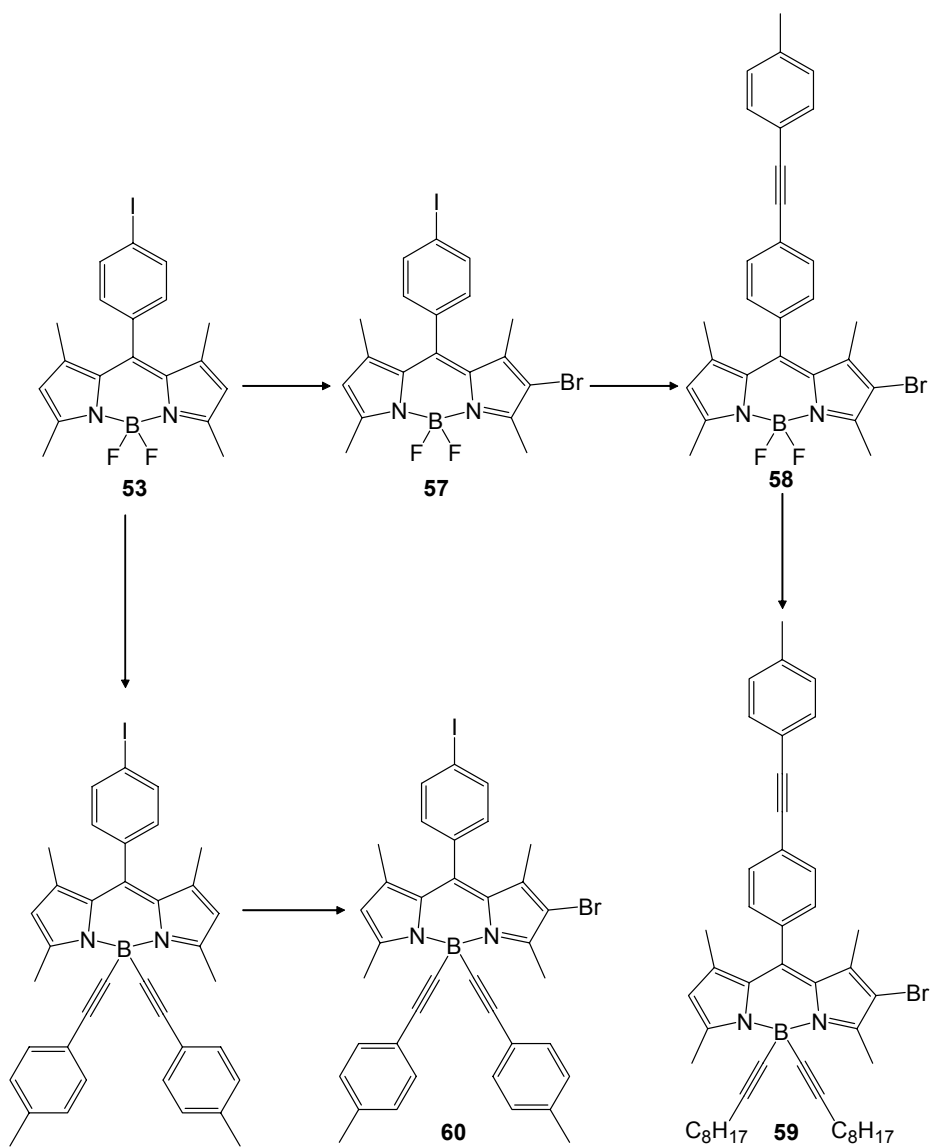
Il est à noter que la bromation d'une position  $\beta$ -pyrrolique est également possible sur un Bodipy déjà substitué sur le Bore. Ainsi, à partir du Bodipy **53**, qui a été substitué sur le Bore par deux fonctions *p*-tolylacétylène, le Bodipy mono-bromé **60** est obtenu avec un très bon rendement de 92% (voir **schéma 24**) sans que les fonctions acétyléniques présentes sur le Bore ne soient pas affectées.



**Schéma 24** : Bromation de la position  $\beta$ -pyrrolique d'un Bodipy substitué sur le Bore. i) NBS (1,1 équiv),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF,  $0^\circ\text{C}$  puis t. a., une nuit.

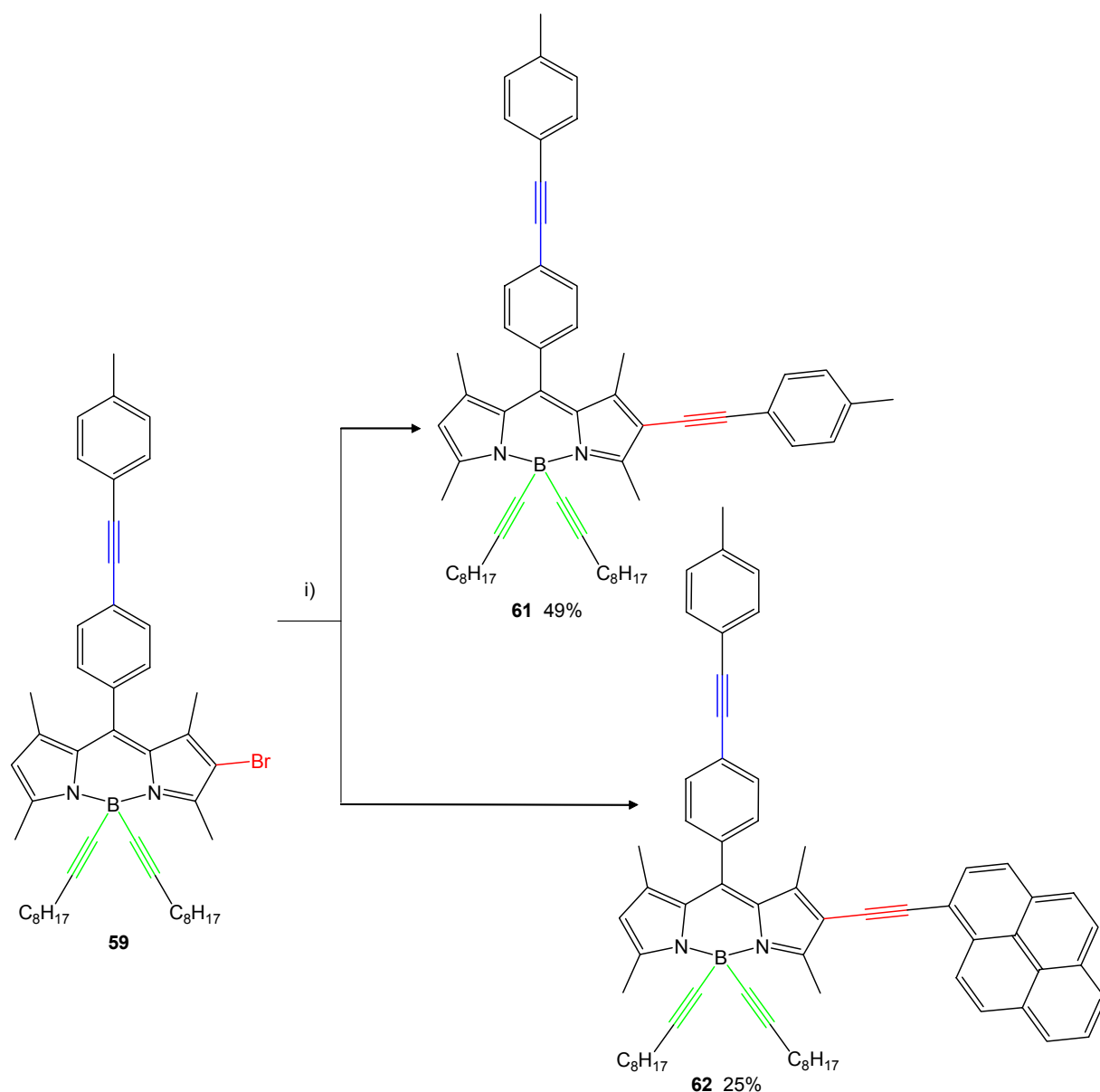
Le **schéma 25** ci-dessous présente un résumé des réactions qui ont pu être effectuées à partir du Bodipy **53**, et met en avant le fait que les différentes méthodologies de synthèse sont parfaitement combinables dans des ordres différents, en fonction des groupements que l'on souhaite introduire dans les différentes positions de substitution du Bodipy.





**Schéma 25** : Résumé des réactions effectuées à partir du Bodipy **53**.

Nous avons ensuite entrepris de fonctionnaliser la position bromée de **59** par d'une part un groupement *p*-tolylacétylène, et d'autre part par un groupement 1-éthynylpyrène (voir schéma **26**).

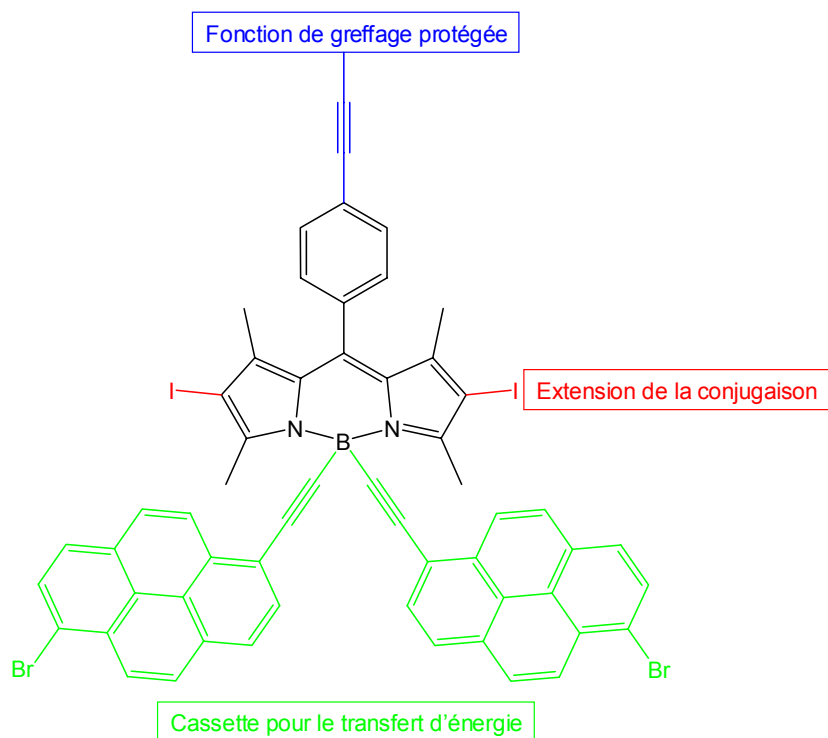


**Schéma 26** : Couplages de Sonogashira sur la position bromée. i) *p*-tolylacétylène ou 1-éthynylpyrène (2 équiv), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (5% mol), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NEt<sub>3</sub>, 60°C, une nuit.

Les rendements pour ces couplages sont nettement moins élevés que lorsqu'un atome d'iode est présent en position β-pyrrolique. En effet, les Bodipys **61** et **62** sont obtenus avec des rendements respectifs de 49% et 25%.

### 3. Synthèse d'un précurseur potentiel de marqueur pour le matériel biologique

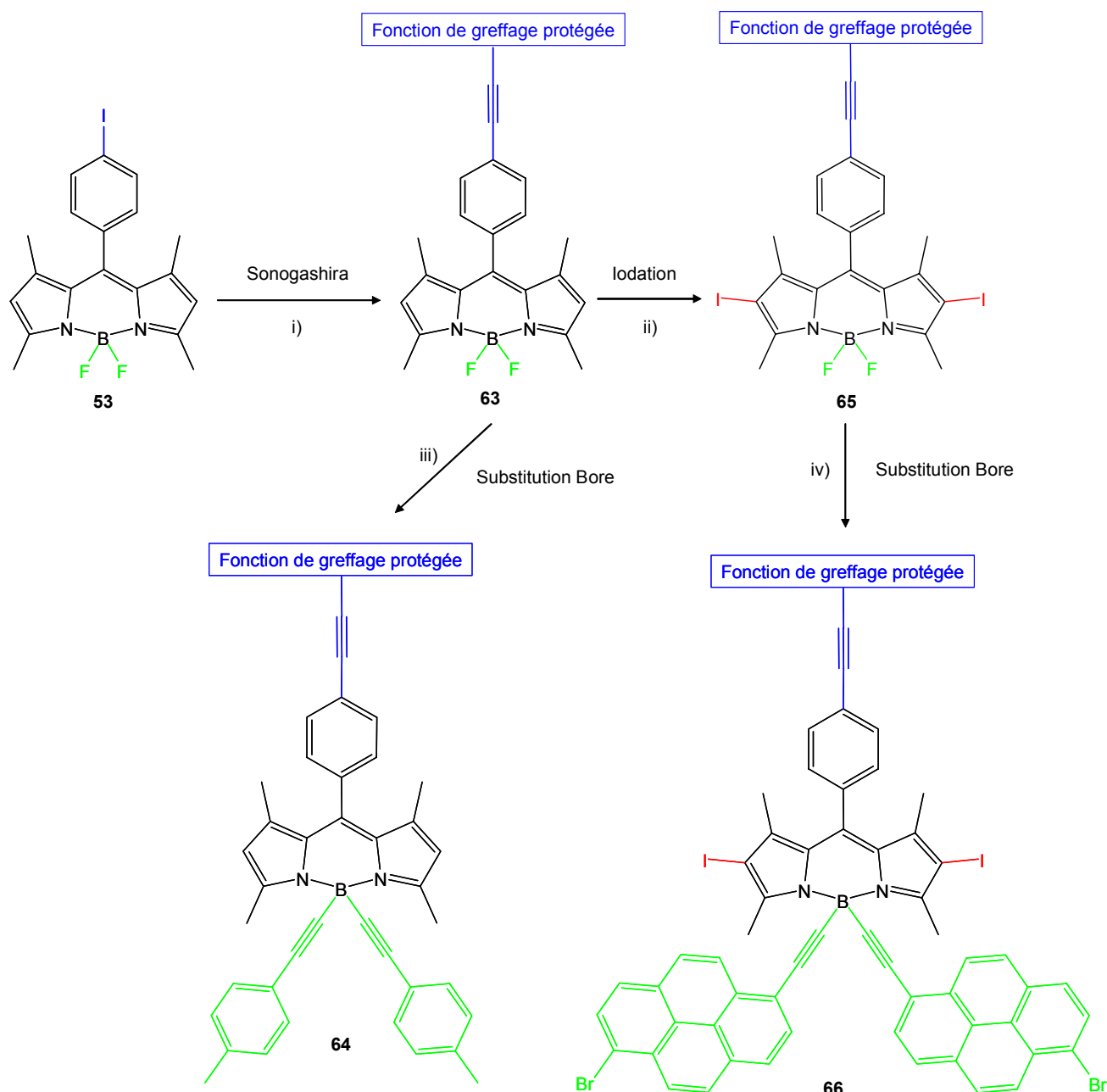
La molécule-cible était la suivante :



**Figure 13** : Molécule cible pour l'obtention d'un précurseur pour le marquage biologique.

L'ordre dans lequel nous allons effectuer les trois étapes de la synthèse (couplage en *meso* puis iodation, et enfin substitution du Bore) s'est imposé pour plusieurs raisons. Il fallait d'abord effectuer la iodation avant la fonctionnalisation du Bore pour ne pas risquer de ioder le pyrène. Mais cette iodation devait elle-même se faire après le couplage en *meso*, car si nous partions des Bodipys **54** ou **55**, nous substituerions indifféremment les deux ou trois positions iodées.

Le **schéma 27** présente la stratégie de synthèse utilisée pour parvenir au composé présenté dans la **figure 14**. En outre, le composé **65** a été synthétisé comme modèle photophysique et pour vérifier que la fonction de greffage protégée était résistante à l'action des réactifs de Grignard.



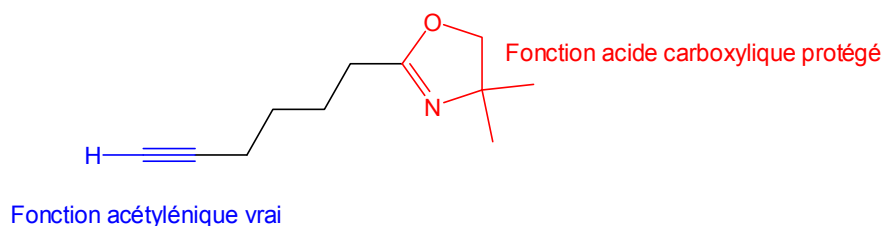
**Schéma 27** : Stratégie de synthèse pour l'obtention du composé cible. i) hexyne-oxazoline (1,5 équiv),  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (5% mol), CuI (5% mol), THF,  $\text{HNiPr}_2$ , t. a., une nuit ; ii) ICl (2 équiv), DMF, MeOH, 15 minutes ; iii) bromure de *p*-tolylacétylmagnésium (3 équiv), THF, 60°C, une nuit ; iv) 1-bromo-6-éthynyl-pyrène (5 équiv), EtMgBr (3 équiv), THF, 60°C, 2 h puis **64**, THF, 60°C, une nuit.

### 3.1. Choix et synthèse de la fonction de greffage, couplage en position *meso*

La fonction de greffage que nous allons coupler en position *meso* du Bodipy **53** devait posséder plusieurs caractéristiques dont la primordiale était sa résistance à l'action des réactifs

de Grignard puisque le Bore allait être substitué par les pyrène-acétylènes après le couplage de Sonogashira en position *meso*. En outre, cette fonction de greffage devait posséder une fonction acétylénique vraie terminale pour pouvoir être couplée à l'atome d'iode en *meso*, et être souple pour suffisamment éloigner le fluorophore du matériel biologique.

Ainsi notre choix s'est porté sur le 2-hex-5-ynyl-4,4-diméthyl-4,5-dihydro-oxazole, représenté dans la **figure 15** qui suit, et que nous appellerons « fonction hexyne-oxazoline » dans la suite de l'exposé.



**Figure 14** : Choix de la fonction de greffage.

L'oxazoline est connue pour être résistante à l'action de réactifs basiques et nucléophiles dont les Grignards font partie<sup>202</sup>. C'est une fonction acide carboxylique protégée qui se déprotège en milieu fortement acide.

La fonction hexyne-oxazoline a été obtenue en 3 étapes à partir de l'acide 6-heptynoïque commercial. Celui-ci est d'abord transformé en chlorure d'acide en présence de SOCl<sub>2</sub> puis en amide par réaction avec le 2-amino-2-méthylpropanol. Enfin, la dernière étape se fait à nouveau en présence de SOCl<sub>2</sub> : il s'agit de la cyclisation de l'amide en oxazoline.

Le couplage de la fonction hexyne-oxazoline sur le Bodipy **53** a été réalisé dans un mélange de THF et de HNiPr<sub>2</sub>, avec le système catalytique [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] / CuI. Le Bodipy **63** est obtenu avec un rendement quantitatif. Lorsque [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] est utilisé comme catalyseur dans un mélange C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> / NEt<sub>3</sub> en chauffant, le produit voulu ne se forme pas.

### 3.2. Iodation des positions $\beta$ -pyrroliques

Le Bodipy **63** a ensuite été soumis à l'action de ICl pour ioder les positions  $\beta$ -pyrroliques. Au départ, nous souhaitions pouvoir effectuer sélectivement une mono- et une bis-iodation des positions  $\beta$ -pyrroliques. Il s'est avéré que dans ce cas, contrairement à ce qui avait été observé pour les iodations précédentes, les produits mono- et bis-iodés étaient difficilement séparables

<sup>202</sup> A. I. Meyers, D. L. Temple, D. Haidukewych, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2787.

dans des conditions standard de chromatographie. Nous avons alors décidé de pousser la réaction vers le produit bis-iodé pour pouvoir l'isoler proprement. Nous pourrions ensuite envisager d'autres conditions de séparation pour isoler le produit mono-iodé. Ainsi, le Bodipy **64** a été obtenu avec 56% de rendement. Ce rendement est extrêmement satisfaisant car il fallait ioder deux positions, et de plus, l'action de ICl dégage de l'acide chlorhydrique. Or, la fonction oxazoline se déprotège en présence d'acide fort.

### 3.3. Dernière étape vers l'obtention de la molécule cible, substitution sur le Bore

Avant de tenter la substitution du Bore sur le Bodipy **64**, nous avons d'abord voulu vérifier la résistance de la fonction oxazoline à l'action d'un réactif de Grignard et obtenir un modèle photophysique. Nous avons donc fait réagir **63** avec 3 équivalents du Grignard formé à partir de *p*-tolylacétylène. Nous avons pu constater la stabilité de la fonction oxazoline dans ces conditions puisque le Bodipy **65** a été obtenu avec un rendement quantitatif.

Nous avons alors choisi de substituer le Bore sur le Bodipy **64** par deux chromophores auxiliaires afin d'obtenir une cassette pour le transfert d'énergie. Pour ce faire, nous avons fait réagir le Bodipy **64** avec le Grignard formé à partir du 1-bromo-6-éthynyl-pyrène. La synthèse de ce pyrène di-substitué a été réalisée selon une méthode déjà décrite<sup>203</sup>. Le Bodipy **66** a été ensuite obtenu selon la méthode habituelle avec un rendement de 74%.

La molécule **65** présente déjà des caractéristiques importantes : la présence des deux iodes permet d'envisager de générer de l'oxygène singulet<sup>204</sup> au sein d'une cellule qui serait marquée grâce à la présence de la fonction de greffage. La molécule cible **66** présente elle aussi plusieurs caractéristiques intéressantes qui en font une molécule « tout-en-un » :

- la fonction de greffage protégée ainsi que les deux positions iodées qui permettent d'envisager l'introduction de groupements fonctionnels sur les positions  $\beta$ -pyrroliques pour étendre la conjugaison du diaza-indacène et/ou l'introduction de groupements solubilisants dans l'eau,
- les deux chromophores auxiliaires qui permettent d'augmenter le déplacement de Stokes du Bodipy.

---

<sup>203</sup> S. Goeb, *Thèse de l'Université Louis Pasteur*, Strasbourg, 2006.

<sup>204</sup> T. Nagano, Y. Urano, T. Yogo, PCT No. WO 2006/093251 A1, 2006.

- les deux atomes de brome présents sur les groupements pyrène qui permettent également d'envisager l'incorporation de groupements solubilisants dans l'eau.

#### 4. Propriétés photophysiques

Les caractéristiques photophysiques des Bodipys **53** à **66** sont résumées dans le **tableau 6**.

Les propriétés photophysiques des molécules ont été étudiées en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, à 298

K. Les concentrations de Bodipy utilisées sont de l'ordre de 5·10<sup>-7</sup> M.

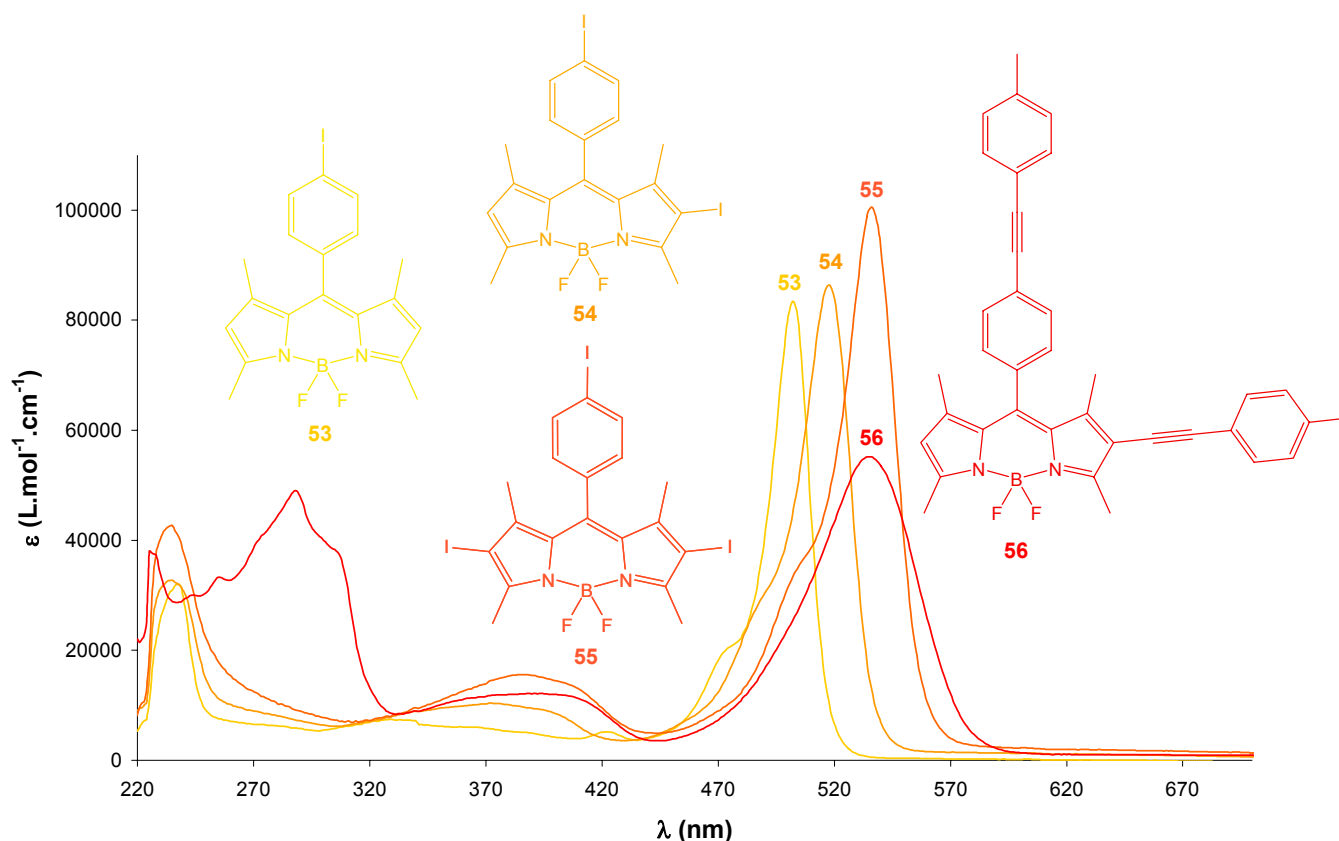
Composé	$\lambda_{\text{abs max}}$ (nm) <sup>a)</sup>	$L_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>b)</sup>	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_F$ (nm) <sup>c)</sup>	$I_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>d)</sup>	$\Delta_{\text{Stokes}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_F$ <sup>e)</sup>	$\tau_F$ (ns) <sup>f)</sup>	$k_r$ (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>53</b>	502	823	85000	516	1072	541	0,77	4,2	1,83	0,55
<b>54</b>	518	1068	90000	536	1557	649	0,09	<1	-	-
<b>55</b>	536	1069	100000	555	1558	638	0,04	<1	-	-
<b>56</b>	535	1772	55000	588	2149	1685	0,27	2,8	0,96	2,61
<b>57</b>	514	909	86000	530	1217	588	0,34	2,4	1,42	2,75
<b>58</b>	513	910	95000	530	1094	626	0,37	2,2	1,68	2,86
<b>59</b>	509	908	80000	525	1391	599	0,21	1,7	1,23	4,65
<b>60</b>	511	908	71000	528	1094	630	0,26	1,8	1,44	4,11
<b>61</b>	529	1852	50000	570	1549	1360	0,55	4,3	1,28	1,05
<b>62</b>	540	2149	62000	602	1815	1907	0,20	1,8	1,11	4,44
<b>63</b>	501	823	97000	520	1069	730	0,61	3,8	1,60	1,03
<b>64</b>	534	1216	75000	553	1216	643	0,13	<1	-	-
<b>65</b>	500	823	72000	520	1063	770	0,67	4,2	1,60	0,78
<b>66</b>	531	967	70000	551	1082	684	-	<1	-	-

**Tableau 6** : Propriétés photophysiques des Bodipys **53** à **66**.

a) Incertitude de mesure  $\pm 2$  nm ; b) Largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption à  $\lambda_{\text{max}}$  ; c) Incertitude de mesure  $\pm 2$  nm ; d) Largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption à  $\lambda_F$  ; e) Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant la Rhodamine 6G ( $\Phi = 0,78$  dans l'eau avec  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm) ainsi que le crésyl violet ( $\Phi = 0,55$  dans le MeOH avec  $\lambda_{\text{exc}} = 546$  nm) comme références<sup>18</sup>. Ils sont corrigés en fonction de l'indice de réfraction des solvants utilisés. Ils sont donnés par l'équation **1** du chapitre II. ; f) Incertitude de mesure  $\pm 0,5$  ns. Les constantes  $k_r$  et  $k_{nr}$  (constantes de vitesses de désexcitation radiative et non-radiative) sont calculées suivant l'hypothèse que l'état excité est formé avec une efficacité de 100%, à partir des formules données dans l'introduction générale.  $\tau$  est le temps de vie de l'état excité.

#### 4.1. Propriétés d'absorption

Les composés **53-56** présentent chacun deux bandes centrées sur le noyau indacène, qui sont typiques de la famille des Bodipys (voir **figure 15**).



**Figure 15** : Superposition des spectres d'absorption des composés **53** à **56** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

La bande d'absorption située entre 332 nm (Bodipy **53**) et 392 nm (Bodipy **56**), correspond à la transition  $\pi-\pi^*$   $S_0-S_2$  centrée sur l'indacène et la bande située entre 502 (Bodipy **53**) et 535 nm (Bodipy **56**), dont le coefficient d'extinction molaire est de l'ordre de  $90000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (sauf pour **56** où  $\epsilon = 55000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), correspond à la transition  $\pi-\pi^*$   $S_0-S_1$ . Une caractéristique remarquable est donc l'effet bathochrome dû à l'introduction d'un hétéroatome, ici le brome ou l'iode, observé en passant de **53** ( $\lambda_{\text{max}} = 502 \text{ nm}$ ) à **55** ( $\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}$ ). Enfin, par rapport au composé de référence (Bodipy **53**), le Bodipy **56** ( $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$ ) présente un spectre d'absorption déplacé vers les plus basses énergies. Nous pouvons affirmer que l'effet bathochrome observé entre **53** et **56** provient de l'extension de conjugaison sur la position  $\beta$ -pyrrolique et non sur la position *meso* puisque aucun effet bathochrome n'est observé entre **53** et **63**, ou entre **57** et **58** (voir **tableau 6**). Ceci était

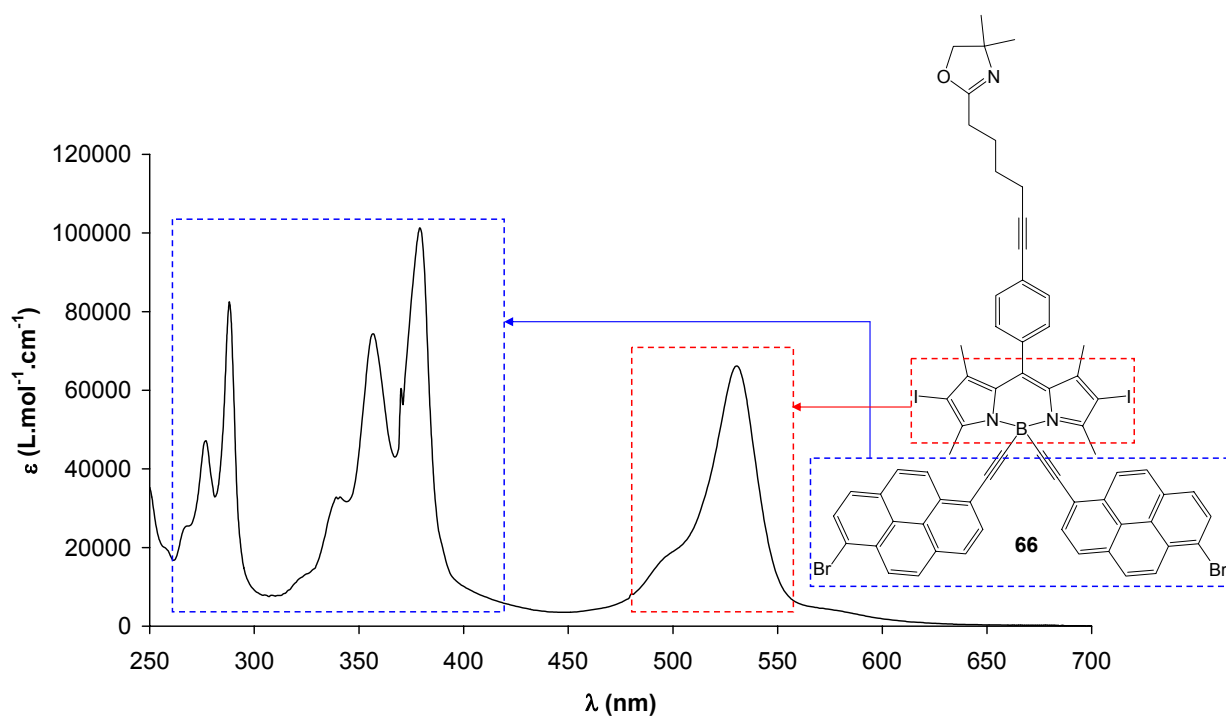


prévisible étant donné que seuls les substituants en position pyrrolique sont directement conjugués à la cyanine.

Le composé **56** présente en outre des bandes d'absorption supplémentaires localisées autour de 290 nm, qui correspondent aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  centrées sur les phényles des fonctions *p*-tolylacétylènes. À nouveau, à mesure que les spectres d'absorption sont déplacés vers les basses énergies, un élargissement de la bande  $S_1$  est observé (voir **tableau 6**, valeurs de  $L_{1/2}$ ). Nous pouvons également noter que la substitution sur le Bore ne modifie quasiment pas la position de la bande d'absorption de plus basse énergie, étant donné que les deux entités en jeu ne sont pas conjuguées (comparer par exemple **58** et **59**, **63** et **65**, ou encore **56** et **61**, **tableau 6**).

Le spectre d'absorption du composé **62** est particulièrement intéressant (voir **figure 18**). Il se compose de plusieurs bandes. Les transitions  $S_0$ - $S_1$  centrées sur le fragment pyrène se situent autour de 285 nm et 385 nm et sont très élargies. La structure vibronique habituellement observée pour ce chromophore n'est quasiment pas visible ici. La transition centrée sur le cœur indacène est très élargie et se situe à 540 nm. Donc, ce spectre d'absorption est lui aussi déplacé de façon bathochrome par rapport à celui du composé de référence **39**. Il ne consiste donc pas simplement en une superposition des spectres d'absorption des deux sous-unités pyrène et Bodipy. Ceci était prévisible étant donné que dans cette molécule, il n'y a quasiment aucune barrière à la délocalisation électronique entre le pyrène et le cœur indacène. Le Bodipy **48** n'est pas à proprement parler une cassette pour le transfert d'énergie puisque aucun espaceur, même virtuel, ne vient rompre la conjugaison entre le donneur d'énergie (pyrène) et l'accepteur d'énergie (le diazaindacène).

Par contre, le spectre d'absorption du composé **66** consiste en une superposition des bandes d'absorption caractéristiques centrées sur le pyrène (chromophore auxiliaire) à haute énergie ( $\lambda = 378, 356, 341, 288, 276$  nm) et sur l'indacène ( $\lambda = 531$  nm) (voir **figure 16**). La structure vibronique caractéristique du pyrène est dans ce cas beaucoup plus marquée que dans le cas de **48** et la bande d'absorption centrée sur l'indacène possède l'épaule caractéristique de la famille des Bodipys, à plus faible énergie (496 nm). Dans ce cas, les deux chromophores composent réellement une diade car la géométrie tétraédrique autour du Bore isole électroniquement les deux sous-unités.



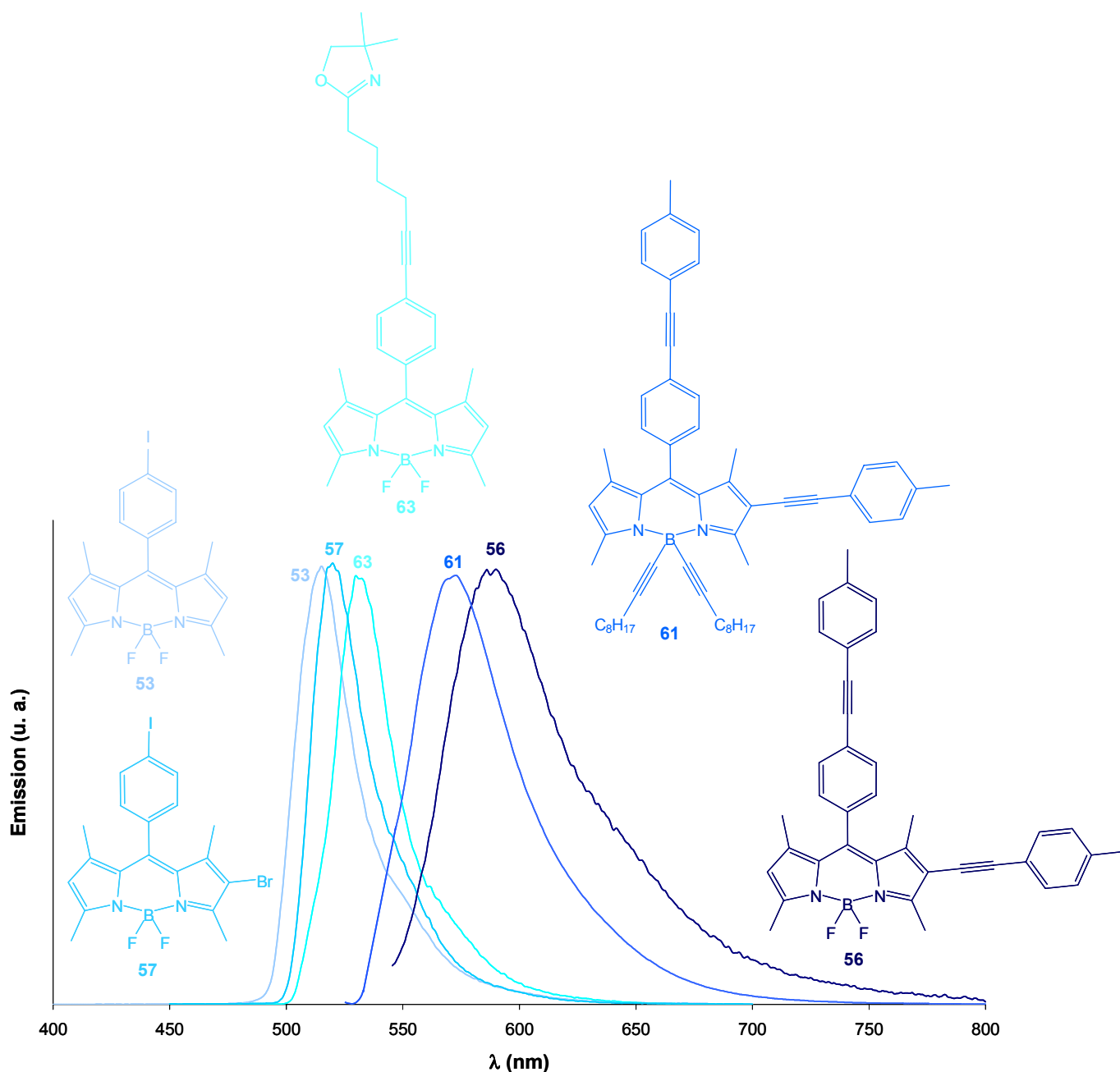
**Figure 16** : Spectre d'absorption du composé **66** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à t. a.

#### 4.2. Propriétés d'émission

Si nous nous intéressons tout d'abord au cas des Bodipys halogénés, nous constatons que les rendements quantiques de fluorescence sont faibles voire nuls (voir composés **54-55**, **57-60**, **64**, **66**), même si le Bodipy bromé **57** a un rendement quantique plus élevé que son analogue iodé **54**. Les mesures de fluorescence ont été effectuées en présence d'oxygène, mais nous pouvons supposer, en raison de la présence des atomes lourds sur les positions  $\beta$ -pyrroliques, qu'en l'absence d'oxygène nous pourrions observer l'état émissif triplet (phosphorescence) de ces molécules à beaucoup plus basse énergie. En raison de leur durée de vie à l'état excité, ainsi que de leur rendement quantique faibles, ces composés halogénés présentent des constantes  $k_f$  faibles, et au contraire des constantes  $k_{nr}$  élevées. Ceci peut s'expliquer par l'éventuelle présence d'un état émissif triplet localisé à plus basse énergie.

Néanmoins, les temps de vie à l'état excité se situent dans la gamme d'un état émissif singulet. Les spectres d'excitation sont d'ailleurs parfaitement superposables aux spectres d'absorption.

À nouveau, comme dans le cas des bandes d'absorption de plus basse énergie, les bandes d'émission de ces Bodipys s'élargissent à mesure que leur longueur d'onde augmente (voir **figure 16** et **tableau 6**, valeurs de  $I_{1/2}$ ).

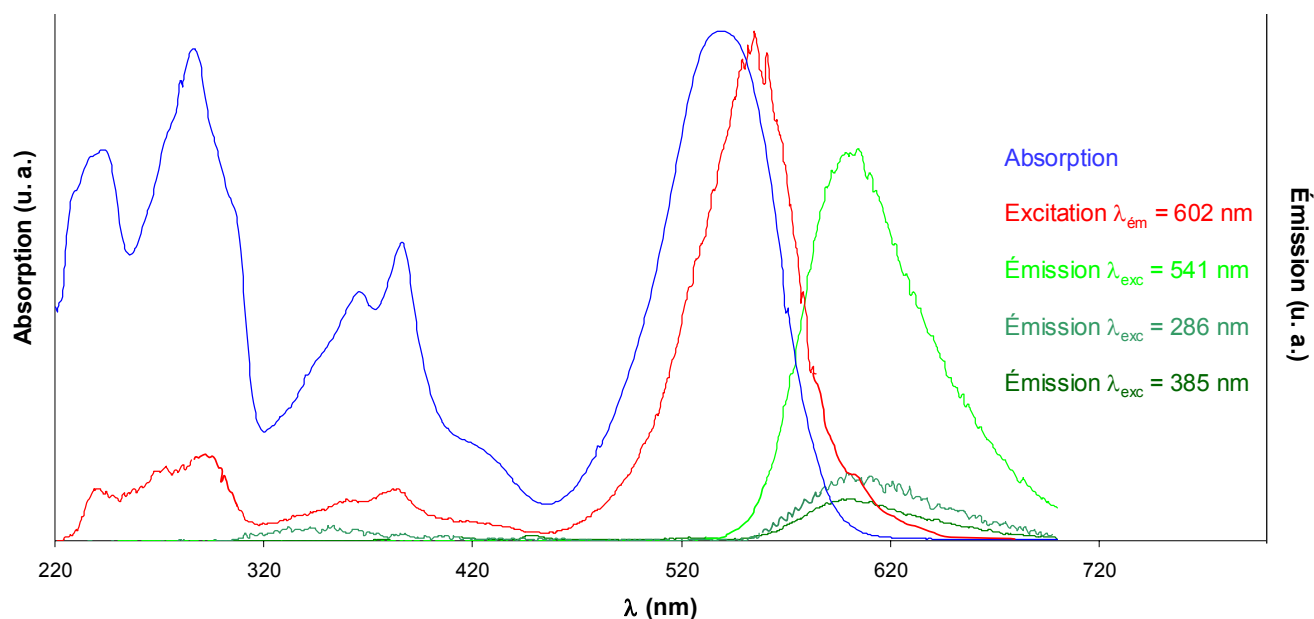


**Figure 16** : Spectres d'émission des composés **53**, **56**, **57**, **61** et **63**.

La substitution en *meso* n'affecte pas réellement la longueur d'onde d'émission (comparer **53** et **63**) alors que la substitution sur le Bore provoque un léger effet hypsochrome (comparer **56** et **61**). Cet effet avait déjà été observé sur les Bodipys substitués en *meso* par un groupement méthyle (voir paragraphe V.4.2.)

Les rendements quantiques de fluorescence des Bodipys non-halogénés sont relativement bons, même si ils sont plus faibles que pour le Bodipy de référence **53**. Pour ces Bodipys, le temps de vie de l'état excité décroît, et les constantes  $k_{nr}$  sont plus élevées.

Le Bodipy **62** quant à lui présente un comportement analogue à celui décrit par Burgess et coll. dans leur article sur l'élaboration de cassettes pour le transfert d'énergie où le Bodipy joue le rôle d'accepteur d'énergie<sup>205</sup>. Cette équipe avait observé des bandes d'émission très élargies pour les cassettes où le donneur d'énergie est en position  $\beta$ -pyrrolique (contrairement aux cassettes où le donneur se trouve en *meso*).



**Figure 17** : Propriétés photophysiques du Bodipy **62**.

Même si ce Bodipy ne remplit pas les critères stricts d'une cassette pour le transfert d'énergie (voir propriétés d'absorption), nous l'avons excité dans les bandes d'absorption du pyrène pour voir si un transfert d'énergie avait tout de même lieu. Et nous avons observé que lorsque **62** est excité soit à 286 nm, soit à 385 nm, un transfert d'énergie a lieu vers le noyau Bodipy qui émet alors, dans les deux cas, à une longueur d'onde de 602 nm. C'est à cette longueur d'onde que le Bodipy **62** émet lorsqu'il est excité dans la partie diazaindacène. Le mécanisme de ce transfert d'énergie n'a pas encore été étudié en détail. Il semble néanmoins que ce transfert d'énergie ne soit pas très efficace, puisque le rapport entre le rendement quantique déterminé en excitant **62** à 541 nm ( $\Phi = 0,20$ ) et à 286 nm ( $\Phi = 0,02$ ) ou 385 nm ( $\Phi = 0,03$ ) est d'environ 10%.

Le spectre d'excitation n'est pas superposable au spectre d'absorption. Nous voyons en effet sur ce spectre que la contribution de la sous-unité pyrène est beaucoup moins importante dans

<sup>205</sup> C.-W. Wan, A. Burghart, J. Chen, F. Bergström, L. B.-Å. Johansson, M. F. Wolford, T. G. Kim, M. R. Topp; R. M. Hochstrasser, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4430.

le spectre d'excitation que dans le spectre d'absorption. Il semble que l'espèce émissive soit en majorité la sous-unité Bodipy, avec une contribution très faible du pyrène. Ceci est en accord avec la faible efficacité calculée pour le transfert d'énergie.

Dans le cas du composé **66**, la présence des deux atomes lourds d'iode en position  $\beta$ -pyrrolique provoque une chute drastique du rendement quantique et la fluorescence du Bodipy est totalement piégée. La longueur d'onde d'émission de fluorescence n'a pas pu être déterminée. Le calcul de l'efficacité du transfert d'énergie entre les deux chromophores lorsque la molécule est excitée dans les bandes du pyrène à haute énergie ne semble que très peu pertinente étant donné la faiblesse des rendements quantiques.

## VI. Conclusion

La première partie de ce chapitre traitait de l'introduction d'une fonction acétylénique vraie directement connectée à la position *meso* d'un Bodipy. Mais le manque de stabilité de ce produit nous a empêchés d'explorer plus avant les possibilités offertes par ce type de composés. Nous nous sommes alors tournés vers la conception et la mise en œuvre d'une méthode originale de fonctionnalisation des positions  $\beta$ -pyrroliques des Bodipys par des atomes de brome ou d'iode. Les couplages de Sonogashira qui ont suivi ont montré que cette méthodologie était adaptée pour l'obtention de composés dont la longueur d'onde d'émission est déplacée vers les plus basses énergies. Cette stratégie, couplée à la chimie sur le Bore récemment développée au laboratoire a ensuite été appliquée à l'obtention de précurseurs de marqueurs biologiques.

Les perspectives de ce travail consisteraient notamment à étudier les propriétés photophysiques des Bodipys halogénés à l'abri de l'oxygène pour détecter les éventuels états émissifs triplets de ces molécules. En outre, cette méthodologie de fonctionnalisation des positions  $\beta$ -pyrroliques a d'ores et déjà été mise en application au laboratoire pour l'obtention de dendrimères de Bodipys et devrait prochainement être couplée à l'introduction de fonctions styryl en position  $\alpha$ -pyrroliques pour l'obtention de Bodipys absorbant et émettant à des longueurs d'ondes proches de l'infrarouge. Enfin, à partir de la molécule tout-en-un décrite à la fin de chapitre, des couplages de Sonogashira visant à introduire en positions  $\beta$ -pyrroliques des groupements pour étendre la délocalisation électronique et pour rendre le Bodipy soluble dans l'eau restent à réaliser.



## *Conclusion générale*

L'objet de ce travail de thèse a été la mise au point de méthodologies de synthèse pour la fonctionnalisation de dérivés de Boradiazaindacènes (Bodipys) dans diverses positions de substitution.

Dans un premier temps (travaux présentés dans le **chapitre II**), une méthodologie permettant d'introduire en position *meso* de Bodipys toute une variété de groupements fonctionnels (iso(thio)cyanate, (thio)urées, pyrriido-indole, dppz) a été mise au point, aboutissant à l'obtention de 21 molécules nouvelles. Cette méthodologie permet notamment de s'affranchir de la synthèse fastidieuse de chlorures d'acides élaborés, mais au contraire d'utiliser des précurseurs communs, la synthèse du cœur Bodipy proprement dit se déroulant en amont de la fonctionnalisation. Les propriétés photophysiques et électrochimiques de ces nouveaux composés ont été étudiées et ont été combinées, permettant de valider le mécanisme d'extinction de fluorescence observé dans certains cas. Certains de ces composés, comme l'isothiocyanate, pourraient faire de bons candidats pour d'éventuelles applications dans le domaine du marquage de matériel biologique. Il reste également à explorer plus avant les propriétés éventuelles de détection d'analytes pour certains de ces ligands, bien que des études préliminaires n'aient à ce stade pas permis de mettre en évidence de tels phénomènes.

Le **chapitre III** se proposait de décrire une application particulière de la fonctionnalisation en position *meso* de certains amino-Bodipys ciblés. En créant une liaison amide (donneuse et acceptrice de liaisons hydrogène) entre ces Bodipys et des acides carboxyliques bien choisis, il a été possible d'introduire deux types de sous-unités différentes. La première famille de sous-unités, les acides 3,4,5-trisalkoxybenzoïques, n'a pas permis d'induire des propriétés mésomorphes ou gélifiantes, malgré la présence conjointe de plusieurs fonctions (amide, cœur aromatique, chaînes grasses) propices à l'induction de phénomènes de micro-ségrégation. Néanmoins, les propriétés photophysiques et électroniques exceptionnelles des fluorophores résultants, ainsi que leur propriétés d'organisation sous forme de films minces ont pu être avantageusement exploitées pour l'obtention de dispositifs électroluminescents, sous forme pure ou en tant que dopant dans diverses matrices pour l'élaboration d'OLEDs multi-couches. La deuxième famille de sous-unités fonctionnelles sont les plate-formes 4-méthyl-3,5-diacylaminobenzène fonctionnalisées par un acide carboxylique et six chaînes grasses de type

alkoxy. Par rapport aux composés obtenus avec la première famille de sous-unités, les produits obtenus par couplage de ce second type de plate-formes à l'aminoBodipy présentent notamment la particularité de posséder une à deux fonctions amide supplémentaires formant un réseau intermoléculaire unidimensionnel de liaisons hydrogène fortement stabilisateur. Des mésophases s'étalant sur de larges gammes de température ainsi que des organogels d'alcane linéaires hautement fluorescents ont ainsi été formés. Pour la première fois, la texture d'un composé thermotrope construit sur le squelette Bodipy a été observée par émission de fluorescence. De façon particulièrement remarquable, nous avons observé qu'il existe une corrélation entre la longueur d'onde d'émission et l'orientation des molécules au sein des mésophases formées. Le composé en n=16 fait en outre partie des rares cas d'organogélifiants fluorescents à une seule composante. Nous avons enfin pu, à l'aide d'un faisceau convergent de diverses méthodes, tracer un schéma très précis du processus de gélification du nonane par ce Bodipy. Il s'est avéré qu'il s'agit d'un phénomène hautement hiérarchisé dont la principale force motrice est l'agrégation des coeurs indacènes des molécules. Les propriétés optiques finement modulables des Bodipys permettent d'envisager la construction de gels et mésophases fluorescents couvrant une large bande spectrale de longueur d'onde d'émission.

Enfin, le **chapitre IV** de ce manuscrit décrit la fonctionnalisation des positions  $\beta$ -pyrroliques de dérivés de Bodipys. Cette méthodologie a été envisagée suivant le même principe que dans le **chapitre II**, à savoir d'offrir la possibilité d'une fonctionnalisation *a posteriori* d'une brique de construction initiale, en s'affranchissant cette fois de la synthèse de pyrroles modifiés en amont. Cette méthode, d'abord éprouvée sur un Bodipy ne portant pas de fonctionnalité d'intérêt en position *meso*, a ensuite été étendue à un Bodipy plus complexe et combinée à une chimie nouvelle récemment mise au point au laboratoire, la chimie sur le Bore. Un précurseur de candidat au marquage biologique a ainsi pu être obtenu.

Des efforts restent à fournir pour améliorer la solubilité de ces marqueurs fluorescents dans l'eau et pour étendre plus avant la conjugaison du cœur cyanine afin d'atteindre des longueurs d'onde d'émission proches de l'infrarouge.





## Experimental section

**General.** All reactions were performed under a dry atmosphere of argon using standard Schlenk tube techniques. All chemicals were used as received from commercial sources without further purification unless otherwise stated.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CH}_3\text{CN}$  were distilled from  $\text{P}_2\text{O}_5$  under an argon atmosphere. THF was distilled from sodium and benzophenone under an Ar atmosphere.  $\text{NEt}_3$  was allowed to stand on KOH pellets prior to use.  $^1\text{H}$  NMR (300.1 MHz) and  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz) spectra were recorded at r.t. on a Bruker Advance 300 MHz spectrometer, using perdeuterated solvents as internal standards.  $^{11}\text{B}$  NMR (128.4 MHz) spectra were recorded at r.t. using glass residual  $\text{B}_2\text{O}_3$  as reference. FT-IR spectra were recorded as KBr pellets. UV-Vis absorption spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda Uvikon 933 spectrometer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Fast atom bombardment (FAB, positive mode) mass spectra were recorded with ZAB-HF-VB analytical apparatus with *m*-nitrobenzyl alcohol (*m*-NBA) as matrix. Melting points were obtained on a capillary melting point apparatus in open-ended capillaries and are uncorrected. Chromatographic purifications were performed using 40-63  $\mu\text{m}$  silica gel. TLC was performed on silica gel plates coated with fluorescent indicator. Fluorescence temperature-dependence measurements on gels were performed in 2 mm inner diameter quartz capillary. The temperature was controlled with a 0.5 mm diameter thermocouple directly inserted in the gel. The heating stage was constructed with a flexible heating filament wrapped around the capillary support and connected to a standard electronic control unit. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed on a Netzsch DSC 200 PC/1/M/H Phox® instrument equipped with an intracooler, allowing measurements from  $-65$  °C up to 450 °C. The samples were examined at a scanning rate of 10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  by applying two heating and one cooling cycles. The apparatus was calibrated with indium (156.6 °C). Phase behaviour was studied by polarized light optical microscopy (POM) on a Leica DMLB microscope equipped with a Linkam LTS350 hot-stage and a Linkam TMS94 central processor. X-ray scattering measurements were carried out with two different experimental set-ups. In both cases, a linear monochromatic  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  beam ( $\lambda = 1.5405$  Å) was obtained using a sealed-tube generator (900W) equipped with a bent monochromator. In the first set, the transmission Guinier geometry was used, whereas a Debye-Scherrer-like geometry was used in the second experimental set-up. In all cases, the crude powder was filled in Lindemann glass capillaries of 1 mm diameter and 10  $\mu\text{m}$  wall thickness. An initial set of diffraction patterns was recorded with a curved Inel CPS 120 counter gas-filled detector linked to a data acquisition computer; periodicities up to 60 Å can be measured and the sample temperature controlled to within  $\pm 0.05$  °C between 20 and 200°C. The second set of diffraction patterns was recorded on an image plate; periodicities up to 80 Å can be measured, and the sample temperature controlled to within  $\pm 0.3$  °C between 20 and 250°C. In each case, exposure times were varied from 1 to 48 h. Temperature-dependence fluorescence microscopy was performed with a Leica DMLB fluorescence microscope equipped with a continuous 100 W mercury lamp and with a Linkam LTS350 hot-stage and a Linkam TMS94 central processor. Transmission electron microscopy (TEM) experiments were performed with a CM12 Philips microscope on diluted solution deposited onto a carbon coated grid and on metallic replicas of the gels obtained by the freeze fracture technique. The molecular modeling calculations were performed on an SGI Origin 200 4 CPU computer and on an SGI Octane2 workstation using the DISCOVER 3 molecular mechanics package from Accelrys ([www.accelrys.com](http://www.accelrys.com)) with the pcff force field. OLED devices with pure Bodipy compounds were elaborated by successively evaporating the organic compound and aluminium onto ITO-coated glass substrates (Visiontek Systems Ltd). Multilayer OLEDs of Bodipy compounds incorporated Alq<sub>3</sub> matrix were obtained by co-evaporation of Alq<sub>3</sub> and

Bodipy from separate crucibles. The home-made evaporator used was located inside a nitrogen-filled glovebox comprising an oxygen and water vapour elimination system (Jacomex). Materials were placed into silica crucibles and evaporated under secondary vacuum ( $\sim 10^{-5}$ - $10^{-4}$  Pa) by Joule heating. Glass or indium-tin-oxide (ITO)-coated glass substrates were placed  $\sim 20$ cm above the evaporation sources. Deposition rates (typically 0.1nm/s) and thicknesses were measured in situ with a quartz microbalance (Inficon XTM/2). Due to the impossibility of measuring simultaneously Alq<sub>3</sub> and Bodipy deposition rates, Bodipy concentration in the Alq<sub>3</sub> layer was measured, after deposition, by UV-visible spectroscopy. Prior to evaporation, substrates were successively cleaned with acetone at 60°C and ethanol, washed with deionised water and dried with N<sub>2</sub>. N,N'-di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine ( $\alpha$ -NPD, hole-transporting material), tris(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq<sub>3</sub>, electron-transporting and emitting material), 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP, hole-blocking layer) and poly(N-vinylcarbazole) (PVK) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Unlike the other organic materials, PVK was dissolved in chloroform and deposited by spin-coating. HOMO-LUMO levels of Bodipy were characterized by cyclic voltammetry. ITO work function was measured with a Kelvin probe (McAllister Technical Services KP-6500). Multilayer OLEDs were fabricated by successively depositing the organic materials on ITO-coated glass substrates (Visiontek Systems Ltd), constituting the transparent anode; an aluminium cathode was then deposited, completing the structure. Electroluminescence intensity variation versus voltage was measured with a silicon photodiode. Emission spectra and luminance were obtained respectively from a spectroradiometer (Minolta CS-1000) and a luminancemeter (Minolta LS-110).

**Reagents.** All reagents were used directly as obtained commercially unless otherwise noted. 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole, boron trifluoride etherate, 4-nitrobenzoylchloride, 3-nitrobenzoylchloride, 3,5-dinitrobenzoylchloride, 3,4-dinitrobenzoic acid, oxalyl chloride, Pd/C 5%, trichloromethyl chloroformate, *p*-tolylamine, *p*-tolylacetylene, phenyl isocyanate, phenyl isothiocyanate, glycine ethyl ester hydrochloride, thiophosgen, *p*-toluenesulfonic acid, N-bromosuccinimid, iodonium chloride, ethylmagnesium bromide, hex-1-yne, dec-1-yne, hexadec-1-yne, N,N-dimethylamino-4-pyridine, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide, copper(I) iodide, 3,4,5-trimethoxybenzoic acid and 6-heptynoic acid were purchased from different commercial sources.

Triethylsilylacetylene carboxylic acid<sup>206</sup>, 3,4,5-trisalkoxybenzoic acids<sup>207</sup>, platforms **P<sup>n</sup>208**, 2,4-dimethylpyrrole<sup>209</sup>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>210</sup>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>211</sup>, 1-ethynylpyrene<sup>212</sup>, 1-bromo-6-ethynylpyrene<sup>213</sup> and bis(dibutyl-(4-ethynyl-phenyl)amine<sup>214</sup> were synthesized according to literature procedures.

<sup>206</sup> P. Wipf, T. H. Graham, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 31.

<sup>207</sup> A. Schultz, S. Diele, S. Laschat, M. Nimtz, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 1616 ; L. Plasseraud, L. Gonzalez Cuervo, D. Guillon, G. Süß-Fink, R. Deschenaux, D. W. Bruce, B. Donnio, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2653.

<sup>208</sup> F. Camerel, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4171 ; R. Ziessel, G. Pickaert, F. Camerel, B. Donnio, D. Guillon, M. Cesario, T. Prange, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12403.

<sup>209</sup> H. Fischer, *Organic Syntheses* **1935**, *15*, 17 ; H. Fischer, *Organic Syntheses* **1935**, *15*, 20.

<sup>210</sup> O. Dangles, F. Guibe, G. Balavoine, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4984.

<sup>211</sup> D.R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.

<sup>212</sup> M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3366.

<sup>213</sup> S. Goeb, *Thèse de l'Université Louis Pasteur*, **2006**, Strasbourg ; A. Khatyr, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7431 ; J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1972**, *1*, 1622.

<sup>214</sup> F. Mitzel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 1130 ; B. Traber, J. J. Wolff, F. Rominger, T. Oeser, R. Gleiter, M. Goebel, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1227.

## CHAPTER II

### **4,4-difluoro-8-(4-nitrophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (1)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, 4-nitrobenzoylchloride (0.2 g, 1.1 mmol) was added to a degassed solution of 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole (2 equiv, 2.2 mmol, 0.3 mL) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 72 hours, and slowly turned from pale brown to deep red. Triethylamine (6 equiv, 6.6 mmol, 0.9 mL) was then added and the reaction mixture turned brown-orange. After 10 minutes of stirring, boron trifluoride etherate was added (8 equiv, 8.8 mmol, 1.1 mL) and the reaction mixture turned purple. The solution was stirred 24 hours at room temperature. It was then washed with 3 portions of saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (3\*30 mL). The organic layer was then dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane (20:80 to 50:50) as eluent. Recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane afforded the desired compound as a purple powder (0.251 g, 55%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8.37 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 7.53 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 2.56 (s, 6H), 2.35 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.29 (s, 6H), 0.98 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz).

### **4,4-difluoro-8-(3-nitrophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (2)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, 3-nitrobenzoylchloride (0.31 mL, 2.7 mmol) was added to a stirred degassed solution of 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole (2 equiv, 5.39 mmol, 0.73 mL) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 96 hours, and slowly turned from pale brown to deep red. Triethylamine (6 equiv, 16.2 mmol, 2.3 mL) was then added and the reaction mixture turned brown. After 10 minutes of stirring, boron trifluoride etherate was added (8 equiv, 21.5 mmol, 2.7 mL) and the reaction mixture turned purple. The solution was stirred 36 hours at room temperature. It was then washed with 3 portions of saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (3\*20 mL). The organic layer was then dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane (50:50 to 100:0) as eluent. Recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane afforded the desired compound as a purple powder (0.511 g, 46%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8.39-8.35 (m, 1H), 8.23-8.22 (m, 1H), 7.74-7.65 (m, 2H), 2.54 (s, 6H), 2.3 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.25 (s, 6H), 0.98 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 155.2, 148.8, 137.8, 136.4, 135.0, 133.7, 130.5, 130.4, 124.04, 124.98, 17.2, 14.7, 12.7, 12.3 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.82 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz); UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 530 (72000), 499 (sh, 23600), 382 (8000), 262(13000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2963, 2928, 2872, 1594, 1537 s, 1429 s, 1347, 1321, 1189 s, 1116, 1084, 980 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 426.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 406.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 30) ; Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> : C, 64.96 ; H, 6.16 ; N, 9.88. Found : C, 64.74 ; H, 5.83 ; N, 9.55.

### **4,4-difluoro-8-(3,5-dinitro-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (3)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, 3,5-dinitrobenzoylchloride (0.5 g, 2.17 mmol) was added to a degassed solution of 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole (2 equiv, 4.34 mmol, 0.58 mL) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 96 hours, and slowly turned from pale brown to deep purple. Triethylamine (6 equiv, 13 mmol, 1.8 mL) was then added and the reaction mixture turned brown-orange. After 10 minutes of stirring, boron trifluoride etherate was added (8 equiv, 17.3 mmol, 2.2 mL) and the reaction mixture turned purple. The solution was stirred 24 hours at room temperature. It was then washed with 3 portions of saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (3\*30 mL). The organic layer was then dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane (20:80 to 100:0) as eluent. Recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane afforded the desired compound as a purple powder (0.306 g, 30%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 9.17 (t, 1H, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz), 8.56 (d, 2H, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz), 2.55 (s, 6H), 2.31 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.25 (s, 6H), 0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 156.4, 149.1, 139.8, 137.0, 134.4, 133.1, 130.2, 129.5, 119.3, 17.2, 14.6, 12.8, 8.8 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.73 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz); UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 536 (67000), 505 (sh, 24600), 386 (8000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2964, 2929, 2872, 1543, 1473, 1452, 1343, 1321, 1189, 1116, 1075, 1041, 979 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 471.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 451.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 20) ; Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> : C, 58.74 ; H, 5.36 ; N, 11.91. Found : C, 58.42 ; H, 5.00 ; N, 11.76.

#### **4,4-difluoro-8-(3,4-dinitrophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (4)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred solution of 3,4-dinitrobenzoic acid (1 g, 4.7 mmol) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL), was added oxalyl chloride (2 equiv, 9.4 mmol, 0.8 mL) and three drops of distilled pyridin. The colourless solution, which slowly became turbid, was stirred overnight at room temperature. The excess of oxalyl chloride and the solvent were then evaporated under vacuum, and 30 mL of freshly distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were added. The solution was then transferred *via* canula to a stirred degassed solution of 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole (2 equiv, 9.4 mmol, 1.3 mL) in 30 mL of anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The reaction mixture was stirred 4 days at room temperature and progressively turned from pale brown to deep red. Triethylamine (6 equiv, 28.3 mmol, 4 mL) was then added and the solution turned brown. After 10 minutes, boron trifluoride etherate (8 equiv, 37.7 mmol, 4.8 mL) was added and the reaction mixture turned purple. After stirring 24 hours at room temperature, it was washed with 3 portions of saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (3\*40 mL). The organic layer was then dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane (30:70 to 100:0) as eluent. Recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane afforded the desired compound as a purple powder (1.411 g, 50%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8.12 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 7.90 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 1.7 Hz), 7.76 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz), 2.54 (s, 6H), 2.32 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.33 (s, 6H), 1.00 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 156.3, 143.7, 142.8, 142.4, 137.2, 134.3, 133.9, 133.4, 129.9, 126.0, 125.8, 17.2, 14.6, 12.8, 12.7 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.72 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 536 (54600), 504 (sh, 21000), 386 (7500), 262 (14000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2973, 2964, 2929, 1543 s, 1473 s, 1421 s, 1190 s, 1080, 979 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 471.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 424.1 ([M-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 35), 378.2 ([M-2NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, <10) ; Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> : C, 58.74 ; H, 5.36 ; N, 11.91. Found : C, 58.51 ; H, 4.95 ; N, 11.62.

#### **4,4-difluoro-8-(4-amino-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (5)<sup>215</sup>.**

To a stirred degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (25 mL/25 mL) solution of **1** (0.3 g, 0.7 mmol) was added under argon 5% Pd/C (0.075 g). The reaction mixture was stirred under H<sub>2</sub> during 12 hours, when total consumption of the starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 80:20). The solution was then filtered through celite and the solvents evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane (80:20 to 100:0) as eluent. Recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane afforded the desired compound as an orange powder (0.174 g, 62%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.64 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 7.50 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 2.55 (s, 6H), 2.33 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.33 (s, 6H), 0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz).

#### **4,4-difluoro-8-(3-aminophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (6)**

To a stirred degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (20 mL/20 mL) solution of **2** (0.4 g, 0.89 mmol) was added under argon 5% Pd/C (0.1 g). The reaction mixture was stirred under H<sub>2</sub> during 24 hours, when total consumption of the starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). The solution was then filtered through celite and the solvents evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane (80:20 to 100:0) as eluent. Recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane afforded the desired compound as an orange powder (0.317 g, 85%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.28-7.23 (m, 1H), 6.80-6.61 (m, 2H), 3.78 (s, br, 2H), 2.54 (s, 6H), 2.33 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.44 (s, 6H), 1.01 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 153.6, 147.3, 140.7, 138.6, 136.9, 132.7, 130.8, 130.1, 118.4, 115.3, 114.7, 17.2, 14.8, 12.6, 11.7 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.86 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz); UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 524 (84600), 491 (sh, 25000), 376 (8000), 287 (7000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3370, 2965, 2924, 2871, 1601 s, 1537 s, 1450 s, 1317, 1190 s, 1062, 978 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 396.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 376.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 30) ; Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.1/2H<sub>2</sub>O : C, 68.33 ; H, 7.23 ; N, 10.39. Found : C, 68.40 ; H, 6.82 ; N, 10.38.

#### **4,4-difluoro-8-(3,5-diamino-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (7)**

To a stirred degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (10 mL/10 mL) solution of **3** (0.255 g, 0.54 mmol) was added under argon 5% Pd/C (0.130 g). The reaction mixture was stirred under H<sub>2</sub> during 24 hours, when total consumption of the starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). The solution was then filtered through celite and the solvents evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane (80:20 to 100:0) and then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100:0 to 97:3) as eluent. Recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane afforded the desired compound as an orange powder (0.150 g, 67%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 6.10-6.08 (m, 1H), 6.02-6.03 (m, 2H), 3.64 (s, br, 4H), 2.51 (s, 6H), 2.31 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.58 (s, 6H), 0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 153.4, 148.4, 141.0, 138.7, 137.8, 132.6, 130.6, 105.8, 101.6, 17.2, 14.8, 12.6, 11.7 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.86 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz); UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 524 (70000), 491 (sh, 19600), 375 (7000), 297 (5000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3350, 2962, 2925, 2870, 1598, 1432, 1193, 1116 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of

<sup>215</sup> V. A. Azov, F. Diederich, Y. Lill, B. Hecht, *Helvetica Chim. Act.* **2003**, *86*, 2149.

peak, relative intensity) : 411.1 ( $[M+H]^+$ , 100), 391.1 ( $[M-F]^+$ , 25) ; Anal. Calcd for  $C_{23}H_{29}BF_2N_4$  : C, 67.33 ; H, 7.12 ; N, 13.65. Found : C, 67.13 ; H, 6.75 ; N, 13.44.

#### **4,4-difluoro-8-(3,4-diaminophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (8)**

To a stirred degassed  $CH_2Cl_2/EtOH$  (25 mL/25 mL) solution of **4** (0.2 g, 0.43 mmol) was added under argon 5% Pd/C (0.05 g). The reaction mixture was stirred under  $H_2$  during 12 hours, when total consumption of the starting material was observed by TLC ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ /cyclohexane 80:20). The solution was then filtered through celite and the solvents evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with flash silica gel, using  $CH_2Cl_2$ /cyclohexane (50:50 to 100:0), then  $CH_2Cl_2/MeOH$  (100:0 to 99:1) as eluent. Recrystallization in  $CH_2Cl_2$ /hexane afforded the desired compound as an orange powder (0.09 g, 51%).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 6.80-6.77 (dd, 1H,  $^4J = 1.7$  Hz,  $^3J = 6.6$  Hz), 6.59-6.56 (m, 2H), 3.49 (s, br, 4H), 2.51 (s, 6H), 2.30 (q, 4H,  $^3J = 7.5$  Hz), 1.42 (s, 6H), 0.98 (t, 6H,  $^3J = 7.5$  Hz) ;  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 153.2, 141.2, 138.7, 135.4, 135.3, 132.5, 131.3, 127.5, 120.2, 117.1, 116.5, 17.2, 14.8, 12.6, 12.0 ;  $^{11}B$  NMR ( $CDCl_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.87 (t,  $^1J = 32$  Hz) ; UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 523 (83600), 491 (sh, 26000), 380 (10600), 298 (10300) ; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) :  $\nu = 3434$  s, 2962, 2927, 2869, 1624, 1537 s, 1476 s, 1318, 1191 s, 978 ; FAB $^+$ -MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 411.2 ( $[M+H]^+$ , 100) ; Anal. Calcd for  $C_{23}H_{29}BF_2N_4 \cdot H_2O$  : C, 64.49 ; H, 7.27 ; N, 13.08. Found : C, 64.28 ; H, 6.98 ; N, 12.75.

#### **4,4-difluoro-8-(4-isocyanatophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (9)**

In a round-bottomed flask, under argon, trichloroethyl chloroformate (0.5 equiv, 0.12 mmol, 0.014 mL) was added to a stirred solution of **5** (0.092 g, 0.23 mmol) in distilled THF (10 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature during 45 minutes, and then heated at 60°C during 30 minutes. The solvent was then evaporated, and the resulting isocyanate used without further purification (0.098 g, 100%).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.23 (m, 4H), 2.53 (s, 6H), 2.30 (q, 4H,  $^3J = 7.5$  Hz), 1.31 (s, 6H), 0.98 (t, 6H,  $^3J = 7.5$  Hz) ;  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 154.3, 138.9, 138.2, 134.3, 133.6, 133.2, 130.9, 130.0, 129.7, 125.6, 119.8, 17.2, 14.7, 12.7, 12.0 ; UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 526 (93000), 494 (sh, 30000), 377 (10000), 271 (10000), 240 (44000) ; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) :  $\nu = 3410$ , 2957, 2927, 2864, 2256 s, 1779, 1534 s, 1471 s, 1312 s, 1184 s, 1112, 1051 s, 974 s ; FAB $^+$ -MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 422.2 ( $[M+H]^+$ , 100).

#### **4,4-difluoro-8-(4-isothiocyanatophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (10)**

In a round-bottomed flask, under argon, a solution of thiophosgen (1.4 equiv, 0.18 mmol, 0.013 mL) in distilled  $CH_2Cl_2$  (5 mL) was added dropwise to a solution of **5** (0.05 g, 0.13 mmol) in distilled  $CH_2Cl_2/NEt_3$  (20 mL/0.2 mL) maintained at 0°C. As soon as total consumption of the starting material was observed by TLC (one spot, about 5 minutes), the reaction was quenched with water (10 mL). The organic layer was then washed with water (3\*20 mL), dried over anhydrous  $MgSO_4$ , filtered, and the solvents evaporated. The residue was then passed through a very short pad of silica gel and the resulting isothiocyanate used without further purification for the following reaction (0.055 g, 100%).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.32 (m, 4H), 2.53 (s, 6H), 2.30 (q, 4H,  $^3J = 7.5$  Hz), 1.30 (s, 6H), 0.98 (t, 6H,  $^3J = 7.5$  Hz) ;  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 154.5, 138.4,

138.1, 137.2, 135.1, 133.3, 132.3, 130.7, 130.1, 126.5, 17.2, 14.7, 12.7, 12.1 ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2962, 2929, 2867, 2095 s, 1743, 1546, 1470, 1316, 1259 s 1186, 1018 s, 975, 799 s.

#### **4,4-difluoro-8-(4-(*p*-toluylurea)-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (11)**

In a flame-dried schlenk flask, under argon, *p*-toluylamine (2 equiv, 0.12 mmol, 0.013 g) was added to a stirred solution of isocyanate **9** (0.025 g, 0.06 mmol) in distilled THF (5 mL). The solution was heated to the reflux during 12 hours, when total consumption of the starting material was observed. Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried on  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /petroleum ether (30:70 to 100:0) and then  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH (100:0 to 99:1) as eluent, followed by recrystallization in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane, afforded the desired compound as an orange powder (0.024 g, 76%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.51 (d, 2H,  $^3J = 8.5$  Hz), 7.25 (dd, 4H,  $^1J = 1.7$  Hz,  $^3J = 8.8$  Hz), 7.18 (dd, 4H,  $^1J = 1.7$  Hz,  $^3J = 8.5$  Hz), 6.85 (s, br, 1H), 6.58 (s, br, 1H), 2.52 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.29 (q, 4H,  $^3J = 7.5$  Hz), 1.33 (s, 6H), 0.97 (t, 6H,  $^3J = 7.5$  Hz) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 153.8, 153.3, 140.0, 139.3, 138.6, 135.3, 134.9, 132.9, 131.2, 130.6, 130.3, 129.2, 122.8, 119.9, 21.04, 17.2, 14.7, 12.6, 12.1 ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 524 (87000), 492 (sh, 27000), 373 (12000), 254 (46000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 3369, 2958, 2927, 2867, 1541, 1314, 1191, 1062, 980 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 529.2 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 509.2 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 15); Anal. Calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}$  : C, 70,46 ; H, 6,68 ; N, 10,60; O, 3,03. Found : C, 70,19 ; H, 6,42 ; N, 10,43.

#### **4,4-difluoro-8-(4-((ethylglycinate)urea)-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (12)**

In a flame-dried schlenk flask, under argon, glycine ethyl ester hydrochloride (2 equiv, 0.1 mmol, 0.013 g) was added to a stirred solution of isocyanate **9** (0.020 g, 0.05 mmol) in distilled THF (5 mL) and triethylamine (2 equiv, 0.1 mmol, 0.02 mL). The solution was heated to the reflux during 12 hours, when total consumption of the starting material was observed. Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried on  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH (100:0 to 98:2) as eluent, followed by recrystallization in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane, afforded the desired compound as an orange powder (0.019 g, 76%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.50 (d, 2H,  $^3J = 8.6$  Hz), 7.19 (d, 2H,  $^3J = 8.7$  Hz), 6.77 (s, 1H), 5.34 (t, 1H,  $^3J = 5.1$  Hz), 4.25 (q, 2H,  $^3J = 7.1$  Hz), 4.1 (d, 2H,  $^3J = 5.1$  Hz), 2.52 (s, 6H), 2.29 (q, 4H,  $^3J = 7.5$  Hz), 1.33 (s, 6H), 1.31 (t, 3H,  $^3J = 7.2$  Hz), 0.97 (t, 6H,  $^3J = 7.5$  Hz) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 171.1, 154.9, 153.8, 139.4, 138.5, 132.9, 130.8, 129.3, 120.2, 61.8, 42.3, 17.2, 14.7, 14.3, 12.6, 12.05 ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 524 (74000), 491 (sh, 23000), 372 (11000), 244 (42000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 3435, 2963, 2929, 2867, 1743, 1597, 1541, 1476, 1404, 1319, 1192, 1070, 980 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 525.3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 505.2 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 20); Anal. Calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}_3$  : C, 64,13 ; H, 6,74 ; N, 10,68. Found : C, 63,82 ; H, 6,41 ; N, 10,38.

#### **4,4-difluoro-8-(4-(*p*-toluylthiourea)-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (13)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred solution of *p*-toluylamine (0.009 g, 0.09 mmol) in anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{CN}$  (3 mL/3 mL), was added the isothiocyanate **10** (1 equiv, 0.09 mmol, 0.04 g). The reaction mixture was stirred under reflux, until complete



consumption of the starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/petroleum ether 80:20). Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3\*10 mL). The organic layer was dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/petroleum ether (80:20 to 100:0) as eluent, followed by recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane, afforded the desired compound as an orange powder (0.048 g, 96%).

<sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 9.39 (d, br, 2H), 7.87 (dd, 2H, <sup>1</sup>J = 2.5 Hz, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.41 (dd, 2H, <sup>1</sup>J = 1.8 Hz, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz), 7.27 (dd, 2H, <sup>1</sup>J = 1.8 Hz, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz), 7.17 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8 Hz), 2.48 (s, 6H), 2.34 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 2.31 (s, 3H), 1.38 (s, 6H), 0.98 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 180.1, 154.1, 139.3, 138.7, 138.4, 138.0, 133.8, 133.7, 133.0, 130.9, 129.9, 129.2, 125.7, 124.9, 115.4, 21.2, 17.2, 14.7, 12.6, 12.1 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.88 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 525 (85000), 492 (sh, 26000), 372 (11000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3340, 2959, 2923, 2867, 1534, 1473, 1314, 1187, 1113, 1071, 977 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 545.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 525.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 20) ; Anal. Calcd for C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S : C, 68.38 ; H, 6.48 ; N, 10.29. Found : C, 68.02 ; H, 6.15 ; N, 10.00.

#### **4,4-difluoro-8-(4-phenylurea-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4diazas-indacene (14a)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred solution of **5** (0.1 g, 0.25 mmol) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (3 mL/3 mL), was added phenyl isocyanate (1.5 equiv, 0.38 mmol, 0.04 mL). The reaction mixture was stirred under reflux, until complete consumption of the starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 99:1). Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3\*10 mL). The organic layer was dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100:0 to 99:1) as eluent, followed by recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane, afforded the desired compound as an orange powder (0.148 g, 100 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.51 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.39-7.32 (m, 4H), 7.18-7.15 (m, 3H), 7.00 (s, br, 1H), 6.84 (s, br, 1H), 2.53 (s, 6H), 2.28 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.33 (s, 6H), 0.96 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 153.8, 153.0, 140.0, 139.2, 138.6, 137.9, 133.0, 131.2, 130.6, 129.6, 129.2, 124.8, 121.6, 119.9, 17.2, 14.7, 12.7, 12.1 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.93 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 525 (123000), 493 (sh, 70000), 376 (27000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3339, 2960, 2923, 2869, 1596, 1541, 1473, 1441, 1313, 1190 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 515.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 495.1 ([M-F]<sup>+</sup>, 20) ; Anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O.H<sub>2</sub>O : C, 67.67 ; H, 6.63 ; N, 10.52. Found : C, 67.52 ; H, 6.52 ; N, 10.32.

#### **4,4-difluoro-8-(4-phenylthiourea-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (14b)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred solution of **5** (0.2 g, 0.50 mmol) in CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL/3mL), was added phenyl isothiocyanate (1.5 equiv, 0.76 mmol, 0.09 mL). The reaction mixture was stirred under reflux, until complete consumption of the starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 80:20). Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3\*10 mL). The organic layer was dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane (80:20 to 100:0) as eluent, followed by recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, afforded the desired compound as an orange powder (0.15 g, 60 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.94 (s; br, 1H), 7.81 (s, br, 1H), 7.58 (dd, 2H,  $^1J = 1.7$  Hz,  $^3J = 6.6$  Hz), 7.51-7.45 (m, 2H), 7.39-7.32 (m, 3H), 7.30-7.28 (dd, 2H,  $^1J = 1.7$  Hz,  $^3J = 6.6$  Hz), 2.52 (s, 6H), 2.29 (q, 4H,  $^3J = 7.5$  Hz), 1.32 (s, 6H), 0.97 (t, 6H,  $^3J = 7.5$  Hz) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 180.0, 154.1, 139.1, 138.5, 138.3, 136.5, 134.0, 133.1, 130.9, 130.3, 129.4, 127.8, 124.4, 125.1, 17.2, 14.7, 12.7, 12.1 ;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.85 (t,  $^1J = 32$  Hz) ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 526 (83000), 491 (sh, 24000), 370 (9000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 3339, 2961, 2927, 2869, 1594, 1541, 1431, 1320, 1192, 1117$  ; FAB $^+$ -MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 531.1 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 512.1 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 35), 493.1 ( $[\text{M}-2\text{F}]^+$ , 20) ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BF}_2\text{N}_4\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$  : C, 65.69 ; H, 6.43 ; N, 10.21. Found : C, 65.49 ; H, 6.28 ; N, 9.93.

#### **4,4-difluoro-8-(3-phenylureaphenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (15a)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred solution of **6** (0.05 g, 0.13 mmol) in anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (3 mL/3 mL), was added phenyl isocyanate (1.5 equiv, 0.19 mmol, 0.02 mL). The reaction mixture was stirred under reflux, until complete consumption of the starting material was observed by TLC ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$  80:20). Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3\*10 mL). The organic layer was dried on  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$  (80:20 to 100:0) as eluent, followed by recrystallization in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ , afforded the desired compound as a red powder (0.045 g, 70 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.65 (m, 1H), 7.43-7.30 (m, 5H), 7.86 (m, 1H), 7.15-7.08 (m, 2H), 6.99-6.94 (m, 1H), 6.88 (s, br, 1H), 6.73 (s, br, 1H), 2.52 (s, 6H), 2.36 (q, 4H,  $^3J = 7.7$  Hz), 1.34 (s, 6H), 0.97 (t, 6H,  $^3J = 7.5$  Hz) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 153.9, 152.9, 139.6, 139.5, 138.6, 137.9, 136.7, 133.0, 130.8, 130.1, 129.6, 129.5, 124.8, 124.7, 123.4, 121.6, 120.1, 119.5, 17.2, 14.7, 12.7, 11.9 ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 525 (77000), 493 (sh, 24000), 376 (9000), 251 (42000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 3399, 2959, 2925, 2868, 1646, 1599, 1538$  s, 1474 s, 1441 s, 1310, 1191 s, 1062, 976 ; FAB $^+$ -MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 515.1 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 495.1 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 20) ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}$  : C, 70.04 ; H, 6.47 ; N, 10.89. Found : C, 69.69 ; H, 6.12 ; N, 10.65.

#### **4,4-difluoro-8-(3-phenylthiourea-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (15b)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred solution of **6** (0.1 g, 0.25 mmol) in anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (3 mL/3 mL), was added phenyl isothiocyanate (1.5 equiv, 0.38 mmol, 0.04 mL). The reaction mixture was stirred under reflux, until complete consumption of the starting material was observed by TLC ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$  80:20). Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3\*10 mL). The organic layer was dried on  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$  (80:20 to 100:0) as eluent, followed by recrystallization in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ , afforded the desired compound as an orange powder (0.072 g, 54 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8.11 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.53-7.30 (m, 8H), 2.52 (s, 6H), 2.29 (q, 4H,  $^3J = 7.5$  Hz), 1.36 (s, 6H), 0.99 (t, 6H,  $^3J = 7.5$  Hz) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 180.1, 154.1, 138.8, 138.5, 138.3, 136.8, 136.3, 132.9, 130.6, 130.2, 129.8, 127.7, 126.4, 125.35, 125.28, 125.2, 125.1, 17.1, 14.6, 12.5, 12.0 ;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.84 (t); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 526 (62000), 495 (sh, 20000), 377 (7000), 274 (37000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 3351, 2962, 2928, 2871, 1542, 1475,$

1320, 1192 s, 1070, 979 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 531.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 511.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 30) ; Anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S : C, 67.92 ; H, 6.27 ; N, 10.56. Found : C, 67.62 ; H, 5.93 ; N, 10.39.

**4,4-difluoro-8-(3,5-bis(phenylurea)-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (16a)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred solution of **7** (0.085 g, 0.21 mmol) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (3 mL/3 mL), was added phenyl isocyanate (3 equiv, 0.62 mmol, 0.07 mL). The reaction mixture was stirred under reflux, until complete consumption of the starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 99:1). Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3\*10 mL). The organic layer was dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100:0 to 97:3) as eluent, followed by recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane, afforded the desired compound as a red powder (0.091 g, 68 %).

<sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 300 MHz) : δ (ppm) = 8.34 (s, br, 2H), 8.16 (s, br, 2H), 7.53-7.51 (m, 4H), 7.28-7.24 (m, 6H), 7.00-6.96 (m, 2H), 2.50 (s, 6H), 2.37 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 1.58 (s, 6H), 1.00 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 75 MHz) : δ (ppm) = 154.4, 153.4, 142.6, 140.8, 139.3, 137.2, 133.6, 131.4, 129.7, 125.7, 123.2, 120.5, 119.6, 119.5, 115.4, 112.9, 111.8, 109.4, 17.6, 15.1, 12.7, 12.2 ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (nm) (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 526 (81000), 492 (sh, 26000), 376 (12000), 253 (72000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : ν = 3436, 2958, 2925, 2854, 1643, 1601, 1539, 1473, 1445, 1316, 1186, 1081, 977 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 649.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 629.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 30) ; Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> : C, 68,52; H, 6,06; N, 12,96. Found : C, 68,38; H, 6,30; N, 13,27.

**4,4-difluoro-8-(3,5-bis(phenylthiourea)-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (16b)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred solution of **7** (0.085 g, 0.21 mmol) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (3 mL/3 mL), was added phenyl isothiocyanate (3 equiv, 0.62 mmol, 0.07 mL). The reaction mixture was stirred under reflux, until complete consumption of the starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 99:1). Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3\*10 mL). The organic layer was dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100:0 to 99:1) as eluent, followed by recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane, afforded the desired compound as a red powder (0.096 g, 68 %).

<sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 300 MHz) : δ (ppm) = 9.31 (s, br, 2H), 9.20 (s, br, 2H), 7.86 (m, 1H), 7.55-7.33 (m, 10H), 7.21-7.16 (m, 2H), 2.49 (s, 6H), 2.36 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.61 (s, 6H), 0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 75 MHz) : δ (ppm) = 181.7, 154.6, 141.8, 139.9, 139.7, 136.7, 133.6, 129.8, 129.7, 126.4, 125.5, 125.4, 121.6, 119.5, 17.6, 15.1, 12.7, 12.6 ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (nm) (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 527 (74000), 492 (sh, 27000), 373 (12000), 254 (46000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : ν = 3434, 2960, 2928, 2868, 1634, 1538, 1444, 1318, 1190, 977 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 681.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 661.1 ([M-F]<sup>+</sup>, 25); Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> : C, 65,29 ; H, 5,78 ; N, 12,35. Found : C, 64,93 ; H, 5,41 ; N, 11,95.

**4,4-difluoro-8-(3,4-bis(phenylurea)-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (17a)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred solution of **8** (0.1 g, 0.24 mmol) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (3 mL/3 mL), was added phenyl isocyanate (3 equiv, 0.73 mmol, 0.08 mL). The reaction mixture was stirred under reflux, until complete consumption of the

starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 99:1). Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3\*10 mL). The organic layer was dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100:0 to 97:3) as eluent, followed by recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane, afforded the desired compound as an orange powder (0.106 g, 67 %).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.93 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.53-7.21 (m, 12 H), 7.11-6.96 (m, 4H), 2.47 (s, 6H), 2.35 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 1.5 (s, 6H), 1.00 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 154.7, 154.3, 154.2, 138.4, 137.9, 137.5, 133.2, 130.8, 129.31, 129.26, 124.6, 124.2, 120.9, 120.3, 17.2, 14.7, 12.7, 12.2 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.83 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz); UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 526 (133500), 496 (sh, 43000), 377 (15000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3306, 2961, 2928, 2870, 1647, 1598, 1540 s, 1474 s, 1443 s, 1314, 1189, 1082, 979 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 649.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 610.2 ([M-2F]<sup>+</sup>, 15) ; Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : C, 62.22 ; H, 5.18 ; N, 11.46. Found : C, 62.02 ; H, 5.52 ; N, 11.37.

#### **4,4-difluoro-8-(3,4-bis(phenylthiourea)-phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (17b)**

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred solution of **8** (0.174 g, 0.42 mmol) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (3 mL/3 mL), was added phenyl isothiocyanate (3 equiv, 1.27 mmol, 0.15 mL). The reaction mixture was stirred under reflux, until complete consumption of the starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 99:1). Water was then added (5 mL) and the solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3\*10 mL). The organic layer was dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvents evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100:0 to 99:1) as eluent, followed by recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane, afforded the desired compound as an orange powder (0.171 g, 59 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.99 (m, br, 4H), 7.56-7.46 (m, 4H), 7.42-7.33 (m, 6H), 7.27-7.24 (m, 3H), 2.52 (s, 6H), 2.28 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.43 (s, 6H), 0.96 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 180.9, 180.6, 136.1, 135.9, 135.4, 133.2, 133.15, 133.12, 130.71, 130.67, 130.59, 130.56, 129.2, 129.1, 128.2, 125.7, 125.6, 17.2, 14.7, 12.7, 12.6 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.83 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz); UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 526 (112000), 495 (sh, 37000), 379 (13000), 274 (53000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3306, 2962, 2932, 2870, 1596 s, 1540 s, 1433, 1321, 1191 s, 1112 s, 968 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 681.1 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 661.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 35), 642.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 15) ; Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : C, 59.61 ; H, 5.40 ; N, 10.98. Found : C, 59.51 ; H, 5.29 ; N, 10.75.

#### **4,4-difluoro-8-(dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin-11-yl)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (18)**

To a solution of **8** (0.05 g, 0.12 mmol) in EtOH (15 mL) was added 1,10-phenanthroline-5,6-dione (1 equiv, 0.026 g). The reaction mixture was refluxed during 15 hours, and after cooling, the red precipitate was filtered and washed with 3 portions of EtOH (3\*5 mL). The analytically pure compound was recovered as a red powder (0.056 g, 79%) without any additional treatment.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 9.71-9.62 (m, 2H), 9.31-9.28 (m, 2H), 8.53 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 8.37 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz), 7.88-7.79 (m, 3H), 2.57 (s, 6H), 2.29 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.25 (s, 6H), 0.97 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 154.7, 153.1, 148.78, 148.76, 142.3, 142.23, 142.22, 142.1, 138.5, 138.1, 138.0, 134.1, 134.0, 133.4, 131.4, 130.7, 129.6, 127.54, 127.49, 124.44, 17.2, 14.7, 12.7, 12.3 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128

MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.93 (t) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 529 (71500), 496 (sh, 24000), 384 (32000), 365 (27000), 294 (31000), 270 (74000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 1541 s, 1475 s, 1442 s, 1404 s, 1320, 1190 s, 1115, 1071, 979 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 585.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 565.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 35) ; Anal. Calcd for C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>6</sub> : C, 71.92 ; H, 5.35 ; N, 14.38. Found : C, 71.78 ; H, 5.29 ; N, 14.22.

#### **4,4-difluoro-8-(1H-benzimidazole-2-(6-methyl-2-pyridinyl)-5-yl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (19)**

To a solution of **8** (0.1 g, 0.24 mmol) in EtOH (20 mL) were added 6-methylpyridine-2-carboxaldehyde (1 equiv, 0.03 g) and paratoluenesulfonic acid (10% mol., 0.005 g). The reaction mixture was heated under reflux while air was bubbled through the solution. After one hour, total consumption of the starting material was observed. After cooling, the solution was washed with water (3\*10 mL) and the organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent evaporated. Chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane (80:20 to 100:0) and then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100:0 to 98:2) as eluent, followed by recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane, afforded the desired compound as a red powder (0.103 g, 83%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8.14 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 7.90-7.84 (m, 2H), 7.60 (s, br, 1H), 7.39 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 7.24 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 2.67 (s, 3H), 2.50 (s, 6H), 2.35 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.30 (s, 6H), 0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 158.8, 158.5, 153.8, 153.6, 152.4, 147.2, 145.1, 144.9, 138.7, 137.6, 134.1, 133.9, 132.9, 131.5, 131.4, 130.2, 124.7, 124.2, 123.2, 121.0, 120.2, 118.8, 112.1, 111.3, 24.6, 17.2, 14.8, 12.6, 11.9 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.93 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 524 (68000), 494 (sh, 21600), 371 (10500), 316 (28000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3436, 2960, 2925, 2853, 1597, 1541, 1434 s, 1320, 1191, 1115, 1082, 980 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 512.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100) ; Anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>5</sub> : C, 70.46 ; H, 6.31 ; N, 13.69. Found : C, 70.33 ; H, 6.28 ; N, 13.57.

## **CHAPTER III**

### **General procedure for the synthesis of compounds 20-25**

A stirred solution of trisalkoxybenzoic acid in freshly distilled thionyl chloride was refluxed during 3 hours, the excess of SOCl<sub>2</sub> was then evaporated and the resulting solid dried under vacuum for 3 hours to obtain the compound benzoic acid chloride which was used without any further purification.

To a stirred solution of the benzoic acid chloride (1 equiv) in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were added **5** and triethylamine (2 equiv). The resulting mixture was stirred at room temperature during 12 hours, when total consumption of the starting material was observed. The reaction mixture was then washed with water, the organic layer dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, and the solvent evaporated. Purification was performed using a chromatography column packed with silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/petroleum ether and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH as eluants and then recrystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH or CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane.

#### **Compound 20**

The compound was prepared from 0.072 g of 3,4,5-trimethoxybenzoic acid (0.34 mmol), 3 mL of SOCl<sub>2</sub>, 0.0134 g of **5** (0.34 mmol), 0.09 mL of distilled triethylamine (0.68 mmol) and

20 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give 0.181 g of **20** after crystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane (90%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 7.90 (s, 1H), 7.79 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz), 7.29 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz), 7.11 (s, 2H), 3.94 (s, 6H), 3.92 (s, 3H), 2.53 (s, 6H), 2.30 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.36 (s, 6H), 0.98 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 165.7, 153.6, 141.6, 139.7, 138.7, 138.4, 133.0, 131.9, 131.1, 130.3, 129.3, 120.5, 104.7, 61.1, 56.6, 17.2, 14.8, 12.7, 12.1 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 3.87 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 525 (60000), 492 (sh, 19000), 367 (9400), 276 (24000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2960, 2932, 2870, 2839, 1675, 1648, 1583, 1539, 1497, 1474, 1413, 1399, 1373, 1363, 1334, 1318, 1295, 1273, 1235, 1184, 1124, 1072, 1045, 1007, 977 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 590.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 570.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 15) ; Anal. Calcd for C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: C, 67.24 ; H, 6.50 ; N, 7.13. Found : C, 67.01 ; H, 6.27 ; N, 6.86.

### Compound 21

The compound was prepared from 0.115 g of 3,4,5-trioctyloxybenzoic acid (0.23 mmol), 3 mL of SOCl<sub>2</sub>, 0.090 g of **5** (0.23 mmol), 0.06 mL of distilled triethylamine (0.46 mmol) and 20 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give 0.122 g of **21** after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (61%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 7.84 (s, 1H), 7.78 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz), 7.28 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz), 7.08 (s, 2H), 4.07-4.02 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 6H), 2.31 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.90-1.72 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.44 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.20 (m, 30H, CH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>), 0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz), 0.92-0.85 (m, 9H, CH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 165.9, 153.9, 153.5, 142.0, 139.8, 138.8, 138.5, 133.0, 131.8, 131.1, 129.8, 129.3, 120.4, 106.1, 73.7, 69.7, 32.04, 32.0, 31.0, 30.5, 29.7, 29.53, 29.51, 29.4, 26.2, 22.84, 22.81, 17.2, 14.7, 14.2, 12.6, 12.1 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 3.87 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 525 (73000), 493 (sh, 24000), 367 (12000), 278 (32000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2971, 2926, 2856, 1649, 1582, 1547, 1512, 1495, 1398, 1337, 1264, 1238, 1114, 1084, 983 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 884.1 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 864.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 20) ; Anal. Calcd for C<sub>54</sub>H<sub>80</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: C, 73.37 ; H, 9.12 ; N, 4.75. Found : C, 73.17 ; H, 8.75 ; N, 4.42.

### Compound 22

The compound was prepared from 0.128 g of 3,4,5-trisdodecyloxybenzoic acid (0.19 mmol), 3 mL of SOCl<sub>2</sub>, 0.075 g of **5** (0.19 mmol), 0.05 mL of distilled triethylamine (0.38 mmol) and 20 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give 0.109 g of **22** after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (55%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 7.82-7.76 (m, 3H), 7.28 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 7.08 (s, 2H), 4.1-4.0 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 6H), 2.31 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.88-1.72 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.27 (m, 60H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 0.88 (m, 9H, CH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 165.8, 157.9, 153.4, 141.9, 136.2, 132.9, 131.1, 129.3, 120.4, 113.7, 107.8, 106.0, 31.9, 29.74, 29.71, 29.6, 29.41, 29.37, 26.1, 22.7, 17.1, 14.8, 14.6, 14.1, 12.5, 11.9 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 3.86 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 525 (72000), 492 (sh, 24000), 370 (13000), 278 (32000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2918, 2849, 1644, 1579, 1541, 1497, 1470, 1390, 1335, 1315, 1263, 1236, 1189, 1114, 1075, 976 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 1052.1 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 1032.1 ([M-F]<sup>+</sup>, 10) ; Anal. Calcd for C<sub>66</sub>H<sub>104</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: C, 75.33 ; H, 9.96 ; N, 3.99. Found : C, 75.18 ; H, 9.64 ; N, 3.64.

### Compound 23

The compound was prepared from 0.139 g of 3,4,5-tris-hexadecyloxybenzoic acid (0.16 mmol), 3 mL of SOCl<sub>2</sub>, 0.065 g of **5** (0.16 mmol), 0.05 mL of distilled triethylamine (0.32 mmol) and 20 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give 0.135 g of **23** after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane (89%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.84-7.76 (m, 3H), 7.28 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.08 (s, 2H), 4.1-4.0 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 6H), 2.31 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.88-1.71 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.26 (m, 84H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 0.88 (m, 9H, CH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 165.9, 153.9, 153.5, 145.2, 143.2, 142.0, 139.7, 138.8, 138.4, 132.9, 131.8, 131.1, 129.8, 129.3, 120.3, 106.0, 73.7, 69.7, 32.1, 30.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.2, 22.8, 17.2, 14.8, 14.2, 12.7, 12.1 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.87 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 525 (77000), 493 (sh, 30000), 362 (20000), 276 (40000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3285, 2951, 2916, 2849, 1673, 1648, 1584, 1540, 1524, 1497, 1467, 1423, 1403, 1383, 1337, 1313, 1276, 1264, 1179, 1158, 1115, 1082, 1057, 969 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 1220.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 1200.1 ([M-F]<sup>+</sup>, 25) ; Anal. Calcd for C<sub>78</sub>H<sub>128</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: C, 76.75 ; H, 10.57 ; N, 3.44. Found : C, 76.39 ; H, 10.27 ; N, 3.21.

### Compound 24

The compound was prepared from 0.099 g of 3,4,5-tris-(3,7,11,15-tetramethylhexadecyloxy)benzoic acid (0.17 mmol), 3 mL of SOCl<sub>2</sub>, 0.067 g of **5** (0.17 mmol), 0.05 mL of distilled triethylamine (0.34 mmol) and 20 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give 0.106 g of **24** after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (63%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.85 (s, br, 1H), 7.78 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.28 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.09 (s, 2H), 4.15-4.0 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 6H), 2.31 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 2.0-1.47 (m, 12H, CH+CH<sub>2</sub>), 1.36-1.15 (m, 24H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 1.02-0.86 (m, 33H, CH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 165.9, 153.9, 153.5, 142.0, 139.8, 138.8, 138.4, 133.0, 131.8, 131.1, 129.8, 129.3, 120.4, 106.0, 72.0, 68.0, 39.5, 39.4, 37.7, 37.5, 36.5, 30.0, 29.8, 28.1, 24.9, 22.85, 22.76, 22.7, 19.7, 17.2, 14.7, 14.2, 12.6, 12.1 ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 525 (100000), 490 (sh, 33000), 364 (20000), 278 (45000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3288, 2990, 2922, 3695, 1650, 1579, 1539, 1519, 1493, 1473, 1462, 1423, 1392, 1364, 1335, 1315, 1274, 1261, 1232, 1194, 1109, 1075, 1044, 980 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity): 968.0 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 948.0 ([M-F]<sup>+</sup>, 15) ; Anal. Calcd for C<sub>60</sub>H<sub>92</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: C, 74.43 ; H, 9.58 ; N, 4.34. Found : C, 74.20 ; H, 9.35 ; N, 4.53.

### Compound 25

The compound was prepared from 0.146 g of (S)-(+)-3,4,5-tris-(3,7-dimethyloctyloxy)benzoic acid (0.14 mmol), 3 mL of SOCl<sub>2</sub>, 0.057 g of **5** (0.14 mmol), 0.04 mL of distilled triethylamine (0.28 mmol) and 20 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give 0.102 g of **25** after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (51%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.84 (s, br, 1H), 7.78 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 7.28 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.1 (s, 2H), 4.12-4.03 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 6H), 2.31 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.93-0.83 (m, 129H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 165.9, 153.9, 153.5, 142.0, 139.8, 138.8, 138.4, 133.0, 131.8, 131.1, 129.8, 129.3, 120.4, 106.0, 72.0, 68.1, 39.5, 37.7, 37.63, 37.59, 37.5, 37.4, 36.6, 36.5, 32.96, 30.07, 29.9, 28.1, 24.9, 24.6, 22.9, 22.8, 19.9, 19.83, 19.78, 19.7, 17.2, 14.7, 12.6, 12.1 ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 525 (95000), 492 (sh, 35000), 363 (23000), 276 (50000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2954, 2925, 2868, 1651, 1582, 1543, 1498, 1476, 1426, 1399, 1374, 1337, 1318, 1272, 1236, 1196, 1113, 1080, 1050, 982 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity): 1388.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 1368.2

([M-F]<sup>+</sup>, 50) ; Anal. Calcd for C<sub>90</sub>H<sub>152</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: C, 77.82 ; H, 11.03 ; N, 3.03. Found : C, 77.44 ; H, 10.64 ; N, 2.67.

#### **4,4-difluoro-8-(4-méthyl-3,5-dinitrophenyl)-1,3,5,7-tetraméthyl-2,4-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (26)**

In a flame dried schlenk flask, under argon, to a stirred solution of 4-méthyl-3,5-dinitrobenzoic acid (0.5 g, 2.21 mmol) in 30 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were added oxalyl chloride (1.5 equiv, 3.32 mmol) and a catalytic amount of distilled pyridin. The mixture was stirred 20 hours at room temperature. The solvent was evaporated, as well as the excess oxalyl chloride. 30 mL of freshly distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were then added, and the resulting solution was transferred *via* canula on a degassed solution of kryptopyrrole (2 equiv, 4.42 mmol, 0.6 mL) in 20 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The reaction mixture was stirred at room temperature for 72 hours, and slowly turned from pale brown to deep purple. Triéthylamine (6 equiv, 13.3 mmol, 1.9 mL) was then added and the reaction mixture turned brown-orange. After 10 minutes of stirring, boron trifluoride etherate was added (8 equiv, 17.7 mmol, 2.2 mL) and the reaction mixture turned purple. The solution was stirred 48 hours at room temperature. It was then washed with 3 portions of saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (3\*50 mL). The organic layer was then dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/petroleum ether (50:50 to 100:0) as eluent. Recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane afforded the desired compound as purple crystals (0.465 g, 43%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.97 (s, 2H), 2.68 (s, 3H), 2.54 (s, 6H), 2.32 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 1.36 (s, 6H), 1.00 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) : δ (ppm) = 156.2, 152.2, 137.2, 136.3, 134.3, 133.1, 130.3, 128.0, 127.5, 17.2, 15.0, 14.7, 12.8 ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (nm) (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 535 (90000), 498 (sh, 32000), 382 (17000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : ν = 2961, 2925, 2868, 1540, 1470, 1411, 1347, 1314, 1271, 1253, 1180, 1157, 1114, 1101, 1061, 1036, 972 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity): 485.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 465.2 ([M-F]<sup>+</sup>, <10) ; Anal. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> : C, 59.52 ; H, 5.62 ; N, 11.57. Found : C, 59.26 ; H, 5.43 ; N, 11.31.

#### **4,4-difluoro-8-(3,5-diaminophenyl-4-méthyl)-1,3,5,7-tetraméthyl-2,4-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (27)**

To a stirred degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (20 mL/20 mL) solution of **26** (0.415 g, 0.87 mmol) was added under argon 5% Pd/C (0.210 g). The reaction mixture was stirred under H<sub>2</sub> during 24 hours, when total consumption of the starting material was observed by TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). The solution was then filtered through celite and the solvents evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with flash silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/petroleum ether (80:20 to 100:0). Recrystallization in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane afforded the desired compound as an orange powder (0.228 g, 64%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ (ppm) = 6.10 (s, 2H), 3.63 (s, br, 4H), 2.51 (s, 6H), 2.31 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 2.05 (s, 3H), 1.54 (s, 6H), 0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) : δ (ppm) = 153.2, 146.0, 141.2, 138.8, 134.2, 132.5, 130.8, 107.2, 106.4, 17.2, 14.8, 12.6, 11.8, 10.5 ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ (nm) (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 523 (90000), 492 (sh, 30000), 372 (15000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : ν = 2973, 2962, 1627, 1576, 1540, 1476, 1320, 1263, 1192, 1161, 1115, 1061, 978 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 425.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 405.2 ([M-F]<sup>+</sup>, 20) ; Anal. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub> : C, 67.93 ; H, 7.36 ; N, 13.20. Found : C, 67.67 ; H, 7.55 ; N, 13.55.



## General procedure for the synthesis of compounds 28-30

In a round-bottomed flask, under argon, to a stirred solution of **27** in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, were sequentially added the trisalkoxybenzoic acid (2 equiv), EDC (4 equiv) and finally DMAP (4 equiv). The mixture was stirred and heated to reflux until TLC indicated no more evolution of the reaction. The reaction mixture was washed with water and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with silica gel, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/petroleum ether or CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt as eluent and then recrystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN.

### **Compound 28**

The compound was prepared from 0.080 g of 3,4,5-tris(octyloxy)benzoic acid (0.16 mmol), 0.030 g of **27** (0.072 mmol), 0.055 g of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (0.29 mmol), 0.035 g of 2,2-dimethylaminopyridine (0.29 mmol) and 20 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give 0.065 g of **28**, recovered as an orange powder after precipitation (65 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 7.68 (s, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.09 (s, 4H), 4.06-4.00 (m, 12H), 2.52 (s, 6H), 2.33-2.26 (q+s, 4+3H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.87-1.70 (m, 12H), 1.53-1.25 (m, 66H), 0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 0.91-0.85 (m, 18H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 165.9, 154.0, 153.5, 142.1, 138.6, 137.4, 134.4, 132.9, 130.9, 129.1, 126.5, 122.7, 106.2, 73.8, 69.7, 32.04, 31.96, 30.5, 29.8, 29.7, 29.52, 29.49, 29.4, 26.2, 22.84, 22.81, 17.2, 14.8, 14.2, 13.3, 12.7, 12.4 ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 526 (70000), 497 (20000), 369 (15000), 274 (43000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3193, 2923, 2853, 1639, 1582, 1532, 1471, 1421, 1385, 1336, 1319, 1212, 1188, 1113, 1072, 1041, 979 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity): 1402.1 ([M+H]<sup>+</sup>, 100) ; Anal. Calcd for C<sub>86</sub>H<sub>135</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> : C, 73.68 ; H, 9.71 ; N, 4.00. Found : C, 73.41 ; H, 9.50 ; N, 3.76.

### **Compound 29**

The compound was prepared from 0.078 g of 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoic acid (0.11 mmol), 0.024 g of **27** (0.057 mmol), 0.044 g of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (0.23 mmol), 0.035 g of 2,2-dimethylaminopyridine (0.23 mmol) and 20 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give 0.062 g of **29**, recovered as an orange powder after precipitation (62 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 7.66 (s, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.09 (s, 4H), 4.06-3.99 (m, 12H), 2.52 (s, 6H), 2.33-2.26 (q+s, 4+3H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.87-1.70 (m, 12H), 1.57-1.25 (m, 114H), 0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 0.90-0.85 (m, 18H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 165.9, 154.0, 153.5, 142.1, 138.6, 137.4, 134.4, 132.9, 130.9, 129.1, 126.5, 122.7, 106.2, 73.8, 69.7, 32.1, 30.5, 29.9, 29.84, 29.78, 29.7, 29.53, 29.51, 26.2, 22.8, 17.2, 14.8, 14.2, 13.3, 12.7, 12.4 ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 526 (100000), 493 (sh, 45000), 360 (30000), 272 (83000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 3191, 2917, 1850, 1640, 1581, 1533, 1468, 1418, 1390, 1330, 1319, 1212, 1187, 1112, 1085, 1041, 978 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 1738.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100); Anal. Calcd for C<sub>110</sub>H<sub>183</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> : C, 76.00 ; H, 10.61 ; N, 3.22. Found : C, 75.76 ; H, 10.42 ; N, 2.98.

### **Compound 30**

The compound was prepared from 0.133 g of 3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzoic acid (0.16 mmol), 0.030 g of **27** (0.072 mmol), 0.055 g of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (0.29 mmol), 0.035 g of 2,2-dimethylaminopyridine (0.29 mmol) and 20 mL of distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give 0.070 g of **30**, recovered as an orange powder after precipitation (47 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 7.66 (s, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.09 (s, 4H), 4.06-3.99 (m, 12H), 2.52 (s, 6H), 2.33-2.29 (q+s, 4+3H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.85-1.72 (m, 12H), 1.53-1.25 (m,

162H), 0.99 (t, 6H,  $^3J = 7.5$  Hz), 0.90-0.85 (m, 18H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 165.9, 154.0, 153.5, 142.1, 138.6, 137.4, 134.4, 132.9, 130.9, 129.1, 126.5, 122.7, 106.2, 73.8, 69.7, 32.1, 30.5, 29.9, 29.81, 29.80, 29.7, 29.6, 29.5, 26.2, 22.8, 17.2, 14.8, 14.2, 13.3, 12.7, 12.4; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 526 (100000), 495 (sh, 46000), 363 (33000), 274 (87000); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2917, 2849, 1641, 1580, 1539, 1466, 1382, 1322, 1276, 1258, 1188, 1114, 979; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 2075.0 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 2054.1 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , <10); Anal. Calcd for  $\text{C}_{134}\text{H}_{231}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}_8$ : C, 77.56; H, 11.22; N, 2.70. Found: C, 77.37; H, 10.95; N, 2.35.

### **General procedure for the synthesis of compounds 31-34**

In a round-bottomed flask, to a stirred solution of **5** (1 equiv.) in anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL), were added sequentially **P<sup>n</sup>** (1 equiv.), EDC (2 equiv), and DMAP (2 equiv.). The reaction mixture was heated until complete solubilization of the starting material and then stirred at room temperature until TLC ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeOH 99 / 1) indicated no more evolution of the reaction (about 48 hours). The reaction mixture was washed with water (3x15 mL) and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL). The organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and the solvent evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with silica gel, using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeOH (100 / 0 to 99 / 1) as eluent. Recrystallization in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  afforded the desired compound as a red powder.

#### **Compound 31**

The compound was prepared from 0.033 g (0.084 mmol) of **5**, 0.046 g of **P<sup>1</sup>** (1 equiv, 0.084 mmol), 0.021 g of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (2 equiv, 0.168 mmol), 0.033 g of 2,2-dimethylaminopyridine (2 equiv, 0.168 mmol) and 50 mL of distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  to afford 0.031 g of **31** (40%).

$^1\text{H}$  NMR ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 10.51 (s, 1H), 10.17 (s, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.67 (AB, 4H,  $^{AB}J = 8.5$  Hz,  $\nu\delta_{AB} = 205$  Hz), 7.39 (s, 4H), 3.88 (s, 12H), 3.75 (s, 6H), 2.44 (s, 6H), 2.30 (q, 4H,  $^3J = 7.1$  Hz), 2.20 (s, 3H), 1.35 (s, 6H), 0.95 (t, 6H,  $^3J = 7.3$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 164.8, 164.6, 153.0, 152.7, 140.4, 139.9, 138.1, 137.4, 135.7, 132.5, 131.8, 130.2, 129.7, 129.2, 128.5, 124.2, 120.5, 105.3, 60.1, 56.1, 16.4, 14.5, 13.9, 12.2, 11.5; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 525 (72000), 494 (sh, 22000), 368 (8600), 273 (52000), 227 (56000); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 3263, 2930, 1643, 1583, 1537, 1464, 1330, 1231, 1184, 1124, 976; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 932.1 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 912.1 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 15); Anal. Calcd for  $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{BF}_2\text{N}_5\text{O}_9$ : C, 65.74; H, 6.06; N, 7.52. Found: C, 65.49; H, 6.00; N, 7.32.

#### **Compound 32**

The compound was prepared from 0.05 g (0.13 mmol) of **5**, 0.192 g of **P<sup>8</sup>** (1 equiv, 0.13 mmol), 0.048 g of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (2 equiv, 0.25 mmol), 0.031 g of 2,2-dimethylaminopyridine (2 equiv, 0.025 mmol) and 50 mL of distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  to afford 0.095 g of **32** (49%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.78 (s, br, 1 H), 8.13 (s, br, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.86 (dd, 2H), 7.21 (dd, 2H), 7.16 (s, 4H), 4.01 (m, 12H), 2.51 (s, 6H), 2.27 (q, 4H,  $^3J = 7$  Hz), 2.17 (s, 3H), 1.83-1.70 (m, 12H), 1.55-1.18 (m, 60H), 0.96 (t, 6H,  $^3J = 7$  Hz), 0.91-0.80 (m, 18H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.2, 165.3, 153.7, 153.3, 142.0, 139.6, 138.7, 138.2, 136.7, 133.2, 132.7, 131.7, 130.9, 129.0, 128.5, 121.7, 120.6, 106.0, 73.6, 69.5, 31.9, 310.8, 30.9, 30.4, 29.5, 29.4, 29.3, 26.13, 26.08, 22.70, 22.67, 17.0, 14.6, 14.1, 13.4, 12.5, 11.9;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3.85 (t,  $^1J = 32$  Hz); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$

(nm) ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 525 (73000), 492 (sh, 22000), 366 (9000), 275 (54000), 227 (63000) ; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) :  $\nu$  = 3249, 2926, 2856, 1640, 1581, 1539, 1486, 1332, 1190, 1114, 980; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 1520.1 ( $[M+H]^+$ , 100), 1500.1 ( $[M-F]^+$ , 15) ; Anal. Calcd for  $C_{93}H_{140}BF_2N_5O_9$  : C, 73.44 ; H, 9.28 ; N, 4.60. Found : C, 73.11 ; H, 8.91 ; N, 4.37.

### Compound 33

The compound was prepared from 0.05 g (0.13 mmol) of **5**, 0.187 g of **P**<sup>12</sup> (1 equiv, 0.13 mmol), 0.048 g of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (2 equiv, 0.25 mmol), 0.031 g of 2,2-dimethylaminopyridine (2 equiv, 0.025 mmol) and 50 mL of distilled  $CH_2Cl_2$  to afford 0.113 g of **33** (48%).

<sup>1</sup>H NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8.97 (s, br, 1H), 8.29 (s, br, 2H), 7.88-7.82 (m, 4H), 7.20-7.17 (m, 6H), 3.99 (t, 12H, <sup>3</sup> $J$  = 5.8 Hz), 2.51 (s, 6H), 2.26 (q, 4H, <sup>3</sup> $J$  = 7.3 Hz), 2.11 (s, 3H), 1.75 (m, 12H), 1.55-1.15 (m, 108H), 0.95 (t, 6H, <sup>3</sup> $J$  = 7.3 Hz), 0.91-0.83 (m, 18H) ; <sup>13</sup>C NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 166.4, 165.7, 153.8, 153.4, 142.1, 139.8, 138.9, 138.4, 136.8, 132.9, 131.8, 131.0, 129.1, 128.5, 120.8, 106.2, 73.7, 69.6, 32.1, 30.5, 29.92, 29.89, 29.84, 29.80, 29.7, 29.6, 29.5, 26.31, 26.28, 22.8, 17.2, 14.7, 14.2, 13.4, 12.6, 12.0 ; <sup>11</sup>B NMR ( $CDCl_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.86 (t, <sup>1</sup> $J$  = 32 Hz) ; UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 525 (70000), 492 (sh, 21000), 365 (9000), 275 (53000), 229 (63000) ; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) :  $\nu$  = 3277, 2921, 2852, 1645, 1582, 1538, 1471, 1333, 1188, 1114, 979 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 1857.2 ( $[M+H]^+$ , 100), 1837.2 ( $[M-F]^+$ , 20) ; Anal. Calcd for  $C_{117}H_{188}BF_2N_5O_9$  : C, 75.65 ; H, 10.20 ; N, 3.77. Found : C, 75.40 ; H, 9.92 ; N, 3.52.

### Compound 34

The compound was prepared from 0.05 g (0.13 mmol) of **5**, 0.192 g of **P**<sup>16</sup> (1 equiv, 0.13 mmol), 0.048 g of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (2 equiv, 0.25 mmol), 0.031 g of 2,2-dimethylaminopyridine (2 equiv, 0.025 mmol) and 50 mL of distilled  $CH_2Cl_2$  to afford 0.172 g of **34** (62%).

<sup>1</sup>H NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8.76 (s, br, 1H), 8.10 (s, br, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.52 (AB, 4H, <sup>AB</sup> $J$  = 8.4 Hz,  $\nu\delta_{AB}$  = 188 Hz), 7.15 (s, 4H), 4.01 (m, 12H), 2.52 (s, 6H), 2.28 (q, 4H, <sup>3</sup> $J$  = 7.3 Hz), 2.18 (s, 3H), 1.88-1.69 (m, 12H), 1.55-1.18 (m, 162H), 0.96 (t, 6H, <sup>3</sup> $J$  = 7.3 Hz), 0.91-0.82 (m, 18H) ; <sup>13</sup>C NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 166.3, 153.8, 153.5, 142.1, 139.8, 138.9, 138.5, 136.9, 132.9, 131.8, 131.1, 129.1, 128.7, 121.6, 120.7, 106.2, 73.8, 69.6, 32.1, 30.5, 29.9, 29.8, 29.64, 29.57, 29.5, 26.31, 26.28, 17.2, 14.8, 14.3, 13.5, 12.6, 12.0 ; <sup>11</sup>B NMR ( $CDCl_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.86 (t, <sup>1</sup> $J$  = 32 Hz) ; UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 525 (70000), 495 (sh, 23000), 367 (9000), 276 (54000), 229 (67000) ; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) :  $\nu$  = 3281, 2918, 2850, 1645, 1582, 1538, 1464, 1332, 1188, 1114, 979 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 2193.2 ( $[M+H]^+$ , 100), 2173.1 ( $[M-F]^+$ , 15) ; Anal. Calcd for  $C_{141}H_{236}BF_2N_5O_9$  : C, 77.18 ; H, 10.84 ; N, 3.19. Found : C, 76.82 ; H, 10.67 ; N, 2.91.

## CHAPTER IV

### 4,4-difluoro-8-(triethylsilylacetyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (**35**)

In a flame-dried Schlenk flask, under argon, to a stirred degassed solution of triethylsilylacetylene carboxylic acid (0.1 g, 0.54 mmol) in anhydrous  $CH_2Cl_2$  (10 mL), was added oxalyl chloride (1.2 equiv, 0.65 mmol, 0.06 mL). The colourless solution, which slowly became turbid, was stirred overnight at room temperature. The excess of oxalyl chloride and

the solvent were then evaporated under vacuum, and 10 mL of freshly distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were then added. The solution was then transferred *via* canula to a stirred degassed solution of 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole (2 equiv, 1.1 mmol, 0.15 mL) in 10 mL of anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The reaction mixture progressively turned deep red and after 48 hours of stirring at room temperature, a red precipitate had appeared. Triethylamine (6 equiv, 3.3 mmol, 0.45 mL) was then added and the solution turned brown-yellow. After 10 minutes, boron trifluoride etherate (8 equiv, 4.3 mmol, 0.53 mL) was added and the reaction mixture turned deep purple. After one hour at room temperature, the solvent was evaporated under vacuum, and the crude product was purified by chromatography on a column packed with silica gel, using dichloromethane/hexane (90:10 to 80:20) as eluent. The analytically pure compound was recovered as a purple oil (60 mg, 25%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 2.49 (s, 6H), 2.41 (s, 6H), 2.39 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.054 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 1.050 (t, 9H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 0.75 (q, 6H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 152.7, 137.6, 132.6, 132.5, 118.7, 112.4, 102.0, 17.1, 14.7, 12.9, 12.51, 12.48, 12.4, 7.3, 4.0 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.68 (t, <sup>1</sup>J = 32.5 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 573 (57000), 535 (sh, 24000), 405 (6700), 361 (16000), 275 (23000) ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity): 443.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 328.2 ([M-SiEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 50); Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si : C, 67.86 ; H, 8.43 ; N, 6.33. Found : C, 67.55 ; H, 8.15 ; N, 6.22.

#### **4,4-difluoro-8-acetyl-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (36)**

To a stirred CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL)/MeOH (5 mL) solution of **35** (0.02 g, 0.045 mmol) was added a solution of potassium fluoride in 5 mL of MeOH (10 equiv, 0.45 mmol, 0.026 g). The reaction was monitored by TLC (SiO<sub>2</sub>; hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 80:20) and was stopped as soon as the starting material had disappeared. The organic layer was washed with two portions of water (2\*10 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvents were evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with silica gel, using dichloromethane/hexane (80:20 to 70:30) as eluent. The analytically pure compound was recovered as a purple oil (5 mg, 31%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.86 (s, 1H), 2.5 (s, 6H), 2.39 (s + q, 6H + 4H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 1.05 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 153.6, 138.0, 133.0, 117.6, 93.7, 80.0, 17.2, 14.8, 12.8, 12.7 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.71 (t, <sup>1</sup>J = 32.5 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 571 (24000), 535 (sh, 11000), 409 (2700), 443 (2000), 351 (3000), 264 (9000) ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity): 329.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100) ; Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : C, 69.53 ; H, 7.06 ; N, 8.54. Found : C, 69.24 ; H, 6.71 ; N, 8.20.

#### **4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentamethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (37)**

#### **4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-dibromo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (38)**

Bodipy **37** and **38** were synthesized according to literature procedures<sup>216</sup>.

**37**. Orange needles. Yield : 33%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 2.58 (s, 3H), 2.52 (s, 6H), 2.41 (s, 6H) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 496 (94000), 467 (sh, 23000), 422 (6400), 356 (6200).

**38**. Red powder. Yield : 48%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 2.62 (s, 3H), 2.57 (s, 6H), 2.44 (s, 6H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 152.4, 142.1, 138.5, 133.4, 131.4,

<sup>216</sup> M. Shah, K. Thangaraj, M.-L. Soong, L. T. Wolford, J. H. Boyer, I. R. Politzer, T. G. Pavlopoulos, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 389.

111.8, 17.5, 16.5, 13.8 ;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.38 (t,  $^1J = 31.1$  Hz) ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 521 (84000), 493 (sh, 30000), 369 (9300), 244 (17000).

#### **4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentamethyl-2-iodo-6-ethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (39)**

To a solution of **37** (0.130 g, 0.49 mmol) in a 50/50 mixture of DMF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL / 10 mL) was added iodine (1 equiv., 0.126 g, 0.49 mmol). After about 2 hours at room temperature, TLC indicated no more evolution of the reaction mixture, which consisted of traces of bis-iodo compound, some mono-iodo compound, and also starting material. The reaction was quenched with a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate (10 mL), and the mixture was washed abundantly with water in order to eliminate DMF as much as possible. The organic phase was then dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70 / 30 to 50 / 50) as eluant. The pure product was recovered as an orange powder (0.050 g, 26%) after precipitation from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / cyclohexane, along with 60 mg of starting material **37**.

#### **OR**

To a solution of **37** (0.300 g, 1.14 mmol) in MeOH / DMF (25 mL / 25 mL) was added dropwise a solution of ICl (1.2 equiv, 0.23 mmol) in MeOH (5 mL). A purple precipitate immediately formed, and after one hour, the reaction didn't evolve anymore, TLC indicating that total consumption of the starting material has occurred. The reaction mixture was then diluted and the precipitate dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the whole was washed abundantly with water and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried on cotton wool. Purification of the desired compound was then performed using a chromatography column packed with flash silica gel, with petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as eluant (70 / 30). The pure compound was recovered as purple needles after crystallisation from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / cyclohexane (0.333 mg, 75%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 6.12 (s, 1H), 2.60 (s, 6H), 2.53 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.42 (s, 3H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 156.2, 143.2, 141.3, 140.9, 84.4, 19.6, 17.7, 17.2, 15.9, 14.7 ;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.55 (t,  $^1J = 32$  Hz) ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 509 (90000), 478 (sh, 27000), 421 (7000), 367 (9000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2963, 2923, 2853, 1782, 1547, 1528, 1482, 1459, 1443, 1401, 1374, 1345, 1304, 1261, 1225, 1196, 1165, 1139, 1126, 1105, 1083, 1063, 1026, 975 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 389.1 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 369.1 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 15) ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BF}_2\text{IN}_2$  : C, 43.34; H, 4.16; N, 7.22. Found : C, 43.20; H, 3.92; N, 7.05.

#### **4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-diiodo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (40)**

To a solution of **37** (0.05 g, 0.19 mmol) in MeOH / DMF (25 mL / 25 mL) was added dropwise a solution of ICl (3 equiv, 0.57 mmol, 0.03 mL) in MeOH (5 mL). A purple precipitate immediately formed, and after 30 minutes, the reaction didn't evolve anymore, TLC indicating that total consumption of the starting material has occurred. The reaction mixture was then diluted and the precipitate dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the whole was washed abundantly with water and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried on cotton wool. Purification of the desired compound was then performed using a chromatography column packed with flash silica gel, with petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as eluant (70 / 30 to 60 / 40). The pure compound was recovered as purple needles after crystallisation from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / cyclohexane (0.057 g, 58%), along with **39** (7 mg, 11%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 2.63 (s, 3H), 2.61 (s, 6H), 2.46 (s, 6H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 155.2, 143.1, 141.3, 132.3, 110.6, 105.5, 85.9, 20.0, 18.0, 16.2 ;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.46 (t,  $^1J = 31.6$  Hz) ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 527 (90000), 496 (sh, 30000), 379 (12000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2962, 2921, 1536, 1490, 1458, 1442, 1392, 1380, 1340, 1305, 1222, 1187, 1135, 1091, 1067, 988 ; FAB<sup>+</sup>-

MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 515.1 ( $[M+H]^+$ , 100), 476.0 ( $[M-2F]^+$ , ); Anal. Calcd for  $C_{14}H_{15}BF_2I_2N_2$ : C, 32.72; H, 2.94; N, 5.45. Found: C, 32.56; H, 2.62; N, 5.33.

#### **4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentamethyl-2-(p-tolylolethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (41)**

To a carefully degassed solution of **39** (0.050 g, 0.13 mmol) in a mixture of benzene / triethylamine (5 mL / 2 mL) were added *p*-tolylacetylene (1.5 equiv, 0.19 mmol, 0.024 mL) and  $Pd(PPh_3)_4$  (5% mol, 0.023 mmol, 0.007 g). After one night at 60°C, a red precipitate had formed, and TLC indicated that all starting material had been consumed. The reaction mixture was diluted with  $CH_2Cl_2$ , and so the precipitate was dissolved. The whole was washed with water (3\*10 mL), extracted with  $CH_2Cl_2$ , the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether /  $CH_2Cl_2$  (80 / 20 to 50 / 50) as eluant. The pure product was recovered as a red powder (0.043 g, 89%) after precipitation from  $CH_2Cl_2$  / cyclohexane.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.28 (ABsys, 4H,  $J_{AB}$  = 8.0 Hz,  $\nu_0\delta$  = 75.7 Hz), 6.10 (s, 1H), 2.66 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 2.55 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.37 (s, 3H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 155.7, 142.5, 141.9, 140.5, 138.3, 131.4, 129.3, 122.3, 120.7, 115.4, 96.0, 81.5, 21.6, 17.6, 16.8, 16.1, 14.7, 13.6;  $^{11}B$  NMR ( $CDCl_3$ , 128 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3.58 (t,  $^1J$  = 31.9 Hz); UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 526 (72000), 489 (sh, 25000), 391 (11000), 307 (18000), 286 (20000), 252 (21000), 243 (25000), 227 (22000); IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2967, 2922, 2860, 2106, 1908, 1726, 1550, 1527, 1506, 1471, 1445, 1398, 1359, 1314, 1265, 1223, 1199, 1180, 1168, 1106, 1064, 1031, 1010, 991, 981; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 376.2 ( $[M+H]^+$ , 100), ; Anal. Calcd for  $C_{23}H_{23}BF_2N_2$ : C, 73.42; H, 6.16; N, 7.45. Found: C, 73.20; H, 5.95; N, 7.20,.

#### **4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-bis(p-tolylolethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (42)**

To a carefully degassed solution of **40** (0.032 g, 0.062 mmol) in a mixture of benzene / triethylamine (5 mL / 2 mL) were added *p*-tolylacetylene (3 equiv, 0.19 mmol, 0.024 mL) and  $Pd(PPh_3)_4$  (5% mol, 0.0031 mmol, 0.004 g). After one night at 60°C, a purple precipitate had formed, and TLC indicated that all starting material had been consumed. The reaction mixture was diluted with  $CH_2Cl_2$ , and so the precipitate was dissolved. The whole was washed with water (3\*10 mL), extracted with  $CH_2Cl_2$ , the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether /  $CH_2Cl_2$  (80 / 20 to 50 / 50) as eluant. The pure product was recovered as a purple powder (0.022 g, 73%) after precipitation from  $CH_2Cl_2$  / cyclohexane.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.28 (ABsys, 8H,  $J_{AB}$  = 8.0 Hz,  $\nu_0\delta$  = 75.2 Hz), 2.68 (s, 9 (6+3)H), 2.57 (s, 6H), 2.37 (s, 6H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 155.7, 141.9, 140.5, 138.5, 135.5, 135.3, 131.4, 130.4, 129.3, 127.8, 120.5, 96.6, 81.2, 21.7, 17.1, 16.3, 13.7;  $^{11}B$  NMR ( $CDCl_3$ , 128 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3.50 (t,  $^1J$  = 31.3 Hz); UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 565 (83000), 526 (sh, 37000), 394 (16000), 298 (33000), 253 (38000), 243 (38000); IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2959, 2922, 2859, 2361, 2088, 1905, 1726, 1543, 1495, 1475, 1445, 1392, 1362, 1322, 1262, 1196, 1178, 1142, 1105, 1077, 1059, 1001; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 491.2 ( $[M+H]^+$ , 80); Anal. Calcd for  $C_{32}H_{29}BF_2N_2$ : C, 78.37; H, 5.96; N, 5.71. Found: C, 78.22; H, 5.78; N, 5.56.

#### **4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-bis(dibutyl-(4-ethynyl-phenyl)amine)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (43)**

To a carefully degassed solution of **40** (0.069 g, 0.13 mmol) in a mixture of benzene / triethylamine (5 mL / 2 mL) were added bis(dibutyl-(4-ethynyl-phenyl)amine) (3 equiv, 0.40

mmol, 0,099 g) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5% mol, 0.0067 mmol, 0.008 g). After one night at 60°C, TLC indicated that all starting material had been consumed. The reaction mixture was washed with water (3\*10 mL), extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 / 20 to 50 / 50) as eluant. The pure product was recovered as a dark blue powder (0.032 g, 33%) after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 6.96 (ABsys, 8H,  $J_{AB}$  = 8.7 Hz,  $\nu_0\delta$  = 229.8 Hz), 3.29 (t, 8H, 3J = 7.5 Hz), 2.66 (s, 6H), 2.65 (s, 3H), 2.54 (s, 6H), 1.52-1.63 (m, 12H), 1.26-1.43 (m, 4H), 0.96 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 156.5, 148.0, 141.4, 140.7, 132.8, 132.0, 131.0, 130.2, 129.8, 128.9, 117.0, 111.4, 109.0, 97.6, 79.2, 50.8, 29.8, 29.5, 20.4, 17.0, 16.2, 14.1, 13.7 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.54 (t, <sup>1</sup>J = 32.0 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 598 (42000), 430 (14000), 317 (49000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2955, 2928, 2871, 2201, 1744, 1603, 1526, 1503, 1399, 1371, 1358, 1324, 1302, 1284, 1265, 1220, 1201, 1181, 1145, 1099, 1070, 1058, 1027, 997, 927 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 717.5 ([M+H]<sup>+</sup>, 100) ; Anal. Calcd for C<sub>46</sub>H<sub>59</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub> : C, 77.08 ; H, 8.30 ; N, 7.82. Found : C, 76.83 ; H, 8.17 ; N, 7.68.

#### **4,4-bis(hexynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (45)**

To a solution of 1-hexyne (6 equiv, 0.94 mmol, 0.11 mL) in anhydrous THF (5mL) was added ethylmagnesium bromide (2.5 equiv, 0.39 mmol, 0.39 mL). The mixture was heated at 60°C during 2 hours, cooled down to room temperature, and was then transferred *via* canula to a solution of **44** (0.05 g, 0.16 mmol) in anhydrous THF (10 mL). The mixture was heated at 60°C until complete consumption of the starting material was observed by TLC (about 2 hours). Water was then added (10 mL) and the mixture was then extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 / 20 to 50 / 50) as eluant. The pure product was recovered as orange needles (0.070 g, 100%) after crystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 2.70 (s, 6H), 2.59 (s, 3H), 2.42 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 2.32 (s, 6H), 2.13 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7 Hz), 1.25-1.50 (m, 8H), 1.05 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 0.86 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 151.8, 139.4, 133.8, 132.3, 130.1, 31.6, 22.2, 19.8, 17.6, 17.4, 15.2, 14.8, 13.93, 13.86 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -10.40 (s) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 513 (95000), 479 (sh, 25000), 366 (15000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 1960, 2925, 2868, 2207, 1553, 1482, 1431, 1405, 1387, 1357, 1325, 1261, 1213, 1192, 1121, 1110, 1092, 1075, 1061, 1038, 980 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 443.3 ([M+H]<sup>+</sup>, 100) ; Anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>BN<sub>2</sub> : C, 81.43 ; H, 9.79 ; N, 6.33. Found : C, 81.15 ; H, 9.63 ; N, 5.96.

#### **4,4-bis(hexadecynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (46)**

To a solution of 1-hexadecyne (6 equiv, 0.94 mmol, 0.265 mL) in anhydrous THF (5mL) was added ethylmagnesium bromide (2.5 equiv, 0.39 mmol, 0.39 mL). The mixture was heated at 60°C during 2 hours, cooled down to room temperature, and was then transferred *via* canula to a solution of **44** (0.05 g, 0.16 mmol) in anhydrous THF (10 mL). The mixture was stirred at room temperature until complete consumption of the starting material was observed by TLC (about 1 hour). Water was then added (10 mL) and the mixture was then extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using

petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 / 10 to 70 / 30) as eluant. The pure product was recovered as orange needles (0.095 g, 84%) after crystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 2.70 (s, 6H), 2.59 (s, 3H), 2.42 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 2.32 (s, 6H), 2.12 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7 Hz), 1.49-1.40 (m, 4H), 1.33-1.22 (m, 44H), 1.05 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 0.88 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 151.7, 139.4, 133.8, 132.3, 130.1, 95.0, 32.1, 29.9, 29.8, 29.52, 29.47, 29.4, 29.2, 22.8, 20.1, 17.6, 17.4, 15.2, 14.8, 14.2, 14.0 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -10.33 (s) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 513 (95000), 483 (sh, 30000), 366 (12000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2958, 2918, 2851, 2206, 1556, 1482, 1468, 1402, 1388, 1359, 1325, 1275, 1262, 1213, 1193, 1121, 1093, 1062, 1021, 982 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 723.7 ([M+H]<sup>+</sup>, 100) ; Anal. Calcd for C<sub>50</sub>H<sub>83</sub>BN<sub>2</sub> : C, 83.06 ; H, 11.57 ; N, 3.87. Found : C, 82.85 ; H, 11.39 ; N, 3.69.

#### **4,4-bis(*p*-tolylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-dibromo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (47)**

To a solution of *p*-tolylacetylene (3 equiv, 0.71 mmol, 0.091 mL) in anhydrous THF (5mL) was added ethylmagnesium bromide (2.5 equiv, 0.59 mmol, 0.59 mL). The mixture was heated at 60°C during 2 hours, colled down to room temperature, and was then transferred *via* canula to a solution of **38** (0.1 g, 0.24 mmol) in anhydrous THF (10 mL). The mixture was stirred at room temperature until complete consumption of the starting material was observed by TLC (about 5 minutes). Water was then added (10 mL) and the mixture was then extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over coton wool and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 / 20 to 50 / 50) as eluant. The pure product was recovered as an orange powder (0.123 g, 84%) after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.14 (ABsys, 8H, *J*<sub>AB</sub> = 5.4 Hz,  $\nu_0\delta$  = 66.2 Hz), 2.91 (s, 6H), 2.66 (s, 3H), 2.47 (s, 6H), 2.30 (s, 6H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 152.1, 141.8, 137.3, 136.5, 131.5, 129.8, 128.9, 122.0, 112.0, 21.5, 17.8, 16.9, 15.4 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -9.29 (s) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 517 (95000), 486 (sh, 40000), 371 (15000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2977, 2920, 2865, 2177, 1546, 1507, 1464, 1444, 1395, 1382, 1344, 1309, 1232, 1206, 1172, 1113, 1089, 991, 976, 934 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity): 611.0 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 495.0 ([M-tolylacetylene]<sup>+</sup>, 30) ; Anal. Calcd for C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>BBBr<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : C, 62.78 ; H, 4.77 ; N, 4.58. Found : C, 62.51 ; H, 4.57 ; N, 4.33.

#### **4,4-bis(*p*-tolylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2-iodo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (48)**

To a solution of *p*-tolylacetylene (3 equiv, 0.39 mmol, 0.049 mL) in anhydrous THF (2mL) was added ethylmagnesium bromide (2.5 equiv, 0.32 mmol, 0.32 mL). The mixture was heated at 60°C during 2 hours, colled down to room temperature, and was then transferred *via* canula to a solution of **39** (0.05 g, 0.13 mmol) in anhydrous THF (5 mL). The mixture was stirred at room temperature until complete consumption of the starting material was observed by TLC (about 30 minutes). Water was then added (10 mL) and the mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over coton wool and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70 / 30) as eluant. The pure product was recovered as an orange powder (0.064 g, 85%) after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.14 (ABsys, 8H, *J*<sub>AB</sub> = 6.0 Hz,  $\nu_0\delta$  = 69.4 Hz), 6.20 (s, 1H), 2.94 (s, 3H), 2.85 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 2.49 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.30 (s, 6H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 155.9, 152.8, 141.2, 141.0, 139.1, 137.1, 132.2, 131.5, 131.1, 130.2, 129.2, 128.8, 123.0, 122.3, 21.5, 20.0, 18.1, 17.6, 17.5, 16.4 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>,



128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -9.33 (s) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 507 (90000), 478 (sh, 23000), 368 (7000), 263 (51000), 250 (53000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2978, 2919, 2861, 2172, 1551, 1531, 1506, 1486, 1446, 1398, 1348, 1307, 1228, 1208, 1183, 1164, 1115, 1075, 1019, 984, 966, 931 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 481.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 453.3 ([M-I]<sup>+</sup>, 10) ; Anal. Calcd for C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>BiN<sub>2</sub> : C, 66.23 ; H, 5.21 ; N, 4.83. Found : C, 65.95 ; H, 4.95 ; N, 4.63.

#### **4,4-bis(*p*-tolylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-diiodo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (49)**

To a solution of *p*-tolylacetylene (3 equiv, 0.41 mmol, 0.052 mL) in anhydrous THF (5mL) was added ethylmagnesium bromide (2.5 equiv, 0.34 mmol, 0.34 mL). The mixture was heated at 60°C during 2 hours, cooled down to room temperature, and was then transferred *via* canula to a solution of **40** (0.070 g, 0.14 mmol) in anhydrous THF (10 mL). The mixture was stirred at room temperature until complete consumption of the starting material was observed by TLC (about 5 minutes). Water was then added (10 mL) and the mixture was then extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70 / 30) as eluant. The pure product was recovered as a purple powder (0.072 g, 75%) after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.14 (ABsys, 8H,  $J_{AB}$  = 8.3 Hz,  $\nu_0\delta$  = 66.9 Hz), 2.95 (s, 6H), 2.66 (s, 3H), 2.51 (s, 6H), 2.30 (s, 6H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 154.8, 141.2, 137.3, 131.5, 130.7, 128.8, 122.0, 86.4, 21.5, 20.4, 18.3, 17.9 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -9.04 (s) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 522 (100000), 478 (sh, 23000), 368 (7000), 263 (51000), 250 (53000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2970, 2919, 2858, 2176, 1601, 1540, 1507, 1487, 1442, 1389, 1361, 1340, 1304, 1252, 1229, 1205, 1171, 1108, 1079, 1018, 977, 988, 932 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 707.1 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 579.2 ([M-I]<sup>+</sup>, 20) ; Anal. Calcd for C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>Bi<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.1/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : C, 52,14 ; H, 4,04 ; N, 3,74. Found : C, 52.27 ; H, 3.82 ; N, 3.65.

#### **4,4-bis(*p*-tolylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2-(*p*-tolylethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (50)**

To a stirred, carefully degassed solution of **48** (0.035 g, 0.06 mmol) in a mixture of benzene / triethylamine (3mL / 2mL) were added *p*-tolylacetylene (2.5 equiv, 0.019 mL, 0.15 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5% mol., 0.004 g). The mixture was stirred at 60°C during 24h and then at room temperature for 36 more hours. Water was then added (10 mL) and the mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 / 20) as eluant. The pure product was recovered as a pink powder (0.032 g, 94%) after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.28 (ABsys, 4H,  $J_{AB}$  = 7.8 Hz,  $\nu_0\delta$  = 79.9 Hz), 7.14 (ABsys, 8H,  $J_{AB}$  = 8 Hz,  $\nu_0\delta$  = 71.8 Hz), 6.18 (s, 1H), 3.00 (s, 3H), 2.87 (s, 3H), 2.66 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.29 (s, 6H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 164.5, 152.1, 137.0, 132.2, 131.5, 131.3, 129.2, 128.8, 123.2, 119.7, 115.9, 109.2, 105.8, 103.1, 93.0, 86.1, 80.4, 21.5, 18.0, 17.0, 16.4, 16.3, 15.2 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -9.58 (s) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 523 (73000), 493 (sh, 30000), 387 (9000), 263 (64000), 252 (68000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2956, 2920, 2862, 2206, 2177, 1552, 1524, 1506, 1447, 1398, 1359, 1315, 1266, 1230, 1185, 1166, 1138, 1109, 1055, 1021, 988, 935 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 569.3 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 453.2 ([M-

tolylacetylene]<sup>+</sup>, 20) ; Anal. Calcd for C<sub>41</sub>H<sub>37</sub>BN<sub>2</sub> : C, 86.61 ; H, 6.56 ; N, 4.93. Found : C, 86.41 ; H, 6.25 ; N, 4.59.

#### 4,4-bis(hexadecynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-diiodo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (51)

To a solution of 1-hexadecyne (4 equiv, 0.48 mmol, 0.136 mL) in anhydrous THF (5mL) was added ethylmagnesium bromide (3 equiv, 0.36 mmol, 0.362 mL). The mixture was heated at 60°C during 2 hours, cooled down to room temperature, and was then transferred *via* canula to a solution of **40** (0.062 g, 0.12 mmol) in anhydrous THF (10 mL). The mixture was heated at 60°C until complete consumption of the starting material was observed by TLC (about 2 hours). Water was then added (10 mL) and the mixture was then extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 / 10 to 70 / 30) as eluant. The pure product was recovered as purple needles (0.079 g, 71%) after crystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 2.82 (s, 6H), 2.61 (s, 3H), 2.46 (s, 6H), 2.11 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 1.50-1.40 (m, 4H), 1.33-1.25 (m, 44H), 0.88 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 154.4, 140.8, 140.7, 130.5, 96.1, 86.2, 32.1, 29.9, 39.83, 29.80, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 22.8, 20.3, 19.9, 18.3, 17.8, 14.3 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -9.56 (s) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 521 (100000), 489 (sh, 26000), 377 (7000), 246 (10000), 230 (15000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2918, 2850, 2207, 1547, 1484, 1466, 1444, 1392, 1342, 1307, 1277, 1203, 1182, 1111, 1086, 1047, 997, 946, 912 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity): 919.5 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 697.3 ([M-hexadecylacetylene]<sup>+</sup>, 30) ; Anal. Calcd for C<sub>46</sub>H<sub>73</sub>BI<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : C, 60.14 ; H, 8.01 ; N, 3.05. Found : C, 59.87 ; H, 7.64 ; N, 2.91.

#### 4,4-bis(hexadecynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-bis(p-tolyethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (52)

To a carefully degassed solution of **51** (0.055 g, 0.06 mmol) in a mixture of benzene / triethylamine (5 mL / 2 mL) were added *p*-tolylacetylene (5 equiv, 0.3 mmol, 0.038 mL) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5% mol, 0.003 mmol, 0.004 g). The mixture was heated at 60°C during one night and water was then added (10 mL). The crude product was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 / 10 to 80 / 20) as eluant. The pure product was recovered as purple needles (0.048 g, 90%) after crystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.28 (ABsys, 8H,  $J_{AB}$  = 8.01 Hz,  $\nu_0\delta$  = 78.6 Hz), 2.89 (s, 6H), 2.64 (s, 3H), 2.56 (s, 6H), 2.37 (s, 6H), 2.13 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7 Hz), 1.50-1.40 (m, 4H), 1.33-1.25 (m, 44H), 0.88 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 156.5, 141.8, 139.6, 138.1, 131.3, 130.6, 129.2, 121.0, 116.1, 96.4, 96.0, 82.3, 32.1, 29.9, 29.83, 29.8, 29.5, 29.43, 29.39, 29.3, 22.8, 21.6, 20.0, 17.3, 16.5, 15.2, 14.2 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -9.74 (s) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 557 (90000), 518 (sh, 34000), 392 (12000), 312 (33000), 255 (40000), 244 (40000), 229 (35000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2919, 2848, 2208, 1543, 1497, 1466, 1388, 1360, 1321, 1274, 1261, 1183, 1173, 1116, 1093, 1051, 1020, 1001, 945, 909 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 896.0 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 779.4 ([M-tolylacetylene]<sup>+</sup>, 779.4) ; Anal. Calcd for C<sub>64</sub>H<sub>87</sub>BN<sub>2</sub> : C, 85.87 ; H, 9.80 ; N, 3.13. Found : C, 85.67 ; H, 9.72 ; N, 3.02.

#### 4,4-difluoro-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (53)

Bodipy **52** was synthesized according to literature procedures<sup>217</sup>. Red crystals. Yield : 26%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.45 (ABsys, 4H,  $J_{AB}$  = 8.59,  $\nu_0\delta$  = 159.5), 5.99 (s, 2H), 2.55 (s, 6H), 1.42 (s, 6H) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 502 (85000), 471 (sh, 20000), 421 (5000), 332 (7000).

#### **4,4-difluoro-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2-iodo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (54)**

To a solution of **53** (0.1 g, 0.22 mmol) in a DMF / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mixture (10 mL / 10 mL) was added iodine (1 equiv., 0.057 g). After 4 hours, when no more evolution of the reaction was observed by TLC, the reaction was quenched with a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate (10 mL). The mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The products were purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70 / 30) as eluant. The pure product was recovered as red crystals (0.048 g, 37%) after crystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane, along with traces of **55** (purple needles).

#### **OR**

To a solution of **53** (0.050 g, 0.11 mmol) in a DMF / MeOH mixture (10 mL / 10 mL) was added dropwise a solution of ICl (1 equiv., 0.11 mmol) in MeOH (5 mL). After 5 minutes, when total consumption of **53** was observed by TLC, water was added (20 mL). The mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The products were purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70 / 30 to 60 / 40) as eluant. The pure products were recovered as red crystals (0.044 g, 69%) for the mono- and purple crystals (0.013 g, 16%) for the bis-iodo compound after crystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.44 (ABsys, 4H,  $J_{AB}$  = 8.37,  $\nu_0\delta$  = 250.4), 6.05 (s, 1H), 2.63 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 1.43+1.42 (s+s, 3H+3H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 158.4, 155.2, 145.0, 143.2, 140.0, 138.7, 134.5, 131.7, 130.8, 130.0, 122.7, 122.6, 95.2, 84.72, 84.71, 17.1, 16.00, 15.97, 15.93, 15.02, 14.97, 14.95 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.68 (t, <sup>1</sup>J = 32 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 518 (90000), 488 (sh, 30000), 374 (10000), 234 (33000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2974, 2920, 2855, 1590, 1539, 1510, 1458, 1401, 1387, 1353, 1307, 1275, 1267, 1261, 1188, 1181, 1166, 1117, 1087, 1072, 1060, 1048, 1001, 980, 906 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity): 577.0 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 412.0 ([M-2F-I]<sup>+</sup>, 30) ; Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>BF<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : C, 39.62 ; H, 2.97 ; N, 4.86. Found : C, 39.45 ; H, 2.57 ; N, 4.46.

#### **4,4-difluoro-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diiodo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (55)**

To a solution of **53** (0.300 g, 0.66 mmol) in a DMF / MeOH mixture (60 mL / 60 mL) was added dropwise a solution of ICl (2.2 equiv., 1.46 mmol, 0.077 mL) in MeOH (15 mL). After 5 minutes, when total consumption of **53** was observed by TLC, water was added (100 mL). The mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The products were purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70 / 30 to 0 / 100) as eluant. The pure product was recovered as purple crystals (0.245 g, 51%) after crystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.45 (ABsys, 4H,  $J_{AB}$  = 8.5 Hz,  $\nu_0\delta$  = 259.9), 2.64 (s, 6H), 1.43 (s, 6H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 157.4, 145.3, 138.8, 137.1, 134.4, 129.9, 126.2, 95.5, 84.5, 17.4, 16.2, 13.9 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.79 (t, <sup>1</sup>J

<sup>217</sup> J. Chen, A. Burghart, A. Derecskei-Kovacs, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2900.

= 31.8 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 536 (100000), 505 (sh, 35000), 387 (15000), 234 (42000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2962, 2921, 2850, 1588, 1553, 1525, 1480, 1454, 1439, 1388, 1344, 1306, 1263, 1222, 1171, 1115, 1088, 1064, 990, 915 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 703.0 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 538.1 ([M-F-I]<sup>+</sup>, 50), 411.1 ([M-F-2I]<sup>+</sup>, 30) ; Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>2</sub>I<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : C, 32.51 ; H, 2.30 ; N, 3.99. Found : C, 32.32; H, 2.03; N, 3.63.

#### **4,4-difluoro-8-(4-(*p*-tolylethynyl)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2-(*p*-tolylethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (56)**

To a carefully degassed solution of **54** (0.272 g, 0.47 mmol) in a mixture of benzene / triethylamine (20 mL / 8 mL) were added *p*-tolylacetylene (3 equiv, 1.42 mmol, 0.180 mL) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5% mol, 0.023 mmol, 0.027 g). After one night at 60°C, TLC showed that all starting material had been consumed, and water was added to the reaction mixture (10 mL). The crude product was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 / 20 to 50 / 50) as eluant. The pure product was recovered as a purple powder (0.193 g, 74%) after precipitation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.72 (d, 2H, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz), 7.46 (d, 2H, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz), 7.35 (d, 2H, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz), 7.28 (d, 2H, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz), 7.18 (d, 2H, <sup>3</sup>*J* = 8 Hz), 7.12 (d, 2H, <sup>3</sup>*J* = 8 Hz), 6.03 (s, 1H), 2.70 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.54 (s, 6H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 151.9, 141.4, 139.1, 138.3, 134.6, 132.5, 131.7, 131.3, 130.3, 129.4, 129.2, 128.3, 124.8, 96.4, 91.3, 88.1, 21.7, 21.6, 14.9, 13.6 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.74 (t, <sup>1</sup>*J* = 31.8 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 535 (60000), 501 (sh, 25000), 392 (12000), 305 (40000), 287 (50000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2970, 2919, 1859, 2217, 1727, 1601, 1536, 1517, 1470, 1402, 1360, 1314, 1276, 1189, 1166, 1107, 1080, 1059, 1007, 992 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 553.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 533.1 ([M-F]<sup>+</sup>, 20) ; Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : C, 80.44 ; H, 5.66 ; N, 5.07. Found : C, 80.21 ; H, 5.43 ; N, 4.77.

#### **4,4-difluoro-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2-bromo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (57)**

To a solution of **53** (0.200 g, 0.44 mmol) in DMF / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL / 25 mL) was added dropwise a solution of N-bromosuccinimide (1.2 equiv., 0.095 g, 0.53 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL). The mixture was allowed to stand at room temperature during 30 minutes, when TLC indicated no more evolution, the mixture consisting of a trace of starting material, a trace of bisbromo compound and a majority of monobromo compound. The mixture was washed with water, extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 / 20 to 50 / 50) as eluant. The pure product was recovered as orange squares after crystallisation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane (0.165 g, 70%), along with some starting material (0.020 g, 10%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.45 (ABsys, 4H, *J*<sub>AB</sub> = 7.5 Hz,  $\nu_0\delta$  = 248.8 Hz), 6.04 (s, 1H), 2.59 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.41 (s, 3H) ; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 158.5, 152.1, 144.9, 140.3, 138.7, 134.4, 131.9, 130.0, 129.7, 122.5, 111.0, 95.2, 15.0, 14.9, 13.9, 13.6 ; <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>, 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.64 (t, <sup>1</sup>*J* = 32.0 Hz) ; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 514 (86000), 483 (sh, 25000), 354 (8000), 240 (31000), 227 (28000) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :  $\nu$  = 2958, 2923, 1542, 1497, 1463, 1438, 1405, 1386, 1357, 1310, 1189, 1167, 1118, 1092, 1076, 1060, 1049, 1004, 982 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of

peak, relative intensity) : 531.0, 530.0, 529.0 ( $[M+H]^+$ , 90, 40, 100) ; Anal. Calcd for  $C_{19}H_{17}BBBrF_2IN_2$  : C, 43.14 ; H, 3.24 ; N, 5.30. Found : C, 42.93 ; H, 2.96 ; N, 5.18.

#### **4,4-difluoro-8-(4-(p-tolylethynyl)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2-bromo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (58)**

To a carefully degassed solution of **57** (0.050 g, 0.09 mmol) in a mixture of benzene / triethylamine (5 mL / 2 mL) were added *p*-tolylacetylene (2 equiv, 0.19 mmol, 0.023 mL) and  $Pd(PPh_3)_4$  (5% mol, 0.005 mmol, 0.006 g). After one night at 60°C, TLC indicated that all starting material had been consumed. The reaction mixture was diluted with  $CH_2Cl_2$ . The whole was washed with water (3\*10 mL), extracted with  $CH_2Cl_2$ , the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether /  $CH_2Cl_2$  (80 / 20 to 70 / 30) as eluant. The pure product was recovered as a slowly crystallizing orange film (0.037 g, 77%).

#### **OR**

To a carefully degassed solution of **57** (0.050 g, 0.09 mmol) in a mixture of THF /  $HNiPr_2$  (5 mL / 2 mL) were added *p*-tolylacetylene (2 equiv, 0.19 mmol, 0.023 mL),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (5% mol, 0.005 mmol, 0.003 g) and  $CuI$  (5% mol, 0.005 mmol, 0.001 g). After one night at room temperature, TLC indicated that all starting material had been consumed. The reaction mixture was diluted with  $CH_2Cl_2$ . The whole was washed with water (3\*10 mL), extracted with  $CH_2Cl_2$ , the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether /  $CH_2Cl_2$  (80 / 20 to 70 / 30) as eluant. The pure product was recovered as a slowly crystallizing orange film (0.039 g, 81%).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.32 (ABsys, 4H,  $J_{AB} = 7.9$  Hz,  $\nu_0\delta = 81.3$  Hz), 7.36 (ABsys, 4H,  $J_{AB} = 7.8$  Hz,  $\nu_0\delta = 58.5$  Hz), 6.05 (s, 1H), 2.60 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.43 (s, 3H) ;  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 158.3, 151.9, 145.1, 141.2, 139.1, 138.8, 134.4, 132.5, 131.7, 129.4, 128.2, 124.9, 122.4, 119.8, 110.9, 91.4, 88.0, 21.7, 14.9, 13.8, 13.6 ;  $^{11}B$  NMR ( $CDCl_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.48 (t,  $^1J = 32.3$  Hz) ; UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 513 (95000), 484 (sh, 29000), 365 (14000), 306 (36000), 287 (43000), 228 (30000) ; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2958, 2924, 1862, 2215, 1719, 1593, 1543, 1510, 1462, 1392, 1367, 1322, 1268, 1195, 1171, 1097, 1084, 1062, 999, 987 ; FAB<sup>+</sup>-MS *m/z* (nature of peak, relative intensity) : 519.1, 518.1, 517.1 ( $[M+H]^+$ , 90, 50, 100) ; Anal. Calcd for  $C_{28}H_{24}BBBrF_2N_2$  : C, 65.02 ; H, 4.68 ; N, 5.42. Found : C, 64.77 ; H, 4.41 ; N, 5.18.

#### **4,4-bis(hexadecynyl)-8-(4-(p-tolylethynyl)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2-bromo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (59)**

To a solution of 1-decyne (8 equiv, 1.89 mmol, 0.340 mL) in anhydrous THF (5mL) was added ethylmagnesium bromide (6 equiv, 1.41 mmol, 1.415 mL). The mixture was heated at 60°C during one hour, cooled down to room temperature, and was then transferred *via* canula to a solution of **58** (0.122 g, 0.23 mmol) in anhydrous THF (10 mL). The mixture was stirred at room temperature until complete consumption of the starting material was observed by TLC (about 10 minutes). Water was then added (10 mL) and the mixture was then extracted with  $CH_2Cl_2$ . The organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether /  $CH_2Cl_2$  (100 / 0 to 80 / 20) as eluant. The pure product was recovered as an orange film (0.126 g, 70%).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.46 (ABsys, 4H,  $J_{AB} = 7.9$  Hz,  $\nu_0\delta = 81.3$  Hz), 7.36 (ABsys, 4H,  $J_{AB} = 7.8$  Hz,  $\nu_0\delta = 58.5$  Hz), 6.05 (s, 1H), 2.80 (s, 3H), 2.76 (s, 3H), 2.38 (s,

3H), 2.16 (t, 4H,  $^3J = 7.1$  Hz), 1.50-1.43 (m, 4H), 1.39-1.15 (m+s+s, 26 (20+3+3H)), 0.88 (t, 6H,  $^3J = 6.7$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 157.6, 151.6, 142.2, 140.8, 139.0, 136.3, 135.4, 132.3, 131.7, 130.1, 129.4, 128.6, 127.9, 124.4, 122.6, 120.0, 110.8, 96.1, 91.1, 88.2, 32.0, 29.4, 29.3, 29.2, 22.8, 21.7, 20.0, 16.4, 15.12, 15.06, 14.2, 14.0;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz):  $\delta$  (ppm) = -9.86 (s); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 509 (80000), 477 (sh, 20000), 355 (11000), 307 (31000), 298 (32000), 287 (36000); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2954, 2923, 2853, 2214, 1544, 1519, 1501, 1464, 1402, 1352, 1308, 1252, 1171, 1155, 1097, 1020, 986, 966; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 755.3, 754.3, 753.3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 80, 70, 100); Anal. Calcd for  $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{BBrN}_2$ : C, 76.49; H, 7.76; N, 3.72. Found: C, 76.21; H, 7.50; N, 3.46.

#### **4,4-bis(p-tolylethynyl)-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2-bromo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (60)**

To a solution of **4,4-bis(p-tolylethynyl)-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene** (0.027 g, 0.04 mmol) in DMF /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL / 10 mL) at 0°C was added dropwise a solution of N-bromosuccinimide (1.1 equiv., 0.008 g, 0.05 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). The mixture was allowed to stand at room temperature during one night, when all starting material has been consumed (TLC). The mixture was washed with water (3\*10 mL), extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80 / 20 to 50 / 50) as eluant. The pure product was recovered as an orange film (0.028 g, 92%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.48 (ABsys, 4H,  $J_{AB} = 8.6$  Hz,  $\nu_0\delta = 226.3$  Hz), 7.17 (ABsys, 8H,  $J_{AB} = 8.0$  Hz,  $\nu_0\delta = 72.3$  Hz), 6.12 (s, 1H), 2.92 (s, 3H), 2.88 (s, 3H), 2.31 (s, 6H), 1.44 (s, 3H), 1.42 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 152.6, 144.9, 142.6, 139.6, 138.5, 137.3, 131.5, 130.3, 128.9, 127.9, 122.9, 96.1, 83.5, 21.5, 16.5, 15.2, 14.1;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz):  $\delta$  (ppm) = -9.41 (s); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 511 (71000), 479 (17000), 272 (6000), 262 (50000), 249 (53000); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2956, 2919, 2853, 2174, 1721, 1544, 1507, 1465, 1401, 1353, 1307, 1250, 1231, 1173, 1156, 1099, 983, 966; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity): 723.1, 722.1, 721.1 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100, 60, 90); Anal. Calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{BBrIN}_2$ : C, 61.61; H, 4.33; N, 3.88. Found: C, 61.42; H, 4.18; N, 3.67.

#### **4,4-bis(hexadecynyl)-8-(4-(p-tolylethynyl)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2-(p-tolylethynyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (61)**

To a carefully degassed solution of **59** (0.060 g, 0.08 mmol) in a mixture of benzene /  $\text{NEt}_3$  (5 mL / 3 mL) were added p-tolylacetylene (2 equiv, 0.16 mmol, 0.020 mL) and  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (5% mol, 0.004 mmol, 0.005 g). After one night at 90°C, TLC indicated no more evolution of the reaction. The reaction mixture was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The whole was washed with water (3\*10 mL), extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 / 0 to 80 / 20) as eluant. The pure product was recovered as a purple film (0.020 g, 49%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.65 (d, 2H,  $^3J = 8.0$  Hz), 7.45 (d, 2H,  $^3J = 8.0$  Hz), 7.35 (d, 2H,  $^3J = 8.0$  Hz), 7.31 (d, 2H,  $^3J = 8.5$  Hz), 7.18 (d, 2H,  $^3J = 7.5$  Hz), 7.11 (d, 2H,  $^3J = 8$  Hz), 6.04 (s, 1H), 2.90 (s, 3H), 2.77 (s, 3H), 2.39 (s, 6H), 2.35 (s, 6H), 2.17 (t, 4H,  $^3J = 7.3$  Hz), 1.25-1.42 (m, 24H), 0.87 (t, 6H,  $^3J = 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 152.2, 140.5, 139.4, 138.9, 136.0, 133.0, 132.7, 132.3, 131.8, 130.9, 130.0, 127.1, 125.1, 95.1, 62.1, 89.2, 32.5, 29.2, 29.0, 28.95, 28.91, 22.5, 21.1, 20.1, 16.2, 15.1, 14.9, 13.8, 13.6;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz):  $\delta$  (ppm) = -9.77 (s); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) =

$^1\text{cm}^{-1}$ ) = 529 (62000), 361 (sh, 14000), 305 (46000), 288 (58000), 255 (46000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2956, 2924, 2855, 2210, 1727, 1543, 1518, 1509, 1464, 1401, 1361, 1312, 1272, 1157, 1135, 1119, 1072, 1038, 1019, 995, 966 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 790.4 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 65), 789.4 ( $[\text{M}]^+$ , 100) ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{BN}_2$  : C, 86.77 ; H, 8.30 ; N, 3.55. Found : C, 86.41 ; H, 8.10 ; N, 3.17.

#### **4,4-bis(hexadecynyl)-8-(4-(p-tolylethynyl)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2-(1-ethynylpyrene)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (62)**

To a carefully degassed solution of **59** (0.060 g, 0.08 mmol) and 1-ethynylpyrene (2 equiv, 0.16 mmol, 0.036 g) in a mixture of benzene /  $\text{NEt}_3$  (5 mL / 3 mL) was added  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (5% mol, 0.004 mmol, 0.005 g). After one night at 60°C, TLC indicated no more evolution of the reaction. The reaction mixture was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The whole was washed with water (3\*10 mL), extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80 / 20 to 70 / 30) as eluant. The pure product was recovered as thin purple needles after crystallization from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / cyclohexane (0.018 g, 25%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 8.60 (d, 1H,  $^3J = 9.0$  Hz), 7.98-8.21 (m, 8H), 7.69 (d, 2H,  $^3J = 8.1$  Hz), 7.47 (d, 2H,  $^3J = 8.1$  Hz), 7.37 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 7.19 (d, 2H,  $^3J = 7.9$  Hz), 6.08 (s, 1H), 3.08 (s, 3H), 2.81 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.21 (t, 4H,  $^3J = 7.2$  Hz), 1.73 (s, 3H), 1.25-1.42 (m, 27H), 0.85 (t, 6H,  $^3J = 6.87$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 157.8, 156.7, 142.1, 141.0, 140.3, 138.9, 135.5, 132.3, 131.7, 131.5, 131.4, 131.3, 131.0, 130.8, 129.5, 129.43, 129.37, 128.7, 128.6, 128.3, 127.9, 127.4, 126.3, 125.7, 125.6, 124.74, 124.68, 124.4, 122.7, 120.0, 118.9, 115.5, 32.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 22.8, 21.7, 20.1, 16.4, 15.4, 15.2, 14.2, 14.0 ;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz) :  $\delta$ (ppm) = -9.11 (s) ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 540 (50000), 386 (sh, 30000), 366 (24000), 287 (48000), 242 (38000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2956, 2925, 2854, 2197, 1544, 1519, 1466, 1403, 1361, 1313, 1261, 1160, 1089, 1020, 998 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 900.5 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 60), 899.1 ( $[\text{M}]^+$ , 100) ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{66}\text{H}_{67}\text{BN}_2$  : C, 88.17 ; H, 7.51 ; N, 3.12. Found : C, 87.86 ; H, 7.33 ; N, 2.85.

#### **2-butyl-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazole**

Synthesized according to literature procedures<sup>218</sup>. Pale yellow oil. Yield : 63% ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 3.90 (s, 2H), 2.17-2.31 (m, 4H), 1.94 (t, 1H,  $^4J = 2.6$  Hz), 1.53-1.83 (m, 4H), 1.25 (s, 6H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 165.7, 84.1, 79.0, 77.8, 77.2, 76.5, 68.6, 66.9, 28.4, 27.9, 27.6, 25.1, 18.1.

#### **4,4-difluoro-8-(4-(2-hex-5-ynyl-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazole)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (63)**

To a carefully degassed solution of **53** (0.100 g, 0.22 mmol) in a mixture of THF /  $\text{HNiPr}_2$  (5 mL / 3 mL) was transferred *via* canula a degassed solution of 2-butyl-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazole (1.5 equiv, 0.33 mmol, 0.060 g) in the same mixture of solvents.  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (5% mol, 0.011 mmol, 0.008 g) and  $\text{CuI}$  (5% mol, 0.011 mmol, 0.002 g) were then added and the mixture was stirred during 36 hours at room temperature when TLC indicated that all starting Bodipy was consumed. The reaction mixture was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The whole was washed with water (3\*10 mL), extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the organic layer dried over cotton wool, and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeOH (100 / 0 to 99 / 1)

<sup>218</sup> A. I. Meyers, D. L. Temple, D. Haidukewych, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2787.

as eluant. The pure product was recovered as a slowly crystallizing orange oil (0.111 g, 100%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.35 (ABsys, 4H,  $J_{AB}$  = 8.2 Hz,  $\nu_0\delta$  = 91.6 Hz), 5.97 (s, 2H), 3.92 (s, 2H), 2.55 (s, 6H), 2.48 (t, 2H,  $^3J$  = 6.9 Hz), 2.33 (t, 2H,  $^3J$  = 7.4 Hz), 1.64-1.86 (m, 4H), 1.40 (s, 6H), 1.28 (s, 6H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 155.8, 143.2, 141.2, 134.4, 132.4, 131.4, 128.2, 124.9, 121.4, 91.5, 80.4, 79.2, 67.1, 28.6, 28.3, 27.9, 25.5, 19.3, 14.7 ;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.81 (t,  $^1J$  = 32.8 Hz) ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 501 (97000), 471 (sh, 22000), 344 (9800), 257 (42000), 244 (39000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2963, 2928, 2865, 2231, 1735, 1663, 1541, 1508, 1469, 1408, 1364, 1305, 1262, 1190, 1155, 1121, 1076, 1051, 973 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 502.2 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 483.2 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 20) ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}$  : C, 71.86 ; H, 6.83 ; N, 8.38. Found : C, 71.61 ; H, 6.56 ; N, 8.14.

#### **4,4-bis(*p*-tolylethynyl)-8-(4-(2-hex-5-ynyl-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazole)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (64)**

To a solution of *p*-tolylacetylene (5 equiv, 0.72 mmol, 0.091 mL) in anhydrous THF (5 mL) was added ethylmagnesium bromide (3 equiv, 0.43 mmol, 0.431 mL). The mixture was heated at 60°C during one hour, cooled down to room temperature, and was then transferred *via* canula to a solution of **63** (0.072 g, 0.14 mmol) in anhydrous THF (10 mL). The mixture was heated at 60°C until complete consumption of the starting material was observed by TLC (one night). Water was then added (10 mL) and the mixture was then extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt (95 / 5) as eluant. The pure product was recovered as an orange oil (0.091 g, 100%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.40 (ABsys, 4H,  $J_{AB}$  = 8.0 Hz,  $\nu_0\delta$  = 65.2 Hz), 7.16 (ABsys, 8H,  $J_{AB}$  = 8.0 Hz,  $\nu_0\delta$  = 76.1 Hz), 6.05 (s, 2H), 3.91 (s, 2H), 2.87 (s, 6H), 2.48 (t, 2H,  $^3J$  = 6.9 Hz), 2.32 (t, 2H,  $^3J$  = 6.6 Hz), 2.30 (s, 6H), 1.77-1.89 (m, 2H), 1.57-1.74 (m, 2H), 1.42 (s, 6H), 1.28 (s, 6H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 165.8, 155.7, 141.1, 141.02, 140.98, 137.0, 135.1, 132.3, 131.5, 129.7, 128.8, 128.5, 124.6, 122.5, 121.7, 91.2, 80.6, 79.1, 67.1, 28.6, 28.3, 27.9, 25.5, 21.5, 19.3, 16.3, 15.0 ;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -9.46 (s) ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 500 (72000), 468 (sh, 15000), 348 (6700), 256 (67000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu$  = 2963, 2923, 2856, 2174, 1664, 1547, 1507, 1467, 1404, 1362, 1306, 1249, 1231, 1176, 1152, 1101, 1073, 1036, 1019, 978, 963 ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : 694.3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100) ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{BN}_3\text{O}$  : C, 83.10 ; H, 6.97 ; N, 6.06. Found : C, 82.89 ; H, 6.62 ; N, 5.82.

#### **4,4-difluoro-8-(4-(2-hex-5-ynyl-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazole)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diiodo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (65)**

To a solution of **63** (0.150 g, 0.30 mmol) in MeOH / DMF (20 mL / 20 mL) was added dropwise a solution of ICl (2 equiv, 0.60 mmol) in MeOH (5 mL). After 15 minutes, TLC indicated that total consumption of the starting material has occurred.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was then added, and the whole was washed abundantly with water and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried on cotton wool. Purification of the desired compound was then performed using a chromatography column packed with flash silica gel, with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt (95 / 5) as eluant. The pure compound was recovered as a slowly crystallizing red oil (0.126 mg, 56%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.35 (ABsys, 4H,  $J_{AB}$  = 7.2 Hz,  $\nu_0\delta$  = 145.5 Hz), 3.92 (s, 2H), 2.64 (s, 6H), 2.49 (t, 2H,  $^3J$  = 6.8 Hz), 2.33 (t, 2H,  $^3J$  = 7.4 Hz), 1.79-1.89 (m, 2H), 1.63-1.75 (m, 2H), 1.42 (s, 6H), 1.28 (s, 6H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 165.8, 157.1, 145.4, 140.9, 134.0, 132.7, 131.3, 131.0, 128.9, 128.0, 125.6, 92.1, 85.9, 80.2,



79.1, 67.1, 28.6, 28.3, 27.9, 25.5, 19.3, 17.3, 16.2, 14.2 ;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 3.62 (t,  $^1J = 32.2$  Hz) ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 534 (75000), 501 (sh, 28000), 381 (13000), 258 (37000), 247 (31000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 2965, 2946, 2926, 2234, 1726, 1663, 1526, 1456, 1393, 1343, 1303, 1261, 1173, 1113, 1088, 1063, 994, 987$  ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : in progress ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_3\text{O}$  : C, 47,84 ; H, 4,28 ; N, 5,58. Found : in progress.

**4,4-bis(1-bromo-6-ethynyl-pyrene)-8-(4-(2-hex-5-ynyl-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazole)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diiodo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (66)**

To a solution of 1-bromo-6-ethynyl-pyrene (5 equiv, 0.33 mmol, 0.101 g) in anhydrous THF (5 mL) was added ethylmagnesium bromide (3 equiv, 0.20 mmol, 0.200 mL). The mixture was heated at 60°C during one hour, cooled down to room temperature, and was then transferred *via* canula to a solution of **65** (0.050 g, 0.07 mmol) in anhydrous THF (5 mL). The mixture was heated at 60°C until complete consumption of the starting material was observed by TLC (one night). Water was then added (10 mL) and the mixture was then extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried over cotton wool and the solvents evaporated. The product was purified using a chromatography column packed with flash silica gel, using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt (99 / 1) as eluant. The pure product was recovered as a purple powder (0.065 g, 74%) after precipitation from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / cyclohexane.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8.73 (d, 2H,  $^3J = 9$  Hz), 8.43 (d, 2H,  $^3J = 9.2$  Hz), 8.23 (d, 2H,  $^3J = 8.2$  Hz), 8.01-8.19 (m, 8H), 8.01 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 7.59 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 7.34 (d, 2H,  $^3J = 8.5$  Hz), 3.92 (s, 2H), 3.24 (s, 6H), 2.51 (t, 2H,  $^3J = 6.8$  Hz), 2.34 (t, 2H,  $^3J = 6.8\text{Hz}$ ), 1.69-1.86 (m, 4H), 1.54 (s, 6H), 1.28 (s, 6H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 165.9, 156.7, 144.0, 141.1, 134.6, 132.7, 132.3, 130.7, 130.6, 130.5, 130.4, 130.0, 129.8, 129.0, 128.3, 128.0, 126.42, 126.38, 125.9, 125.8, 125.5, 125.1, 124.14, 124.12, 120.6, 120.4, 92.0, 86.6, 80.3, 79.1, 67.1, 31.1, 28.6, 28.3, 27.9, 25.5, 19.3, 18.4, 17.8 ;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -8.23 (s) ; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  (nm) ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 531 (70000), 496 (sh, 18000), 378 (100000), 356 (74000), 341 (33000), 288 (83000), 276 (46000), 266 (24000) ; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\nu = 2959, 2924, 2863, 2165, 1664, 1599, 1528, 1480, 1456, 1431, 1412, 1390, 1339, 1302, 1245, 1157, 1084, 994$  ; FAB<sup>+</sup>-MS  $m/z$  (nature of peak, relative intensity) : in progress ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{BBr}_2\text{I}_2\text{N}_3\text{O}$  : C, 59,89 ; H, 3,66 ; N, 3,17. Found : in progress.



# ANNEXES

## Données d'acquisition et de dépouillement des structures cristallographiques

### Composé 3

<b>Empirical formula</b>	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
<b>Formula weight</b>	470.28
<b>Temperature [K]</b>	293(2)
<b>Wavelength [Å]</b>	1.54180
<b>Crystal system, space groupe</b>	Orthorhombic, P b c a (no. 61)
<b>a [Å]</b>	13.345(3)
<b>b [Å]</b>	8.431(4)
<b>c [Å]</b>	41.094(4)
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	4624(2)
<b>α [°]</b>	90.00
<b>β [°]</b>	90.00
<b>γ [°]</b>	90.00
<b>Z, Calculated density ρ [Mg/m<sup>3</sup>]</b>	8, 1.351
<b>Absorption coefficient μ [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.870
<b>F(000)</b>	1968
<b>θ range [°] (completeness)</b>	2.15 < 2θ < 67.15
<b>hkl range</b>	-15 ≤ h ≤ 3, -3 ≤ k ≤ 10, -2 ≤ l ≤ 49
<b>Data / restraints / parameters</b>	4109 / 0 / 312
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.035
<b>Final R indices [I&gt;2σ(I)]</b>	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1363
<b>R indices (all data)</b>	R1 = 0.0760, wR2 = 0.1529

### Composé 20

<b>Empirical formula</b>	C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>Formula weight</b>	589.47
<b>Temperature [K]</b>	293(2)
<b>Wavelength [Å]</b>	0.71073
<b>Crystal system, space groupe</b>	monoclinic, P 21/c
<b>a [Å]</b>	15.0361(5)
<b>b [Å]</b>	21.6403(8)
<b>c [Å]</b>	10.1015(4)
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	3146.0(2)
<b>α [°]</b>	90.00
<b>β [°]</b>	106.837(2)
<b>γ [°]</b>	90.00
<b>Z, Calculated density ρ [Mg/m<sup>3</sup>]</b>	4, 1.244
<b>Absorption coefficient μ [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.089
<b>F(000)</b>	1248
<b>θ range [°] (completeness)</b>	1.88 < 2θ < 21.45
<b>hkl range</b>	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -10 ≤ l ≤ 10
<b>Data / restraints / parameters</b>	3563 / 0 / 426
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.030
<b>Final R indices [I&gt;2σ(I)]</b>	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1247
<b>R indices (all data)</b>	R1 = 0.0654, wR2 = 0.1366

## Composé 26

<b>Empirical formula</b>	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
<b>Formula weight</b>	484.31
<b>Temperature [K]</b>	293(2)
<b>Wavelength [Å]</b>	0.71073
<b>Crystal system, space groupe</b>	Orthorhombic, P 21 21 21
<b>a [Å]</b>	8.8216(2)
<b>b [Å]</b>	11.3739(3)
<b>c [Å]</b>	24.4634(7)
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	2454.56(11)
<b>α [°]</b>	90.00
<b>β [°]</b>	90.00
<b>γ [°]</b>	90.00
<b>Z, Calculated density ρ [Mg/m<sup>3</sup>]</b>	4, 1.310
<b>Absorption coefficient μ [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.100
<b>F(000)</b>	1016
<b>θ range [°] (completeness)</b>	2.45 < 2θ < 25.36
<b>hkl range</b>	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -29 ≤ l ≤ 29
<b>Data / restraints / parameters</b>	4428 / 0 / 316
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.048
<b>Final R indices [I&gt;2σ(I)]</b>	R1 = 0.0446, wR2 = 0.1117
<b>R indices (all data)</b>	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1186

## Composé 27

<b>Empirical formula</b>	C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
<b>Formula weight</b>	424.34
<b>Temperature [K]</b>	293(2)
<b>Wavelength [Å]</b>	0.71073
<b>Crystal system, space groupe</b>	monoclinic, P 21/c
<b>a [Å]</b>	7.6968(3)
<b>b [Å]</b>	12.5140(6)
<b>c [Å]</b>	23.9366(11)
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	2299.67(18)
<b>α [°]</b>	90.00
<b>β [°]</b>	94.084(2)
<b>γ [°]</b>	90.00
<b>Z, Calculated density ρ [Mg/m<sup>3</sup>]</b>	4, 1.226
<b>Absorption coefficient μ [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.084
<b>F(000)</b>	904
<b>θ range [°] (completeness)</b>	1.84 < 2θ < 23.82
<b>hkl range</b>	-8 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 27
<b>Data / restraints / parameters</b>	3517 / 0 / 287
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.031
<b>Final R indices [I&gt;2σ(I)]</b>	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1267
<b>R indices (all data)</b>	R1 = 0.0808, wR2 = 0.1448

## Composé 45

<b>Empirical formula</b>	C <sub>15</sub> H <sub>21.50</sub> B <sub>.50</sub> N
<b>Formula weight</b>	221.24
<b>Temperature [K]</b>	293(2)
<b>Wavelength [Å]</b>	0.71073
<b>Crystal system, space groupe</b>	Monoclinic, C 1 2/c 1 (no. 15)
<b>a [Å]</b>	25.2401(16)
<b>b [Å]</b>	13.5361(9)
<b>c [Å]</b>	7.9964(5)
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	2716.1(3)
<b>α [°]</b>	90.00
<b>β [°]</b>	96.179(4)
<b>γ [°]</b>	90.00
<b>Z, Calculated density ρ [Mg/m<sup>3</sup>]</b>	8, 1.082
<b>Absorption coefficient μ [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.062
<b>F(000)</b>	968
<b>θ range [°] (completeness)</b>	1.71 < 2θ < 24.86
<b>hkl range</b>	-29 ≤ h ≤ 29, -15 ≤ k ≤ 14, -9 ≤ l ≤ 9
<b>Data / restraints / parameters</b>	2315 / 0 / 157
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	2.571
<b>Final R indices [I&gt;2σ(I)]</b>	R1 = 0.1808, wR2 = 0.5593
<b>R indices (all data)</b>	R1 = 0.1997, wR2 = 0.5684