



THÈSE

Présentée à

l'Université de Strasbourg - École Doctorale EDSC
Laboratoire de Chimie Organique et Spectroscopie Avancée
UMR 7515 CNRS - UDS

par

OLIVIER Jean-Hubert

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Chimie

Utilisation de fluorophores organiques pour l'élaboration de matériaux fonctionnels

Soutenue le 17 décembre 2010 devant la commission d'examen :

Pr. Jean-Pierre SAUVAGE

Pr. Robert DESCHENAUX

Pr. Martin BRÖRING

Pr. Jean-François NIERENGARTEN

Dr. Romain RUPPERT

Dr. Raymond ZIESSEL

Dr. Franck CAMEREL

Rapporteur Interne

Rapporteur Externe

Rapporteur Externe

Rapporteur Interne

Rapporteur Interne

Directeur de Thèse

Membre Invité

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein Laboratoire de Chimie Organique et Spectroscopie Avancée, situé à l'école Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (Université de Strasbourg).

Mes profonds remerciements s'adressent en premier lieu au Dr. Raymond Ziessel, qui m'a accueilli au sein de son équipe. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour sa disponibilité et son encadrement mais également pour sa motivation communicative.

Je tenais également à remercier le Dr. Franck Camerel avec qui j'ai passé 3 années merveilleuses. Sa bonne humeur mais surtout ses vastes connaissances m'ont été d'une grande aide.

Conscient du travail que cela représente, je suis très sensible à l'honneur que me font les Professeurs J.-P. Sauvage, R. Deschenaux, M. Bröring, J.-F. Nierengarten en acceptant de juger ce travail.

Merci au Dr. Gilles Ulrich pour sa disponibilité scientifique et les longues discussions que l'on a pu avoir sur tout, sur rien et sur Californication..... Rankle.....Ça me manquera.....

Merci au Dr. Antoinette de Nicola pour avoir partagé avec moi ses connaissances en chimie organique.

Merci au Dr. Michel Schmidt pour les différentes expériences RMN mais également pour sa disponibilité en particulier vers la fin. Merci au Dr. Joaquín Barberá pour toutes les mesures aux Rayons X effectuées. Je remercie également Pr. F. Castellano pour les études photophysiques. Merci au Dr. Pascal Retailleau pour l'efficacité avec laquelle il détermine les structures cristallographiques. Merci au Dr. Joseph Selb pour les mesures de rhéologie effectuées à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg. Merci au Dr. Thierry Dintzer pour sa grande disponibilité lors des séances MET. Merci également au Dr. Cuong Pham-Huu avec lequel j'ai collaboré. Je tenais également à remercier Josiane Widmaier pour les expériences en DLS.

Ces années de thèse se sont déroulées au sein d'une équipe que je tiens à remercier ici. Sans vous ça n'aurait pas été pareil. Il y a ceux qui nous ont déjà quitté et avec qui j'ai passé des moments

inoubliables : Steph, Alex, Pascal, Laure, Batcha, Soumya, Loic, Matthieu. Et il y a ceux que je vais quitter et qui m'ont épaulé et supporté avant et pendant ma rédaction. Un grand merci à vous : Thomas (Jarmo c'est mieux), Jean-Pierre, Alexandra, Sandra, Denis, Sonlin, Delphine, Elodie.

Merci à tous ceux qui me sont les plus proches et dont l'amitié et le soutien me portent depuis tant d'années : Sam, Guillaume, Nicolas, Olivier, Matthieu, Gilles et Deyria, Antoine, Steph, Plouf, Cyril, Portugais, Nicu, Denis et Kiki, Mumu, Soph et tous ceux que j'ai sûrement dû oublier.

Merci à Syl, Kozmo, Jeff, Titouille, Goubi, Dj Nimp, Boris, Mehdi, Waze d'avoir partagé avec moi leur amour de la musique au cours des 3 ans durant lesquels j'ai joué avec Bazbat. Ces moments m'ont permis de me détendre et j'ai tellement appris à vos côtés. Et...surtout..FOKESAGROOVE.....

Merci à mes parents sans qui cette thèse n'aurait pu voir le jour. Merci pour votre confiance et surtout votre amour. Vous avez toujours été là depuis le début et votre soutien me permet d'avancer. Merci également à mes sœurs pour leur soutien.

Enfin, je tenais à remercier la femme aux côtés de laquelle je vis depuis quelques années. Anne-Laure, une fois de plus j'ai pu me rendre compte que, quoi qu'il arrive, une épaule est à disposition pour m'appuyer. Merci de ton soutien quotidien et des sacrifices personnels que tu fais notamment ces deux derniers mois où j'étais quasiment un fantôme.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I : Introduction générale

1. Introduction à l'acétylacétone.	1
2. Synthèse d'acétylacétone en position 3.	3
2.1. Alkylation.	3
2.1.1. <i>Substitution nucléophile de la position 3</i>	3
2.1.2. <i>Substitution électrophile</i>	5
2.1.3. <i>Fonctionnalisation par des précurseurs alcools</i>	5
2.1.4. <i>Réarrangement allylique</i>	6
2.1.5. <i>Addition nucléophile</i>	7
2.2. Arylation.	8
2.2.1. <i>Acylation</i>	8
2.2.2. <i>Réarrangement d'un intermédiaire oxyphosphorane</i>	9
2.2.3. <i>Arylation par couplage croisé au cuivre (I)</i>	10
3. Application des ligands acacH fonctionnalisés en position 3.	11
3.1. Élaboration de systèmes multichromophoriques.	12
3.2. Élaboration de composés mésomorphes.	15
3.3. Polymères et systèmes macromoléculaires.	16
4. Objectifs du travail de thèse	
4.1. Développement de ligands originaux pour l'élaboration de systèmes multichromophoriques.	20
4.2. Synthèse et application de nouveaux liquides ioniques à tâches spécifiques pour l'extraction de sels métalliques.	21
4.3. Synthèse et étude de cristaux liquides ioniques fluorescents.	21
4.4. Nanoparticules fluorescentes par auto-assemblage d'un colorant lipidique.	22
Références bibliographiques.	24

CHAPITRE II : Synthèse de ligands originaux par substitution de la position 3 de l'acétylacétone. Application à l'élaboration de systèmes multichromophoriques

A. Nouvelle méthodologie de fonctionnalisation de Bodipys par un fragment 2,4-pentanedione

1. Introduction.	29
1.1. Les Bodipys.	29
1.2. Fonctionnalisation des méthyles en position 3 et 5 du cœur boradiaza-s-indacène. . .	30

1.3.	Introduction de fragments chélatants sur la structure d'un Bodipy.	31
1.4.	Objectifs.	31
2.	Synthèse de nouveaux Bodipys chélatants.	32
2.1.	Méthodologie par substitution directe de la position 3 de l'acétylacétone.	32
2.2.	Élaboration du synthon acacHPhI et son application à la fonctionnalisation de Bodipys.	34
2.3.	Extension de la méthodologie par fonctionnalisation d'acacPhI par une fonction acétylénique terminale.	36
2.3.1.	<i>Synthèse et utilisation pour la fonctionnalisation de Bodipys.</i>	36
2.3.2.	<i>Propriétés optiques.</i>	40
3.	Application des sondes fluorescentes chélatantes pour la fonctionnalisation de particules de TiO₂.	42
4.	Conclusion.	44
B.	Synthèse et étude photophysique d'une dyade composée d'un centre métallique Pt complexé par un Bodipy(acac)	
1.	Introduction.	45
1.1.	Généralité.	45
1.2.	Exemples de dyades Pt-fluorophores organiques.	46
1.3.	Objectifs.	47
2.	Synthèse et assemblage des différents modules composant la dyade.	47
2.1.	Synthèse du précurseur [ppyPt(acacPhI)]	47
2.2.	Synthèse de Bodipy fonctionnalisé par acacH.	49
2.3.	Élaboration de la dyade [ppyPt{acac-BOD-(StyrC ₁₂)}]	50
3.	Propriétés photophysiques d'absorption et d'émission.	51
3.1.	[ppyPt(acacPhI)]	51
3.2.	(C ₁₂ Styr)-BOD-acacH.	53
3.3.	[ppyPt{acac-BOD-(StyrC ₁₂)}]	54
3.4.	Propriétés d'émission de la dyade [ppyPt{acac-BOD-(StyrC ₁₂)}] à l'état solide.	58
4.	Conclusion.	61
C.	Élaboration de systèmes multichromophoriques par couplage de Sonogashira de fluorophores organiques sur un complexe d'iridium neutre	
1.	Introduction.	62
1.1.	Les complexes orthométallés d'iridium(III)	62
1.2.	Élaboration de dyades pour l'étude de transfert d'énergie.	63

1.3.	Objectifs.	64
2.	Synthèse des systèmes multichromophoriques.	65
2.1.	Synthèse du métallo-synthon [(ppy) ₂ Ir(acacPhI)]	65
2.2.	Couplage de Sonogashira de différents fluorophores organiques avec [(ppy) ₂ Ir(acacPhI)]	67
3.	Étude photophysique des dyades.	71
3.1.	Propriétés d'absorption.	71
3.2.	Propriétés d'émission.	73
4.	Conclusion.	78
	Références bibliographiques.	79

CHAPITRE III : Synthèse et application de nouveaux liquides ioniques à tâches spécifiques pour l'extraction de sels métalliques

A. Introduction

1.	Historique.	83
1.1.	Sels de pyridinium.	83
1.2.	Sels d'imidazolium.	84
2.	Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.	86
2.1.	Influence du cation.	86
2.2.	Influence de l'anion.	89
3.	Principales utilisations des liquides ioniques.	90
4.	Les liquides ioniques à tâches spécifiques.	91
4.1.	Généralités.	91
4.2.	Application à l'extraction de sels métalliques.	92

B. Synthèse, propriétés et application de liquides ioniques fonctionnalisés par un groupement terpyridine

1.	Objectifs.	94
2.	Synthèse des liquides ioniques.	95
2.1.	Synthèse du fragment 4'-(bromométhyl)-2,2':6',2''-terpyridine.	95
2.2.	Synthèse des fragments alkyles imidazoles.	95

2.3.	Synthèses des différents liquides ioniques $[C_n\text{terpim}]X$	96
2.4.	Structure aux rayons X de $[C_4\text{terpim}]PF_6$	98
3.	Propriétés physico-chimiques.	99
3.1.	Étude de la série par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	99
3.1.1.	<i>Influence de la longueur des chaînes alkyles sur la T_g pour la série $[C_n\text{terpim}]Br$.</i>	100
3.1.2.	<i>Influence de l'anion sur les T_g les cations imidazolium $[C_n\text{terpim}]^+$.</i>	103
3.2.	Études rhéologiques de $[C_{12}\text{terpim}]NTf_2$	105
4.	Application de $[C_{12}\text{terpim}]NTf_2$ à l'extraction de sel métallique de fer.	107
5.	Conclusion.	111
C.	Synthèse, propriétés et application de liquides ioniques fonctionnalisés par un groupement trifluoro-β-dicétone	
1.	Introduction.	111
2.	Synthèse des séries $[C_n\text{tfacacim}]PF_6$.	113
3.	Propriétés physico-chimiques des séries $[C_n\text{tfacacim}]X$.	116
3.1.	Étude par calorimétrie différentielle à balayage.....	116
3.2.	Étude rhéologique de $[C_n\text{tfacacim}]X$ ou $n = 4, 8, 12$ et $X^- = PF_6^-, NTf_2^-$	119
3.3.	Étude photophysique de $[C_4\text{tfacacim}]NTf_2$	120
4.	Extraction liquide-liquide : Cas de l'euporium.	121
4.1.	Modèle du complexe d'euporium.....	121
4.1.1.	<i>Synthèse.</i>	121
4.1.2.	<i>Propriétés photophysiques du complexe d'Eu.</i>	122
4.2.	Extraction liquide-liquide par $[C_4\text{tfacacim}]NTf_2$	124
5.	Extraction biphasique solide-liquide d'euporium.	125
5.1.	Fonctionnalisation et caractérisation des particules de SiO_2	125
5.2.	Propriétés d'extraction solide-liquide de $SiO_2-[C_4\text{tfacacim}]PF_6$	126
6.	Conclusion.	128
	Références bibliographiques.	130

Chapitre IV : Synthèse et étude de cristaux liquides ioniques fluorescents accessibles par auto-assemblage ionique

A. Introduction

1. Cristaux liquides colonnaires de symétrie hexagonale.	133
2. Applications des matériaux colonnaires discotiques.	134
2.1. Transport d'excitons.	134
2.2. Propriétés de luminescence.	135
3. Systèmes ioniques.	136
3.1. Cristaux Liquides Ioniques (CLIs)	136
3.2. Introduction à l'auto-assemblage ionique	138

B. Synthèse et caractérisation de CLIs formés par auto-assemblage ionique autour d'un cœur anthracène dianionique

1. Objectifs.	139
2. Synthèse des complexes ioniques d'anthracène ADS-C_nBenzyl.	142
3. Étude des propriétés des complexes ADS-C_nBenzyl (n = 8, 12, 16).	144
3.1. Propriétés optiques.	144
3.1.1. <i>En solution.</i>	144
3.1.2. <i>À l'état solide.</i>	146
3.2. Étude du mésomorphisme de la série ADS-C _n Benzyl.	147
3.2.1. <i>Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et microscopie en lumière polarisée (POM)</i>	147
3.2.1.1. ADS-C ₈ Benzyl.	147
3.2.1.2. ADS-C ₁₂ Benzyl.	148
3.2.1.3. ADS-C ₁₆ Benzyl.	149
3.2.2. <i>Étude des séries ADS-C_nBenzyl par diffraction des rayons X.</i>	150
3.3. Luminescence de la mésophase colonnaire hexagonale observée pour ADS-C ₁₆ benzyl.	154
4. Conclusion.	156

C. Synthèse et caractérisation de CLIs formés par auto-assemblage ionique autour d'un cœur Bodipy dianionique

1. Objectifs.	157
2. Synthèse et caractérisation des complexes ioniques de Bodipys : BODDS-C_nBenzyl et BODDS-P₁₂Gall.	159
3. Étude des propriétés de BODDS-C_nBenzyl et BODDS-P₁₂Gall.	161
3.1. Propriétés optiques.	161
3.1.1. <i>En solution.</i>	161
3.1.2. <i>À l'état solide.</i>	162
3.2. Étude du mésomorphisme des séries BODDS-C_nBenzyl (n = 8, 12, 16) et de BODDS-P₁₂Gall.	163
3.2.1. <i>Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et microscopie en lumière polarisé (POM)</i>	163
3.2.1.1. BODDS-C₈Benzyl.	163
3.2.1.2. BODDS-C₁₂Benzyl.	164
3.2.1.3. BODDS-C₁₆Benzyl.	165
3.2.1.4. BODDS-P₁₂Gall.	166
3.2.2. <i>Étude par diffraction des rayons X (XRD)</i>	166
3.3. Luminescence de la mésophase colonnaire hexagonale du système ionique BODDS-C₁₂Benzyl.	171
3.4. Polymère ionique basé sur BODDS-P₁₂Gall.	172
3.4.1. <i>Synthèse.</i>	172
3.4.2. <i>Propriétés optiques.</i>	172
4. Conclusion.	173
Références bibliographiques.	176

Chapitre V : Nanoparticules luminescentes par auto-assemblage d'un colorant lipidique

1. Introduction.	179
1.1. Synthèse de nanoparticules fluorescentes.	179
1.2. Introduction aux agrégats de type H et J.	181
1.2.1. <i>Théorie.</i>	181
1.2.2. <i>Phénomène d'agrégation des cœurs boradiaza-s-indacènes.</i>	182
1.3. Objectifs.	183

2. Synthèse et propriétés du Bodipy lipidique.	185
2.1. Synthèse.	185
2.2. Propriétés optiques.	186
3. Formation de nanoparticules organiques fluorescentes (NOFs)	187
3.1. Synthèse et caractérisation optique.	187
3.2. Étude de la morphologie des NOFs par microscopie électronique à transmission (MET) et diffraction de lumière quasi-élastique (DLS)	189
4. Dopage des nanoparticules organiques fluorescentes.	191
4.1. Encapsulation d'un chromophore organique et application au transfert d'énergie.	192
4.2. Libération de la sonde fluorescente encapsulée.	195
5. Conclusion.	197
Références bibliographiques.	198
Conclusion générale.	201
Partie expérimentale.	205
General methods.	205
Chapter II.	207
Chapter III.	229
Chapter IV.	244
Chapter V.	249
Annexes	
A. Calorimétrie différentielle à balayage.	255
B. Microscopie optique en lumière polarisée.	258
C. Diffraction des rayons X.	259
D. Rhéologie.	263
E. Données cristallographiques.	271
Publications élaborées au cours de la thèse.	275

Chapitre I

Introduction générale

Les travaux de cette thèse s'articulent autour de l'utilisation de la chimie organique pour élaborer et étudier des matériaux moléculaires fonctionnels dont la majorité présente des propriétés de luminescence. Le premier sujet présenté dans cette thèse s'oriente vers la conception de ligands originaux obtenus par substitution de la position 3 de l'acétylacétone et leurs applications pour l'élaboration de systèmes multichromophoriques (**Chapitre 2**). Dans un deuxième temps, la conception de nouveaux liquides ioniques comportant un fragment chélatant sera abordée ainsi que l'application de ces matériaux à l'extraction de sels métalliques d'une solution aqueuse (**Chapitre 3**). Par la suite, la synthèse par auto-assemblage ionique de nouveaux cristaux liquides ioniques ainsi que leurs propriétés mésomorphes et de luminescences seront abordées (**Chapitre 4**). Pour clôturer cette thèse, nous rapporterons la synthèse d'une nouvelle sonde fluorescente Bodipy capable de s'auto-organiser en nanoparticules luminescentes (**Chapitre 5**). Au regard de la diversité des sujets abordés durant cette thèse, une introduction couvrant la totalité des thèmes n'était pas envisageable. Nous avons donc choisi d'aborder la chimie de l'acétylacétone (acacH) et plus particulièrement la fonctionnalisation en position 3 de la 2,4-pentanedione. De plus, aucun article de revue sur cette thématique n'a été publié à ce jour¹. Une brève description du ligand β -dicétone sera présentée suivie des méthodes synthétiques les plus communes à disposition du chimiste permettant d'obtenir de nouveaux modules acacH. Leurs utilisations dans l'élaboration de matériaux organiques ayant des propriétés spécifiques seront abordées.

1. Introduction à l'acétylacétone

L'acétylacétone (acacH) fait partie de la famille des β -dicétones et peut également être dénommée 2,4-pentanedione. Deux voies synthétiques principales sont empruntées afin d'obtenir acacH, la première consistant en une condensation de l'acétone avec de l'anhydride acétique catalysée par un acide de Lewis² (BF_3) tandis que la deuxième consiste à former l'énolate de l'acétone suivi de son addition-élimination sur le carbonyle de l'acétate d'éthyle^{3,4} (Figure 1a). Ce composé organique existe sous deux formes en solution en raison de l'équilibre tautomérique régnant entre les formes énols et cétones de l'acétylacétone. La liaison hydrogène de l'énol réduit la répulsion stérique entre les deux groupes carbonyles. La constante d'équilibre $K_e = [\text{énol}] / [\text{cétone}]$ entre les deux formes tautomères tend à croître dans les solvants apolaires : dans le cyclohexane : $K_e = 42$; dans le toluène : $K_e = 10$; dans le THF : $K_e = 7,2$; diméthylsulfoxyde : $K_e = 2$; et dans l'eau : $K_e = 0,2$. Ce phénomène s'explique par la stabilisation de la forme cétone au moyen de liaisons hydrogène engendrées dans les solvants polaires. Le pKa du proton situé en position 3 de l'acacH a une valeur de 9 dans H_2O et de 13 dans le DMSO, ce qui permet une déprotonation facile et la formation de l'anion acétylacétonate (acac⁻) où la charge négative est délocalisée sur les 5 centres (Figure 1b).

L'anion acac^- présente la propriété de chélater un grand nombre de métaux⁵ et différentes études ont démontré que l'anion acétylacétonate est relativement labile, ce qui a des conséquences sur la stabilité thermodynamique des complexes⁶⁻⁹. L'acétylacétone a été principalement utilisée dans des applications d'extraction d'ions métalliques de solution aqueuse^{10,11}. De par la facilité d'accès de ces composés, de nombreux dérivés ont pu être synthétisés (Figure 1c) et utilisés en photophysique ou en catalyse, cependant nous ne traiterons pas ces composés car ils ne rentrent pas dans le cadre de cette introduction.

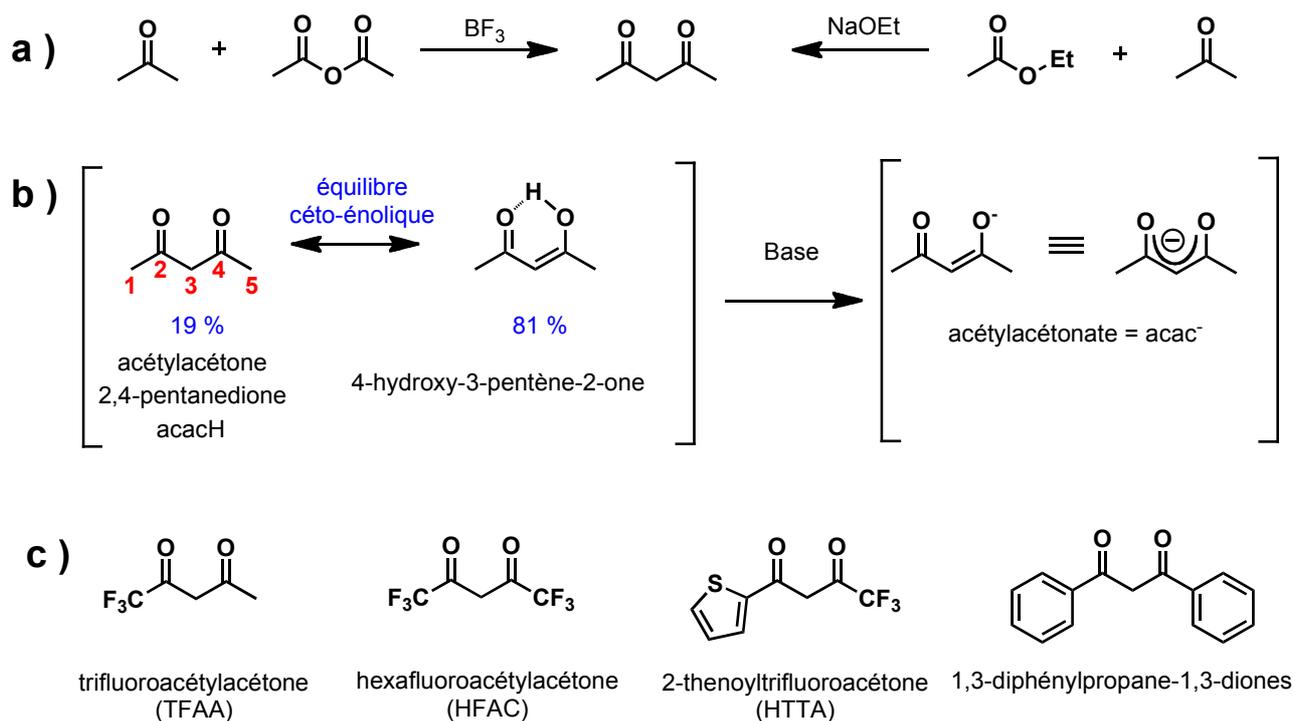


Figure 1 : a) Principales voies synthétiques permettant l'accès à la 2,4-pentanedione ; b) Équilibre céto-énolique de l'acacH et formation de l'anion correspondant par déprotonation de la position 3 ; c) Exemples de dérivés acacH.

Au cours de cette introduction, nous nous sommes restreints à présenter l'aspect synthétique des ligands acétylacétones fonctionnalisés en position 3. Dans un premier temps, les principales méthodes permettant l'insertion de fragments alkyles et de fragments aryles sur la position 3 de l'acacH seront présentées. Par la suite, nous verrons que ces nouveaux ligands, de par leur fonctionnalisation, permettent d'accéder à de nouveaux matériaux fonctionnels notamment des complexes métalliques luminescents dont les propriétés optiques seront discutées.

2. Synthèse d'acétylacétone substituée en position 3

2.1. Alkylation

Malgré la répartition de la charge négative résultant de la déprotonation de l'acacH, le carbone situé en position 3 du squelette carboné pentyle, est considéré comme chimiquement actif. De ce fait, l'introduction de différents modules organiques sur l'architecture de la β -dicétone est rendue possible. Dans cette section relative à l'alkylation, nous allons aborder les méthodes synthétiques les plus courantes permettant d'alkyler la position 3 par : i) substitution nucléophile et électrophile ii) addition nucléophile iii) réarrangement allylique (Figure 2).

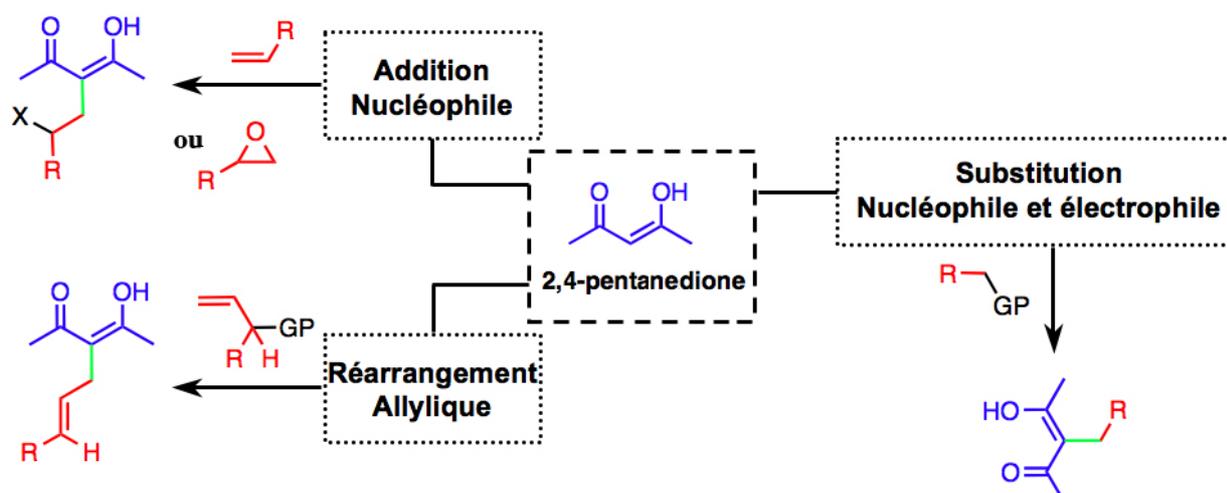


Figure 2 : Différentes méthodes synthétiques abordées permettant l'alkylation de la position 3 de la 2,4-pentanedione.

2.1.1. Substitution nucléophile

Sans doute la manière la plus courante pour fonctionnaliser la position 3 du fragment 2,4-pentanedione consiste en une substitution nucléophile d'un groupement nucléofuge présent sur un carbone sp^3 par l'anion acétylacétonate (Figure 3a). L'utilisation de base minérale de type K_2CO_3 ¹²⁻¹⁶, alcoolate de sodium ou de potassium¹⁷⁻²⁰ ou encore NaH ²¹⁻²³ génère l'anion $acac^-$ permettant ainsi la substitution nucléophile d'alkyles halogénés ou d'halogénures de benzyles avec des rendements acceptables (30-75%). Cependant, la mono alkylation des β -dicétones en position 3 n'est pas toujours sélective lors de l'utilisation des bases précédemment citées^{24,25} et des réactions indésirables de type O-alkylation²⁶, dialkylation²⁷ ont été publiées.

Afin de s'affranchir de ces réactions parasites, le groupe du Pr. Shono²⁸ publia en 1988, l'utilisation d'une base composée d'un sel d'ammonium, le tétrabutylammonium de 2-pyrrolidonate et démontra l'alkylation sélective de la position 3 par substitution nucléophile de l'acétylacétonate sur

des dérivés alkyles halogénés (Figure 3b). Le groupe du Pr. Serrano²⁹ employa cette méthodologie dans le but de fonctionnaliser l'acacH par des dérivés benzyliques pour préparer des composés présentant des propriétés mésomorphes sur lesquels nous reviendrons dans la suite de cette introduction. En 1999, le Dr. Christoffers démontra que l'utilisation comme base du fluorure de tétrabutylammonium dans une solution de THF-H₂O permettait également de générer l'acétylacétonate suivi de sa fonctionnalisation par des dérivé benzylique³⁰.

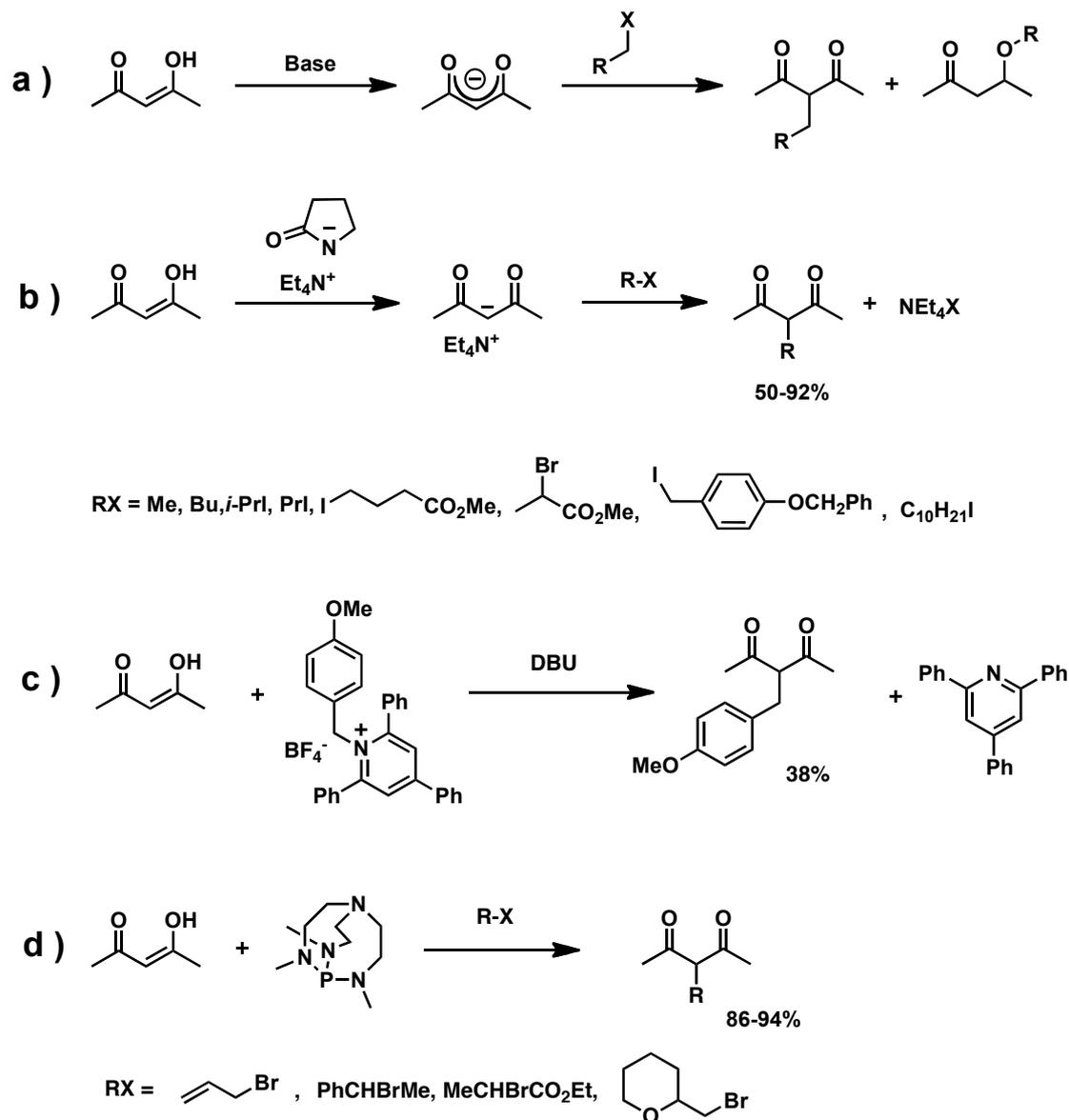


Figure 3 : a) Schématisation de l'alkylation de la position 3 par substitution nucléophile; b) Formation de l'acétylacétonate par réaction avec le tétrabutylammonium de 2-pyrrolidonate suivie de la substitution nucléophile de différents dérivés halogénés par l'anion formé ; c) Utilisation d'un groupe nucléofuge de type pyridinium ; d) Déprotonation de l'acacH par une base organique encombrée.

De plus, l'utilisation de bases organiques telles la 1,8-diazabicycloundec-7-ène (DBU) a également été décrite et a permis l'alkylation de l'acacH par différents composés alkyles halogénés²⁷ et plus récemment par un dérivé de norbornène alkyle iodé dont l'utilisation sera discutée ci-dessous³¹. Le groupe du Pr. Katritzky démontra qu'il était également possible de fonctionnaliser la 2,4-pentanedione non pas au départ d'halogénure d'alkyle mais au départ de sels de benzylpyridinium³² (Figure 3c), ce dernier étant connu pour être un bon groupe partant. L'utilisation d'une base fortement encombrée, composée d'un atome de phosphore fonctionnalisé par des bras amine a également été reportée et s'est avéré efficace pour l'alkylation sélective de l'acétylacétone³³ (Figure 3d).

2.1.2. Substitution électrophile de la position 3

Une autre technique permettant de s'affranchir de l'alkylation indésirable des oxygènes de la 2,4-pentanedione consiste à chélater au préalable l'acétylacétone sur un métal bloquant ainsi l'accès aux fonctions carbonyles. Une substitution électrophile est alors possible en position 3 de la β -dicétone permettant d'introduire différents modules organiques³⁴. Des complexes de Zn³⁵, Cu³⁶, Ni³⁷, Tl^{38,39}, Na⁴⁰, Co⁴¹⁻⁴³, Rh⁴⁴, Ir⁴⁴ ont été utilisés afin d'alkyler le fragment acacH avec des dérivés alkyles iodés ou des chlorure d'acyles ; cependant de faibles rendements sont généralement rapportés.

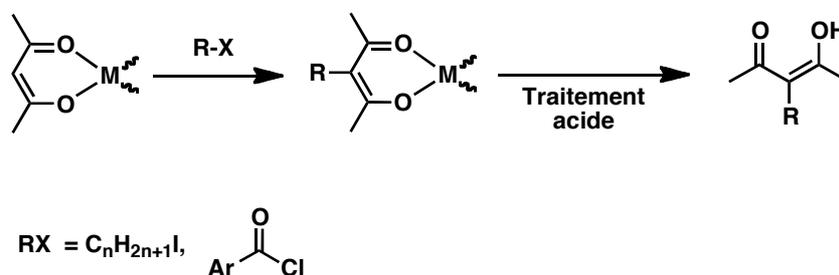


Figure 4 : Fonctionnalisation de l'acétylacétone par substitution électrophile de la position 3.

2.1.3. Fonctionnalisation par des précurseurs alcools

Les fonctions alcools peuvent également être considérées comme des groupements nucléofuges à condition que leur substitution par un nucléophile soit assistée par un acide de Lewis ou un acide protique. Dans ce contexte, plusieurs méthodologies ont été développées permettant d'alkyler la position 3 de l'acétylacétone au départ de précurseurs alcools notamment des alcools benzyliques. Le groupe du Pr. Poli⁴⁵ démontra que l'utilisation catalytique de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ en tant qu'acide de Lewis permet d'alkyler sélectivement la position 3 de l'acétylacétone au départ de l'alcool benzylique (Figure 5). L'utilisation catalytique de FeCl_3 a également été reportée⁴⁶ et permet

d'introduire différents alcools benzyliques fonctionnalisés par des groupements méthoxy, acétale ou encore chlorure (Figure 5). Plus récemment, le groupe du Pr. Bhanage⁴⁷ décrit l'utilisation de la résine Amberlyst-15 dans un liquide ionique, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium, pour la benzylation de composés β -carbonyles dont l'acétylacétone (Figure 5).

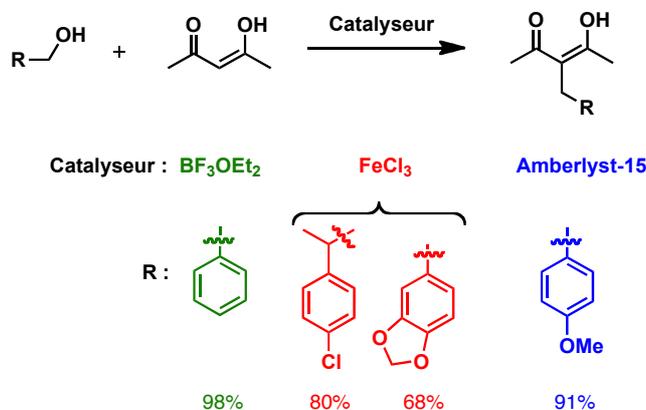


Figure 5 : Fonctionnalisation de la position 3 de l'acétylacétone au départ d'alcools benzyliques catalysée par FeCl_3 , BF_3OEt_2 , H^+ .

2.1.4. Réarrangement allylique

De par la nature nucléophile de la position 3 de l'acétylacétone, il est également possible de fonctionnaliser cette dernière au moyen d'un réarrangement allylique. Les métaux de transitions permettent de former des complexes π allyliques stables sur lesquels une attaque nucléophile peut avoir lieu en raison d'une déficience électronique (Figure 6a). Parmi ces métaux, le palladium est connu pour former des complexes π allyles stables et plusieurs composés ont ainsi pu être préparés et caractérisés (Figure 6b).

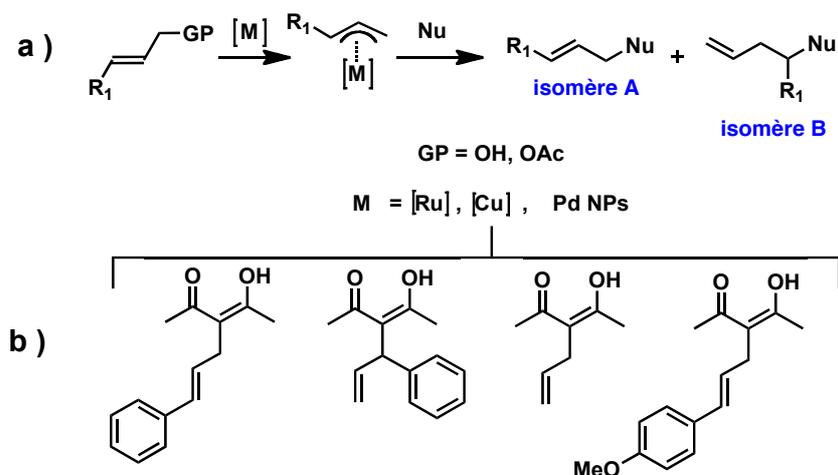


Figure 6 : a) Représentation schématique du réarrangement allylique catalysé par un métal de transition ; b) Différents exemples de dérivés 2,4-pentanedione substitués en position 3 obtenus par réarrangement allylique catalysé.

Par exemple, l'introduction d'un dérivé styryle a été réalisée par catalyse d'un phénylvinylcarbinols en présence de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ dans du THF à 110°C ne fournissant que l'isomère A⁴⁸. Plus récemment, l'insertion de dérivés styryles en position 3 de l'acétylacétone a été rendue possible en milieu aqueux par la catalyse de nanoparticules de Pd⁴⁹. Des complexes de cuivre (I)⁵⁰ et de ruthénium (II)⁵¹ ont également été utilisés pour cette stratégie de synthèse permettant la formation des isomères A et B respectivement.

2.1.5. Addition nucléophile

Sous sa forme déprotonnée, l'acétylacétone peut également être impliquée dans des réactions d'addition nucléophile. Le groupe du Pr. Gresham rapporta l'utilisation de la β -dicétonate dans l'ouverture d'une β -propiolactone dans un milieu aqueux basique (Figure 7a)⁵². Il est également possible d'introduire des fragments aromatiques par l'addition d' acac^- sur des vinyles quinones dans du benzène en présence de triéthylamine⁵³ (Figure 7b). Plus récemment, le groupe du Pr. Reedijk démontra la possibilité d'introduire l' acacH en position para du 2,4,6-triméthylphénol grâce à la formation d'un intermédiaire méthides 1,4-quinone accessible en présence d'un complexe de cuivre (II) et d'un ligand neocuproïne⁵⁴ (Figure 7c).

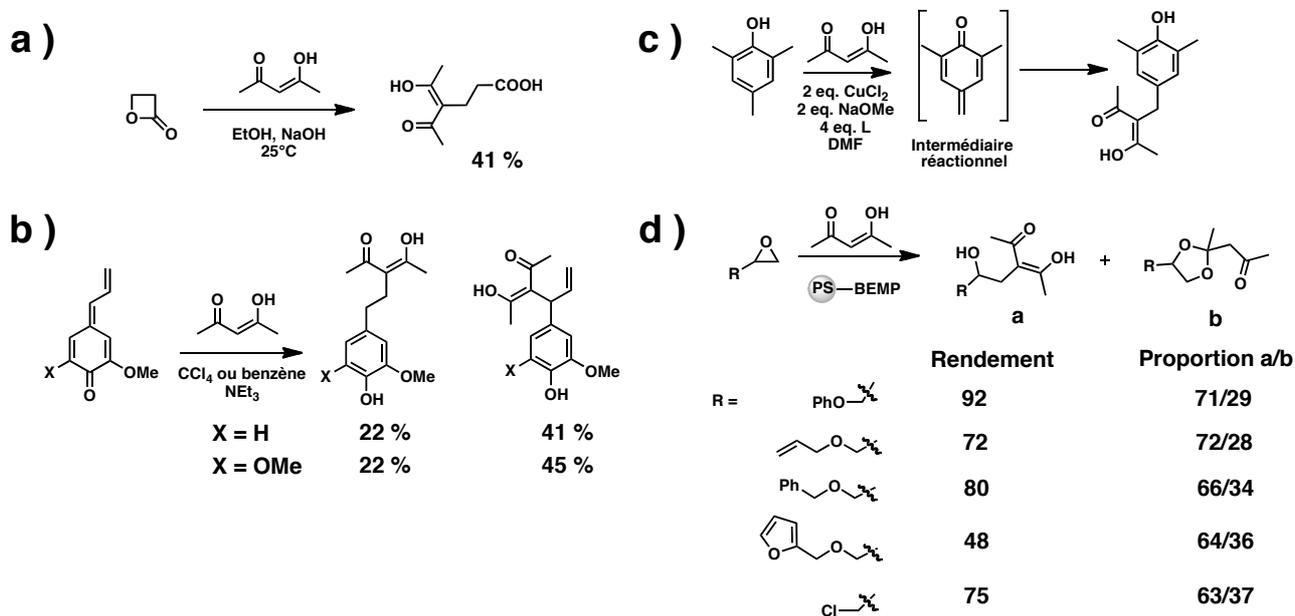


Figure 7 : a) Ouverture d'une β -propiolactone par acac^- ; b) Addition nucléophile de l'acétylacétonate sur un dérivé vinyloxy quinone; c) Formation *in situ* d'une vinyloxy quinone en présence d'un complexe de cuivre suivie de l'addition nucléophile de l'acétylacétonate, L = 2,9-diméthyl-1,10-phénantroline; d) Ouverture d'un époxyde par la position 3 de l' acac^- catalysée par un support solide basique, BEMP = 2-*tert*-butylimino-2-diéthylamino-1,3-diméthyl-perhydro-1,3,2-diazaphosphorine.

Plus récemment, l'ouverture d'époxyde par l'acétylacétonate a été réalisée en présence d'un support solide basique (base phosphazène greffée sur du polystyrène) permettant ainsi d'introduire de nombreux substituants en position 3 avec des rendements variant de 72 à 92%⁵⁵ (Figure 7d).

Des exemples sont également présents dans la littérature démontrant l'attaque nucléophile d'acacH sur une oléfine complexant un ion Pt (II)⁵⁶. Cependant en raison d'une limitation de la méthodologie synthétique nous n'aborderons pas en détails ce sujet.

Il est évident que les réactions abordées dans cette section relative à l'alkylation ne couvrent pas la totalité des possibilités existantes pour fonctionnaliser l'acacH ; néanmoins, elles donnent un aperçu de la chimie des acétylacétones.

2.2. Arylation

Dans cette deuxième partie, nous allons aborder la synthèse de dérivés d'acétylacétole présentant un fragment aryle en position 3. Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur la construction du motif β -dicétole à partir d'une fonction carbonyle au moyen du réarrangement d'un intermédiaire oxyphosphorane ou par acylation d'une cétole benzylique. Puis la réaction de couplage croisée catalysée au Cu (I) entre l'acétylacétole et des halogénures aromatiques sera présentée (Figure 8).

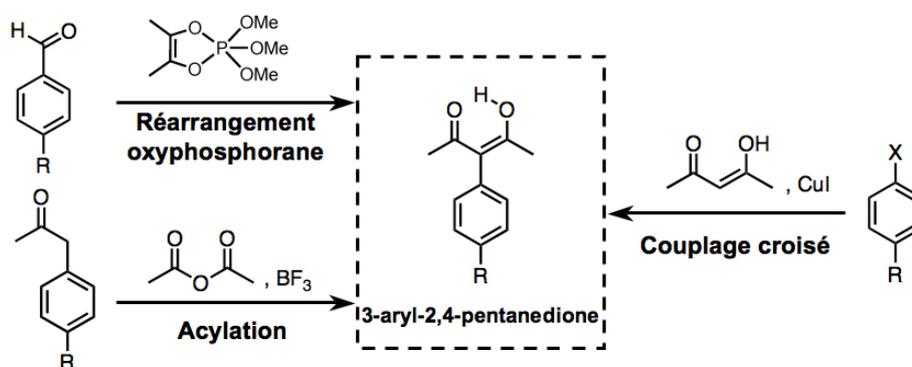


Figure 8 : Méthodes principales d'arylation de la position 3 de l'acacH.

2.2.1. Acylation

Dès 1945, la synthèse de la 3-phénylacétylacétole fut rapportée⁵⁷ dans la littérature par l'action catalytique de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ sur la méthyle benzyle cétole dans de l'anhydride acétique (Figure 9). Cette méthode a été très peu utilisée pour l'arylation de la position 3 de l'acacH et seulement quelques exemples ont été décrits^{58,59}.

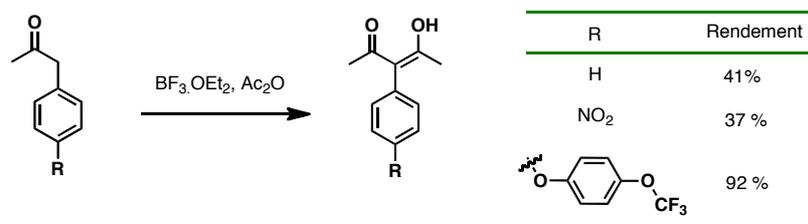


Figure 9 : Formation de dérivés de 3-aryle-2,4-pentanedione par acylation de la cétone benzylique correspondante catalysée par un acide de Lewis dans de l'anhydride acétique.

2.2.2. Réarrangement d'un intermédiaire oxyphosphorane

En 1967, une nouvelle voie de synthèse fut décrite mentionnant l'obtention de la 3-phényle-2,4-pentanedione par le réarrangement d'un intermédiaire oxyphosphorane sous l'action du méthanol (Figure 10a)⁶⁰. Récemment, cette méthode a permis de mettre au point un nouveau dérivé silicaté tétraédrique dans lequel l'atome de silicium central est substitué par 2, 3 ou 4 fragments phényle-acétylacétones⁶¹ (Figure 10b).

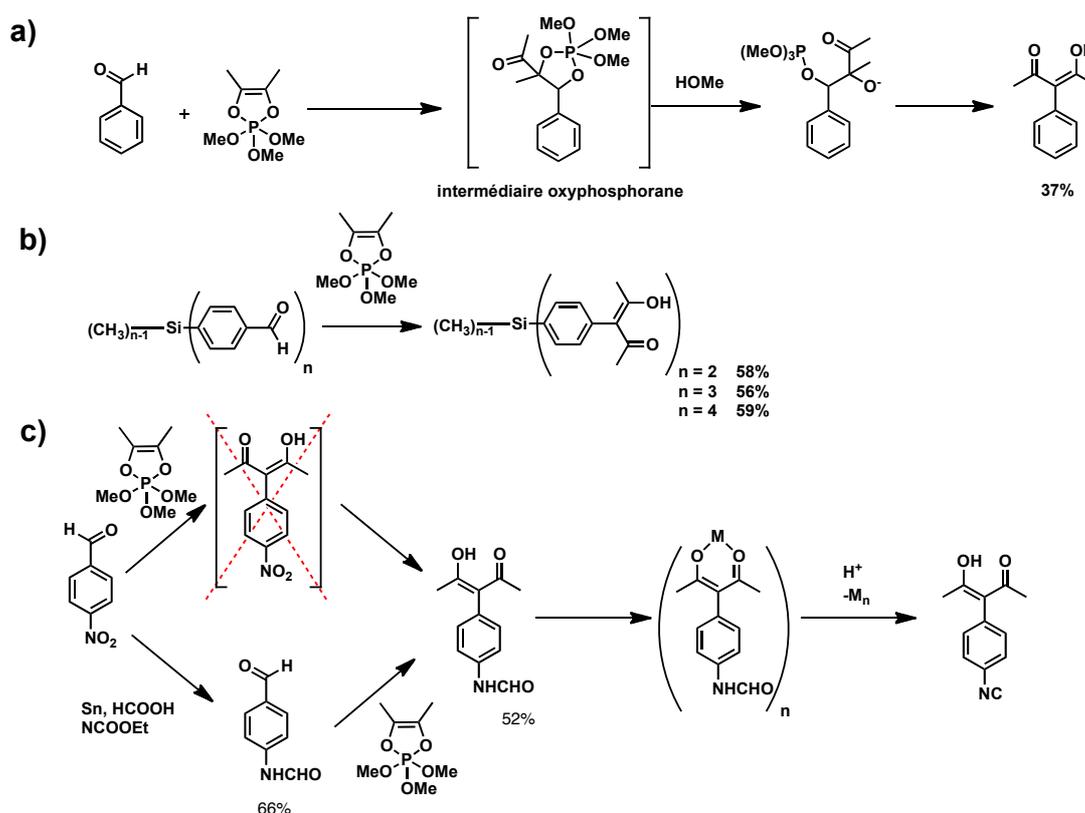


Figure 10 : a) Synthèse de la 3-phényle-2,4-pentanedione par solvolysé d'un intermédiaire oxyphosphorane ; b) Accès à un dérivé sililène ; c) Chemin synthétique pour l'élaboration d'un dérivé phényle isocyanate acétylacétone.

Il est intéressant de constater que le dérivé sililène (Figure 10b) tolère les conditions imposées permettant d'obtenir les composés désirés dans des rendements convenables (55-60%). Cependant cette voie de synthèse présente tous de même quelques limitations. Dans le but d'accéder au 3-(4-cyanophényl)-2,4-pentanedione, des essais ont été réalisés sur le 4-nitrobenzaldéhyde mais la solvolysse du complexe oxyphosphorane conduit à la dégradation du produit⁶² (Figure 10c). Une solution consiste à convertir le groupement nitro présent sur le fragment phényle en fonction amidiformyle, le nouveau dérivé aromatique tolérant les conditions décrites précédemment. La protection du groupement acétylacétone par un métal permet la déshydratation sélective de la fonction amidiformyle conduisant au dérivé isocyano aromatique.

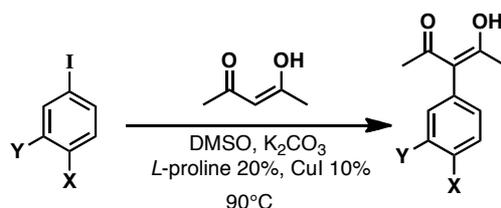
2.2.3. Arylation par couplage croisé catalysé au cuivre (I)

La réaction la plus fréquemment utilisée pour la fonctionnalisation de la position 3 par des dérivés aryles, est le couplage d'un halogénure d'aryle avec la 2,4-pentanedione catalysé par un sel de cuivre (I). Les premières publications mentionnaient l'utilisation d'une quantité stoechiométrique de cuivre (I). De plus, une fonction carboxylate en position ortho de l'halogénure était nécessaire lors de cette synthèse freinant considérablement l'utilisation de cette méthode⁶³⁻⁶⁷.

En 1993, le groupe du Pr. Miura⁶⁸ publia l'utilisation catalytique de sels de cuivre (I) pour le couplage de différents halogénures d'aryles en position 3 de l'acétylacétone dans du DMSO en présence de K_2CO_3 . L'utilisation d'une base minérale semble capitale car l'emploi d'une amine organique telle la *n*-tributylamine inhibe totalement la réaction. Cependant les conditions mises au point ne semblaient tolérer que des dérivés aromatiques non fonctionnalisés limitant considérablement la méthodologie développée. Récemment, le groupe du Pr. Jiang⁶⁹ rapporta l'optimisation et l'extension de la méthodologie de couplage au cuivre(I) à des aromatiques fonctionnalisés. L'addition de *L*-proline dans le milieu catalytique améliore les rendements permettant l'extension à des dérivés aromatiques fonctionnalisés en position *para* de l'halogénure. Quelques exemples sont données dans le Tableau 1.

Le groupe du Pr. Yamagashi utilisa cette méthodologie afin de fonctionnaliser des dérivés diazobenzènes⁷⁰. Le Pr. Crabtree utilisa le composé 3-(acide benzoïque)-2,4-pentanedione pour sa conversion en chlorure d'acide et, par réaction avec une terpyridine présentant un groupement amino, élaborer un nouveau ligand bidentate pour la fonctionnalisation et la photosensibilisation de particules de TiO_2 . Cet exemple sera traité en détail dans la suite de ce chapitre (p.14).

Notons que nous adopterons dans le chapitre II cette méthode de couplage à la synthèse de nouveaux dérivés fluorescents de l'acétylacétone.



	Temps de réaction (h)	Rendements (%)
X = H, Y = H	6	76
X = C(=O)Me, Y = H	14	73
X = OMe, Y = H	20	56
X = COOH, Y = H	24	70
X = COOEt, Y = H	12	75
X = H, Y = CF ₃	10	86
X = CH ₃ , Y = H	9	89
X = OH, Y = H	10	20
X = H, Y = OMe	20	45

Tableau 1 : Arylation catalytique de la position 3 de l'acétylacétone par différents halogénures d'aryles en présence de sels de cuivre (I) et de *L*-proline.

3. Application des ligands acacH fonctionnalisés en position 3

De par leur nature chélatante, les ligands bidentates β -dicétones forment des complexes stables avec de nombreux ions métalliques pouvant dans certains cas présenter des propriétés de luminescence. De plus, comme discuté précédemment, les ligands acétylacétones peuvent être facilement fonctionnalisés par des groupements spécifiques au moyen de la chimie développée sur la position 3. La combinaison de ses deux propriétés a permis l'élaboration de matériaux fonctionnels dont quelques exemples jugés pertinents aux regards des travaux effectués au cours de cette thèse vont être présentés. Dans une première partie, des systèmes multichromophoriques composés de complexes métalliques impliquant des β -dicétones seront discutés ainsi que leurs propriétés photophysiques. La seconde partie s'articulera autour de leurs propriétés mésomorphes et dans une dernière partie, nous discuterons de l'élaboration de systèmes polymériques et macromoléculaires fluorescents accessibles grâce au ligand acacH fonctionnalisé.

3.1. Élaboration de systèmes multichromophoriques

Le développement des méthodologies de synthèses offrant la possibilité de fonctionnaliser la position 3 de l'acétylacétone a permis la construction de systèmes multichromophoriques. Dans cette optique, le groupe du Pr. Roffia⁴⁴ élaborera deux séries de complexes à base de rhodium(III) et d'iridium(III) où chaque centre métallique était chélaté par deux ligands acétylacétone non substitués et un ligand 2,4-pentanedione fonctionnalisé en position 3 par un module anthracène (Figure 11). Hormis la nature du métal, la différenciation des deux séries résidait dans la nature de la jonction entre la pince chélatante et la plate-forme fluorescente qui, dans un cas, était un pont méthyle (composé **1c** et **1d**) et le cas échéant une fonction carbonyle (composé **1a** et **1b**). Les spectres d'absorption de ces composés mirent à jour une interaction entre le fragment anthracène et le centre métallique justifiée par les différences de coefficients d'extinction molaire entre les complexes **1a-1d** et leur homologue $[M(acac)_3]$ à une longueur d'onde donnée. En effet, lors de l'excitation de la plate-forme organique, une extinction quasi-totale (99%) de la fluorescence de l'anthracène, par comparaison avec le module isolé, fut remarquée. Des études par voltampérométrie cyclique et spectroscopie RPE révélèrent un transfert d'électrons de l'état excité de l'anthracène vers la sous-unité métallique dans le cas des complexes **1b**, **1c**, **1d** et à l'inverse, du centre métallique vers l'anthracène dans le cas du complexe **1a**.

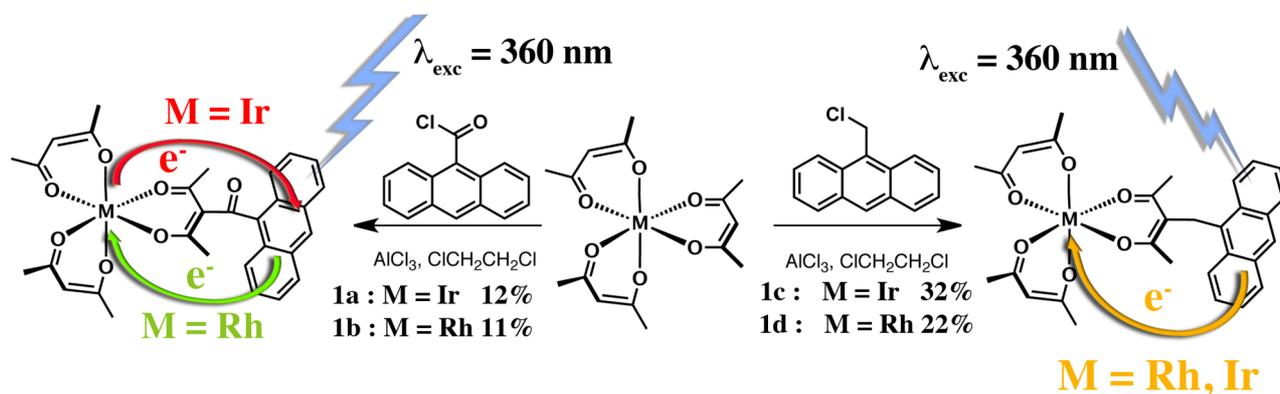


Figure 11 : Synthèse et propriétés photophysiques de systèmes multichromophoriques composés de complexes d'iridium ou de rhodium et d'un module fluorescent.

Le groupe du Pr. De Cola⁷¹ rapporta la synthèse et les propriétés photophysiques de dyades composé d'un ligand acacH, fonctionnalisé en position 3 par un fragment diméthylaminobenzyle (composé **2**, Figure 12a) et d'un complexe de ruthénium dont un des ligands bipyridines présentait un fragment acétylacétone en position 4 (**3**). L'approche consistait à auto-assembler les deux sous-unités (métallique et organique) au travers d'une chélation sur un complexe de scandium(III) considéré comme agent structurant et spectateur dans les processus de transfert énergétique ou

d'électron. Les complexes de $[\text{Sc}(\text{acac})_3]$ sont cinétiquement labiles. Le temps de vie moyen d'un complexe de $[\text{Sc}(\text{acac})_3]$ est de 5 ms avant qu'un ligand acétylacétonate ne soit échangé⁷², permettant ainsi l'auto-assemblage des sous-unités présentées précédemment. De plus, une pression réduite du milieu réactionnel permet, par évaporation d'acacH non substitué, de déplacer l'équilibre vers la formation des dyades et, comme le montre la Figure 12a, différents produits sont issus de cette réaction statistique. L'étude photophysique de la solution révèle une chute drastique de l'intensité de l'émission après auto-assemblage autour de l'atome de scandium. Il fut démontré lors d'expériences d'absorption transitoire et de voltampérométrie cyclique qu'après excitation, l'état $^3\text{MLCT}$ du complexe de ruthénium se désactive de manière non-radiative vers un état de séparation de charge induisant une oxydation de la sous-unité organique et une réduction de la sous-unité métallique. La force motrice de ce processus est de 410 mV et l'espèce à charge séparée à une durée de vie de quelques dizaines de microsecondes.

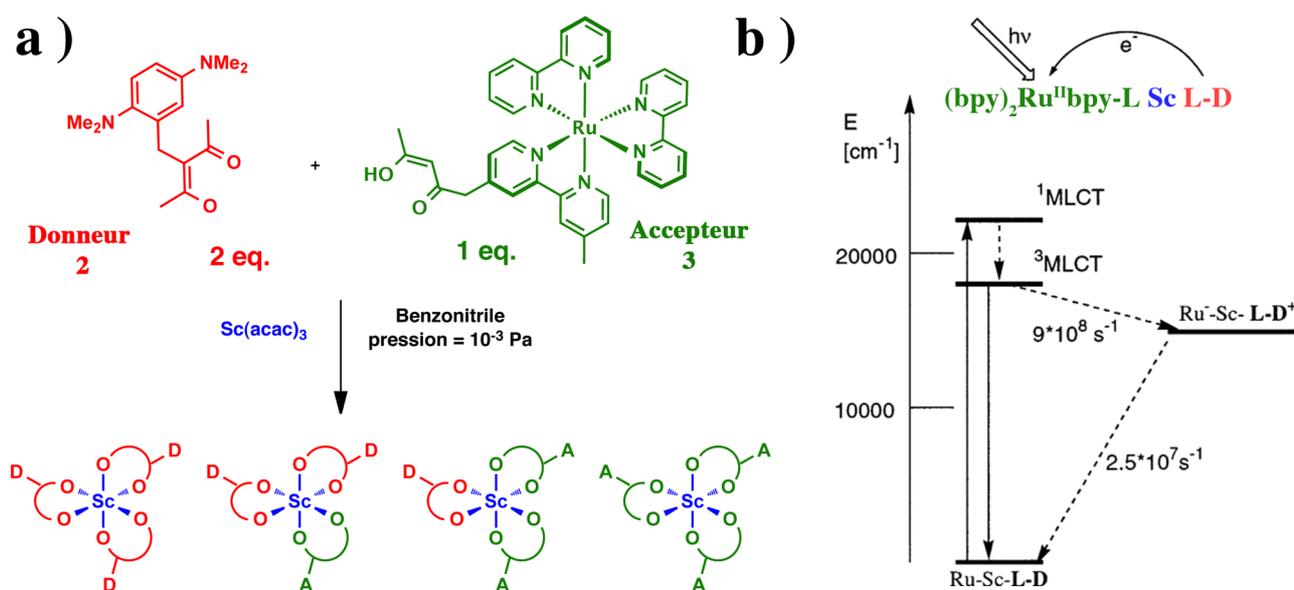


Figure 12 : a) Auto-assemblage d'un fragment tétraméthyle-diaminobenzène et d'un complexe de ruthénium par échange dynamique de ligand acac autour de l'ion scandium(III). b) Diagramme d'énergie de la dyade $\text{Ru-Sc-benz}(\text{NMe}_2)_2$.

Le principal avantage d'un fragment aryle en position 3 de l'acétylacétone réside dans la géométrie C_{2v} du ligand. Les dérivés de 3-aryle-2,4-pentanedione possèdent un axe de symétrie passant par le centre du cœur aromatique et le carbone 3 de la β -dicétone (Figure 13). De plus, la contrainte stérique induite par les fonctions méthyles en position 1 et 5 de la 2,4-pentanedione pousse le cœur aromatique à s'orienter $\approx 90^\circ$ isolant électroniquement l'énone du nuage électronique π . Lors de l'élaboration d'architecture moléculaire contenant un dérivé de 3-aryle-2,4-pentanedione, il est

alors possible de contrôler la géométrie de l'édifice imposée par la symétrie du ligand acacH. Le groupe du Pr. MacCusker⁷³ utilisa cette propriété pour élaborer et étudier les propriétés photophysiques d'une dyade formée au départ d'un complexe de fer chélaté par trois ligands acétylacétonates fonctionnalisés en position 3 par un groupement pyridine (composé **4**, Figure 13). La présence des fragments hétéroaromatiques permet de complexer des noyaux rhénium à la périphérie du complexe de fer dans le but d'étudier le transfert d'énergie entre les deux centres métalliques. Il fut prouvé qu'après excitation de l'entité Re, l'énergie de l'état excité ³MLCT est transférée vers l'état excité ¹MLCT du complexe de fer plus bas en énergie et piégeant ainsi la luminescence caractéristique du complexe de rhénium. Lors de l'étude de transfert d'énergie, il est essentiel de posséder des indications géométriques sur l'orientation des moments dipolaires de transition des chromophores constituant la dyade. L'utilisation de ligands acacH substitués en position 3 contraint les noyaux rhénium à adopter une géométrie définie autour du complexe de fer. Cette structure imposée permet ainsi d'avoir des indications quant à la géométrie des moments dipolaires de transitions des sous-unités composant la dyade représentée par les flèches bleues et rouges pour les complexes de Re et de Fe respectivement (Figure 13).

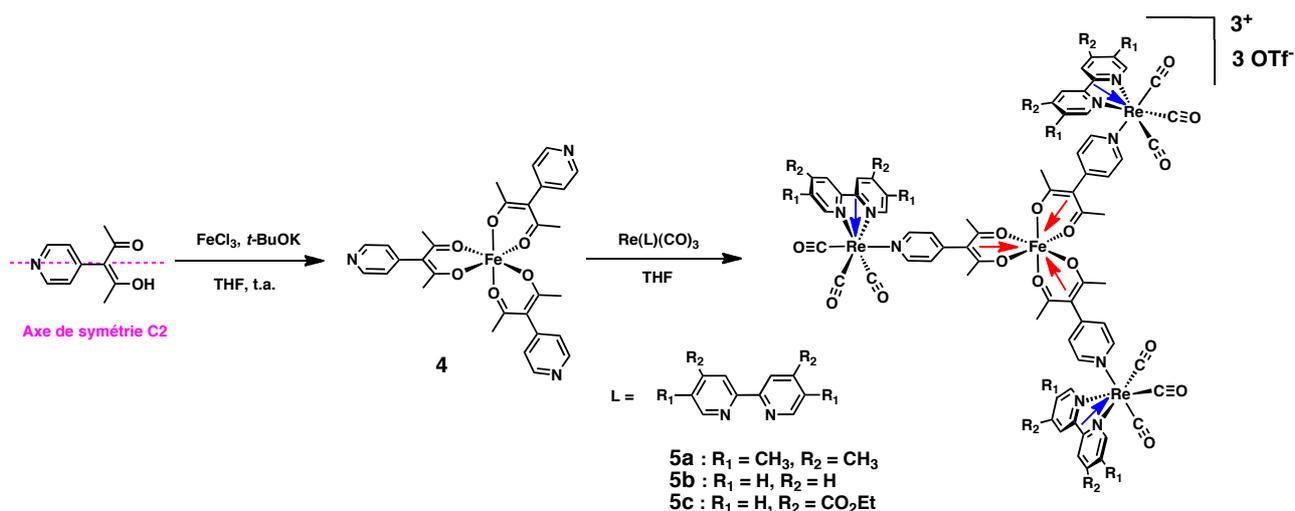


Figure 13 : Synthèse d'une dyade constituée d'un complexe de fer octaédrique autour duquel s'organise des fragments rhénium. Les flèches rouges et bleues correspondent respectivement aux moments dipolaires de transition des complexes de fer et de rhénium. Le complexe **4** est neutre tandis que les complexes FeRe_3 sont tricationiques.

Afin de développer de nouveaux photosensibilisateurs pour des cellules photovoltaïques, le groupe du Pr. Crabtree rapporta l'élaboration d'un ligand acétylacétone fonctionnalisé en position 3 par un dérivé terpyridine dont la synthèse est présentée Figure 14. La 3-(acide benzoïque)-2,4-pentanedione **6** fut convertie en chlorure d'acide sous l'action de SOCl_2 , permettant par la suite l'introduction du ligand terpyridine **7**. Le motif β -dicétone permet la fonctionnalisation de particules

de TiO₂ Degussa® P25 suivie de la complexation du groupement polypyridine par l'ion manganèse(2⁺). Le groupe chélatant 2,4-pentanedione fut démontré comme étant une fonction d'ancrage sur le TiO₂ mésoporeux plus robuste face à l'hydrolyse et à l'oxydation que les groupements acides carboxyliques communément utilisés dans les photosensibilisateurs de type Ru(bpy)₃ (N179)⁷⁴. Par ailleurs, il fut démontré qu'une excitation à 410 nm, correspondant à l'excitation du fragment TiO₂-3-phényle-acétylacétonate, engendre un transfert d'électron du ligand vers la bande de conduction du semi-conducteur (Figure 14). Dès lors, un transfert d'électron en cascade du complexe de manganèse terpyridine vers le fragment acacH fut confirmé par des expériences RPE permettant de proposer le diagramme d'énergie représenté Figure 14.

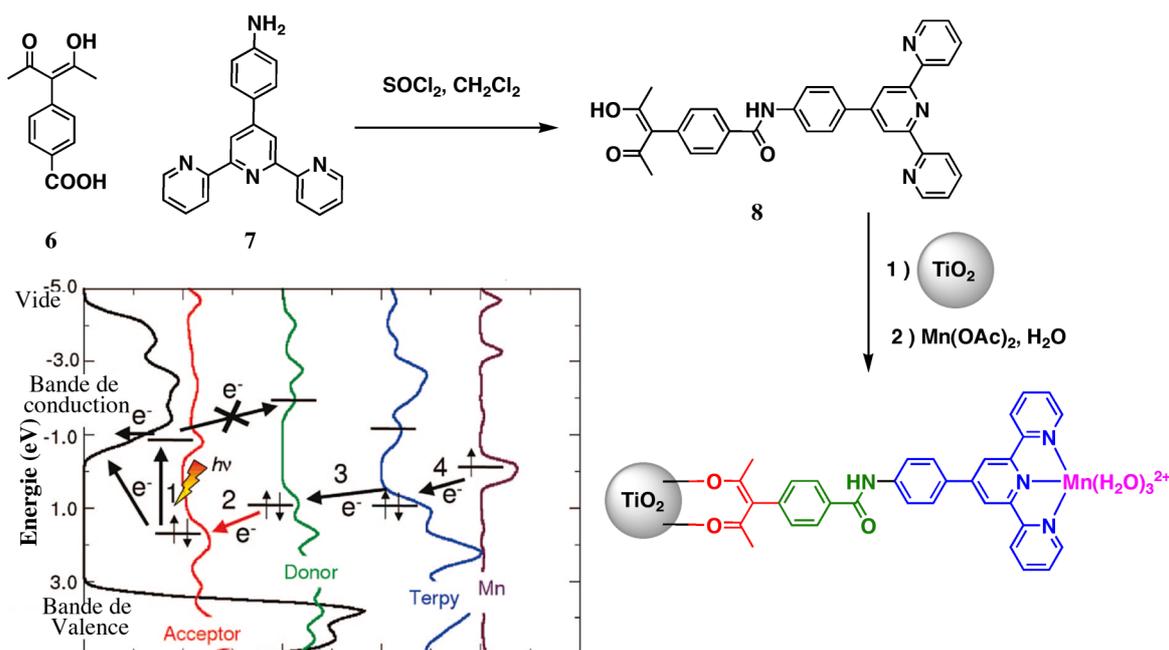


Figure 14 : Élaboration d'un ligand bidendate **8** composé d'un fragment 2,4-pentanedione permettant l'ancrage sur des poudres de TiO₂, et d'autre part une fonction terpyridine capable de complexer l'ion Mn²⁺.

3.2. Élaboration de composés mésomorphes

Dans la suite de cette introduction nous allons nous intéresser aux propriétés mésomorphes que peuvent présenter les dérivés β -dicétones. Très peu d'exemples sont présents dans la littérature rapportant les propriétés mésogènes de dérivés de 2,4-pentanedione substituée en position 3 par des fragments alkyles ou aryles. Néanmoins, cette catégorie de composés, à l'état de ligand ou complexé avec un métal de transition, possède un fort moment dipolaire permettant d'accroître l'anisotropie moléculaire qui fait partie des qualités requises pour engendrer des mésophases. En 1995, le groupe du Pr. Serrano publia²⁹ la synthèse et l'étude des propriétés mésomorphes de séries

de ligands β -dicétones substitués en position 3 dont trois exemples sont représentés Figure 15. Comme observé, seule la 2,4-pentanedione substituée par un fragment céto-benzyle présente des propriétés mésomorphes en s'organisant, lors du refroidissement, en mésophases nématiques puis smectiques A. Toutefois les mésophases observées sont issues de transitions monotropes généralement observées pour des composés possédant une cinétique de cristallisation lente. Les mésophases ainsi observées pour **10**, aboutissent, après stabilisation du composé, à une cristallisation. Le comportement mésogène de **10** en comparaison au composé **9** et **11** peut s'expliquer par des facteurs électroniques et stériques. Dans le cas où l'acétylacétone est substituée en position 3 par des groupements alkyles ou aryles, aucune conjugaison électronique entre le noyau aromatique et le fragment β -dicéto n'est possible et, de plus, le volume de la tête chélatante est défavorable à l'arrangement moléculaire parallèle nécessaire pour la formation de mésophases de type smectiques ou nématiques. Au contraire, dans le cas d'un fragment céto-phényle fonctionnalisant la position 3 de l'acacH, la conjugaison aromatique est étendue à la β -dicéto favorisant la planarité de l'édifice. Ce ligand mésogène fut par la suite complexé sur un noyau iridium et le métallomésogène synthétisé présenta des propriétés d'optique non-linéaire⁷⁵, toutefois celles-ci ne seront pas détaillées dans ce manuscrit.

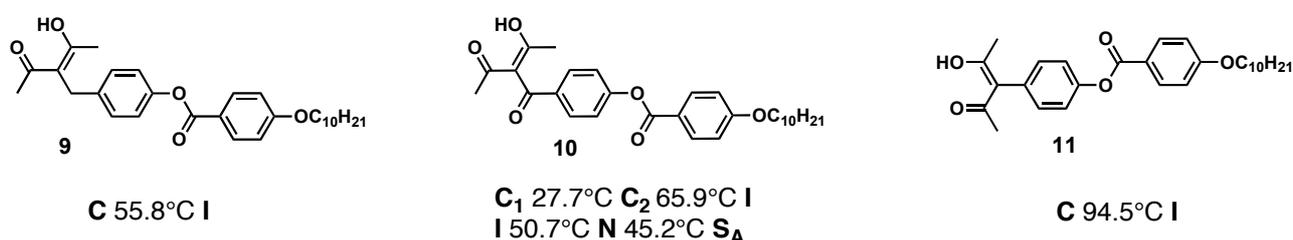


Figure 15 : Dérivés d'acétylacétone dont la substitution en position 3 par un fragment céto-benzénique permet d'accéder à des propriétés mésomorphes.

3.3. Polymères et systèmes macromoléculaires

La fonctionnalisation de la position 3 a également permis l'introduction de groupements polymérisables dans le but de chélater le ligand synthétisé par un métal de transition présentant des propriétés de luminescence. Dans cette optique, le groupe du Pr. Marder³¹ développa un ligand où un groupement norbordiène alkyle fut introduit sur la position 3 de la 2,4-pentanedione par substitution nucléophile du précurseur alkyle iodé par l'acétylacétone (Figure 16a). Le ligand fut par la suite chélaté sur différents complexes de platine orthométallés en présence de Na_2CO_3 dans de l'éthoxyéthanol. Comme observé, la luminescence de ces complexes de platine peut être contrôlée par la nature électronique des ligands orthométallés. Tirant avantage de la fonction

norbordiène présente sur l'édifice luminescent, ces monomères phosphorescents ont servi de dopant (10% masse/masse) pour l'élaboration de polymères à base de fluorène obtenus par réaction avec un catalyseur de Grubbs de seconde et troisième génération. Ces nouveaux matériaux ont démontré leur performance dans des dispositifs électroluminescents de type OLED.

Une approche similaire permet l'élaboration d'un ligand acacH dont la position 3 fut substituée par un dérivé styrène⁷⁶. La chélation du fragment β -dicétone sur l'ion iridium(III) permet l'accès à un complexe orthométallé luminescent et fut polymérisé grâce à la fonctionnalité introduite sur le ligand auxiliaire 2,4-pentanedione (Figure 16b). Malgré l'absence de groupes solubilisant présents sur le corps carboné polystyrène, le polymère présenta une excellente solubilisation ce qui permit son étude photophysique en solution. L'émission en solution présenta une bande principale à 527 nm pouvant s'apparenter au monomère démontrant que les complexes d'iridium étaient isolés malgré leur proximité spatiale induite par la structure du polymère. Toutefois en dépit des résultats préliminaires obtenus en solution, la luminescence à l'état solide sous forme de film du polymère s'avéra fortement réduite en raison de fortes interactions moléculaires entre les sous-unités iridium.

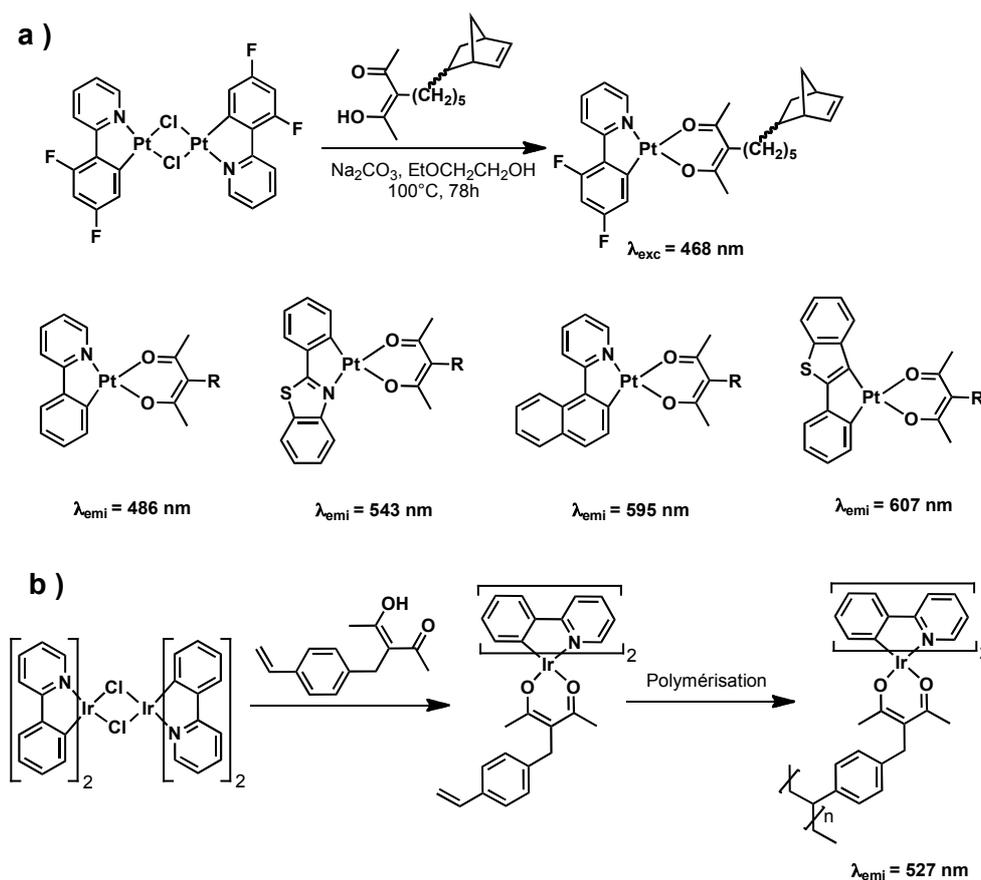


Figure 16 : a) Synthèse de différents complexes luminescents de platine comportant un ligand acac fonctionnalisé en position 3 par un dérivé de norbordiène. b) Complexe d'iridium polymérisable au moyen de la fonction styrène localisée en position para du ligand phényl-acacH.

Hormis les exemples de synthèse de polymères précédemment discutés, l'insertion d'un fragment vinylique en position 3 de l'acétylacétone suivie de la chélation du nouveau ligand sur un complexe de platine a permis d'obtenir un précurseur luminescent pour l'élaboration de macromolécules composées d'un polyèdre de silicium (POSS, Figure 17)⁷⁷. La présence du motif allylique sur le complexe a permis son insertion sur un ou deux des huit sites fonctionnalisables du POSS (Polyhedral Oligomeric SileSquioxane) correspondant tandis que des dérivés carbazoles furent introduits sur les sites restants. Deux systèmes polyédriques présentant un ou deux fragments métalliques ont pu être isolé et sont représentés Figure 17. Il est noté que le composé **12b** n'est que un des isomères possibles et qu'aucun contrôle de la géométrie du polyèdre n'est possible lors de la synthèse. Une phosphorescence en solution caractéristique du complexe de platine à 484 et 491 nm est observée dans les deux systèmes macromoléculaires. Cette observation confirme que les complexes de platine sont isolés et qu'aucun agrégat n'est présent en solution. De plus, l'émission caractéristique des fluorophores carbazoles à 351 et 366 nm est observée. En raison d'un éloignement spatial trop important, le transfert d'énergie de la sous-unité carbazole vers les centres métalliques est inhibé.

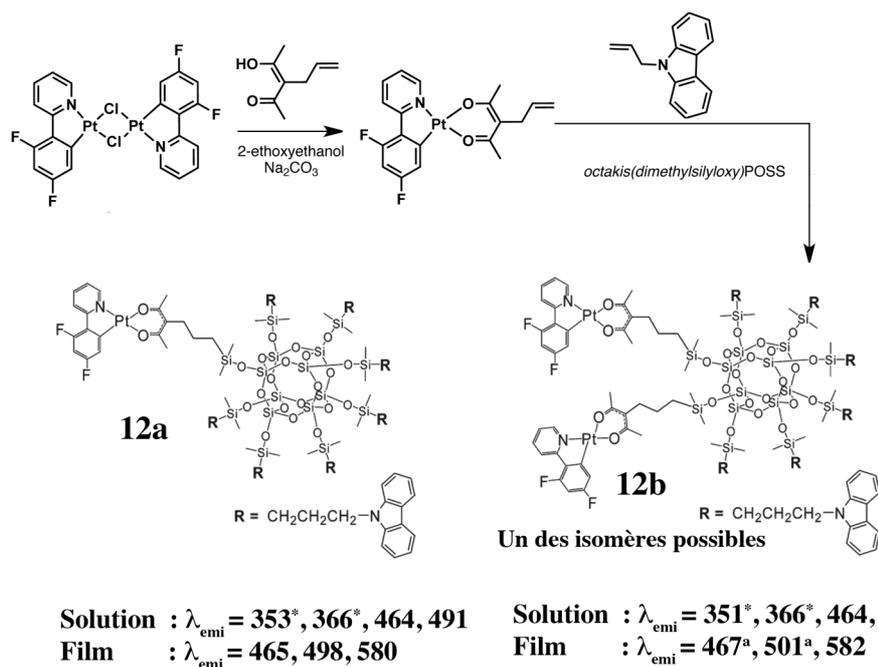


Figure 17 : Incorporation d'un complexe de platine sur la structure d'un polyèdre à base de silicium grâce à la fonction vinylique préalablement introduite sur le ligand acacH. a) Intensité d'émission fortement réduite.

Dans le polyèdre composé d'une sous-unité métallique, une nouvelle bande d'émission à l'état solide (film) est observée à 580 nm caractérisant la formation d'agrégats tandis que la luminescence à 465 et 498 nm est comparable à l'espèce en solution. Il est noté que l'intensité des bandes est

égale. Dans ce cas, le complexe de platine peut-être considéré comme ‘dilué’ par comparaison au motif carbazole limitant les phénomènes d’agrégation. Au contraire, dans le cas du polyédre composé de 2 sous-unités phosphorescentes, le phénomène d’agrégation entre les noyaux platine est beaucoup plus élevé et se traduit par une diminution drastique de l’intensité d’émission à 467 et 501 nm laissant majoritaire l’émission de l’agrégat à 580 nm. Ces matériaux hybrides ont été par la suite utilisés dans des dispositifs électroluminescents de type OLEDs.

Pour conclure, la fonctionnalisation de la position 3 permet également d’insérer un précurseur pouvant être engagé lors de la formation de matériaux poreux. Dans ce contexte, le groupe du Pr. Guari⁷⁸ rapporta la synthèse d’un acacH substitué en position 3 par un dérivé alkyle triméthylorthosilicate (Figure 18). Ce ligand mis en présence de tétraorthosilicate (TEOS) permet l’élaboration d’une silice mésoporeuse (5.4 nm) dont les cavités hydrophobes sont décorées de fragments chélatant 2,4-pentadione. L’imprégnation de ce nouveau matériau hybride par une solution de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ permet, par échange de ligands, d’incorporer le noyau métallique d’une manière covalente sur le silice grâce à la présence des modules β -dicétones. Un traitement thermique (250°C) en présence d’acide oléique et d’une amine permet la formation de nanoparticules de Fe_3O_4 d’une taille moyenne de 3.8 nm dans les pores de la silice comme le démontrent les points contrastés sur le cliché MET (Figure 18b).

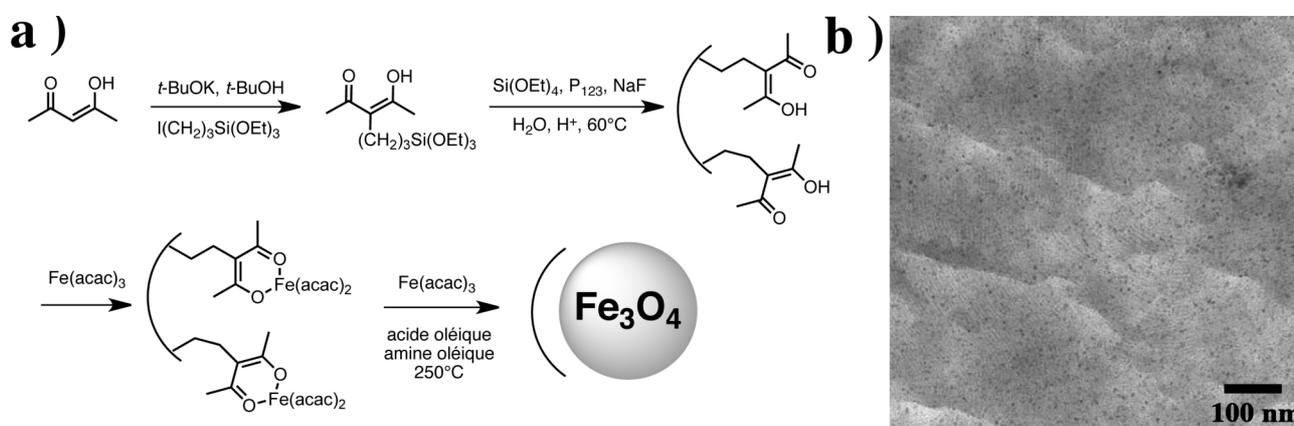


Figure 18 : a) Élaboration d’une silice mésoporeuse dont les cavités hydrophobes sont décorées de motifs acacH et application à la synthèse de nanoparticules de Fe_3O_4 , P_{123} = poly(éthylène glycol)₂₀-poly(propylène glycol)₇₀-poly(éthylène glycol)₂₀; b) Clichés TEM de la silice mésoporeuse fonctionnalisée. Les points sombres confirment la présence de nanoparticules d’oxyde de fer Fe_3O_4 .

4. Objectifs du travail de thèse

4.1. Développement de ligands originaux pour l'élaboration de systèmes multichromophoriques

Comme présenté lors de cette introduction, la position 3 de l'acétylacétone permet d'insérer des fonctions organiques donnant ainsi accès à des précurseurs pour l'élaboration de matériaux aux propriétés diverses. Dans ce contexte, une méthode de fonctionnalisation a été développée où un ligand acétylacétone, substitué en position 3 par un dérivé aromatique, est introduit par couplage de Sonogashira sur des sondes fluorescentes de type boradiaza-s-indacène (Bodipy). Cette méthodologie démontre qu'il est possible d'incorporer ce motif chélatant sur une large gamme de Bodipys dont la couleur dépend du degré de conjugaison du noyau aromatique (Figure 19). La mise au point de cette transformation a permis la fonctionnalisation de particules de titane, rendue possible par la présence du ligand acacH sur les colorants. L'extension de cette méthodologie a permis la synthèse d'une dyade composée d'un complexe de platine chélaté par une sous-unité Bodipy *via* un ligand acac. Son étude photophysique en solution et à l'état solide a démontré un transfert d'énergie de la sous-unité métallique vers le chromophore organique. Finalement, de nouveaux complexes d'iridium (III) orthométallés comportant des fluorophores organiques (pyrène, pérylène, pérylène diimide et Bodipy) liés par l'intermédiaire d'un pont acac ont été synthétisés par couplage de Sonogashira.

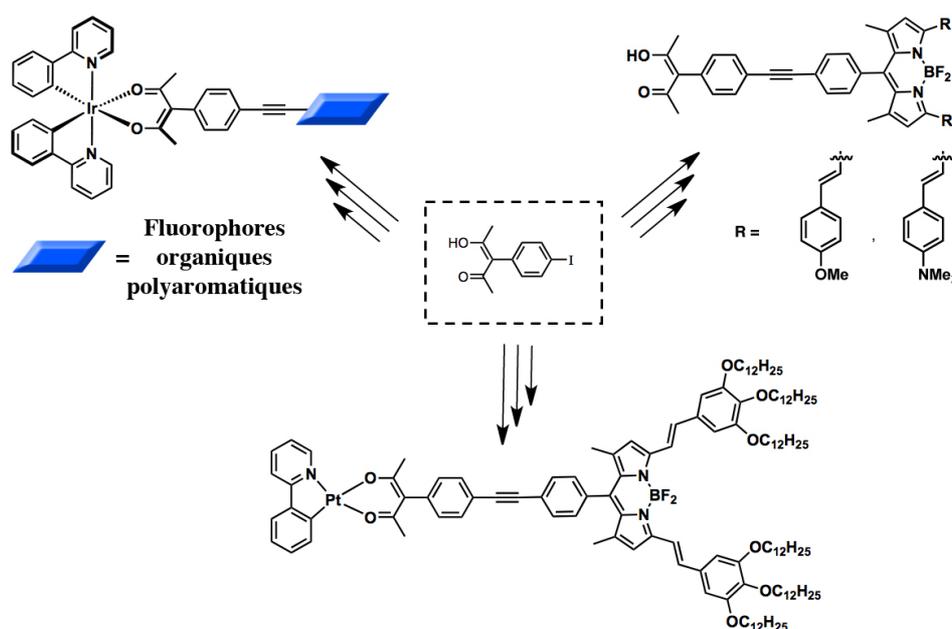


Figure 19 : Différents systèmes luminescents accessibles à partir du ligand 3-(4-iodophényle)-2,4-pentanedione préparé dans le cadre de ce travail.

4.2. Synthèse et application de nouveaux liquides ioniques à tâches spécifiques pour l'extraction de sels métalliques

Dans cette seconde partie, l'objectif était la synthèse et l'étude de nouveaux liquides ioniques (LIs) permettant d'extraire des ions métalliques d'une solution aqueuse. Dans un premier temps, de nouvelles séries de LIs composés d'un cation imidazolium fonctionnalisé par un groupement chélatant terpyridine et de différentes chaînes alkyles ont été élaborées (Figure 20a). Les propriétés physiques de ces objets originaux ont été modifiées par variation de la longueur de la chaîne aliphatique portée par le cation ainsi que par la nature de l'anion afin d'accéder au composé présentant la meilleure fluidité à température ambiante et de le tester dans des expériences d'extraction d'ions Fe^{2+} présents dans une solution aqueuse. Par la suite, le fragment terpyridine a été remplacé par une sous-unité chélatante trifluoro-acétylacétone (**tfacac**-Figure 20b) permettant de tester l'aptitude de ces nouveaux matériaux à chélater et extraire les ions Eu^{3+} . Finalement nous présenterons la fonctionnalisation de particules de silice par le dérivé β -dicétone et l'aptitude du matériau hybride à extraire l'ion Eu^{3+} .

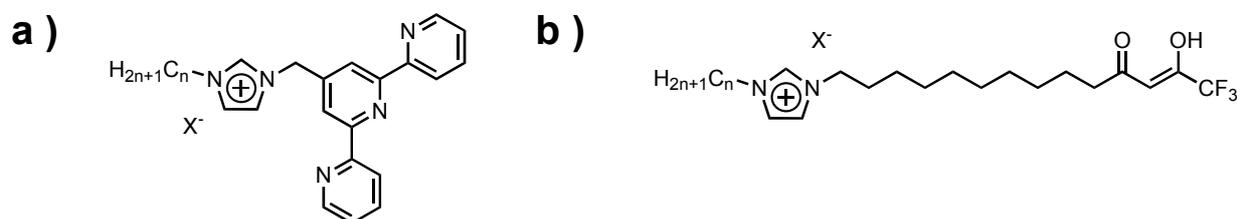


Figure 20 : Liquides ioniques à tâches spécifiques comprenant : a) Un motif terpyridine ; b) Un module trifluoro-acétylacétone. Dans les deux cas, X^- correspond aux différents anions testés et n représente le nombre de carbone composant le fragment alkyle.

4.3. Synthèse et étude de cristaux liquides ioniques fluorescents accessibles par auto-assemblage ionique

Dans cette troisième partie, nous nous sommes proposés d'élaborer des cristaux liquides ioniques fluorescents obtenus par auto-assemblage ionique (AAI) de cations mésogènes autour d'une plateforme fluorescente polyanionique. Dans ce contexte, nous avons développé par AAI, de nouveaux CLIs composés d'un cœur fluorescent dianionique d'anthracène ou de Bodipy (Figure 21a et b) entouré par deux cations d'imidazolium portant des modules trialkoxyphényles de longueurs de

chaîne hydrocarbonée comprises entre 8 et 16 atomes de carbones. Ces nouveaux matériaux présentent des propriétés mésomorphes en adoptant une organisation colonnaire de symétrie hexagonale sur une large gamme de température. L'étude des propriétés optiques à l'état solide démontre la présence d'agrégats émissifs engendrés par les mésophases Col_h. Par la suite, l'incorporation de fragment polymérisable sur la structure du cation mésogène a permis l'élaboration d'un film polymérisable dont l'étude photophysique sera détaillée.

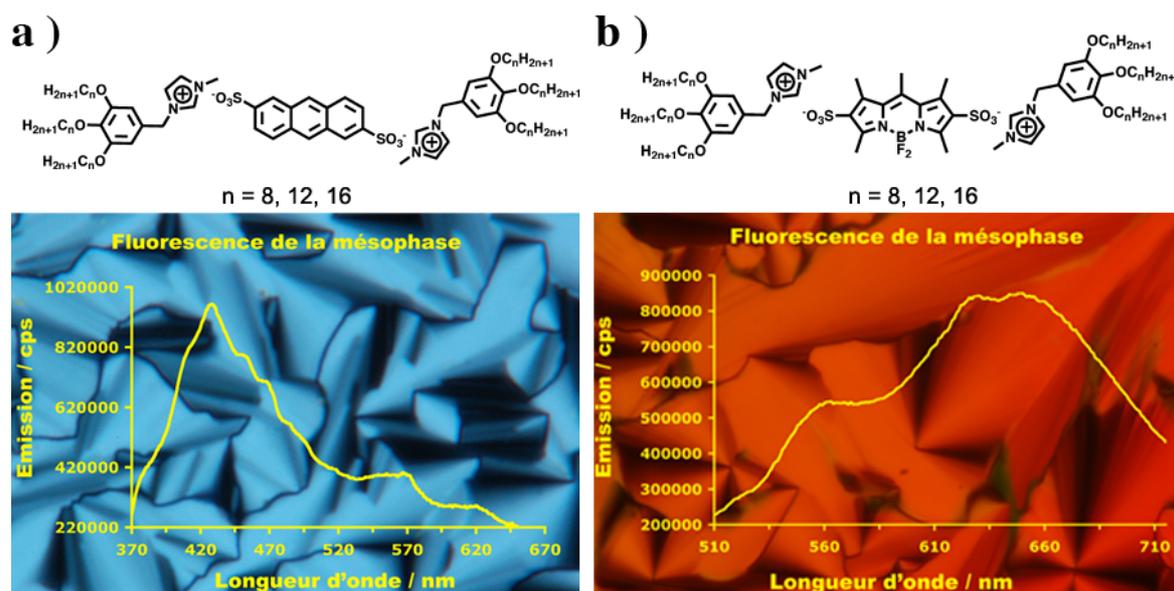


Figure 21 : Synthèse de cristaux liquides ioniques fluorescents par auto-assemblage ionique de cations mésogènes autour d'une plate-forme fluorescente dianionique de : a) Anthracène disulfonate ; b) Bodipy disulfonate.

4.4. Nanoparticules fluorescentes par auto-assemblage d'un colorant lipidique.

L'élaboration de nanoparticules organiques luminescentes composées de fragments aromatiques conjugués est particulièrement intéressante dans des domaines tels les matériaux organiques ou l'imagerie cellulaire. La présence de chaînes aliphatiques et d'un groupement ionique sur une sonde fluorescente de type Bodipy permet son auto-assemblage en nanoparticules (NPs) dans un solvant composé d'eau et de THF (Figure 22). Ces architectures moléculaires présentent une intense luminescence dans le proche infrarouge (750 nm) indiquant la formation d'agrégats J. De plus des études en microscopie électronique à transmission et en diffusion de lumière par diffraction (DLS) démontrent que la taille des NPs n'excède pas 1.5 nm. Par la suite, le dopage (20 % mol) de ces

nanoparticules par une sonde fluorescente émettant à plus haute énergie (530 nm) permettra d'effectuer un transfert d'énergie électronique vers le Bodipy formant la matrice nanométrique. Pour conclure, la libération de l'entité moléculaire encapsulée sera démontrée.

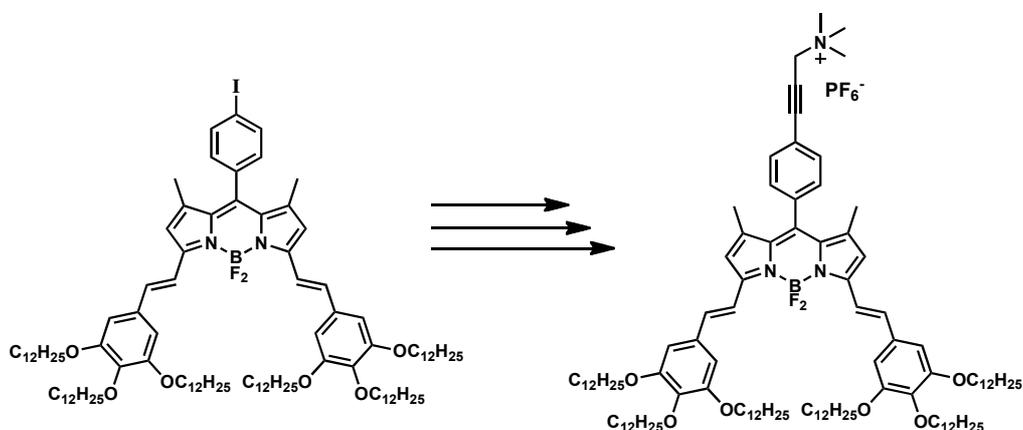


Figure 22 : Synthèse d'un Bodipy lipidique capable de s'auto-organiser en nanoparticules fluorescentes.

Références bibliographiques

- 1) Ziessel, R.; Olivier, J.-H., *Article de revue en préparation*.
- 2) Denoon Jr., C. E.; Adkins, H.; Rainey, J. L., *Org. Synth.* **1940**, *20*, No pp. given.
- 3) Georgieff, K. K., *J. Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49*, 1067.
- 4) Adkins, H.; Rainey, J. L., *Org. Synth.* **1940**, *20*, 7.
- 5) Frackler Jr, J. P., *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, *7*, 361.
- 6) Fay, R. C.; Girgis, A. Y.; Klabunde, U., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7056.
- 7) Kutal, C.; Sievers, R. E., *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 897.
- 8) Kido, H.; Saito, K., *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 397.
- 9) Hatakeyama, Y.; Kido, H.; Harada, M.; Tomiyasu, H.; Fukutomi, H., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 992.
- 10) Stary, J., *The solvent Extraction Chelates*, Pergamon Press, London, **1963**.
- 11) Sekine, T.; Hasegawa, Y., *Solvent Extraction Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, **1977**.
- 12) Enomoto, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5608.
- 13) Kalas, G.; Léder, L.; Greiner, I. n.; Kajtár-Peredy, M.; Vékey, K.; Szabó, L.; Szántay, C., *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5661.
- 14) Kishimura, A.; Yamashita, T.; Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 179.
- 15) O'Neal, W. G.; Roberts, W. P.; Ghosh, I.; Wang, H.; Jacobi, P. A., *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3472.
- 16) Shrout, D. P.; Lightner, D. A., *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 2075.
- 17) Bray, D. J.; Jolliffe, K. A.; Lindoy, L. F.; McMurtrie, J. C., *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1953.
- 18) Kumar, R.; Joshi, Y. C., *J. Indian Chem. Soc.* **2007**, *84*, 1261.
- 19) Testa, M. L.; Lamartina, L.; Mingoia, F., *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5873.
- 20) Yu, S.-Y.; Jiao, Q.; Li, S.-H.; Huang, H.-P.; Li, Y.-Z.; Pan, Y.-J.; Sei, Y.; Yamaguchi, K., *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1379.
- 21) Bi, H.-P.; Guo, L.-N.; Duan, X.-H.; Gou, F.-R.; Huang, S.-H.; Liu, X.-Y.; Liang, Y.-M., *Org. Lett.* **2007**, *9*, 397.
- 22) Demir, A. S.; Emrullahoglu, M., *Tetrahedron* **2005**, 10482.
- 23) Padwa, A.; Filipkowski, M. A.; Meske, M.; Murphree, S. S.; Watterson, S. H.; Ni, Z., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 588.
- 24) Jackson, A. H.; Johnston, P.; Kenner, G. W., *J. Chem. Soc.* **1964**, 2262.
- 25) Smith, L. I.; Holum, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3417.

-
- 26) Kurts, A. L.; Genkina, N. K.; Macias, A.; Beletskaya, I. P.; Reuto, O. A., *Tetrahedron* **1971**, 27, 4777.
- 27) Ono, N.; Yoshimura, T.; Saito, T.; Tamura, R.; Tanikaga, R.; Kaji, A., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1979**, 52, 1716.
- 28) Shono, T.; Kashimura, S.; Sawamura, M.; Soejima, T., *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 907.
- 29) Cativiela, C.; Serrano, J. L.; Zurbano, M., *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3074.
- 30) Christoffers, J., *Synth. Commun.* **1999**, 29, 117.
- 31) Cho, J.-Y.; Domercq, B.; Barlow, S.; Saponitsky, K. Y.; Li, J.; Timofeeva, T. V.; Jones, S. C.; Hayden, L. E.; Kimyonok, A.; South, C. R.; Weck, M.; Kippelen, B.; Marder, S. R., *Organometallics* **2007**, 26, 4816.
- 32) Marquet, J.; Moreno-Mañas, M.; Pacheco, P.; Prat, M.; Katritzky, A. R.; Brycki, B., *Tetrahedron* **1990**, 46, 5333.
- 33) Arumugam, S.; McLeod, D.; Verkade, J. G., *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3677.
- 34) Collman, J. P., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1965**, 4, 132.
- 35) Gonzalez, A.; Güell, F.; Marquet, J.; Moreno-Mañas, M., *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3735.
- 36) Miller, J. A.; Scrimgeour, C. M.; Black, R.; Larkin, J.; Nonhebel, D. C.; Wood, H. C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 603.
- 37) Boya, M.; Moreno-Mañas, M.; Prior, M., *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1727.
- 38) Taylor, E. C.; Hawks, G. H.; Mckillop, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2421.
- 39) Hooz, J.; Smith, J., *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4200.
- 40) Koos, M.; Steiner, B.; Repas, M., *Chem. Pap.* **1991**, 45, 279.
- 41) Marquet, J.; Moreno-Mañas, M.; Pacheco, P.; Vallribera, A., *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1465.
- 42) Gonzalez, A.; Marquet, J.; Moreno-Mañas, M., *Tetrahedron* **1986**, 42, 4253.
- 43) Marquet, J.; Moreno-Mañas, M., *Synthesis* **1979**, 348.
- 44) Carano, M.; Cicogna, F.; Houben, J. L.; Ingrosso, G.; Marchetti, F.; Mottier, L.; Paolucci, F.; Pinzino, C.; Roffia, S., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3396.
- 45) Bisaro, F.; Prestat, G.; Vitale, M.; Poli, G., *Synlett* **2002**, 11, 1823.
- 46) Jana, U.; Biswas, S.; Maiti, S., *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 4065.
- 47) Qureshi, Z. S.; Deshmukh, K. M.; Tambade, P. J.; Bhanage, B. M., *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 724.
- 48) Sakakibara, M.; Ogawa, A., *Tetrahedron Lett.* **1989**, 35, 8013.
- 49) Ranu, B. C.; Chattopadhyay, K.; Adak, L., *Org. Lett.* **2007**, 9, 4595.
- 50) Baruah, J. B.; Samuelson, A. G., *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, C57.
- 51) Murkami, H.; Matsui, Y.; Ozawa, F.; Yoshifuji, M., *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3151.

- 52) Gresham, T. L.; Jansen, J. E.; Shaver, F. W.; Frederick, M. R.; Beears, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2345.
- 53) Zanarotti, A., *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 941.
- 54) Boldron, C.; Özalp-Yaman, S.; Dgamez, P.; Tooke, D. M.; Speck, A. L.; Reedijk, J., *Dalton Trans.* **2005**, 3535.
- 55) Angelini, T.; Fringuilelli, F.; Lanari, D.; Pizzo, F.; Vaccaro, L., *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1566.
- 56) Maresca, L.; Natile, G., *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 285, 301.
- 57) Adams, T. J.; Hauser, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 287.
- 58) Emsley, J.; Ma, L. Y. Y.; Bates, P. A.; Motevalli, M.; Hursthouse, M. B., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 527.
- 59) Yeates, C. L.; Batchelor, J. F.; Capon, E. C.; Cheesman, N. J.; Fry, M.; Hudson, A. T.; Pudney, M.; Trimming, H.; Woolven, J.; Bueno, J. M.; Chicharro, J.; Fernández, E.; Fiandor, J. M.; Gargallo-Viola, D.; Gómez de las Heras, F.; Herreros, E.; León, M. L., *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 2845.
- 60) Ramirez, F.; Bhatia, S. B.; Patwardhan, A. V.; Smith, C. P., *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3547.
- 61) Pariya, C.; Marcos, Y. S.; Zhang, Y.; Fronczeck, F. R.; Maverick, A. W., *Organometallics* **2008**, 27, 4318.
- 62) Zhang, Y.; Maverick, A. W., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10512.
- 63) Komiya, S.; Yamamoto, A.; Yamamoto, T., *Chem. Lett.* **1981**, 193.
- 64) Suzuki, H.; Kobayashi, T.; Osuka, A., *Chem. Lett.* **1983**, 589.
- 65) Suzuki, H.; Kobayashi, T.; Yoshida, Y.; Osuka, A., *Chem. Lett.* **1983**, 193.
- 66) Lindley, J., *Tetrahedron* **1984**, 40, 1433.
- 67) Suzuki, H.; Yi, Q.; Inoue, J.; Kusume, K.; Ogawa, T., *Chem. Lett.* **1987**, 887.
- 68) Okuro, K.; Furuune, M.; Miura, M.; Nomura, M., *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7606.
- 69) Jiang, Y.; Wu, N.; Wu, H.; He, M., *Synlett* **2005**, 18, 2731.
- 70) Yoshida, Y.; Sato, H.; Hoshino, N.; Yamagishi, A., *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 9677.
- 71) Kercher, M.; König, B.; Zieg, H.; De Cola, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11541.
- 72) Hatakeyama, Y.; Harada, M.; Kido, H.; Tomiyasu, H.; Fukutomi, H., *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 992.
- 73) Knight, T. E.; Pablo Claude, J.; McCusker, J., *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7249.
- 74) O'Regan, B.; Grätzel, M., *Nature* **1991**, 737.
- 75) Barberá, J.; Elduque, A.; Giménez, R.; Lahoz, F. J.; López, J. A.; Oro, L. A.; Serrano, J. L.; Vallacampa, B.; Villaba, J., *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3085.

- 76) Lai, W.-Y.; Levell, J. W.; Burn, P. L.; Lo, S.-C.; Samuel, I. D. W., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4952.
- 77) Yang, X.; Froehlich, J. D.; Chae, H. S.; Harding, B. T.; Li, S.; Mochizuki, A.; Jabbour, G. E., *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4776.
- 78) Matura, V.; Guari, Y.; Larionova, J.; Guérin, C.; Caneshi, A.; Sangregorio, C.; Lancelle-Beltran, E.; Mehdi, A.; Corriu, R. J. P., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3026.

Chapitre II

Synthèse de ligands originaux par substitution de la position 3 de l'acétylacétone. Application à l'élaboration et l'étude de systèmes multichromophoriques

A. Nouvelle méthodologie de fonctionnalisation de Bodipys par un fragment 2,4-pentanedione

1. Introduction

1.1. Les Bodipys

Bodipy est une marque déposée par la firme Invitrogen-Molecular Probes. Ce nom désigne les dérivés du 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazaindacène ou **BOroDIPYrr**ométhène dont la structure générale est représentée Figure 1d. La numérotation suit celle de l'indacène (Figure 1a) et la position 8 du Bodipy est souvent nommée « pseudo-méso » en référence à son homologue porphyrine. La première synthèse de cette classe de composés fut décrite en 1968 par les travaux de Treibs et Kreuzer¹. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1980 qu'une attention particulière a été portée sur ces composés. Les Bodipys font partie de la famille des cyanines et peuvent être considérés comme des dérivés monométhines (Figure 1b) complexant un fragment BF₂. Cette structure moléculaire permet d'obtenir les caractéristiques photophysiques des cyanines ($\epsilon > 50\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) tout en améliorant les rendements quantiques ($\Phi_f > 70\%$) grâce à la suppression des chemins de désactivation non-radiatifs. Ceci est lié à la rigidification de la structure moléculaire (Figure 1c).

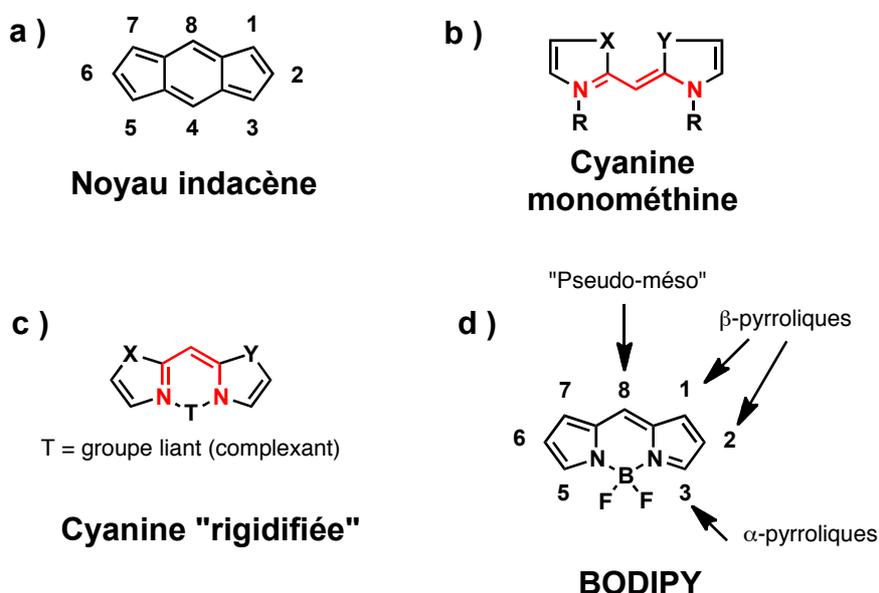


Figure 1 : Relation entre la structure d'une cyanine et celle d'un Bodipy.

Grâce à leur haut degré de fonctionnalisation, les Bodipys ont fortement attiré l'intérêt de la communauté scientifique trouvant leur place dans des domaines comme la biologie, la physique et l'opto-électronique. Les protocoles de fonctionnalisation du cœur diaza-s-indacène sont variés et

l'ensemble ne sera pas abordé dans ce chapitre mais plusieurs revues sont parues récemment sur le sujet^{2,3}.

1.2. Fonctionnalisation des méthyles en position 3 et 5 du cœur boradiaza-s-indacène

Par une condensation pouvant s'apparenter à celle de Knoevenagel, les méthyles situés en position 3 et 5 du cœur dipyrrométhène peuvent réagir sur un grand nombre d'aldéhyde aromatique aboutissant à la formation de motifs styryles (Figure 2). Cette extension de conjugaison du système électronique π , engendrée par la coplanarité du module styryle et du cœur boradiaza-s-indacène, induit un déplacement vers les plus faibles énergies (≈ 100 -150 nm) de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ et de l'émission $S_1 \rightarrow S_0$ s'expliquant par un abaissement du niveau énergétique du premier état excité S_1 ⁴. Pour une facilité d'écriture, les cœurs boradiaza-s-indacènes substitués par deux fragments styryles en position 3 et 5 seront nommés Bodipys styryles dans la suite de ce manuscrit.

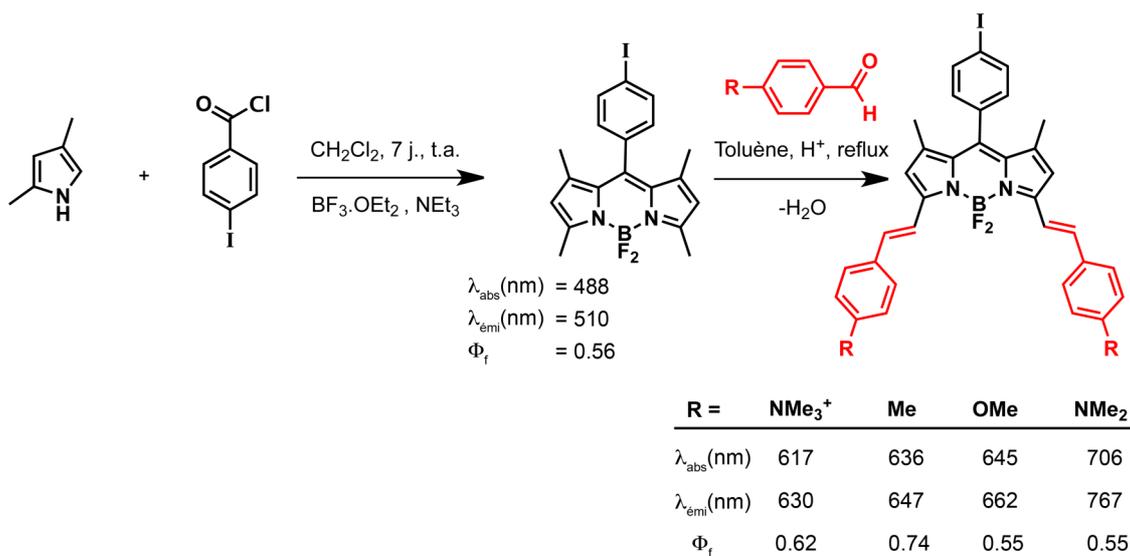


Figure 2 : Fonctionnalisation des positions 3 et 5 du cœur boradiaza-s-indacène.

En modifiant la nature des substituants présents sur les fragments styryles, il est possible de déplacer l'émission des Bodipys du rouge (R = Me) vers le proche infrarouge (R = NMe₂)⁵. La fonctionnalisation de la position 3 et 5 a permis d'élaborer de nouvelles sondes fluorescentes pour : la formation d'oxygène singulet⁶, la détection de gaz⁷, la photosensibilisation dans des cellules photovoltaïques^{8,9} ou des systèmes multichromophoriques¹⁰.

1.3. Introduction de fragments chélatants sur la structure d'un Bodipy

L'introduction de fonction complexante par l'intermédiaire d'une liaison covalente sur la structure d'un Bodipy permet l'élaboration de systèmes multichromophoriques très avantageux pour l'étude de processus de transfert d'énergie ou de transfert d'électrons intramoléculaires. La réaction de couplage croisé de type Sonogashira rend possible l'insertion de fragments chélatants de type éthyne bipyridine ou éthyne terpyridine sur l'iodure d'aryle présent en position pseudo-mésos du cœur dipyrrométhène¹¹ (Figure 3). Ces nouveaux ligands fluorescents peuvent être coordonnés à des métaux de transition (Ru, Zn, Pt) donnant dans certains cas accès au triplet du Bodipy et induire une phosphorescence lors de la relaxation radiative du chromophore organique^{12,13}. Cependant très peu d'exemples de Bodipys fonctionnalisés par des groupements chélatants ont été développés de nos jours.

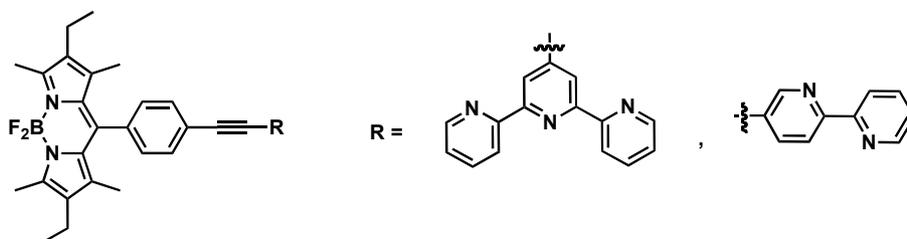


Figure 3 : Exemples de Bodipys fonctionnalisés par des groupes chélatants de type polypyridine.

1.4. Objectifs

Comme mentionné dans l'état des lieux du chapitre d'introduction, peu de dérivés de 2,4-pentanedione fonctionnalisés en position 3 et combinant des propriétés électroactives ainsi que photophysiques ont été étudiés. Il serait intéressant d'introduire ce fragment chélatant sur la structure d'un chromophore organique luminescent afin d'évaluer la capacité du nouveau ligand fluorescent à former des complexes stables avec un métal de transition ou avec des particules semi-conductrices. Dans cette optique, une méthodologie de synthèse permettant d'incorporer un fragment 2,4-pentanedione substitué en position 3 sur différents cœurs boradiaza-s-indacènes a été développée et sera exposée dans cette première partie. Les études photophysiques des nouveaux fluorophores organiques seront présentées et discutées. Par la suite, la fonctionnalisation par des sondes fluorescentes et la caractérisation de particules de TiO₂ sera présentée (Figure 4).

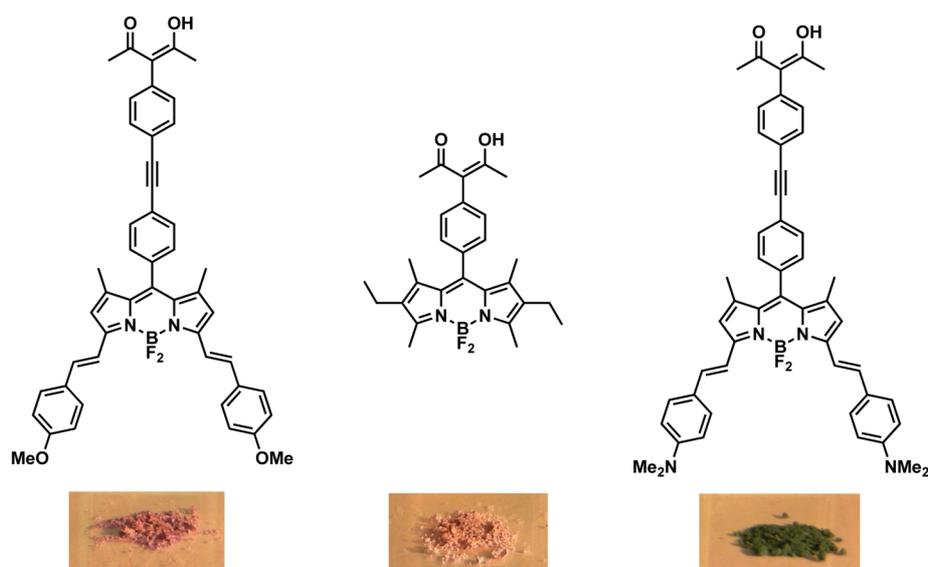


Figure 4 : Incorporation du motif 2,4-pentanedione sur différents Bodipys et leurs utilisations pour la fonctionnalisation de particules de TiO₂.

2. Synthèse de nouveaux Bodipys chélatants

2.1. Méthodologie par substitution directe de la position 3 de l'acétylacétone

Dans un premier temps, la substitution directe de l'iode porté par le cycle benzénique en position 8 du cœur boradiaza-s-indacène **1a** a été réalisée (Figure 5). Cette réaction catalysée par l'iodure de cuivre (CuI) et la *L*-proline est réalisée dans du DMSO anhydre en présence de K₂CO₃ et d'acétylacétone à 90°C pendant une nuit. Il est à noter que le DMSO et l'acétylacétone nécessitent d'être distillés avant utilisation afin de proscrire toute trace d'H₂O dans le milieu réactionnel. Le Bodipy **2** est obtenu dans des rendements modérés n'excédant jamais 25%. La formation de nombreux sous-produits non fluorescents et plus polaires est observée par CCM indiquant une forte dégradation dans les conditions utilisées. L'utilisation de DMSO non anhydre entraîne la formation du dérivé carbonylé **3** dans de très faibles rendements. Il semblerait que la présence d'un milieu aqueux basique (nucléophile) conduise à l'hydrolyse du fragment β-dicétone aboutissant à la formation de la cétone. Le composé **2** est stable à la lumière et présente une forte absorption à 525 nm ($\epsilon = 70\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et une émission centrée à 540 nm. Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de ces composés ne seront pas présentés, toutefois le Tableau 1 récapitule toutes les données photophysiques enregistrées sur les composés discutés au cours de cette partie.

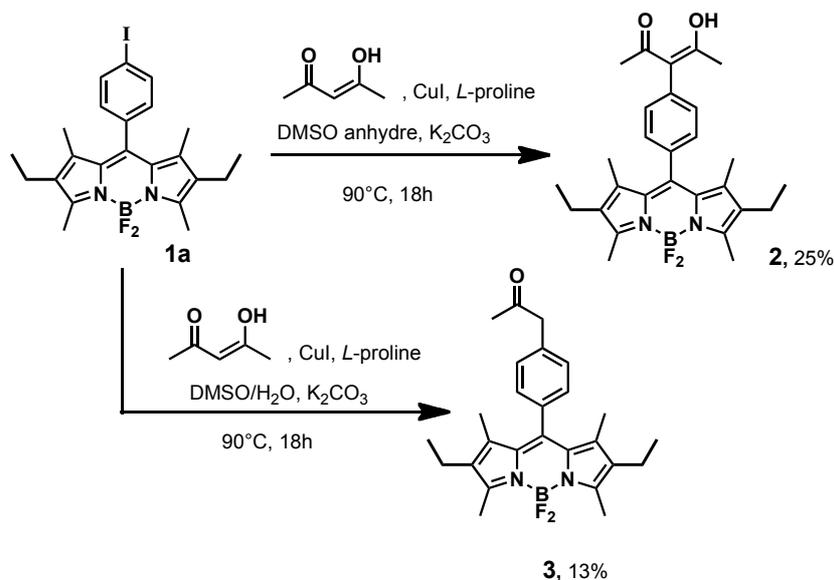


Figure 5 : Synthèse de Bodipy fonctionnalisé par le motif 2,4-pentanedione en position pseudo-méso.

Des monocristaux exploitables en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'EtOH dans une solution de **2** dans du dichlorométhane. La structure cristalline est composée de colonne selon l'axe *a*, formée par la répétition successive de molécules A/B (Figure 6a) possédant un angle de rotation de 120°C l'une par rapport à l'autre. Les plans formés par les cœurs boradiaza-s-indacènes interagissent par de faibles interactions π - π et sont espacés de 4 Å.

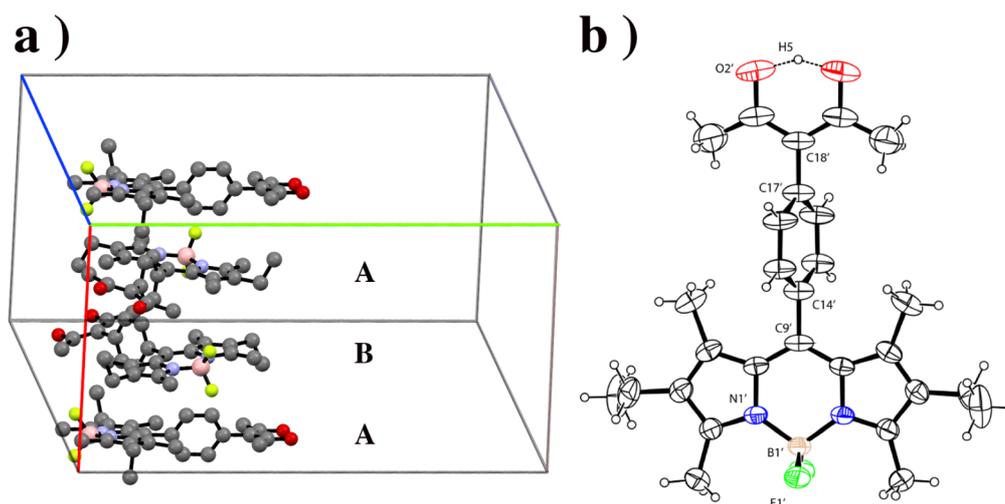


Figure 6 : a) Projection de la structure cristalline selon *c*. Les hydrogènes ont été omis par soucis de clarté ; b) Représentation ORTEP de **2**. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées à 50% de probabilité.

Les fragments acacH des deux fluorophores formant les colonnes présentent des longueurs de liaisons et des angles dièdres en adéquation avec la forme délocalisée énolique et pouvant être comparées à celles de cycles aromatiques¹⁴⁻¹⁶. Les longueurs de liaisons entre les atomes formant le fragment acacH sont (molécule A) C(17)-O(3) 1.306(8), C(17)-C(16) 1.399(9), C(16)-C(19) 1.393(8), C(19)-O(2) 1.317(8) ; (molécule B) C(19')-O(2') 1.306 (6), C(19')-C(18') 1.392(7) Å. Le motif 2,4-pentadione est quasiment coplanaire avec le cœur boradiaza-s-indacène et présente des angles dièdres de 11.9° et 2.5° pour les molécules A et B respectivement tandis que les angles dièdres formés entre le fragment acacH et le cycle benzénique présentent une quasi perpendicularité justifiée par les angles de 78.1°C et 70.8°C pour les molécules A et B.

La stratégie de substitution directe d'un halogénure aromatique par l'acétylacétone a été tentée sur un dérivé Bodipy présentant une extension du cœur boradiaza-s-indacène (composé **4**, Figure 7). Cependant le produit escompté n'a jamais été isolé. Lors de cette expérience, une disparition totale du produit de départ s'additionne à l'apparition d'une forte dégradation justifiée par la couleur brunâtre du milieu réactionnel après catalyse. La perte totale de la fluorescence indique une dégradation du cœur Bodipy. Il s'avère que la méthodologie développée se limite à des édifices moléculaires robustes.

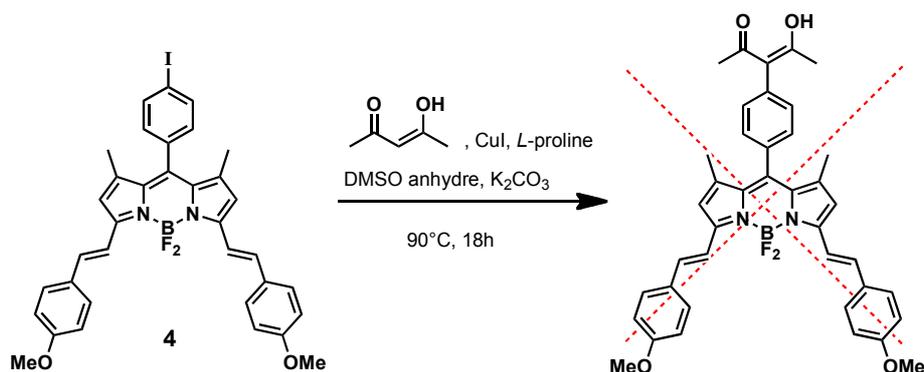


Figure 7 : Tentative de substitution par l'acétylacétone de l'iodure aromatique d'un Bodipy fonctionnalisé par deux fragments styryles, dans du DMSO catalysé par CuI.

2.2. Élaboration du synthon acacHPhI et son application à la fonctionnalisation de Bodipys

Les conditions précédemment décrites ne permettent pas de fonctionnaliser des architectures moléculaires sensibles démontrées par l'impossibilité d'introduire le ligand acacH sur le composé **4** (Figure 7). Il était nécessaire de développer un synthon portant la fonction acacH et capable d'être incorporé facilement sur des chromophores organiques sensibles moyennant des conditions plus douces que l'utilisation de K₂CO₃ dans du DMSO à chaud. Dans cette problématique, la substitution

sélective d'un iodure du 1,4-diiodobenzène en présence de acacH a été réalisée dans les mêmes conditions qu'explicitées précédemment. Afin d'optimiser la formation du synthon monosubstitué **5**, la réaction est réalisée en présence de 3 équivalents molaires de 1,4-diiodobenzène par rapport à l'acétylacétone. Des rendements avoisinant 70 % sont obtenus, et l'excès de 1,4-diiodobenzène est recyclé lors de la purification du milieu réactionnel sur chromatographie sur gel de silice.

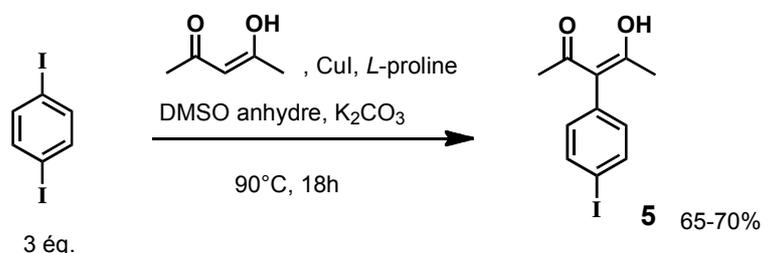


Figure 8 : Substitution sélective d'un iodure du 1,4-diiodobenzène par l'acétylacétone en présence de CuI dans DMSO anhydre.

La présence de l'iodure aromatique sur le composé 3-(4-iodobenzène)-2,4-pentanedione (**5**) permet l'introduction de ce synthon par une réaction catalytique de type Sonogashira sur différents chromophores organiques possédant une fonction éthyne terminale. De cette manière, différents Bodipys, variant par l'extension de la conjugaison du noyau aromatique, peuvent être fonctionnalisés par le fragment chélatant **5** (Figure 9).

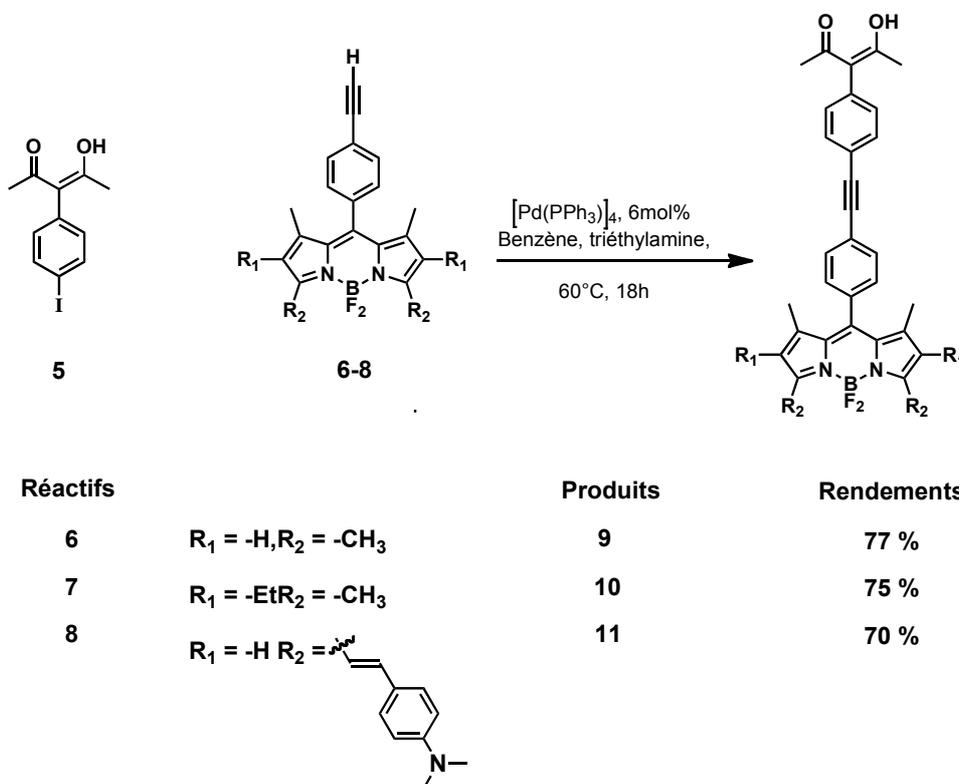


Figure 9 : Couplage de type Sonogashira du dérivé iodé **5** sur différents éthyneyles Bodipys.

Des rendements variants entre 70 et 80 % sont obtenus et confirment la stratégie élaborée. Cette méthodologie a ainsi permis d'introduire le ligand acacH sur l'émetteur proche infrarouge **8** ($\lambda_{\text{emi}} = 764 \text{ nm}$) ; cette fonctionnalisation était préalablement impossible lors de l'utilisation des conditions DMSO/ $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CuI}$.

2.3. Extension de la méthodologie par fonctionnalisation d'acacHPhI par une fonction acétylénique terminale

2.3.1. Synthèse et utilisation pour la fonctionnalisation de Bodipys

Le prochain objectif consistait en l'élaboration d'un composé acacH comportant une fonction acétylénique terminale. L'acquisition de ce nouveau synthon permettrait d'une part de raccourcir la synthèse des sondes fluorescentes en s'affranchissant de l'introduction préalable des groupements éthylnes terminaux (Figure 9) et d'autre part d'incorporer le fragment acacH sur des dérivés de Bodipys dont la synthèse d'acétyléniques terminaux est rendue impossible en raison d'une polymérisation des produits, nous reviendrons sur ce point par la suite. Dans cette problématique, l'introduction d'un acétylénique protégé a été réalisée sur la 3-(4-iodobenzène)-2,4-pentadione **5** par couplage croisé du triméthylsilyle acétylène ($\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) en présence du couple catalytique $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{CuI}$ permettant d'obtenir le composé **12** (Figure 10). Malheureusement ce composé révèle une forte instabilité et sa déprotection s'est systématiquement soldée par un échec malgré plusieurs protocoles utilisés.

Des exemples sont présents dans la littérature où des couplages croisés de Sonogashira sont réalisés par déprotection *in situ* de l'alcyne protégé suivi de son insertion sur des halogénures aromatiques en présence d'un complexe de palladium dans un milieu réactionnel biphasique¹¹. Ce protocole a été expérimenté sur l'intermédiaire **12** en utilisant un milieu réactionnel biphasique benzène/ H_2O , en présence de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, de NaOH et d'un agent de transfert de phase $[\text{PhCH}_2\text{NEt}_3]\text{Cl}$. Ce sel d'ammonium permet d'introduire le réactif organique silylé dans la phase aqueuse afin d'y être déprotégé et couplé sur le dérivé iodé Bodipy **1a** (Figure 10). Cependant ces conditions n'ont pas permis la formation de l'intermédiaire **13** souhaité, seul le dérivé carbonyle **14** a été isolé néanmoins avec des rendements satisfaisants. Des essais d'énolisation de la cétone **14** en présence de *t*-BuOK dans du THF anhydre suivie de l'addition nucléophile sur le trifluoro acétate d'éthyle ont été tentés afin d'introduire le fragment trifluorométhane- β -dicétone ; cependant seule la dégradation du dérivé Bodipy **14** a été observée dans ces conditions.

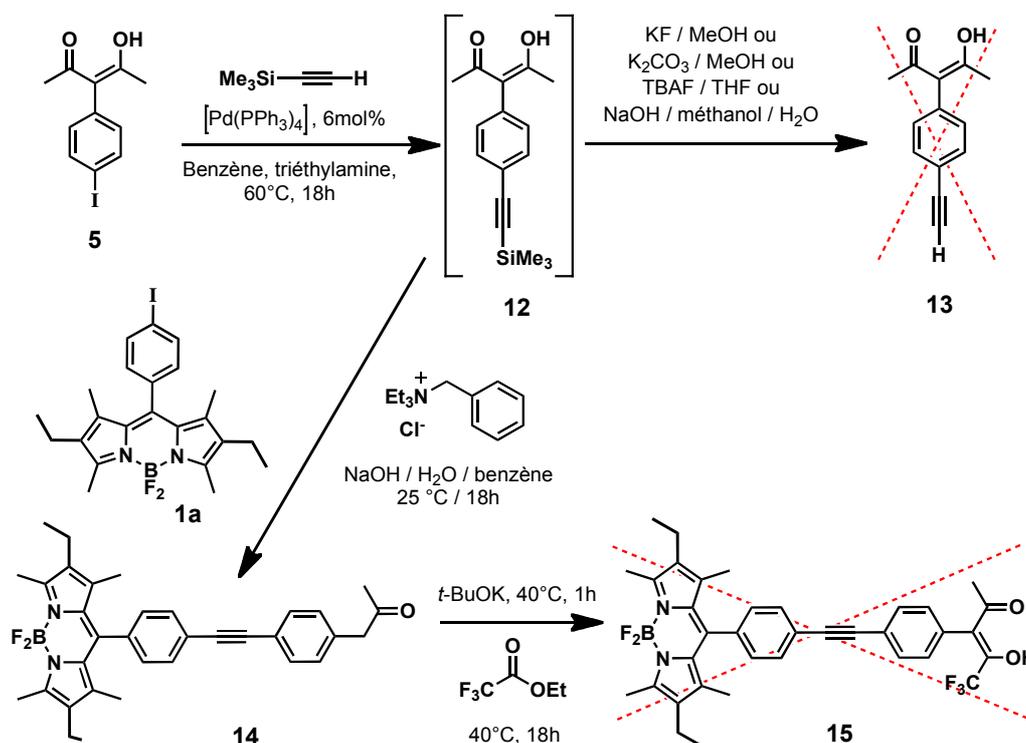


Figure 10 : Tentative de synthèse « *one-pot* » de dérivés Bodipys fonctionnalisés par un groupement acacH.

Afin de s'affranchir de l'instabilité de l'intermédiaire **12**, l'introduction directe de la fonction acétylénique terminale était nécessaire. La solution proposée consiste, par une réaction « *one-pot* », à insérer l'acétylène gaz^{17,18} sur le dérivé aromatique d'acacH **5** suivi du couplage de l'intermédiaire **13** obtenu sur les différents dérivés iodés de Bodipy **1b** et **4** (Figure 11). Le benzène offre une bonne solubilité de l'acétylène gaz (0.25 mmol/mL) permettant son utilisation en tant que solvant. Le même milieu réactionnel est utilisé lors des deux réactions de couplage croisé moyennant un dégazage à l'argon après la première étape, s'assurant ainsi que la totalité de l'acétylène gaz dissous soit retirée. Les composés **9** et **17** sont obtenus avec un rendement d'environ 65% sur deux étapes validant la méthodologie développée.

Le couplage croisé de l'intermédiaire **13** sur différents dérivés d'iodures aromatiques de Bodipys permet l'insertion du fragment chélatant acacH sur ces sondes fluorescentes en une seule réaction permettant de s'affranchir de la synthèse préalable des différents fragments éthylnyles terminaux sur les chromophores. Cette méthodologie de synthèse va être utilisée afin d'introduire le dérivé **13** sur des structures moléculaires dont la synthèse d'acétylène terminal est impossible.

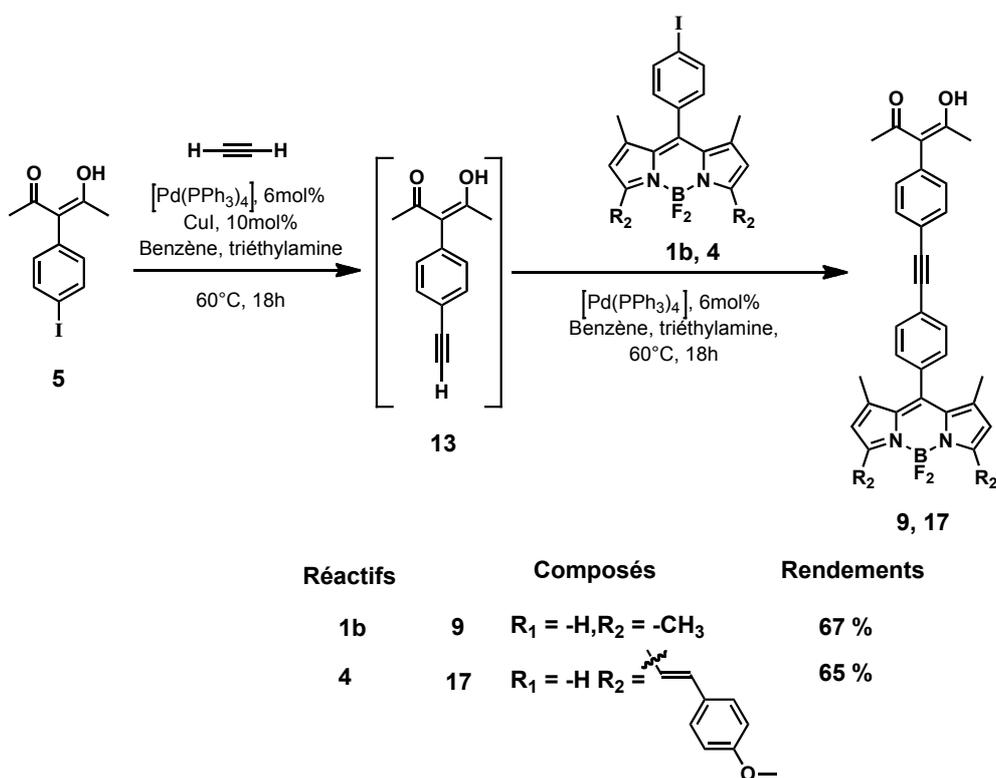


Figure 11 : Synthèse « one-pot » de l'intermédiaire acétylénique terminal **13** et son couplage sur différents Bodipys, variant par leur extension de conjugaison du noyau aromatique, en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$.

Une des techniques développées au laboratoire permet la substitution des fluorures présents sur l'atome de bore par un réactif de Grignard. Cette technique rend possible l'introduction d'un fragment 1-éthynyle-4-iodobenzène sur l'atome de bore d'un Bodipy. Cependant, comme mentionné préalablement, la synthèse d'acétyléniques terminaux sur ces iodures d'aryles s'est systématiquement soldée par un échec en raison d'une polymérisation des fonctions acétyléniques terminales liés à une trop grande proximité des fonctions (Figure 12).

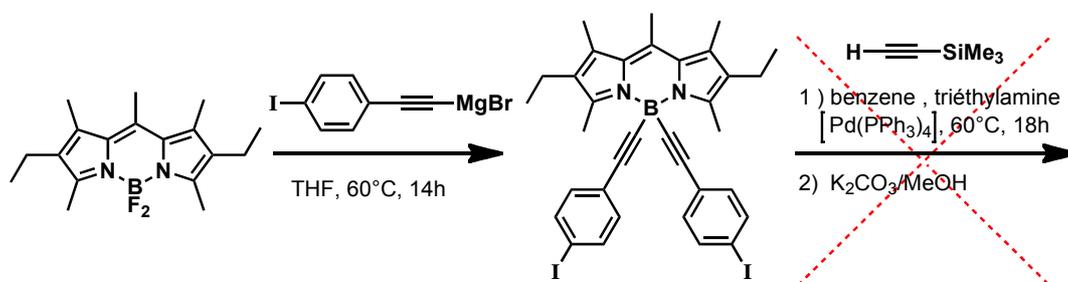


Figure 12 : Essai d'insertion d'acétylènes terminaux sur des iodures aromatiques portés par le bore d'un Bodipy.

Cependant, l'intermédiaire **13** permettrait d'incorporer, par couplage croisé, deux ligands acacH sur des Bodipys dont les deux fluorures présents sur le bore ont été préalablement substitués par deux modules 1-éthynyle-4-iodobenzène (Figure 13).

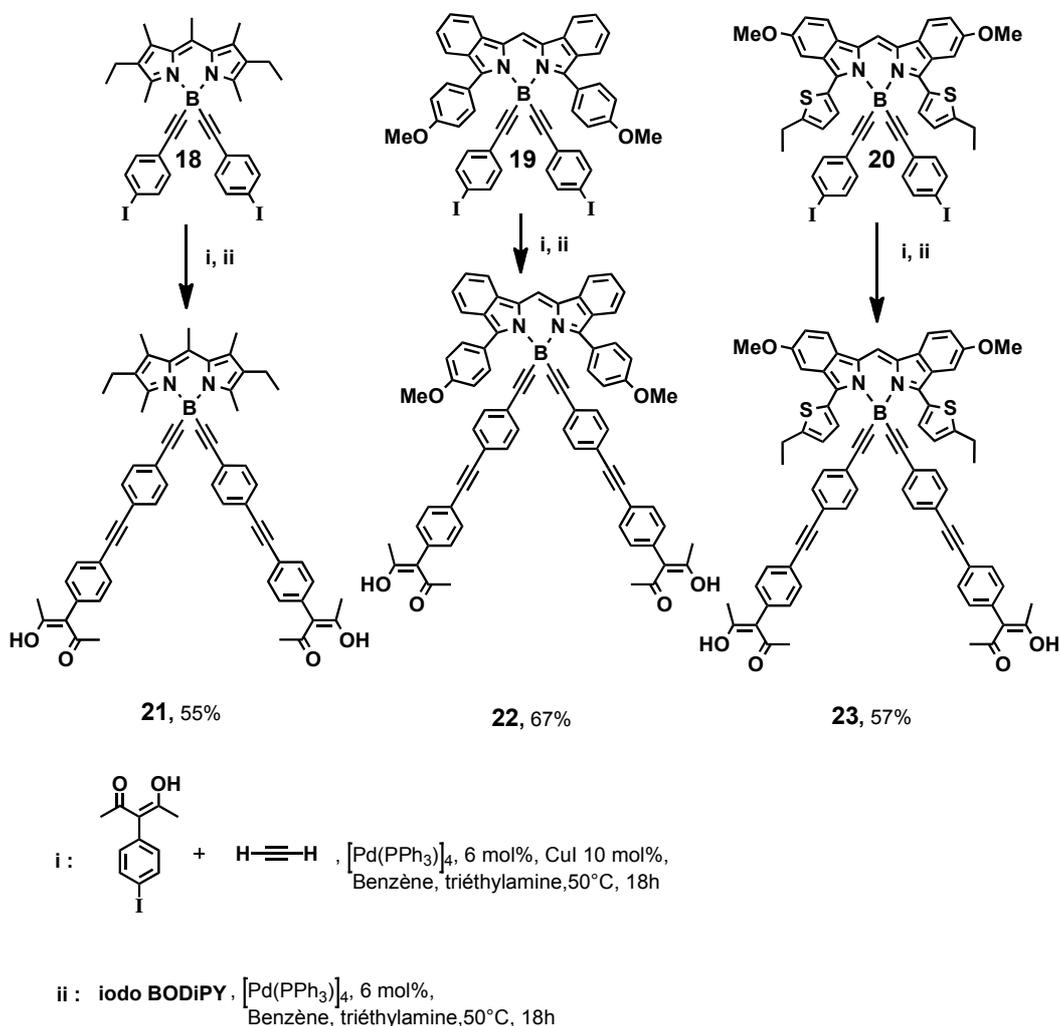


Figure 13 : Synthèses des dérivés **21**, **22** et **23** par réaction « *one-pot* » d'iodure aromatique d'acacH sur des précurseurs Bodipys fonctionnalisés sur le bore.

Nous nous sommes proposés de tester la méthodologie « *one-pot* » impliquant l'intermédiaire acétylénique vrai **13** pour substituer les iodures des composés Bodipys variant par la nature du cœur diaza-s-indacène (Figure 13). La synthèse des précurseurs di-iodés **18**¹⁹, **19**²⁰, **20**²¹ ne sera pas détaillée dans ce manuscrit et a été précédemment décrite par notre groupe. Les dérivés **21**, **22**, **23** ont été obtenus par couplage de l'intermédiaire **13** en présence des précurseurs iodés respectifs (Figure 13) avec de bons rendements (55 et 67 %) correspondant à deux étapes soit un rendement par étape de 82 %.

2.3.2. Propriétés optiques

Les propriétés photophysiques des composés ont été étudiées dans du dichlorométhane non dégazé à température ambiante. Les spectres d'absorption des composés **21-23** sont représentés Figure 14. La bande d'absorption à 300 nm est commune à toute la série et reflète l'absorption du fragment diphenyle acétylène. Les absorptions à plus basse énergie d'une valeur de 515, 643 et 709 nm sont attribuées à la transition de l'état fondamental S_0 vers l'état excité S_1 du cœur difluoro-bora-diaza-s-indacène^{2,3,5,22,23}. La faible absorption observée entre 360 et 400 nm peut être attribuée à la transition $S_0 \rightarrow S_2$.²⁴

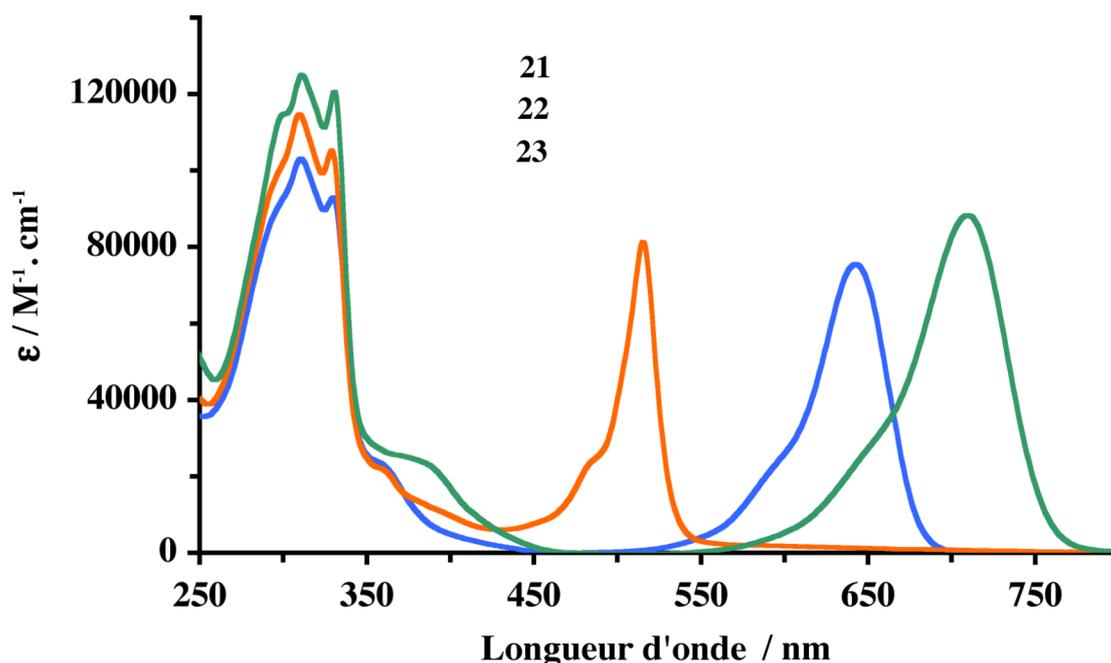


Figure 14 : Spectres d'absorption de **21**, **22**, **23** dans du dichlorométhane non dégazé ($c \approx 10^{-5}$ M) à température ambiante.

Les spectres d'émission de **21-23** sont représentés Figure 15. Une excitation dans la bande d'absorption de plus faible énergie ($S_0 \rightarrow S_1$) entraîne une forte émission des composés à **532**, **672**, **749** nm. La bonne image miroir observée entre la bande d'absorption de plus basse énergie et la bande d'émission ainsi que les temps de vie variant entre 3 et 15 ns, sont caractéristiques des émetteurs singulets. La désactivation radiative est plus rapide (10^8 s⁻¹) que la désactivation non-radiative (5×10^7 s⁻¹) démontrant que l'état excité S_1 relaxe préférentiellement de manière radiative. Les faibles déplacements de Stokes de **582**, **645** et **513** cm⁻¹ observés respectivement pour **21**, **22** et **23** indique aucune modification majeure de la géométrie moléculaire entre l'état fondamental (S_0) et l'état excité (S_1). Les données photophysiques de l'ensemble des composés synthétisés sont données dans le Tableau 1.

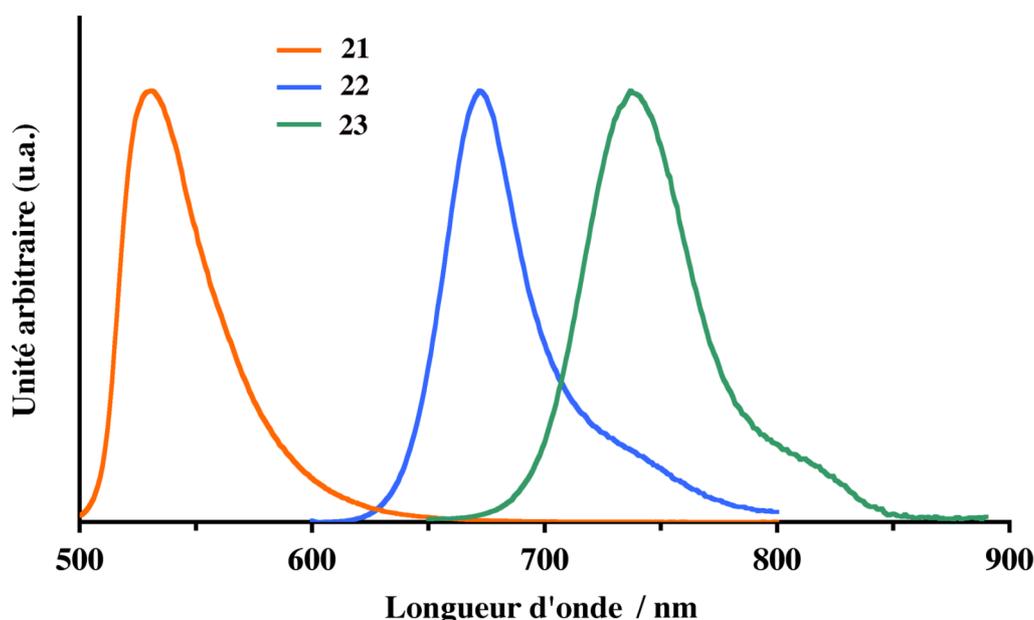


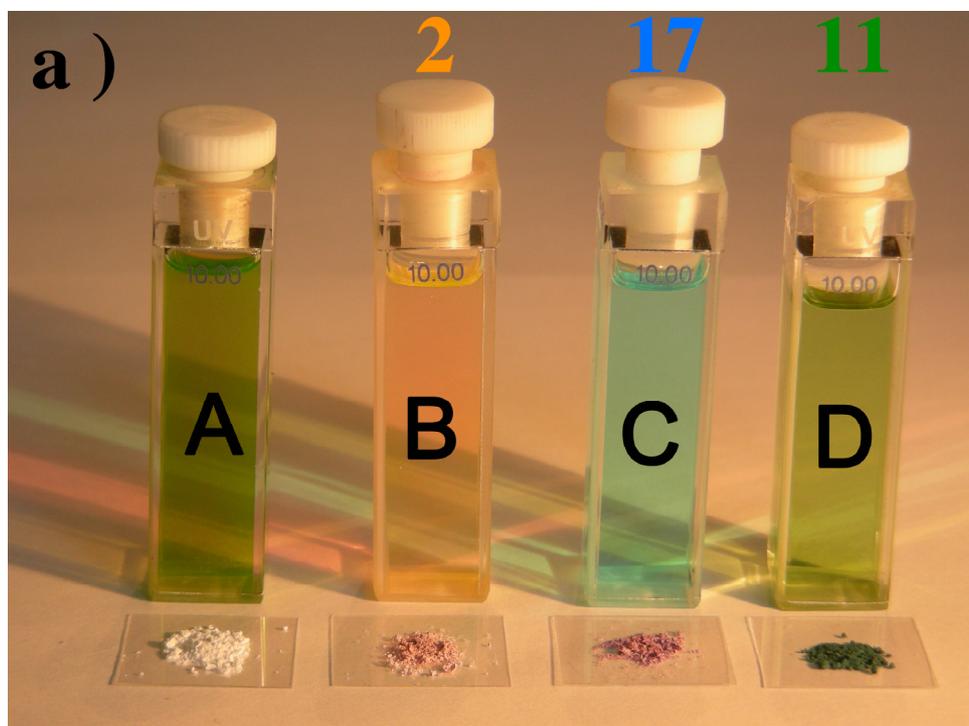
Figure 15 : Spectre d'émission normalisé de **21** ($\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm), **22** ($\lambda_{\text{exc}} = 595$ nm) et de **23** ($\lambda_{\text{exc}} = 630$ nm) dans du dichlorométhane aéré à température ambiante.

	λ_{abs} (nm)	ϵ $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{f} (nm)	$\Phi_{\text{f}}^{\text{a}}$	τ_{f} (ns)	k_{r}^{b} 10^8 s^{-1}	k_{nr}^{b} 10^8 s^{-1}
2	525	70 000	540	0.90	8.0	1.12	0.13
3	525	71 300	539	0.91	9.0	1.01	0.10
6	502	76 000	514	0.53	3.0	1.77	1.57
7	524	75 000	541	0.60	8.0	0.75	0.50
11	705	103 000	764	0.25	3.0	0.83	2.5
14	526	68 000	541	0.63	7.0	0.90	0.53
17	645	132 000	662	0.55	9.0	0.61	0.50
21	515	73 000	533	0.70	15.0	0.47	0.20
22	643	75 000	672	0.66	13.0	0.51	0.26
23	709	88 000	749	0.50	9.0	0.56	0.56

Tableau 1 : a) déterminé à température ambiante en utilisant la rhodamine 6G comme référence ($\phi_{\text{f}} = 0.78$ dans l'eau, $\lambda_{\text{exc}} = 488\text{nm}$). Tous les Φ_{f} sont corrigés en fonction de l'indice de réfraction du milieu ; b) Calculé en utilisant l'équation suivante : $k_{\text{r}} = \Phi_{\text{f}} / \tau_{\text{f}}$, $k_{\text{nr}} = (1 - \Phi_{\text{f}}) / \tau_{\text{f}}$, en considérant que tous les électrons de l'état fondamental peuplent l'état excité.

3. Application des sondes fluorescentes chélatantes pour la fonctionnalisation de particules de TiO₂

Comme discuté dans le chapitre d'introduction, les ligands acacH montrent une bonne aptitude à former des complexes stables avec les métaux de transitions. De plus, l'équipe du Pr. Crabtree et coll. démontra la fonctionnalisation de particules de TiO₂ par chélation d'un fragment acac⁻ présent sur une architecture moléculaire photosensibilisable²⁵. Motivés par ces résultats, nous avons entrepris la fonctionnalisation de poudres de TiO₂ (Degussa, P25)[®] par les sondes fluorescentes **2**, **11** et **17** préalablement fonctionnalisées par le ligand acacH. Les colorants ont été solubilisés dans du dichlorométhane et mélangés à une dispersion de TiO₂ dans de l'isopropanol. Après 2 heures d'imprégnation, une diminution d'environ 50 % de la coloration des solutions est observée attestant de la chélation des fluorophores organiques sur le TiO₂. Le milieu réactionnel est ensuite filtré et le solide coloré lavé vigoureusement avec du dichlorométhane sous ultrasons. Après séchage, les couleurs des poudres de TiO₂ sont orange, bleue et verte certifiant l'ancrage de manière covalente des sondes fluorescentes sur le TiO₂ mésoporeux. De plus, le traitement de ces particules par les dérivés Bodipys portant une fonction iodo et non acacH ne permet pas leur imprégnation sur le solide prouvant le caractère chélatant de la β-dicétone (Figure 16a).



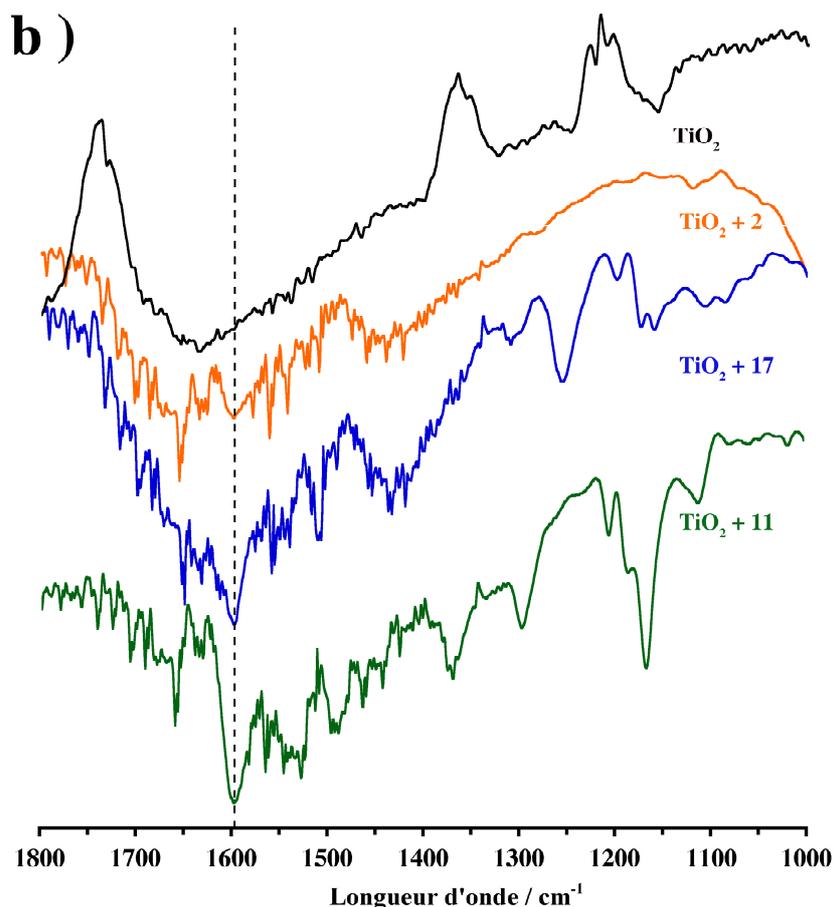


Figure 16 : a) Poudres de TiO_2 fonctionnalisées par les composés **2**, **17** et **11** et leur solutions dans du dichlorométhane. La solution **A** est un mélange équimolaire des précurseurs iodés de **2**, **17** et **11**. Les solutions **B**, **C** et **D** sont des solutions de **2**, **17** et **11** ($c \approx 10^{-5}$ M) respectivement. Les solides disposés sur les plaques de verre correspondent aux poudres de TiO_2 fonctionnalisées par les solutions de colorants correspondantes (**A**, **B**, **C**, **D**). b) Spectre infrarouge FT-IR des poudres de TiO_2 modifiés par les sondes fluorescentes fonctionnalisées par acacH dispersées dans des pastilles de KBr. TiO_2 vierge (noir), $\text{TiO}_2 + \mathbf{2}$ (orange), $\text{TiO}_2 + \mathbf{17}$ (bleu), $\text{TiO}_2 + \mathbf{11}$ (vert).

Afin de prouver l'incorporation des colorants sur les poudres de TiO_2 , des spectres infrarouges ont été enregistrés sur les poudres dispersées dans des pastilles de KBr (Figure 16b). L'apparition d'une nouvelle bande à 1596 cm^{-1} sur les poudres après fonctionnalisation témoigne de la complexation du module 2,4-pentanedione sur l'atome de Ti, cette bande d'absorption en solution se situant à 1599 cm^{-1} . De plus l'absence de cette bande dans le spectre d'absorption infrarouge des poudres vierges confirme la chélation des chromophores organiques. Les fragments acacH sont connus pour former des complexes de coordination stables en présence de titane^{26,27} ou d'autres métaux de transition²⁸. L'énergie de liaison entre les dérivés acacH et les sites vacants de TiO_2 est plus élevée que dans le cas de dérivés carboxyliques rendant les ligands β -dicétones très attractifs pour la fonctionnalisation de matériaux²⁵. De plus, nous pensons que les dérivés 2,4-pentanedione sont

moins sensibles à l'hydrolyse que leurs homologues carboxylates pouvant faciliter leur utilisation dans des cellules photovoltaïques.

4. Conclusion

Une nouvelle méthodologie permettant l'incorporation de fragments chélatants acacH sur des chromophores organiques a été développée. L'insertion directe d'acétylacétone sur un dérivé iodé de Bodipy au moyen d'une catalyse au cuivre a été réalisée avec de faibles rendements et s'est révélée impossible sur des noyaux boradiaza-s-indacènes plus riches en électrons. Afin de contourner ces problèmes synthétiques, un premier synthon acacH-phenyliodo (**5**) a été élaboré et a permis d'accéder par un couplage de Sonogashira sur différents éthylnyles terminaux de Bodipy, à de nouvelles sondes fluorescentes chélatantes.

L'optimisation de ce synthon par incorporation d'un fragment éthylnyle terminal s'est soldée par un échec lors des différentes tentatives de déprotection du précurseur acétylénique silylé **12**. Une réaction « *one-pot* » fournit l'intermédiaire 3-[4-éthynylbenzène]-2,4-pentanedione **13** et permet d'accéder via un couplage croisé, sur les précurseurs iodo aromatiques correspondants, à de nouveaux Bodipys chélatants préalablement inaccessibles en raison de l'instabilité des dérivés acétyléniques terminaux. Tous les composés synthétisés démontrent une forte luminescence prouvant que l'intégration du fragment chélatant acacH ne modifie pas les propriétés optiques de ces nouveaux ligands.

De plus, des poudres de TiO₂ ont été fonctionnalisées par trois sondes fluorescentes se différenciant par le niveau d'énergie du premier état excité S₁ permettant d'obtenir des poudres rouges, bleues et vertes. Les spectres IR enregistrés après imprégnation démontrent l'incorporation des colorants. De plus, l'absence de fluorescence des ligands, normalement observée en solution, est une bonne indication de l'injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur.

La méthodologie d'insertion de modules acacH sur des sondes fluorescentes étant mise au point, son efficacité sera démontrée dans la suite de ce chapitre pour l'élaboration de systèmes multichromophoriques composés d'un centre métallique de Pt ou d'Ir complexé par un ligand acac substitué en position 3 par divers chromophores organiques.

B. Synthèse et étude photophysique d'une dyade composée d'un centre métallique Pt complexé par un Bodipy(acac)

1. Introduction

1.1. Généralité

De par leurs propriétés de luminescence, les complexes plan carré de platine ont été fortement étudiés durant ces dernières décennies. Dans le cas des complexes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ou $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ aucune luminescence n'est observée en raison d'une désactivation non radiative de l'état excité d-d centré sur le métal. L'introduction de ligands aromatiques autour de l'ion platine permet l'ajustement des niveaux d'énergie des états excités induisant une désactivation radiative (luminescence). Plus précisément, la chélation de l'ion Pt^{2+} par le ligand cyclométallé 2-phénylpyridine (ppy = C^N) et par un deuxième ligand organique non cyclométallé, qualifié d'auxiliaire ou de périphérique (LX) permet de générer des états excités centrés sur les ligands aromatiques (LC) et issus du transfert de charge métal vers ligand (MLCT). Il a été démontré que pour cette catégorie de complexes, la luminescence observée provient de la relaxation d'un état excité mixé attribué majoritairement à l'état excité ^3LC mélangé à l'état excité $^1\text{MLCT}$ ^{29,30}. Un ligand auxiliaire très utilisé est l'acacH, cependant peu d'exemples ont été étudiés où des ligands de types 2,4-pentanedione fonctionnalisés en position 3 sont impliqués dans des complexes luminescents de platine (Figure 17).

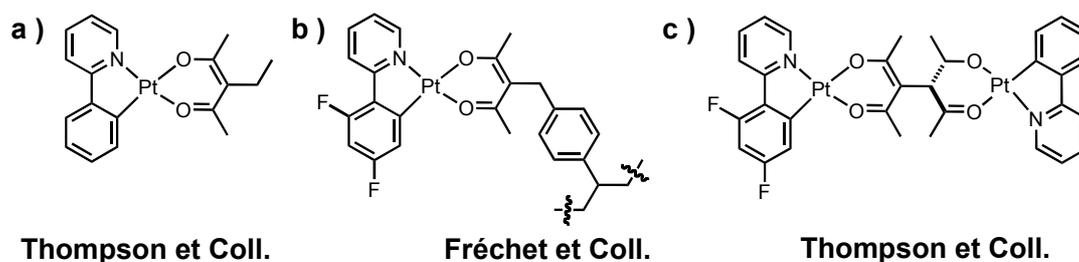


Figure 17 : Exemples de complexes de platine impliquant un ligand auxiliaire acétylacétonate substitué en position 3.

En 2002, l'équipe du Pr. Thompson publia l'étude de la phosphorescence de complexes de Pt(ppy) où le ligand auxiliaire était le 3-éthyle-2,4-pentanedionate (Figure 17a)³¹. En 2004, Pr. Fréchet et coll. ont démontré les propriétés phosphorescentes d'un polymère comportant un fragment acac substitué en position 3 et participant à la chélation d'un complexe de Pt(dFppy) (Figure 17b)³². Plus récemment l'équipe du Pr. Thompson rapporta l'étude physico-chimique d'une dyade ou un ligand ditopique, composé par deux acacH reliés en position 3, effectue la jonction entre 2 complexes

orthométallés de platine possédant des niveaux d'énergie à l'état excité différents (Figure 17c)³³. Il démontra qu'un transfert d'énergie est réalisable entre l'état excité mixé de la sous-unité fluorée vers celle possédant l'état excité triplet de plus basse énergie (ligand non-fluoré).

1.2. Exemples de dyades Pt-fluorophores organiques

D'autre part, des systèmes multichromophoriques composés d'un complexe de platine et d'un chromophore organique ont été étudiés et leurs études photophysiques s'avèrent fortement intéressantes tant au niveau fondamental que pour des applications potentielles. Généralement, les chromophores organiques sont reliés avec le complexe de platine par l'intermédiaire d'un pont éthyne^{34,35}. Tirant avantage de ce type de connexion moléculaire, notre groupe a récemment démontré^{36,37} qu'il était possible de transférer l'énergie de l'état triplet MLCT d'un complexe terpyridine platine vers l'état triplet (accessible par couplage spin-orbite) d'un Bodipy en transitant par un état de séparation de charge se situant entre les niveaux d'énergie S^1 du chromophore et $^3\text{MLCT}$ du complexe métallique. L'état peuplé triplet du chromophore organique se désactive de manière radiative induisant une phosphorescence détectable à basse température (Figure 18).

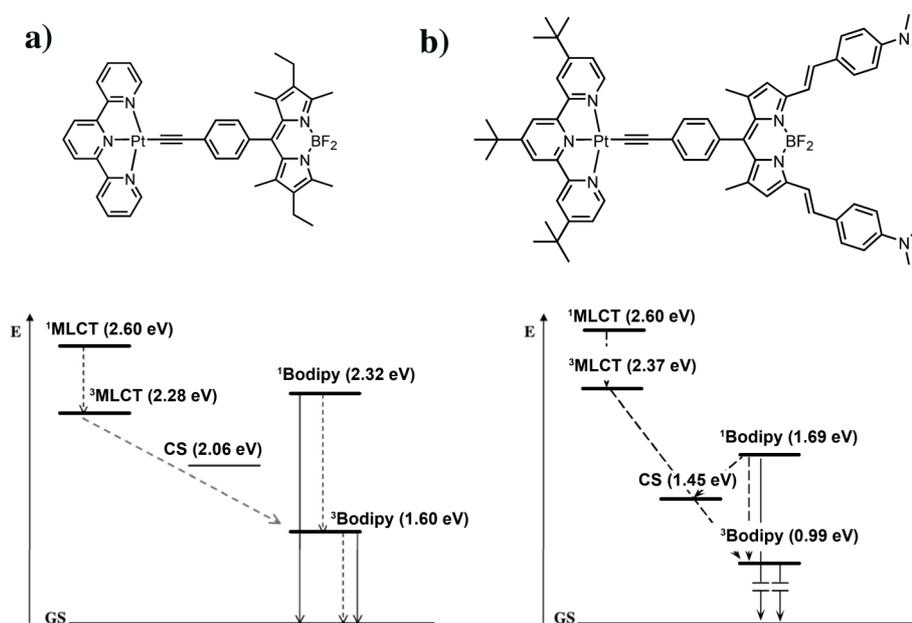


Figure 18 : Diagramme d'énergie de deux Bodipys variant par l'extension de conjugaison du noyaux aromatique. Les lignes pointillées et pleines correspondent au processus de désactivation non-radiatif et radiatif respectivement. L'échelle des énergies en ordonnée est arbitraire. GS = niveau fondamental.

1.3. Objectifs

Au regard de la littérature, les fluorophores organiques sont généralement connectés aux complexes du platine par une jonction éthylique. Cependant de rares exemples sont étudiés où des ligands acacH sont utilisés pour incorporer un fluorophore sur un complexe de platine orthométallé. Dans ce contexte et enthousiasmé par les résultats préliminaires tant au niveau de la méthodologie que des propriétés chélatantes des dérivés acacH précédemment étudiées (partie A, chapitre II), nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la synthèse et à l'étude photophysique de complexes du platine orthométallés formés d'un ion Pt^{2+} complexé par la 2-phénylpyridine et la 3-(4-iodobenzène)-2,4-pentanedione (**5**).

Par la suite, la méthodologie précédemment développée permettra l'insertion du ligand 3-(4-éthynylebenzène)-2,4-pentanedione (**13**) sur une nouvelle catégorie de Bodipys où les modules styryles sont fonctionnalisés par des fragments hydrocarbonés trialkoxydodécyles. Tirant avantage du fragment chélatant préalablement introduit, une nouvelle dyade composée d'un complexe du platine orthométallé et de la sonde fluorescente Bodipy sera synthétisée (Figure 19). La présence des chaînes hydrocarbonées permettra sa déposition en film mince et les études photophysiques préliminaires en solution et à l'état solide seront discutées.

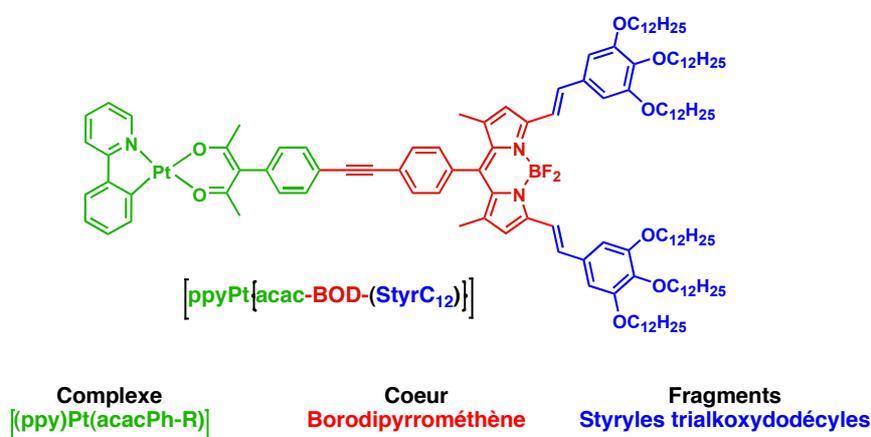


Figure 19 : Dyade $[ppyPt\{acac-BOD-(StyrC_{12})\}]$ composée d'un complexe du platine orthométallé et d'un chromophore organique Bodipy distyryle fonctionnalisé par des chaînes grasses.

2. Synthèse et assemblage des différents modules composant la dyade

2.1. Synthèse du précurseur $[ppyPt(acacPhI)]$

Dans un premier temps, l'aptitude du ligand **5** à complexer l'ion Pt^{2+} (II) a été étudiée. Dans ce but, le complexe **24** a été synthétisé par fragmentation d'un équivalent du complexe dimérique de

platine³⁸ par réaction biphasique solide-liquide avec un sel d'argent³⁹ en présence de 3 équivalents de la β -dicétone **5** dans du THF anhydre à chaud (Figure 20). L'apparition d'une légère luminescence verte témoigne de la formation du composé **24**. Le complexe est obtenu avec un rendement de 70% et peut être purifié par chromatographie sur gel de silice.

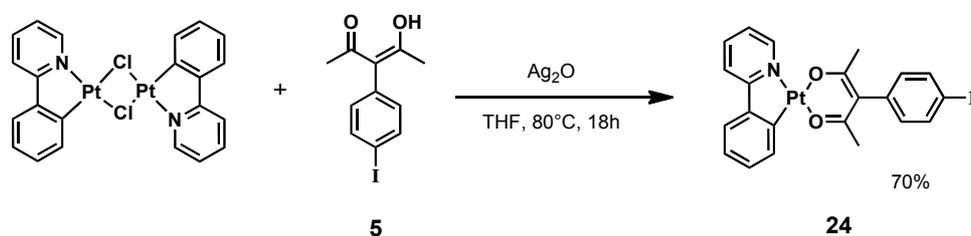


Figure 20 : Synthèse de $[\text{ppyPt}(\text{acacPhI})]$ par chélation de **5** en présence d' Ag_2O .

La présence du fragment aromatique iodé au sein du complexe de Pt **24** laissait envisager une post-fonctionnalisation au moyen d'une réaction catalytique de type Sonogashira. Le couplage de $[\text{ppyPt}(\text{acac-PhI})]$ avec une terpyridine comportant un groupement acétylénique terminal en position 4' catalysé par le complexe $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ a été tenté (Figure 21). Après une nuit de réaction à 60°C , la disparition totale de la phosphorescence verte du milieu réactionnel combinée à la restitution quasi-quantitative de l'acétylénique de départ indique une dégradation complète du complexe de Pt. En 2010, l'équipe du Pr. Fréchet rapporta une dégradation similaire lors de la synthèse de polymères de Pt par réaction de Sonogashira en présence de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. La nature exacte de la dégradation n'a pas été expliquée, mais il a été prouvé que les complexes de Pt de type $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ réagissent avec les triaryles-phosphines conduisant soit à la décomplexation des ligands β -dicétonates⁴⁰ soit à la formation de complexes pentacoordinnés⁴¹.

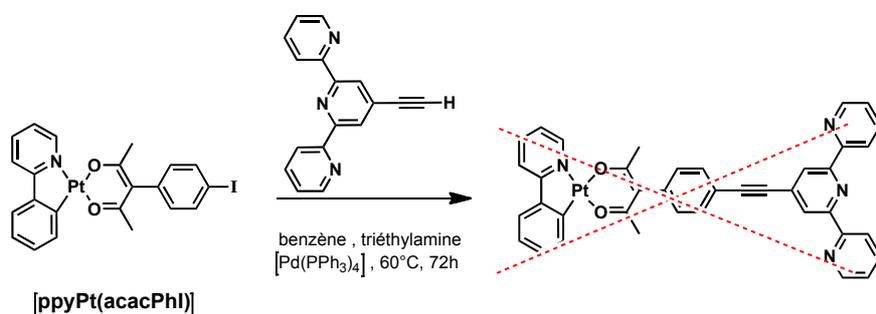


Figure 21 : Tentative de couplage croisé de type Sonogashira sur le complexe $[\text{ppyPt}(\text{acacPhI})]$.

Une manière élégante de contourner ce problème de couplage consiste à insérer le fragment chélatant acacH sur le chromophore organique et, par la suite, de complexer le centre métallique par

le nouveau ligand fluorescent. Dans la suite de ce manuscrit, la synthèse et la chélation d'une nouvelle sonde fluorescente fonctionnalisée par un ligand acacH, au moyen de la méthodologie précédemment étudiée, seront détaillées.

2.2. Synthèse de Bodipy fonctionnalisée par acacH

2.2.1. Élaboration du synthon 3-(4-éthynylebenzène)-2,4-pentanedione

Avant de réaliser la synthèse de la sonde fluorescente chélatante, nous nous sommes proposés de développer une nouvelle méthodologie pour l'élaboration du synthon 3-(4-éthynylebenzène)-2,4-pentanedione.

Comme discuté précédemment, la synthèse de l'intermédiaire acétylénique terminal **13** est impossible par déprotection du précurseur silylé **12**. La voie de synthèse développée (partie A du chapitre 2) consistait à former l'intermédiaire **13** par couplage d'acétylène gaz sur le dérivé iodé **5** suivi de sa réinsertion dans un cycle catalytique permettant ainsi la fonctionnalisation de sondes fluorescentes. De plus, il a été remarqué que l'utilisation d'un milieu basique aqueux entraînait la formation de la méthyle-cétone et non du fragment acacH. Désireux de disposer d'un intermédiaire réactionnel isolable et stockable, nous avons élaboré une nouvelle voie de synthèse pour l'obtention de l'alcyne terminal **13** en partant de la 3-(4-iodobenzène)-2,4-pentanedione **5**.

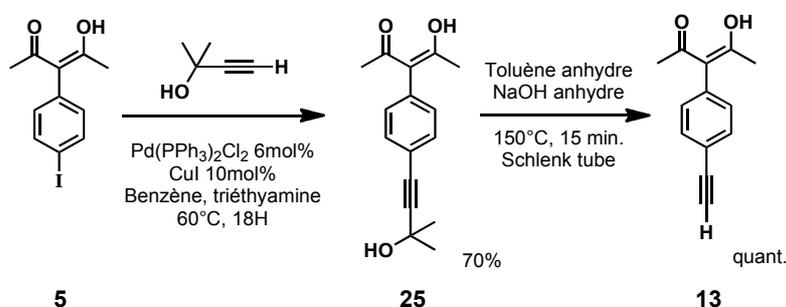


Figure 22 : Élaboration du synthon 3-(4-éthynylebenzène)-2,4-pentanedione **13**.

Le couplage croisé de **5** avec le 2,2-diméthyle-3-butyn-2-ol permet d'obtenir l'acétylénique protégé **25**. Afin de s'affranchir des problèmes d'hydrolyse du fragment acacH en milieu aqueux basique, la déprotection de l'acétylénique **25** a été réalisée quantitativement avec de l'hydroxyde de sodium dans du toluène dans des conditions anhydres (Figure 22). Notons qu'aucune trace de la formation du dérivé cétone n'est observée. Le produit obtenu ne nécessite aucune purification et peut être stocké au congélateur pendant des mois sans dégradation observable. L'étape suivante dans la synthèse de la dyade [ppyPt{acac-BOD-(StyrC₁₂)}] était l'élaboration de la sous unité chélatante (C₁₂Styr)-BOD-acacH (Figure 19). Dans cette optique, notre choix s'est orienté vers un

Bodipy substitué en position 3 et 5 par des fragments styryles pré-fonctionnalisés par des groupements trialkoxydodécyles. La formation du motif styryle est rendue possible par réaction de **1b** avec l'aldéhyde aromatique correspondant⁴² dans du toluène en présence de pipéridine et d'une quantité catalytique de *p*Ts-OH. Le milieu réactionnel est amené à sec par évaporation du toluène à 140°C à pression atmosphérique et cette opération est répétée 4 fois. Le changement de couleur du orange au bleu foncé confirme l'extension de la conjugaison du noyau boradiaza-s-indacène par réaction des fonctions méthyles en position 3 et 5 sur l'aldéhyde correspondant (Figure 23). Cette réaction peut s'apparenter à une condensation de type Knoevenagel, toutefois le mécanisme exact n'a pas encore été élucidé. L'étape ultime est le couplage croisé du dérivé iodé **26** avec l'acétylénique terminal **13** par une réaction de Sonogashira conduisant à l'obtention de **(C₁₂Styr)-BOD-acacH** avec 70% de rendement.

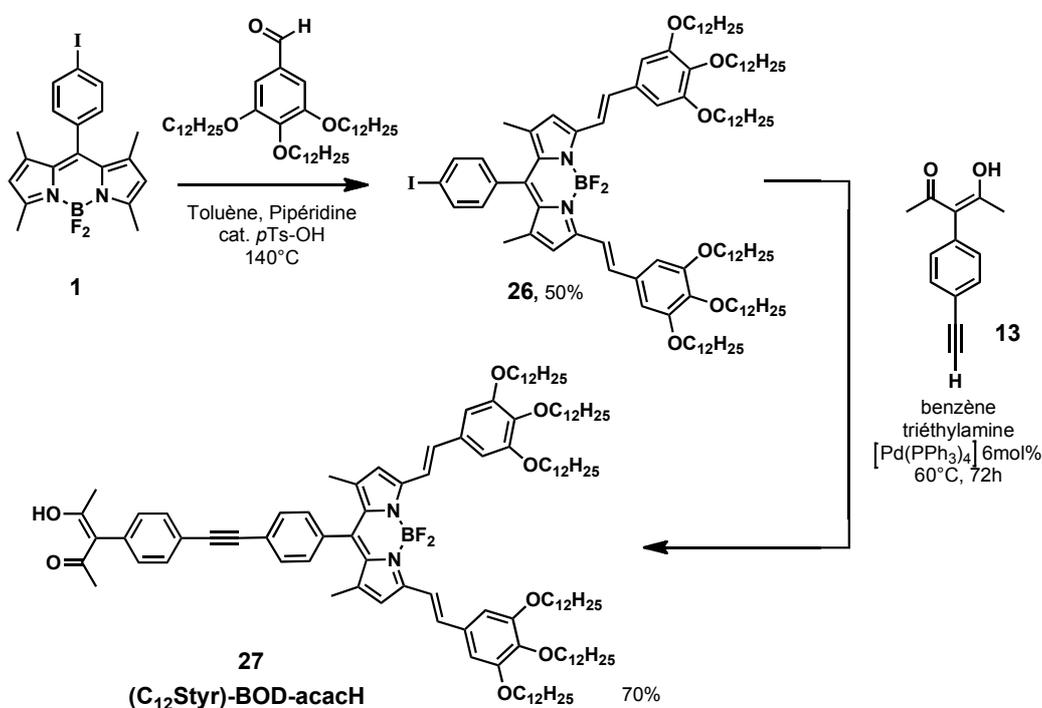


Figure 23 : Synthèse du fragment **(C₁₂Styr)-BOD-acacH** par couplage croisé.

2.3. Élaboration de la dyade [ppyPt{acac-BOD-(StyrC₁₂)}]

La dernière étape consistait à former la dyade par chélation de **(C₁₂Styr)-BOD-acacH** sur l'ion Pt²⁺. Dans ce but, les mêmes conditions que décrites précédemment lors de la formation du complexe [ppyPt(acacPhI)] (Ag₂O, THF, 80°C) ont été expérimentées. Après une nuit de réaction en présence du complexe dimérique de platine(II), le produit de départ **(C₁₂Styr)-BOD-acacH** a totalement été consommé et l'observation par CCM de sous-produits non luminescents nettement

plus polaires indique une dégradation complète du ligand fluorescent. La méthode généralement employée lors de la synthèse de complexe de type $[(ppy)Ptacac]$ consiste à dissocier le précurseur dimérique de platine en présence du ligand acacH et de Na_2CO_3 dans de l'éthoxyéthanol à $100^\circ C$ pendant 20 heures⁴³. Cette méthode a été testée, mais s'est également révélée infructueuse. Afin de contrôler totalement nos paramètres expérimentaux, *t*-BuOK a été choisi comme base pour déprotonner le module acacH. Cet alcoolate fortement basique ($pK_a = 18$) présente un encombrement stérique élevé induit par les chaînes tertiaires prévenant ainsi toute addition nucléophile non désirée (sur le bore ou sur la 2,4-pentanedione). L'anion $acac^-$ est formé par addition d'un équivalent de *t*-BuOK à une solution de **(C₁₂Styr)-BOD-acacH** dissous dans du THF anhydre à $0^\circ C$. Après deux heures de réaction, le complexe dimérique de Pt est ajouté au milieu réactionnel et la solution est chauffée pendant 20 heures à $80^\circ C$. Une chromatographie sur gel de silice suivie d'une précipitation par diffusion d'éthanol dans une solution de THF permet d'isoler $[ppyPt\{acac-BOD-(C_{12}Styr)\}]$ avec 32% de rendement.

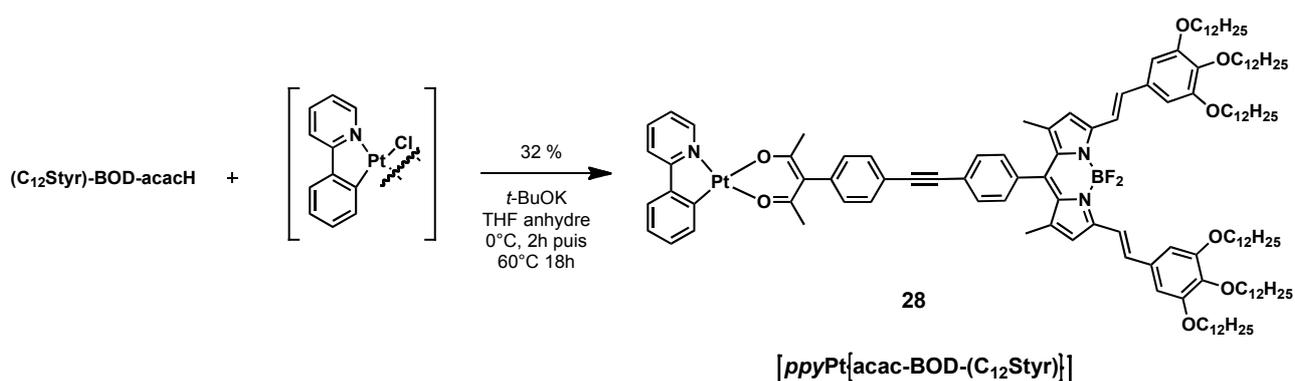


Figure 24 : Synthèse du complexe $[ppyPt\{acac-BOD-(C_{12}Styr)\}]$.

3. Propriétés photophysiques d'absorption et d'émission

3.1. $[ppyPt(acacPhI)]$

Le spectre d'absorption du ligand **5** non complexé (**acacH-PhI**) présente deux bandes centrées à 235 et à 286 nm correspondant respectivement aux transitions $n-\pi^*$ du fragment acacH et $\pi-\pi^*$ du cycle aromatique. L'absorption du complexe $[ppyPt(acacPhI)]$ s'étale sur une gamme allant de 220 à 435 nm. Les transitions observées à hautes énergies sont assignées, par analogie au ligand libre, aux transitions $^1\pi-\pi^*$ centrées sur les ligands aromatiques et aux transitions $n-\pi^*$ centrées sur le fragment β -dicétone. Les transitions vers les plus faibles énergies comprises entre 350 et 435 nm sont issues d'un transfert de charge du centre métallique vers le ligand (MLCT) et possèdent des coefficients d'extinctions molaires situés entre 7500 et $1500 M^{-1}.cm^{-1}$. Cependant aucune mesure

complémentaire dans des solvants de polarité différente n'a été réalisée afin de démontrer le caractère solvatochromique de ces transitions.

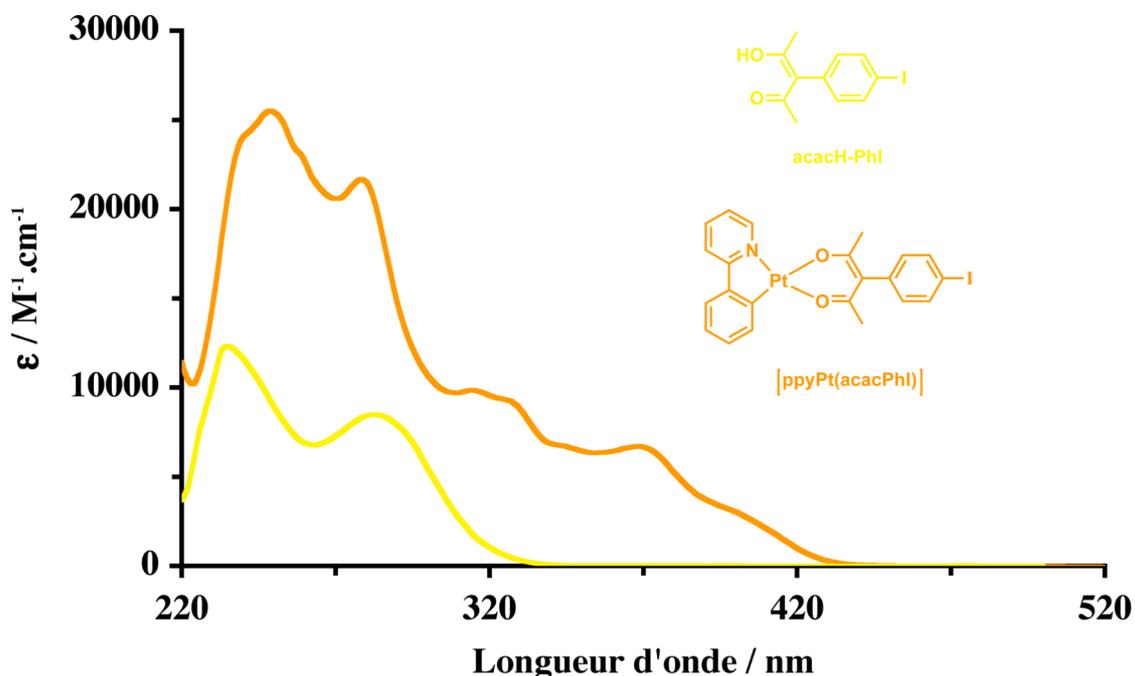


Figure 25 : Spectres d'absorption du ligand **5** et du complexe de platine **[ppyPt(acacPhI)]** dans du THF à température ambiante.

L'excitation de **[ppyPt(acacPhI)]** à 300 nm donne naissance à une luminescence entre 450 et 600 nm (Figure 26). Cette émission structurée est caractéristique des complexes du platine chélatés par les ligands orthométallés ppy, le ligand acac n'influençant pas le niveau d'énergie des états excités. L'aspect structuré de l'émission (observation de différentes bandes distinctes d'émission) est attribué aux différents états vibrationnels du ligand 2-phényl-pyridine. Le fort déplacement de Stokes observé est à corrélérer avec la relaxation radiative d'un état excité triplet, après absorption de lumière par le complexe (excitation). En effet, il a été démontré que pour les complexes de types *ppyPtLX*, l'état excité (LUMO) peut être considéré comme un mélange des niveaux d'énergie de l'état excité triplet centré sur les ligands (${}^3\pi\text{-}\pi^*$ nommé également ${}^3\text{LC}$) et des états excités correspondant au transfert de charge métal vers ligand (MLCT). Le spectre d'excitation pour une émission centrée à 520 nm démontre une forte contribution du ligand (transition $\pi\text{-}\pi^*$ entre 270 et 330 nm) mais également une contribution de la MLCT entre 350 et 435 nm (Figure 26).

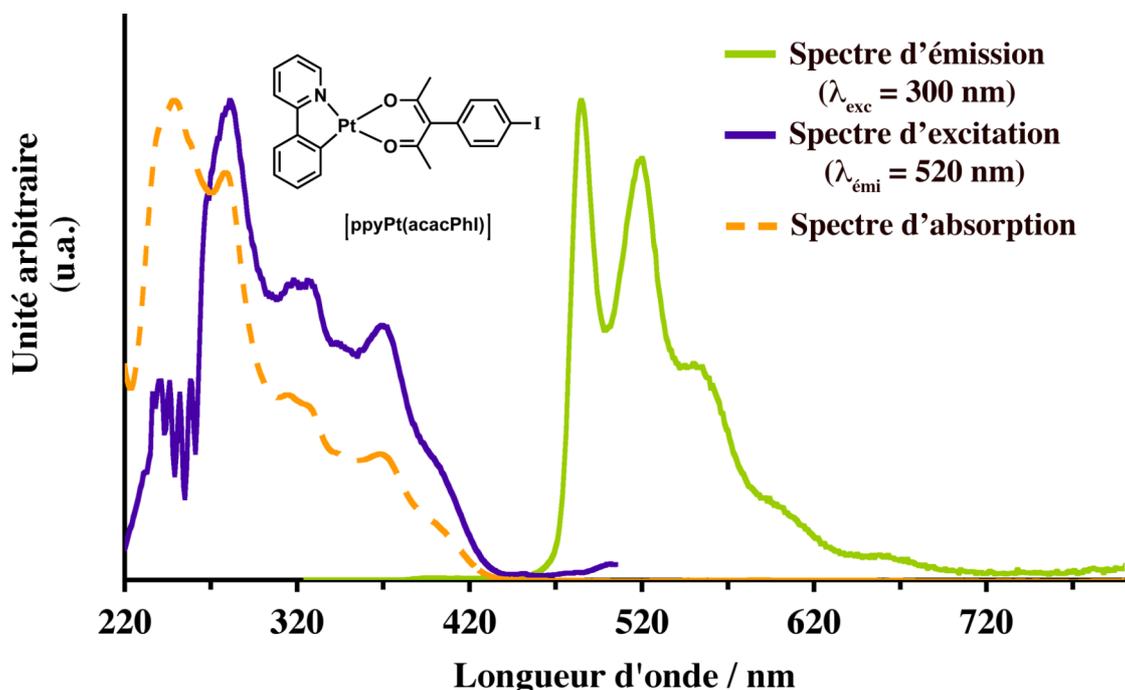


Figure 26 : Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$), d'excitation ($\lambda_{\text{emi}} = 520 \text{ nm}$) et d'absorption de [ppyPt(acacPhI)] enregistré dans du THF dégazé à température ambiante. Les spectres d'absorption et d'émission ont été normalisés par rapport au spectre d'émission.

3.2. (C₁₂Styr)-BOD-acacH

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de (C₁₂Styr)-BOD-acacH sont représentés Figure 27. Le spectre d'absorption présente une bande intense ($\epsilon \approx 120\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) de plus basse énergie à 648 nm correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ ($^1\pi-\pi^*$). Cette bande présente un épaulement vibronique du côté des plus hautes énergies, vers 600 nm, qui reflète la nature polyméthine du Bodipy et provient des vibrations C-C, typiques des colorants de la catégorie des cyanines⁵. Une excitation dans la bande d'absorption de plus faible énergie à 648 nm entraîne une forte émission du composé à 671 nm ($S_1 \rightarrow S_0$) présentant un rendement quantique de 38%. La bonne image miroir observée entre la bande d'absorption de plus basse énergie et la bande d'émission ainsi que le temps de vie mesuré de 6.0 ns est caractéristique des émetteurs singulets. Le faible déplacement de Stokes de 505 cm^{-1} observé indique qu'il n'y a aucune modification majeure de la molécule entre l'état fondamental (S_0) et l'état excité (S_1). Le spectre d'excitation se superpose parfaitement au spectre d'absorption confirmant que l'émission observée provient bien du Bodipy et que l'ensemble des transitions est impliqué dans la désactivation radiative.

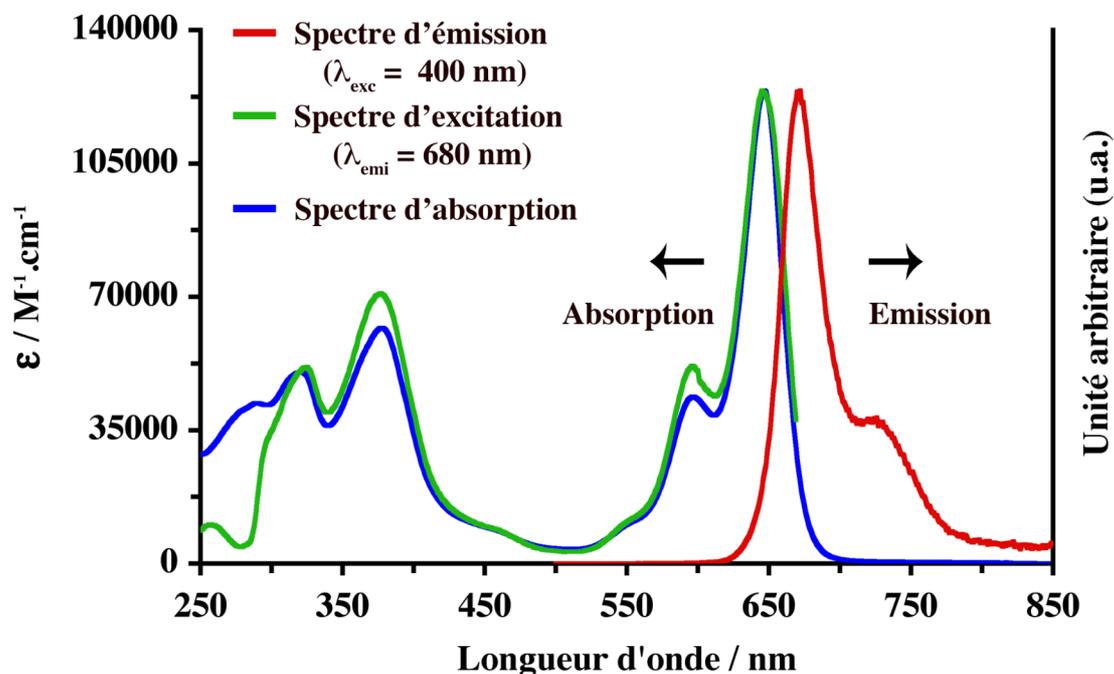


Figure 27 : Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$), d'excitation ($\lambda_{\text{emi}} = 680 \text{ nm}$) de **(C₁₂Styr)-BOD-acacH** dans du THF non dégazé ($c \approx 10^{-5} \text{ M}$) à température ambiante. Les spectres d'émission et d'excitation ont été normalisés par rapport au spectre d'absorption.

3.3. [ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}]

Le spectre d'absorption de [ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}] en comparaison à celui de **(C₁₂Styr)-BOD-acacH** est représenté Figure 28. Dans la dyade Pt-Bodipy, l'absorption est largement dominée par l'unité Bodipy présentant des coefficients d'extinctions molaires proches de l'unité non chélatée et présente une bande intense de plus basse énergie à 649 nm ($\epsilon = 125\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi\text{-}\pi^*$) du cœur dipyrrométhène. Les deux bandes d'absorption à plus basse énergie (321 et 381 nm) sont attribuées au transfert de charge induit par le fragment styryle trialkoxydodécyle. La contribution du chromophore Pt(ppy) est observée par une légère augmentation du coefficient d'absorption molaire à 321 nm et 380 nm correspondant respectivement aux transitions $^1\pi\text{-}\pi^*$ et $^1\text{MLCT}$. Dans la dyade [ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}], la transition $\pi\text{-}\pi^*$ du ligand ppy et la transition MLCT de la sous-unité ppyPtacac sont donc dissimulées sous les bandes d'absorption correspondant au transfert de charge du fragment styryle vers le cœur Bodipy (320 et 380nm). Il est donc impossible d'exciter sélectivement la sous-unité Pt ce qui rend l'étude photophysique fortement compliquée. Cependant les résultats préliminaires concernant l'émission de la dyade vont être exposés et discutés.

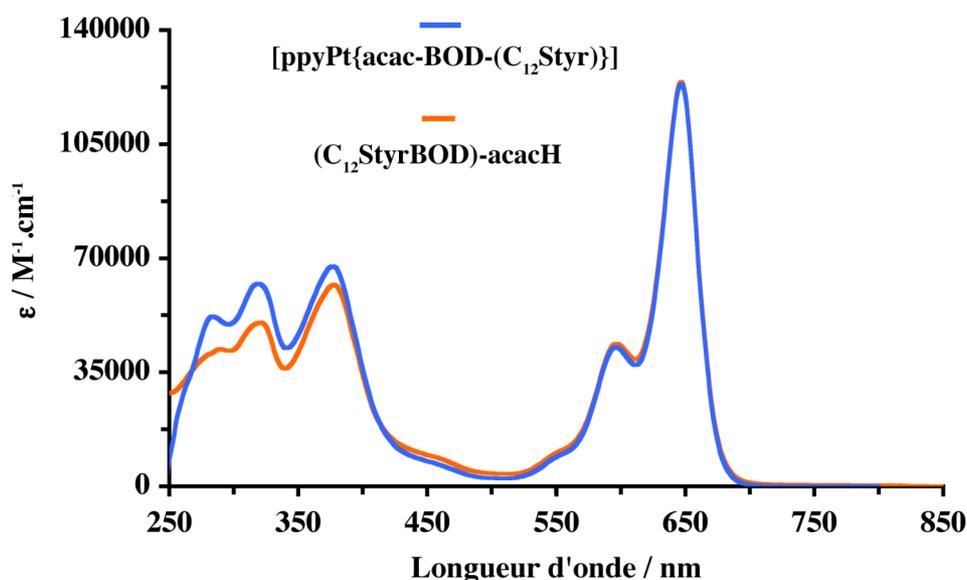


Figure 28 : Spectre d'absorption de **[ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}**] comparé à celui de l'unité non complexée **(C₁₂Styr)-BOD-acacH** dans du THF dégazé ($c = 4 \times 10^{-5}$ M) à température ambiante.

Le spectre d'émission de **[ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}**] ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm) a été réalisé dans du THF dégazé ($c \approx 10^{-5}$ M) à température ambiante (Figure 29). Comme mentionné ci-dessus, la longueur d'onde d'excitation de 300 nm permet d'exciter d'une part le complexe de Pt (transition π - π^* du ligand ppy) mais également la sous-unité Bodipy (transition correspondant au transfert de charge induit par le fragment styryle). Il n'est donc pas possible d'apprécier la contribution de chaque sous-unité dans l'émission observée de la dyade. Une excitation à 300 nm induit donc une émission centrée à 671 nm correspondant à la désactivation radiative $S_1 \rightarrow S_0$ de l'unité Bodipy avec un rendement quantique de 40%.

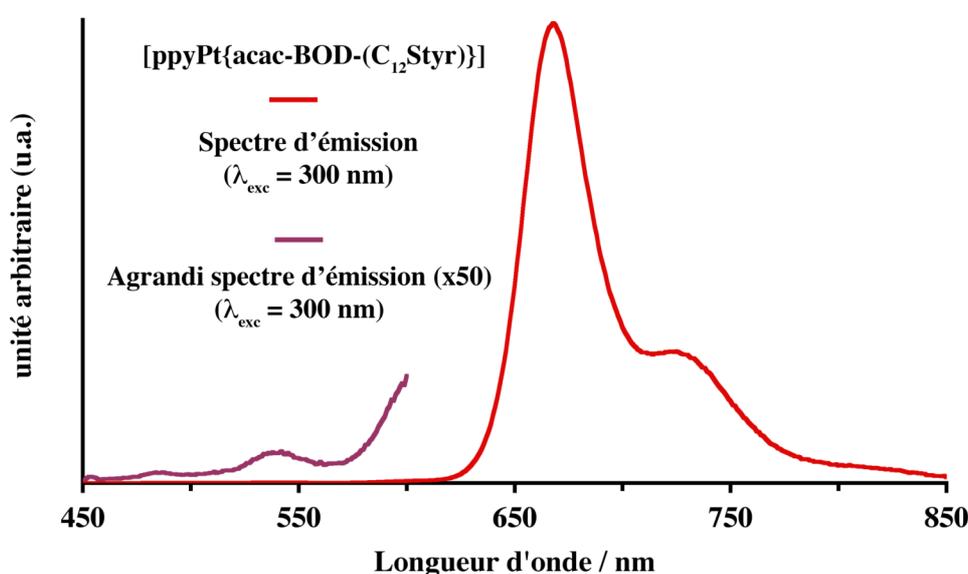


Figure 29 : Spectre d'émission de **[ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}**] ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm) dans du THF dégazé ($c \approx 5 \times 10^{-5}$ M) à température ambiante.

Différents spectres d'émission pour une $\lambda_{exc} = 350, 400, 450, 470, 600$ nm ont été réalisés et des valeurs similaires des rendements quantiques ont été déterminées (35-40%). De plus, il est noté qu'un très faible résiduel d'émission de la sous-unité *ppyPt* est observé en agrandissant le spectre d'émission de la dyade Pt-Bodipy (Figure 29). L'absence de l'émission caractéristique de la sous-unité (*ppy*)Pt pourrait signifier un transfert d'énergie de l'état excité, néanmoins le chemin énergétique emprunté lors de cette désactivation n'a pas encore été élucidé.

Comme discuté dans l'introduction de ce chapitre, dans une dyade composée d'un Bodipy ($S_1 \rightarrow S_0$ $\lambda_{emi} = 535$ nm, Figure 18a) lié par l'intermédiaire d'un pont éthyne à un complexe de platine, l'état triplet du chromophore organique (T_1) peut être accessible et de ce fait peuplé par transfert d'énergie de l'état triplet excité du centre métallique situé généralement plus haut en énergie. La relaxation de l'état triplet T_1 du chromophore organique s'effectue de manière radiative (phosphorescence). Cependant dans le cas de Bodipy présentant une extension de la conjugaison du cœur indacène (Figure 18b), l'état triplet n'a pas pu être mis à jour (même à 77°K) probablement en raison d'une émission située entre 1000 et 1300 nm et ne pouvant être mesurée avec l'appareillage utilisé.

En Prenant en compte ces résultats, il est raisonnable d'estimer que la dyade [**ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}**] suive la même tendance que le dérivé bis styryle diméthyle amino (Figure 18b). L'excitation à 300 nm engendre d'une part l'état excité sur le chromophore organique (S_1) et d'autre part l'état excité singulet de la sous unité Pt générant directement (10^{-12} s) l'état triplet mixé 3LC -MLCT par croisement intersystème. La désactivation de l'état S_1 vers l'état fondamental de la sous-unité Bodipy se fait de manière radiative expliquant l'émission à 671 nm. L'énergie de l'état excité mixé 3LC -MLCT de la sous-unité métallique pourrait être transférée vers l'état T_1 du chromophore organique engendrant une phosphorescence lors de sa désactivation. Toutefois des études photophysiques complémentaires à basse température (77°K) ainsi qu'à des longueurs d'onde de détections supérieure à 800 nm doivent être réalisées afin de confirmer la phosphorescence du module organique.

Pour conclure et afin d'apporter plus d'informations quant au potentiel transfert d'énergie de l'état excité triplet de la sous-unité *ppyPt* vers le chromophore organique Bodipy, les spectres d'absorption et d'émission d'une solution contenant le précurseur Bodipy **26** et le complexe [**ppyPt(acacPhI)**] dans une proportion molaire 1 pour 1 ont été enregistrés dans du THF dégazé à température ambiante (Figure 30). Comme dans le cas de la dyade [**ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}**], aucune différence notable n'est observée sur le spectre d'absorption du mélange. Cependant une excitation à 300 nm donne naissance à deux émissions distinctes centrées à 490, 516 et à 671 nm

correspondant aux émissions respectives des composés **[ppyPt(acacPhI)]** et **26**. Il peut être conclu que dans le cas où les deux sous-unités ne sont pas connectées entre elles de manière covalente, une émission ayant pour origine l'état excité triplet de **[ppyPt(acacPhI)]** est observée témoignant du non transfert d'énergie de l'état excité triplet du centre métallique vers le chromophore organique dans des conditions expérimentales bimoléculaires.

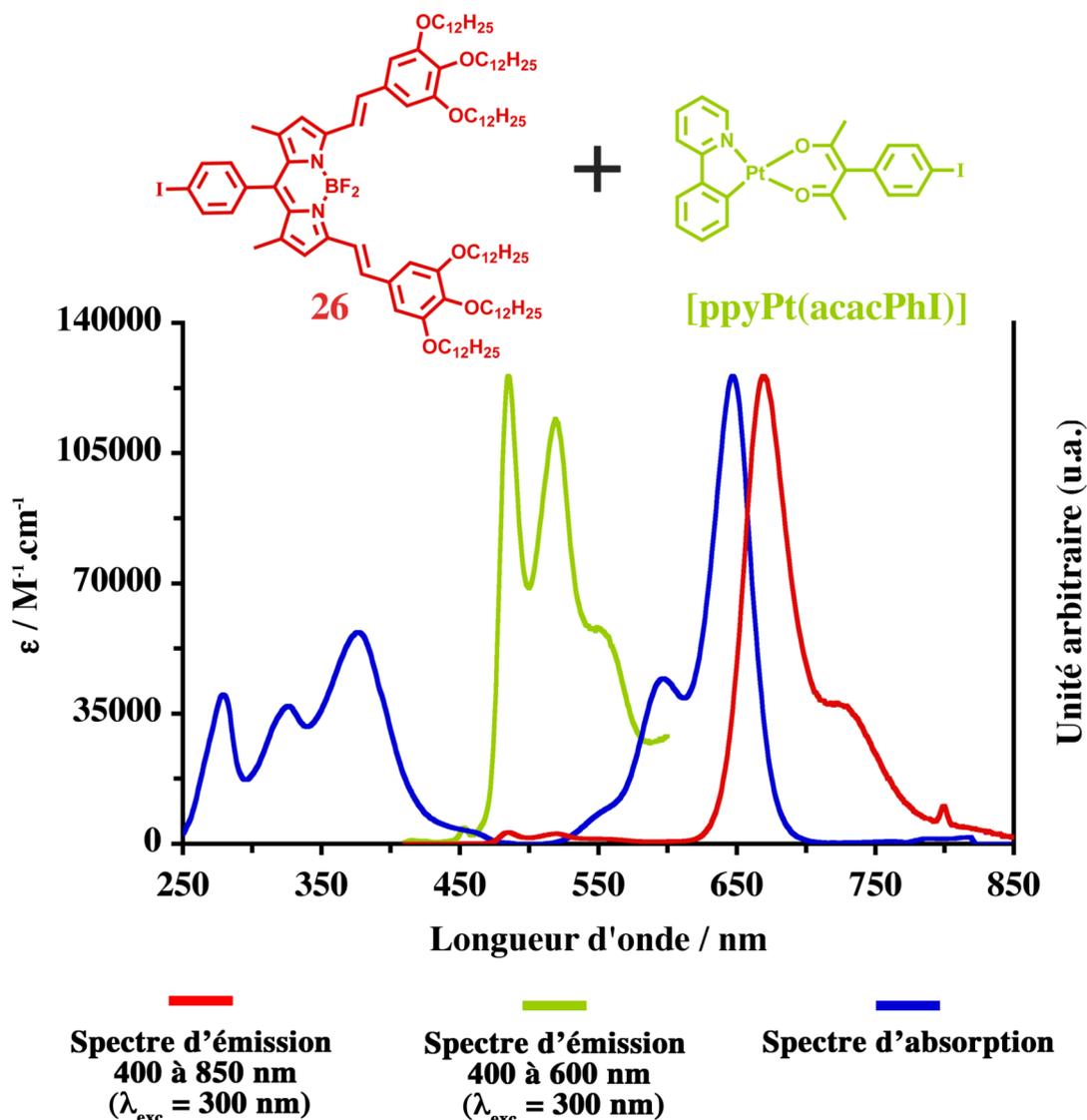


Figure 30 : Spectres d'émission et d'absorption d'une solution de THF dégazée ($c \approx 10^{-5}$ M) contenant **26** et **[ppyPt(acacPhI)]** dans une proportion molaire de 1/1. Les spectres d'émission ont été normalisés par rapport au spectre d'absorption du dérivé iodé **26**.

Dans un souci de clarté, toutes les données photophysiques des différents composés sont répertoriées dans le Tableau 2.

THF dégazé 298K				
Composés	Absorption		Luminescence	
	λ_{\max} , nm (ϵ , $M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{\max} , nm	τ , ns	Φ
24	251 (25300), 280 (21529), 315 (9846), 329 (8979), 402, (2800)	486, 521, 557, 609 ^a	b	0.05 ($\lambda_{exc} = 300$ nm) ^c
26	328 (37000), 377 (37500), 598 (44149), 648 (124500)	671 ^d	5.92	0.35 ($\lambda_{exc} = 300$ nm) ^e
27	327 (50700), 381 (61000), 598 (43500), 648 (123500)	671 ^d	6.02	0.36 ($\lambda_{exc} = 300$ nm) ^e
28	321 (62113), 381 (66650), 598 (42560), 649 (122900)	671 ^d	b	0.39 ($\lambda_{exc} = 300$ nm) ^e 0.43 ($\lambda_{exc} = 400$ nm) ^e 0.37 ($\lambda_{exc} = 660$ nm) ^e

Tableau 2 : Propriétés photophysiques des composés **24**, **26-28**. a) $\lambda_{exc} = 300$ nm ; b) temps de vie non déterminé ; c) Le rendement quantique a été déterminé en utilisant la Rhodamine 6G comme référence ($\Phi_f = 0.78$ dans l'eau avec $\lambda_{exc} = 488$ nm) ; d) $\lambda_{exc} 400$ nm ; e) Le rendement quantique a été déterminé en utilisant le crésyle violet comme référence ($\Phi = 0.88$ dans l'éthanol avec $\lambda_{exc} = 546$ nm).

3.4. Propriétés d'émission de la dyade [ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}] à l'état solide

Tirant avantage des chaînes hydrocarbonées présentes sur la structure moléculaire de la dyade Pt-Bodipy, un film mince a été formé par évaporation sur une lame de verre d'une solution de 10 mg de [ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}] dissous dans du THF. De plus, malgré son inaptitude à former des films minces, une solution de [ppyPt(acacPhI)] dissous dans du THF et a été évaporée sur une lame de verre afin de réaliser les mesures photophysiques dans les mêmes conditions expérimentales que dans le cas de la dyade. Les spectres d'émission ont été réalisés à l'aide d'une fibre optique couplée à un spectrofluorimètre. Les spectres d'émission à l'état solide de

[ppyPt(acacPhI)] et de **[ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}]** sont représentés Figure 31. Concernant le précurseur de platine, une excitation à 390 nm induit une émission non-structurée entre 550 et 760 nm⁴⁴. Un déplacement bathochrome est observé entre l'espèce solvatée (Figure 26) et celle à l'état solide qui s'explique par la présence d'agrégats émissifs. Il est connu que les complexes de Pt sont sujets à l'agrégation de par l'existence d'interactions entre les orbitales d₂₂ non liantes du centre métallique^{45,46}. L'émission observée à l'état solide est définie comme étant issue d'une désactivation radiative de l'état excité triplet de transfert de charge métal vers métal vers ligand « *Metal to Metal to Ligand charge transfer - ³MMLCT* ».

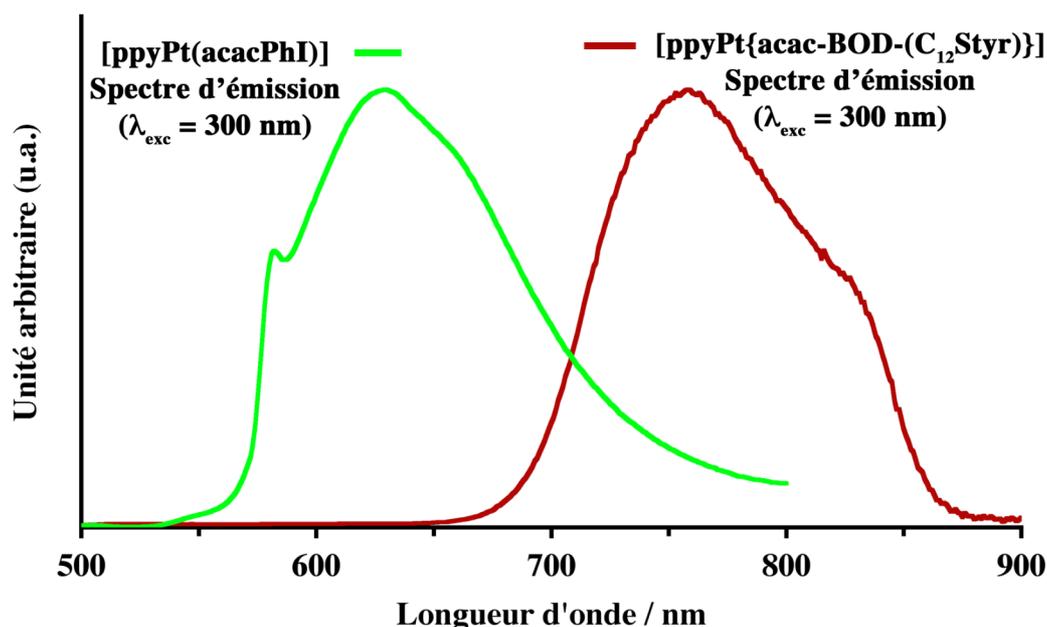


Figure 31 : Emission normalisée à l'état de film des complexes purs de **[ppyPt(acacPhI)]** et **[ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}]** à température ambiante.

L'excitation à 390 nm du film formé par **[ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}]** engendre une émission unique dans le proche infrarouge centrée à 758 nm et s'étalant de 660 à 820 nm. Cette émission est caractéristique de la sous unité Bodipy et le fort déplacement bathochrome de 100 nm entre l'espèce solvatée et celle à l'état solide témoigne de la présence d'agrégats émissifs. Aucune émission de la sous-unité Pt(ppy) n'est observée tandis qu'elle présente une forte luminescence à la même longueur d'onde d'excitation lorsqu'elle n'est pas impliquée dans la dyade (Figure 31). Tout comme en solution, l'absence de phosphorescence à l'état solide de la sous-unité Pt(ppy) pourrait provenir d'un potentiel transfert d'énergie de l'état excité du centre métallique vers le chromophore organique. Afin d'apporter plus d'amples informations sur le possible transfert d'énergie, l'étude des propriétés photophysiques à l'état solide des deux sous-unités indépendantes (non reliées de manière covalente) a été entreprise. Dans ce but, deux films minces ont été réalisés par évaporation lente d'une solution de THF contenant pour le premier, un mélange équimolaire des composés **26** et

[ppyPt(acacPhI)] ; le deuxième n'étant composé que du Bodipy **26** pur. Les spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 300$ nm) sont représentés Figure 32.

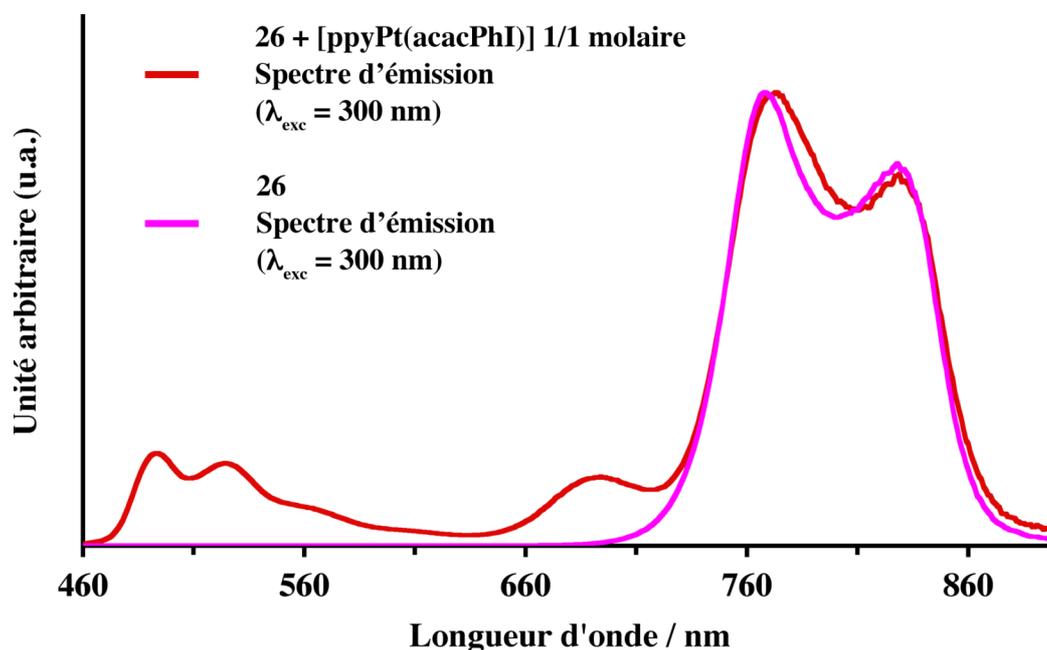


Figure 32 : Émission normalisée ($\lambda_{exc} = 300$ nm) d'un film mince composé de **26** pur et d'un mélange équimolaire de **26** + [ppyPt(acacPhI)] température ambiante.

L'émission ($\lambda_{exc} = 300$ nm) du film mince du dérivé iodé Bodipy **26** montre deux maxima d'émission à 769 et 829 nm pouvant être attribués à des agrégats émissifs formés par l'interaction des noyaux aromatiques boradiaza-s-indacènes. Dans le cas du film composé du mélange de **26** et de [ppyPt(acacPhI)], une excitation à 300 nm engendre l'émission respective des deux unités formant le mélange. Dans les hautes énergies, la bande d'émission entre 460 et 620 nm est attribuée à l'unité [ppyPt(acacPhI)] dispersée dans **26** et présente une meilleure structuration qu'à l'état pur (Figure 31) pouvant s'apparenter à l'espèce solvatée (Figure 26). Vers les plus faibles énergies, les maxima d'émission se situent aux mêmes longueurs d'onde que dans le film de **26** pur. L'apparition d'un épaulement à 691 nm est expliquée par la présence d'agrégats de plus petite taille de **26** engendrés par la présence du complexe orthométallé du platine. La détection de l'émission de [ppyPt(acacPhI)] dans le mélange non covalent des deux chromophores signifie qu'aucun transfert d'énergie n'est effectué entre le complexe métallique et le chromophore organique. Cette observation argumente un probable transfert d'énergie de l'état excité triplet du module métallique vers la sonde fluorescente à l'état solide, dans le cas de la dyade [ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}].

4. Conclusion

Dans un premier temps, la synthèse d'un nouveau complexe [**ppyPt(acacPhI)**] a été réalisée par chélation de Pt(II) orthométallé par une β -dicétone fonctionnalisée en position 3 par un iode aromatique. Cependant il a été remarqué que le complexe se dégrade en présence de Pd⁰ limitant son utilisation pour accéder à des dyades photoluminescentes au moyen de réactions catalytiques de Sonogashira. Afin de contourner ce problème, une nouvelle sonde fluorescente chélatante, **Hacac-BOD-(C₁₂Styr)**, a été synthétisée par couplage croisé du synthon 3-[4-éthynylbenzène]-2,4-pentanedione (**13**) sur un Bodipy fonctionnalisé en position 3 et 5 par des fragments styryles trialokoxydodécyles. L'extension de la conjugaison du cœur aromatique indacène, induite par les dérivés vinyliques, entraîne une diminution du niveau d'énergie de l'état excité S₁. Le ligand acacH, présent sur la sonde fluorescente, permet la chélation de l'ion platine orthométallé aboutissant à la formation de la dyade [**ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}**].

L'étude photophysique en solution du complexe [**ppyPt(acacPhI)**] démontre une émission structurée vers 500 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 300\text{nm}$) attribuée à la relaxation radiative d'un état excité triplet mixé ³LC-MLCT. Le chromophore organique **Hacac-BOD-(C₁₂Styr)** présente un état excité singulet relaxant de manière radiative à plus basse énergie ($\lambda_{\text{exc}} = 671\text{nm}$). En excitant la dyade [**ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}**] à 300 nm, aucun résiduel d'émission attribué à la sous-unité platine n'est observé, témoignant d'un transfert d'énergie de l'état excité triplet du complexe métallique vers l'état triplet du chromophore organique. Une étude en absorption transitoire permettrait de déterminer les différentes étapes impliquées dans le processus de transfert d'énergie. De plus, la phosphorescence de [**ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}**] pourrait être observée par des études photophysiques à basse température (77K) et dans le proche infrarouge (780 à 1400 nm).

L'étude de la phosphorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 300\text{ nm}$) de [**ppyPt(acacPhI)**] à l'état solide révèle la présence d'agrégats émissifs entre 550 et 750 nm engendrés par des interactions de types Pt^{III}Pt *via* l'orbitale d_{z²}. Cette émission ($\lambda_{\text{exc}} = 300\text{ nm}$) n'est plus distinguée dans le cas de la dyade et seule l'émission dans le proche infrarouge entre 700 et 850 nm est observée, pouvant être attribuée à la luminescence⁴⁷ d'agrégats formés par l'interaction des noyaux aromatiques conjugués du chromophore organique. Un transfert d'énergie de l'état triplet mixé ³LC-MLCT de la sous-unité platine vers le chromophore organique à l'état solide a été mis à jour.

C. Élaboration de systèmes multichromophoriques par couplage de Sonogashira de fluorophores organiques sur un complexe d'iridium neutre

1. Introduction

1.1. Les complexes orthométallés d'iridium (III)

Ces dernières années, une attention particulière a été dédiée aux complexes d'iridium de par leur bonne photostabilité, leurs bons rendements quantiques de phosphorescence et par leur longueur d'onde d'émission modulable en fonction la nature des ligands. Une des catégories de complexes d'iridium(III) tris-chélatés de géométrie octaédrique est formée de deux ligands cyclométallés anioniques (dénommés par la suite C^N) comme la 2-phenyle-pyridine (ppy), et d'un troisième ligand qualifié d'auxiliaire (dénommé par la suite LX) pouvant être anionique ou neutre. L'émission observée (phosphorescence) pour cette catégorie de complexes d'iridium provient de la désactivation radiative d'un état excité triplet formé par mélange de l'état excité ³MLCT, et d'un état triplet centré sur le ligand cyclométallé (³LC)⁴⁸⁻⁵⁰. La modification de la nature électronique du ligand C^N ainsi que du ligand auxiliaire permet de contrôler la longueur d'onde d'émission du complexe d'iridium pouvant ainsi s'étendre sur toute la gamme du spectre électromagnétique visible et présentant des temps de vie de phosphorescence de l'ordre de la microseconde (Figure 33)^{51,52}. Si les niveaux d'énergie de l'état excité du ligand auxiliaire sont trop hauts en énergie, l'émission du complexe correspondant sera majoritairement gouvernée par la nature électronique du ligand cyclométallé expliquant les différences de luminescence observées pour **[(dFppy)₂Ir(acac)]**, **[(ppy)₂Ir(acac)]** et **[(bsn)₂Ir(acac)]** Figure 32. Si, au contraire, les niveaux d'énergie de l'état excité du LX permettent le chevauchement avec ceux de l'état triplet mixé, alors l'émission des complexes correspondant est dictée simultanément par la nature du LX et du C^N. L'équipe du Pr Park démontra que dans le cas du complexe **[(dFppy)₂Ir(qnx)]**, l'émission observée à 666 nm n'est pas issue de la désactivation radiative classique de l'état excité mixé MLCT+³LC mais a pour unique origine l'état triplet du chromophore organique qui est peuplé par transfert d'énergie^{53,54}. Il apparaît que le ligand auxiliaire peut servir de porte d'entrée pour fonctionnaliser des complexes d'iridium, aboutissant à la formation de molécules plus sophistiquées.

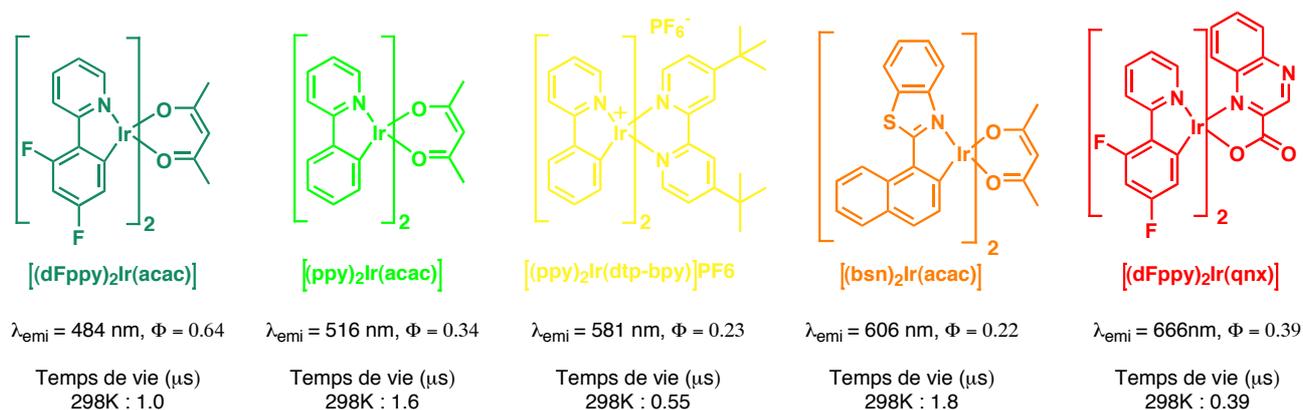


Figure 33 : Complexes d'iridium dont la longueur d'onde d'émission est modulée par la nature du ligand cyclométallé et du ligand auxiliaire.

1.2. Élaboration de dyades pour l'étude de transfert d'énergie

Les systèmes multichromophoriques composés de métaux de transitions luminescents ou de fluorophores organiques sont particulièrement intéressants pour l'étude des phénomènes de transfert d'énergie ou d'électrons photoinduits ainsi que pour leur incorporation dans des dispositifs électroluminescents^{55,56}. Dans ce contexte, différents systèmes multichromophoriques ont été développés mettant à profit l'état excité triplet des complexes d'iridium dans des processus d'échange énergétique. Par cette méthode, le groupe du Pr. Huang⁵⁷ publia la synthèse d'un complexe bimétallique europium-iridium et démontra le transfert d'énergie de l'état triplet excité du complexe d'iridium, vers le niveau d'énergie ⁵D₀ du lanthanide suivi de l'émission caractéristique des complexes d'Eu. En 2009, le groupe du Pr Campagna élabora un système polynucléaire composé d'un complexe d'iridium dont le ligand auxiliaire bipyridine fut fonctionnalisé par deux motifs terpyridines complexant deux atomes de ruthénium. Il mis ainsi en évidence le transfert de charge de l'état excité triplet du complexe d'iridium vers la ³MLCT du ruthénium⁵⁸. Hormis les systèmes polynucléaires décrits précédemment, le ligand auxiliaire présent sur les complexes d'iridium peut également être fonctionnalisé par des chromophores organiques luminescents permettant ainsi, par exemple, de peupler et d'étudier l'état triplet du module organique. Le groupe du Pr. Gierschner⁵⁹ rapporta la synthèse d'un ligand auxiliaire phénantroline fonctionnalisé par un dérivé de pérylènediimide (PDI) suivi de sa complexation sur un noyau d'Ir(ppy)₂ (Figure 34a). Dans cette dyade, aucun résiduel d'émission de la sous-unité iridium ne fut observé mettant à jour un transfert d'énergie de l'état triplet ³Ir → ³PDI. Cependant la relaxation de l'état triplet du chromophore organique s'effectue de manière non-radiative à température ambiante. Seule la fluorescence caractéristique du fragment PDI fut observée et expliquée par la relaxation de l'état ¹S

du PDI pouvant être peuplé par transfert d'énergie des états excités singulets du complexe d'iridium.

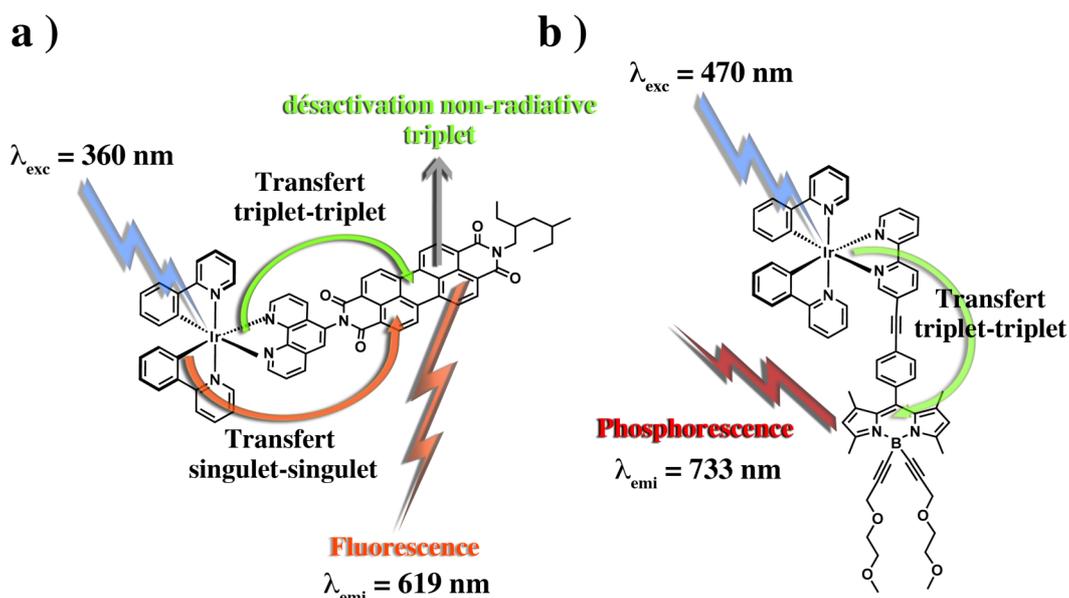


Figure 34 : Exemples de dyades formées par un complexe d'iridium ppy et d'un chromophore organique étant a) perylène diimide. b) F-Bodipy.

1.3. Objectifs

Il a été remarqué que la fonctionnalisation du ligand auxiliaire s'effectue toujours avant sa complexation avec l'atome d'iridium freinant considérablement l'accès à de nouveaux systèmes multichromophoriques. Notre groupe⁶⁰ a récemment publié l'utilisation d'un métallo-synthone constitué d'un complexe d'iridium bis 2-phényl-pyridine et d'un ligand auxiliaire bipyridine substitué en en position 5 par un fragment éthyne (Figure 34b). Un couplage de Sonogashira du complexe préformé avec une sonde Bodipy a fourni une nouvelle dyade permettant, par le biais d'un transfert d'énergie, de peupler le niveau triplet du chromophore organique et d'observer sa phosphorescence lors de la relaxation de l'état excité. Afin de réaliser la synthèse de nouveaux systèmes multichromophoriques, la post-fonctionnalisation du ligand auxiliaire présent sur la sous-unité métallique par des chromophores organiques apparaît comme étant une stratégie synthétique judicieuse. Dans ce contexte, la synthèse d'un nouveau complexe d'iridium composé de deux ligands phénylpyridines et du ligand 3-[4-iodobenzène]-2,4-pentanedione (**5**) comme ligand auxiliaire sera décrite. Par la suite, le couplage croisé de Sonogashira de différents fluorophores organiques polyaromatiques sur le nouveau métallo-synthone permettra l'accès rapide à des systèmes multichromophoriques (Figure 35). La synthèse ainsi que les études préliminaires photophysiques, réalisées en collaboration avec l'équipe du Pr. Castellano à l'Université de Bowling green aux USA, seront présentées et discutées.

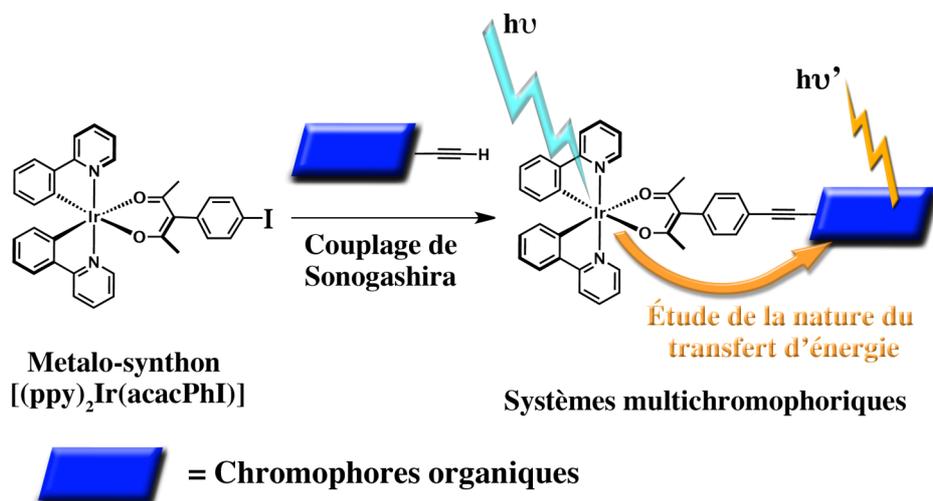


Figure 35 : Synthèse de nouvelles dyades composées d'une sous-unité iridium et d'un chromophore organique et leur étude photophysique.

2. Synthèses des systèmes multichromophoriques

2.1. Synthèse du métallo-synthon $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$

Le protocole expérimental traditionnellement mis en oeuvre pour la synthèse de complexes d'iridium comportant un ligand auxiliaire acac se fait par dissociation du complexe dimérique d'iridium μ -dichloro par l'anion $acac^-$ (formé par déprotonation de $acacH$ par Na_2CO_3) dans l'éthoxyéthanol à chaud. Cependant le dérivé d' $acacHPhI$ s'avère être sensible à ces conditions et le complexe visé n'a pu être isolé. Seuls des composés moins polaires que le ligand ont été observés par CCM confirmant une dégradation totale du produit de départ. La même stratégie qu'élaborée pour la formation de $[ppyPt(acacPhI)]$ a été utilisée. La déprotonation du ligand $acacHPhI$ par t -BuOK dans du CH_2Cl_2 anhydre à $0^\circ C$ permet la formation de l'anion correspondant $(acacPhI)^-$.

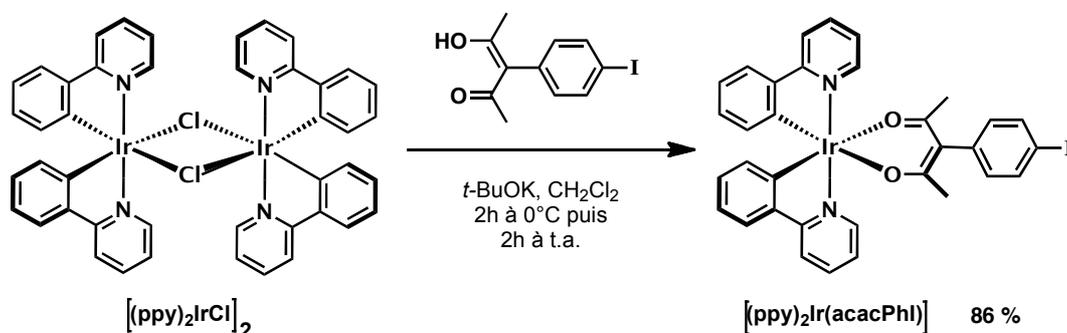


Figure 36 : Synthèse de $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$ par dissociation du dimère $[(ppy)_2IrCl]_2$ par l'anion $acac^-PhI$ dans du dichlorométhane.

L'addition du complexe dimérique d'iridium μ -dichloro $[(ppy)_2IrCl]_2$ dans le milieu réactionnel suivie d'une remontée en température, permet d'obtenir le complexe $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$ avec 86% de rendement (Figure 36). Ce complexe est stable dans différentes conditions de stockage.

Des monocristaux de $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$ exploitables en diffraction par rayon X ont été obtenus par diffusion lente d'acétonitrile (contre solvant) dans une solution concentrée de dichlorométhane (solvant). Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 avec 2 molécules d'acétonitriles contenues dans la maille asymétrique, la Figure 37a montre une représentation ORTEP du composé. Le complexe $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$ présente une géométrie de coordination octaédrique avec deux ligands ppy et le ligand auxiliaire acacPhI autour du centre métallique. Cette géométrie est démontrée par la valeur des angles quasi perpendiculaires formés par $O_1-Ir_1-O_2$ [86.149°], $C_{11}-Ir_1-N_1$ [80.372°], $C_{22}-Ir_1-N_2$ [81.020°] ainsi que la quasi linéarité des angles formés par $N_1-Ir_1-N_2$ [176.636°], $O_1-Ir_1-C_{22}$ [174.777°], $O_2-Ir_1-C_{11}$ [175.42°]. Les ligands ppy s'organisent autour du centre métallique de telle manière à ce que les atomes N_1 et N_2 présentent une stéréochimie *trans* avec des longueurs respectives Ir-N de 2.033 et 2.030 Å; d'autre part, les atomes de carbones cyclométallés C_{11} et C_{22} du fragment ppy sont positionnés selon une stéréochimie *cis*, avec des longueurs Ir-C de 1.993 et 1.989 Å respectivement. Les longueurs de liaisons Ir-O (2.139) sont identiques pour O_1 et O_2 et sont plus longues que les valeurs décrites pour ce type de liaisons dans la base de donnée cristallographique de Cambridge⁶¹. Une quasi-perpendicularité est observée entre le fragment phényle et le motif chélatant acac justifiée par un angle dièdre formé par les atomes $C_{23}-C_{24}-C_{28}-C_{29}$ d'une valeur de 86.4° .

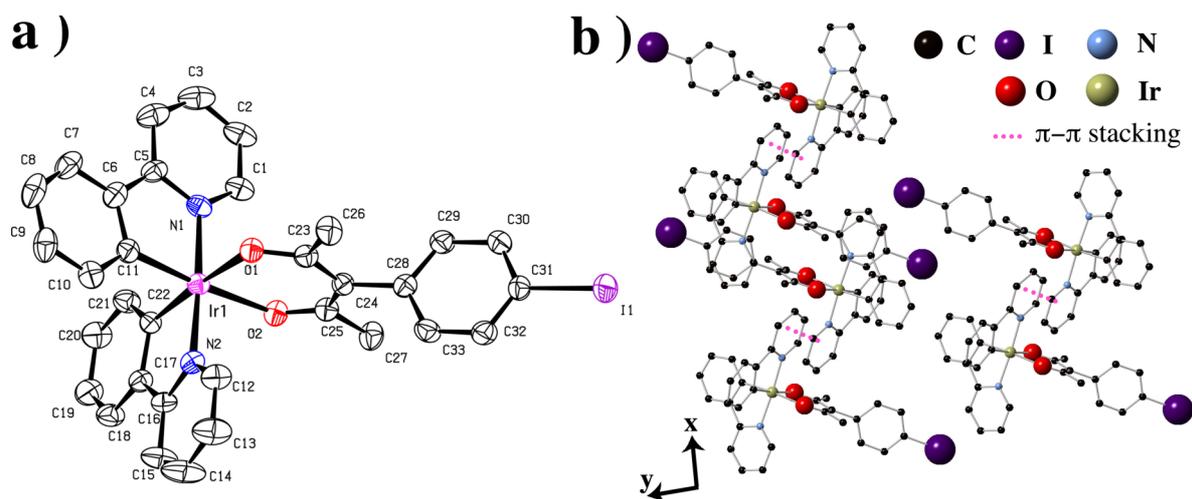


Figure 37 : a) Représentation ORTEP de $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées à 30% de probabilité ; b) Projection de la structure cristalline selon z. Les hydrogènes ainsi que les molécules d'acétonitriles piégées lors de la cristallisation ont été omis par souci de clarté.

La projection de la structure cristalline selon z montre l'existence d'un dimère formé par une faible interaction π entre deux noyaux aromatiques pyridines ($d = 3.725 \text{ \AA}$) chélatant chacun un centre métallique différent. La maille peut être décrite comme une succession de ce dimère dans les trois directions de l'espace (Figure 37 b).

2.2. Couplage de Sonogashira de différents fluorophores organiques avec $[(ppy)_2Ir(AcacPhI)]$

Contrairement au complexe de platine décrit précédemment, le métallo-synthone $[(ppy)_2Ir(AcacPhI)]$ tolère les conditions mises en œuvre lors d'un couplage croisé de type Sonogashira. Dans un premier temps, une optimisation du synthone iodé a été tentée par le couplage croisé du triméthyle silyle acétylène dans le benzène et de la triéthylamine en présence du couple catalytique $[PdCl_2(PPh_3)_2]/CuI$ suivi de sa déprotection par NaOH dans du THF (Figure 38). L'insertion d'un module acétylénique terminal sur le complexe d'iridium permettrait de s'affranchir de la synthèse préliminaire des acétyléniques vrais sur les chromophores organiques. Le composé **32** a pu être isolé dans de bons rendements cependant il présente une grande instabilité rendant impossible son utilisation dans des réactions de couplage croisé de Sonogashira sur des dérivés d'iodures ou de triflates d'aryles.

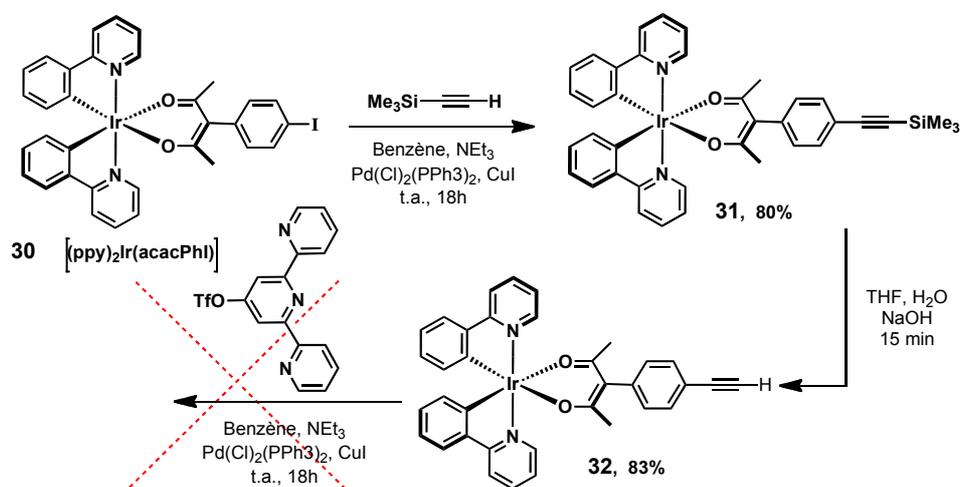


Figure 38 : Synthèse du composé **32** et sa tentative de couplage croisé avec la terpyridine triflate.

La voie de synthèse préalablement décrite étant impossible en raison de l'instabilité du synthone **32**, les différents chromophores organiques ont été introduits sur la structure de l'iridium par couplage de Sonogashira. Les alcynes vrais portés par le fragment organique ont ainsi pu être introduits sur le complexe d'iridium **30** en présence du couple catalytique $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]/CuI$ dans un mélange dégazé de benzène et triéthylamine à température ambiante. Tous les produits sont séparés par chromatographie sur Al_2O_3 au moyen d'un éluant composé d'un mélange de dichlorométhane et

d'éther de pétrole (*cf.* partie expérimentale). Les composés sont systématiquement recristallisés par diffusion lente d'un contre solvant (CH_3CN ou Et_2O) dans une solution de CH_2Cl_2 . Différents modules ont pu être introduits de cette manière avec des rendements variant de 33 à 58% (Figure 39). Aucune caractérisation par RMN n'a été possible dans le cas de $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{AcacPh-PeryDI})]$ en raison de l'insolubilité du produit dans les solvants deutérés usuels.

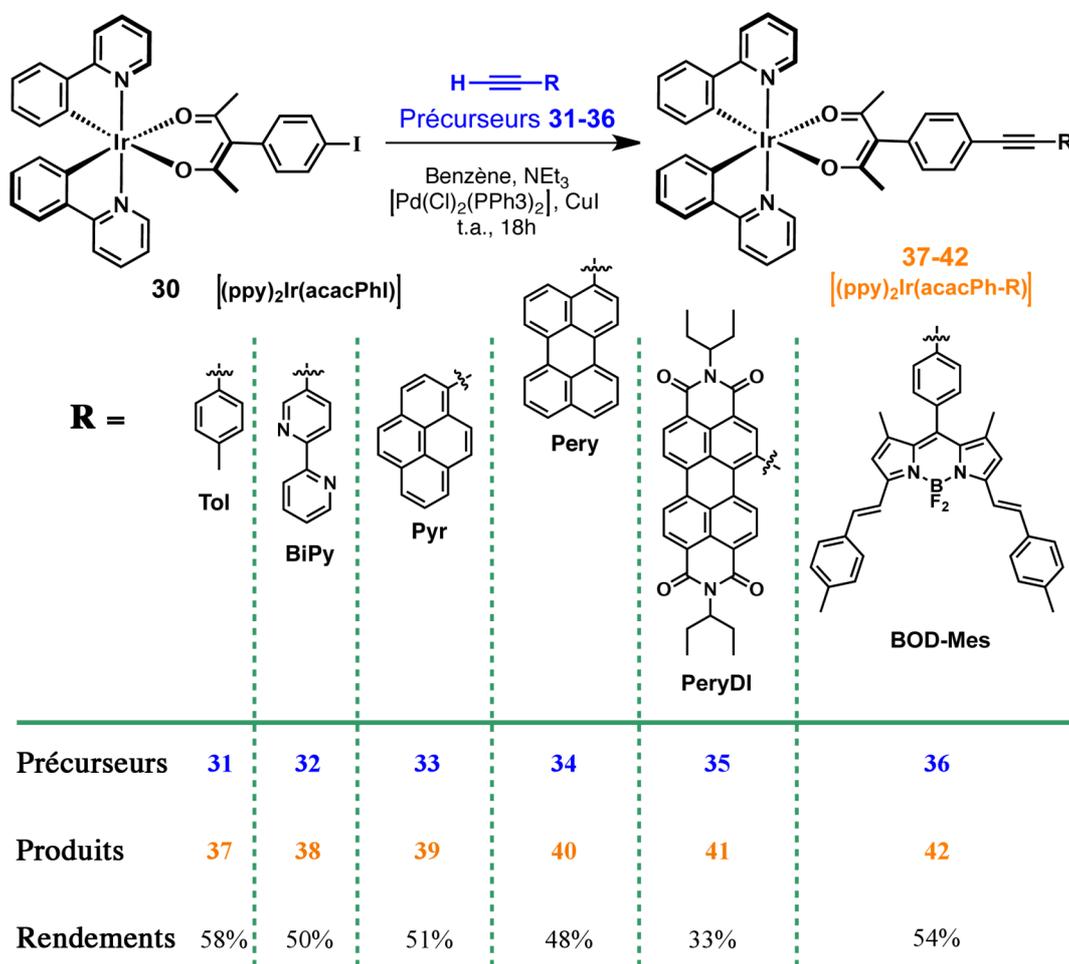


Figure 39 : Synthèse par couplage de Sonogashira à température ambiante des différentes dyades **37-42** composées d'un module organique et d'un complexe d'iridium.

Les spectres RMN ^1H des complexes $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{AcacPhI})]$ et $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{AcacPh-Pery})]$ sont représentés Figure 40. Les deux signaux les plus déblindés sont attribués aux protons a et d des cycles pyridine à 8.62 et 7.92 ppm. La substitution de l'iode par la sonde fluorescente pérylène est confirmée par l'apparition de nouveaux signaux dans la gamme des déplacements chimiques caractéristiques des protons aromatiques. Les déplacements chimiques des protons caractérisant la sous-unité iridium ne sont pas affectés, la seule modification observable est le déplacement vers les champs faibles des protons ee' et ff' portés par le ligand auxiliaire.

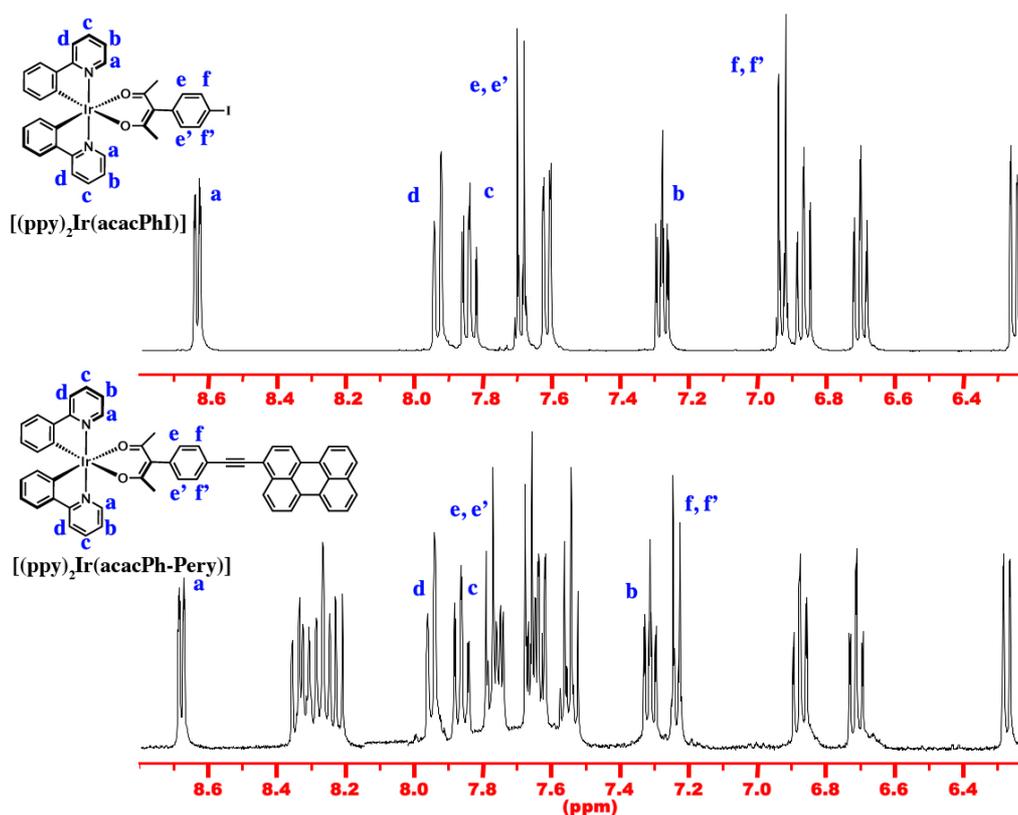


Figure 40 : Région aromatique des spectres RMN (400MHz) ^1H des dyades réalisés dans du CD_2Cl_2 à température ambiante.

Des monocristaux de la dyade $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPh-Pyr})]$ exploitables en diffraction aux rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'éther (contre-solvant) dans une solution concentrée de dichlorométhane (solvant). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 avec 2 molécules d'éther contenues dans la maille asymétrique. Comme observé Figure 41a, le complexe $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPh-Pyr})]$ présente une géométrie de coordination octaédrique avec deux ligands ppy et le ligand auxiliaire acacPh-Pyr autour du centre métallique démontré par la valeur des angles quasi droits formés par $\text{O}_1\text{-Ir}_1\text{-O}_2$ [85.408°], $\text{C}_{11}\text{-Ir}_1\text{-N}_1$ [80.631°], $\text{C}_{22}\text{-Ir}_1\text{-N}_2$ [81.609°] ainsi que la quasi linéarité des angles formés par $\text{N}_1\text{-Ir}_1\text{-N}_2$ [174.901°], $\text{O}_1\text{-Ir}_1\text{-C}_{22}$ [173.262°], $\text{O}_2\text{-Ir}_1\text{-C}_{11}$ [176.788°]. Les ligands ppy s'organisent autour du centre métallique de telle manière à ce que les atomes N_1 et N_2 présentent une stéréochimie *trans* avec une longueur Ir-N de respectivement 2.033 et 2.030 Å ; d'autre part, les atomes de carbones cyclométallés C_{11} et C_{22} du fragment ppy sont positionnés selon une géométrie *cis*, avec une longueur Ir-C de respectivement 1.969 et 1.993 Å. Les longueurs de liaisons Ir-O sont 2.150 et 2.145 Å pour O_1 et O_2 respectivement et sont plus longues que les valeurs rapportées pour ce type de liaisons dans la base de donnée cristallographique de Cambridge⁶¹. Comme dans le cas de $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPhI})]$, une quasi perpendicularité est observée entre le fragment phényle et le motif chélatant acac justifiée par

l'angle dièdre formé par les atomes C23-C24-C28-C29 d'une valeur de 86.464° tandis que le cycle benzénique et le fragment pérylène ne sont pas coplanaire et présentent un angle de rotation de 17.856° démontré par la valeur de l'angle dièdre formé par les atomes C30-C31-C36-C37 Figure 41. Comme montré sur la projection cristalline selon z (Figure 41b), chaque centre métallique est disposé face à face par rapport à son plus proche voisin de manière à ce que les modules pyrènes pointent dans une direction opposée ; de ce fait, aucune interaction entre les fragments polyaromatiques n'est possible de même qu'entre les ligands ppy comme précédemment discuté dans le cas de $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$.

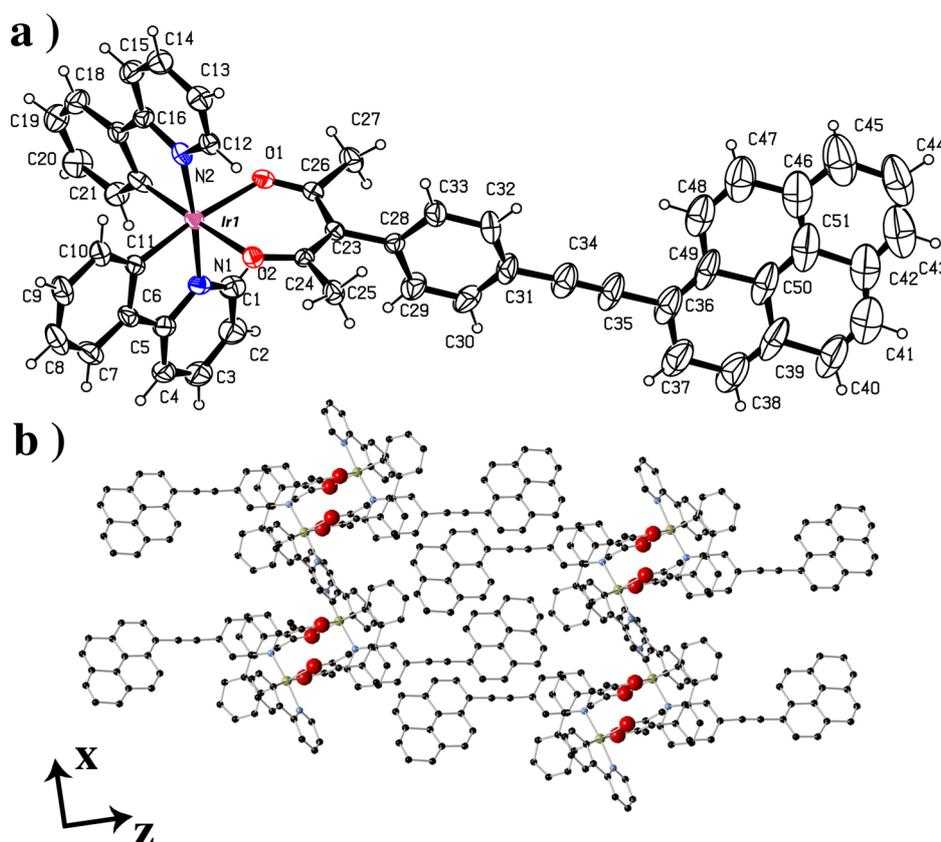


Figure 41 : a) Représentation ORTEP de $[(ppy)_2Ir(AcacPh-Pyr)]$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées à 30% de probabilité ; b) Projection de la structure cristalline selon y. Les hydrogènes ainsi que les molécules d'acétonitriles piégées lors de la cristallisation ont été omis par souci de clarté.

Dans la suite de cette partie, les résultats préliminaires de l'étude des propriétés photophysiques des composés **37-41**, réalisée en collaboration avec Pr. Castellano de l'Université de Bowling Green, aux USA vont être discutés.

3. Étude photophysique des dyades

3.1. Propriétés d'absorption

Les spectres d'absorption des composés **30**, **37** et **38** ont été réalisés dans du THF non dégazé ($c = 2 \times 10^{-5}$ M) et sont présentés Figure 42. Le spectre d'absorption de **[(ppy)₂Ir(AcacPhI)]** montre une absorption dans la région des plus hautes énergies (220 à 290 nm) pouvant être assignée à la transition intraligand $^1\pi-\pi^*$ centrée sur les ligands ppy. Entre 350 et 380 nm, l'absorption caractérisant la transition de transfert de charge métal vers le ligand $^1\text{MLCT}$ est observée avec un coefficient d'absorption molaire d'environ $7500 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Plus bas en énergie, au-delà de 400 nm, les transitions, normalement interdites d'après la règle des spins, $^3\pi-\pi^*$ et $^3\text{MLCT}$ sont observées avec un coefficient d'extinction molaire (ϵ) de $2400 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ces transitions sont observées en raison d'un fort couplage spin-orbite généralement observé dans les complexes d'iridium(III) et certains complexes d'Os(II). La substitution de l'iode par un groupement phényle ou bipyridine au moyen d'un pont éthyne donne naissance à des bandes d'absorption additionnelles. Dans le cas de **[(ppy)₂Ir(AcacPh-Tol)]**, l'absorption du fragment aromatique éthyne-toluène (transition $^1\pi-\pi^*$) s'ajoute aux transitions centrées sur le ligand ppy expliquant l'augmentation de la valeur du coefficient d'extinction molaire ainsi que les deux nouveaux épaulements observés à 290 et 308 nm. Pour **[(ppy)₂Ir(AcacPh-Bipy)]**, en raison de l'introduction d'un système aromatique π plus délocalisé (ligand bipyridine), deux bandes d'absorption sont discernables à 264 et 320 nm, correspondant aux transitions $^1\pi-\pi^*$ centrées sur le ligand ppy et le module bipyridine respectivement.

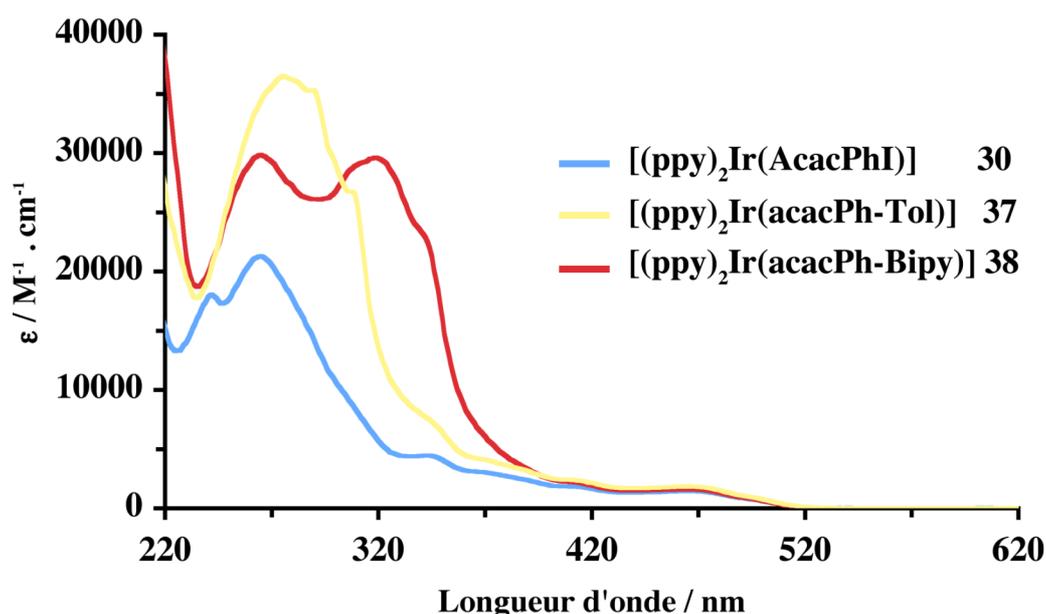


Figure 42 : Spectre d'absorption des composés **30**, **37**, **38** dans du THF à température ambiante.

Les spectres d'absorption de $[(ppy)_2Ir(AcacPh-Pyr)]$ et de $[(ppy)_2Ir(AcacPh-Pery)]$ ont été réalisés dans du THF dégazé à température ambiante ($c \approx 5 \times 10^{-5}$ M) et sont présentés Figure 43. La forte absorption des deux chromophores organiques se superpose aux transitions $^1\pi-\pi^*$ des ligands ppy. L'absorption de la sous-unité polyaromatique dans le cas de la dyade Ir-Pyrène **39** (Figure 43a) est déplacée vers les plus basses énergies en comparaison avec l'absorption du précurseur acétylénique. Plus bas en énergie, entre 420 et 500 nm sont observées les absorptions correspondant aux transitions $^3\pi-\pi^*$ et 3MLCT . Différents épaulements sont observés à 248, 285, 295, 365 et 390 nm caractéristiques des états vibroniques du module pyrène. Dans le cas de la dyade Ir-Pérylène **40** (Figure 43b), l'absorption du chromophore organique n'est que légèrement déplacée vers les plus basses énergies en comparaison avec les longueurs d'onde d'absorption du précurseur éthyne terminal. Les épaulements situés à 414, 440 et 469 nm sont caractéristiques des différents états vibroniques du pérylène. L'absorption du chromophore organique à ces longueurs d'ondes masque l'absorption des transitions 3MLCT et $^3\pi-\pi^*$ de la sous-unité iridium laissant présager des difficultés particulières pour des excitations sélectives.

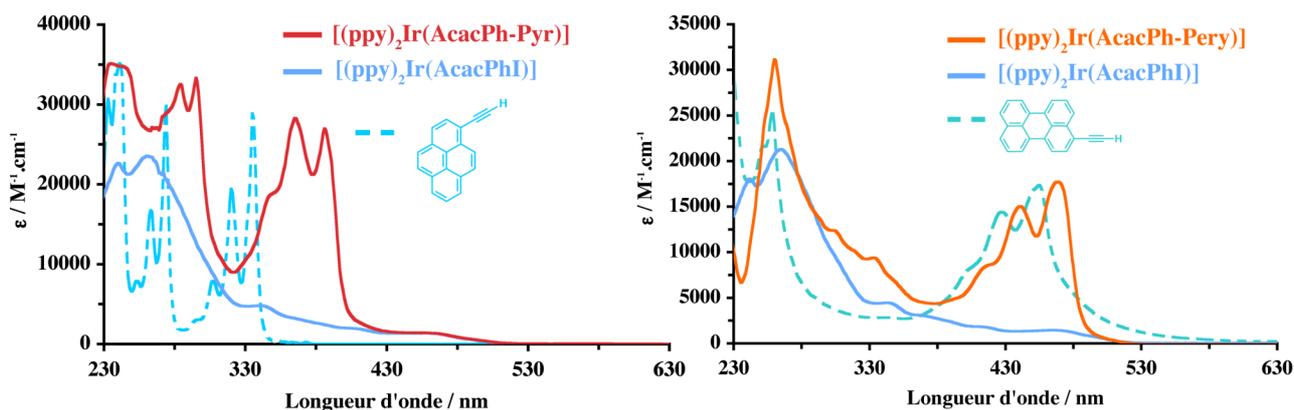


Figure 43 : Spectre d'absorption dans d'une solution de THF dégazé à température ambiante de : a) $[(ppy)_2Ir(acacPh-Pyr)]$, $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$ et du précurseur **1-éthynyle-pyrène** b) $[(ppy)_2Ir(acacPh-Pery)]$, $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$ et du précurseur **1-éthynyle-pérylène**. Dans les deux cas, l'absorption du précurseur a été normalisée par rapport à l'absorption du complexe correspondant.

Le spectre d'absorption de $[(ppy)_2Ir(AcacPh-PeryDI)]$ a été réalisé dans du THF à température ambiante cependant une mauvaise solubilité du produit ne permet pas de calculer avec précision les valeurs des coefficients d'extinction molaire ; pour cette raison les spectres d'absorption de la Figure 44 n'ont qu'un caractère qualitatif. La dyade Ir-Pérylène diimide **41** présente une absorption entre 230 et 630 nm déplacée vers les plus faibles énergies en comparaison avec le précurseur éthyne terminal. À 279 nm, l'absorption des ligands ppy de la sous-unité iridium peut être

observée tandis que l'épaule située à 346 nm est attribuée à la $^1\text{MLCT}$. Plus bas en énergie, les épaulements à 465, 505 et 542 nm, sont caractéristiques de la transition de l'état fondamental du module pérylène diimide vers les différents états excités S_n . L'absorption du chromophore organique masque partiellement l'absorption caractéristique de la sous-unité iridium.

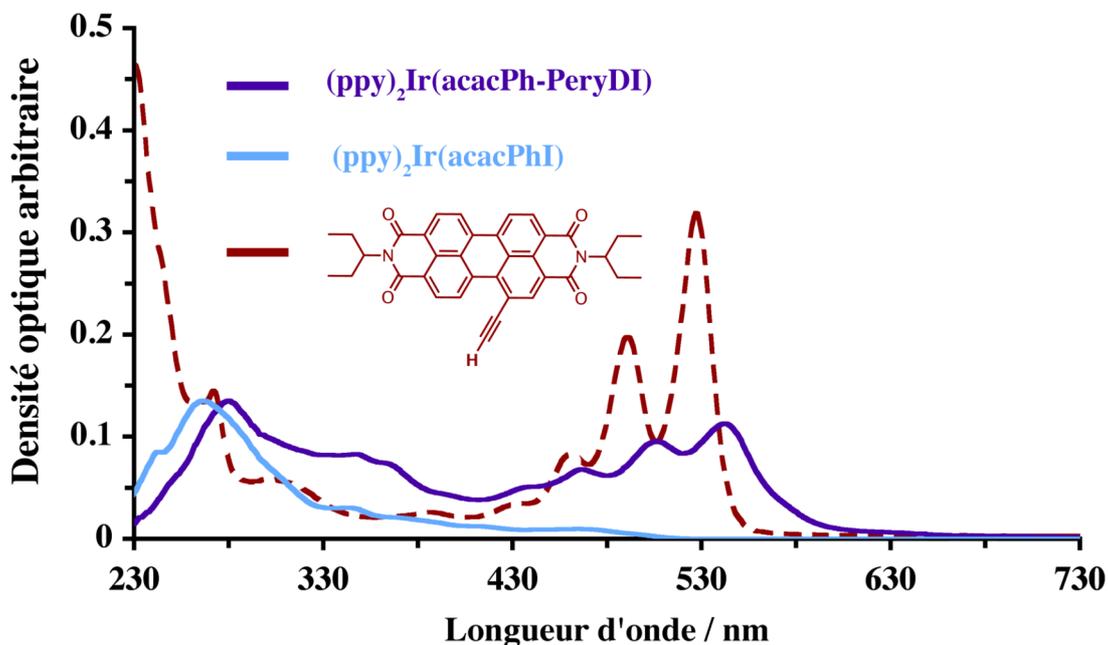


Figure 44 : Spectre d'absorption d'une solution de THF dégazé à température ambiante de $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPh-PeryDI})]$, $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPhI})]$ et du précurseur **1-éthynyle-pérylène diimide**.

3.2. Propriétés d'émission

Les spectres d'émission de $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPhI})]$, $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPh-Tol})]$ et $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPh-Bipy})]$ ont été réalisés dans du THF dégazé ($c = 2 \times 10^{-5}$ M) à température ambiante (Figure 45). Dans le cas du dérivé phényle iodé, une excitation dans la bande d'absorption des états triplets (Figure 45a) ou dans la bande d'absorption de $^1\pi-\pi^*$ du ligand ppy (Figure 45b) entraîne une luminescence entre 470 et 660 nm avec un maximum à 516 nm et un épaulement à 560 nm. Le temps de vie de l'état excité est de l'ordre de 1 μs caractérisant la relaxation radiative d'un état excité triplet. Pour une même longueur d'onde d'excitation, l'émission des composés $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPh-Tol})]$ et $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPh-Bipy})]$ ne diffère pas de $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPhI})]$. La triple liaison ne semble pas affecter les propriétés d'émission des dérivés phényle et bipyridine. Les temps de vies pour ces deux composés sont de 1 μs . La similitude entre les longueurs d'onde d'émission ($\lambda_{\text{emi}} = 516$ nm) des trois complexes présentés et le complexe modèle $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})]$ (*cf.* introduction) suggère que le module acacPhI n'influence pas les niveaux d'énergie responsables de la luminescence observée. Cette observation est à corrélérer avec la structure cristallographique de

[(ppy)₂Ir(acacPhI)] présentée Figure 37 qui démontre une quasi-perpendicularité entre le fragment phényle et le module acétylacétonate prévenant ainsi toute conjugaison électronique.

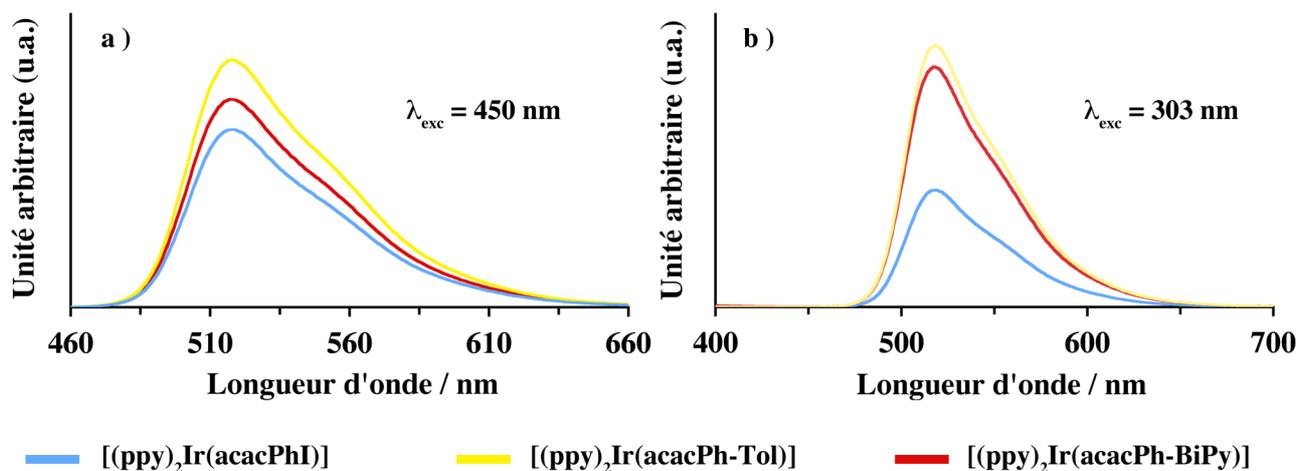


Figure 45 : Spectres d'émission de **[(ppy)₂Ir(acacPhI)]**, **[(ppy)₂Ir(acacPh-Tol)]** et **[(ppy)₂Ir(acacPh-BiPy)]** dans du THF dégazé ($c = 2 \times 10^{-5}$ M) à différentes longueurs d'ondes d'excitation : a) $\lambda_{exc} = 450$ nm ; b) $\lambda_{exc} = 303$ nm.

Les spectres d'excitation de **[(ppy)₂Ir(acacPhI)]**, **[(ppy)₂Ir(acacPh-Tol)]** et **[(ppy)₂Ir(acacPh-BiPy)]** ont été réalisés dans du THF ($c = 2 \times 10^{-5}$ M) à température ambiante à une longueur d'onde d'émission de 516 nm (Figure 46 a). Dans le cas des dérivés iodés et phényl, les nettes contributions des transitions $^1\pi-\pi^*$ (centrées sur le ligand ppy) et 1MLCT sont observées respectivement entre 280-305 nm et à 346 nm. Dans le cas du dérivé bipyridine, la contribution de la transition $^1\pi-\pi^*$ centrée sur les ligands ppy n'est pas clairement observable du fait de la superposition de la transition $^1\pi-\pi^*$ du ligand bipyridine. Il semblerait que l'absorption de ce ligand participe à la phosphorescence observée à 516 nm.

L'émission observée à 516 nm provient de la relaxation d'un nouvel état excité formé par le mélange des états excités MLCT et $^3\pi-\pi^*$ du complexe d'iridium. Les états 1MLCT et $^1\pi-\pi^*$ ne contribuent pas directement à la luminescence observée car une fois peuplé ils se désactivent de manière non-radiative par croisement inter-système vers les états triplets correspondants se situant plus bas en énergie.

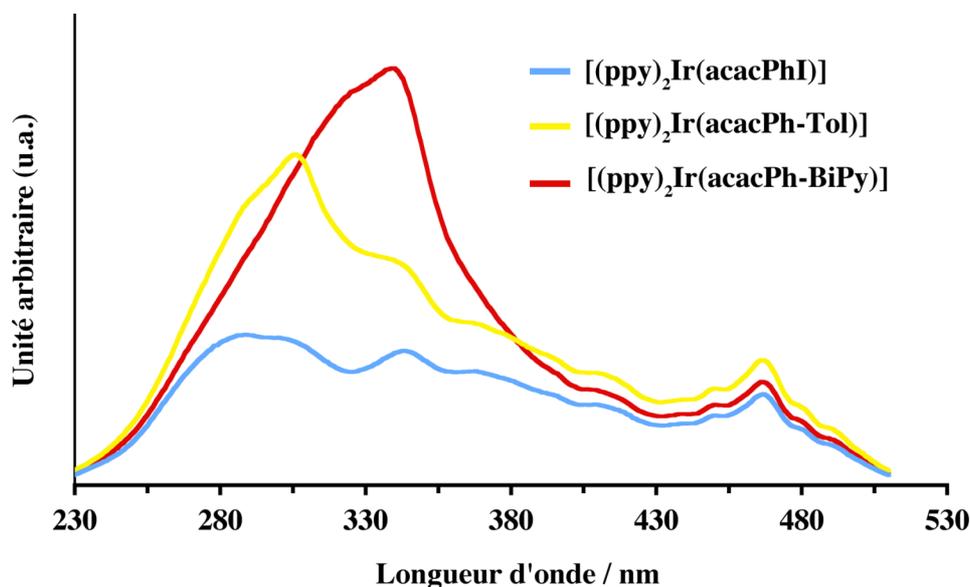


Figure 46 : a) Spectres d'excitation de $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$, $[(ppy)_2Ir(acacPh-Tol)]$ et $[(ppy)_2Ir(acacPh-Bipy)]$ dans du THF dégazé ($c = 2 \times 10^{-5}$ M) pour $\lambda_{emi} = 516$ nm.

Les spectres d'émission de la dyade $[(ppy)_2Ir(acacPh-Pyr)]$ ont été réalisés dans du THF dégazé ($c = 2 \times 10^{-5}$ M) à température ambiante et sont présentés Figure 47. Après une excitation à 430 nm dans la région d'absorption des états triplets du complexe d'iridium, une phosphorescence résiduelle est observée à 516 nm. L'excitation à 280 nm dans la transition $^1\pi-\pi^*$ du ligand ppy et du fluorophore polyaromatique ($S_0 \rightarrow S_1$) entraîne une émission à 390 et 412 nm attribuée à la relaxation radiative de l'état $S_1 \rightarrow S_0$ de la sous-unité pyrène ainsi qu'une émission à 516 nm correspondant à la phosphorescence du complexe. Toutefois, l'intensité de ces émissions est faible en comparaison avec le précurseur $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$ pour une même concentration donnée ($c = 2 \times 10^{-5}$ M, Figure 47b). L'étude photophysique de la dyade iridium pyrène **39** nous fournit deux informations préliminaires majeures : la relaxation de l'état triplet 1T de la sous-unité iridium ne se fait pas de manière radiative ; l'émission après une excitation directe du module pyrène est fortement diminuée. Il est possible que l'énergie de l'état excité triplet du complexe d'iridium et singulet du fluorophore organique converge vers l'état triplet de la sous-unité pyrène, ce dernier pouvant relaxer de manière radiative ou non-radiative vers l'état fondamentale. Cependant un état de transition de charge d'un niveau énergétique plus bas que l'état triplet du module pyrène n'est pas à exclure. Des études de luminescence à basse température ainsi que d'absorption transitoire sont en cours dans le groupe du Pr. Castellano afin de déterminer le mécanisme exact du transfert d'énergie.

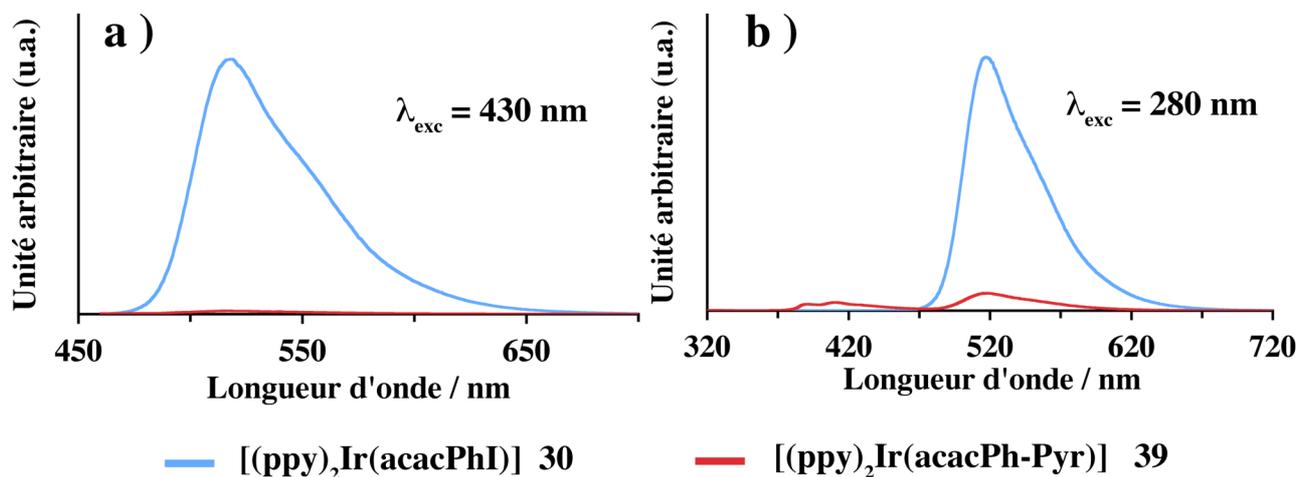


Figure 47 : Spectres d'émission de $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$ et de $[(ppy)_2Ir(acacPh-Pyr)]$ dans du THF dégazé ($c = 2 \times 10^{-5}$ M) à température ambiante et à différente longueur d'onde d'excitation : a) $\lambda_{exc} = 430$ nm ; b) $\lambda_{exc} = 280$ nm.

Les spectres d'émission de $[(ppy)_2Ir(acacPh-Pery)]$ ont été réalisés dans du THF dégazé ($c = 2 \times 10^{-5}$ M) à température ambiante et sont présentés Figure 48a et b. Une excitation à 371 nm de la transition 1MLCT du complexe et à 316 nm de la transition $^1\pi-\pi^*$ du ligand ppy entraîne des émissions identiques situées entre 450 et 600 nm et présentant deux maxima à 476 et 506 nm. Cette émission est caractéristique du module organique pérylène et présente un déplacement vers les plus faibles énergies en comparaison à son précurseur acétylénique vrai. Dans les deux cas, aucune émission provenant de la relaxation de l'état triplet de la sous-unité iridium n'est observée. Afin d'obtenir plus d'informations quant à l'origine de l'émission du module pérylène, le spectre d'excitation pour une émission à 510 nm est représenté Figure 48c. La nette contribution de l'état excité S_1 du fluorophore organique est observée entre 400 et 500 nm ainsi qu'une plus faible contribution entre 250 et 350 nm. Pour résumer le cas de la dyade $[(ppy)_2Ir(acacPh-Pery)]$, une émission résiduelle du fluorophore organique est observée tandis que la luminescence caractérisant le complexe d'iridium ($\lambda_{emi} = 516$ nm) est absente suggérant un potentiel transfert d'énergie de l'état triplet de la sous-unité iridium vers l'état triplet du fragment pérylène. Des mesures de luminescence à basse température ainsi que des expériences d'absorption transitoire sont en cours afin de déterminer le mécanisme ainsi que la destination exacte de ce probable transfert d'énergie.

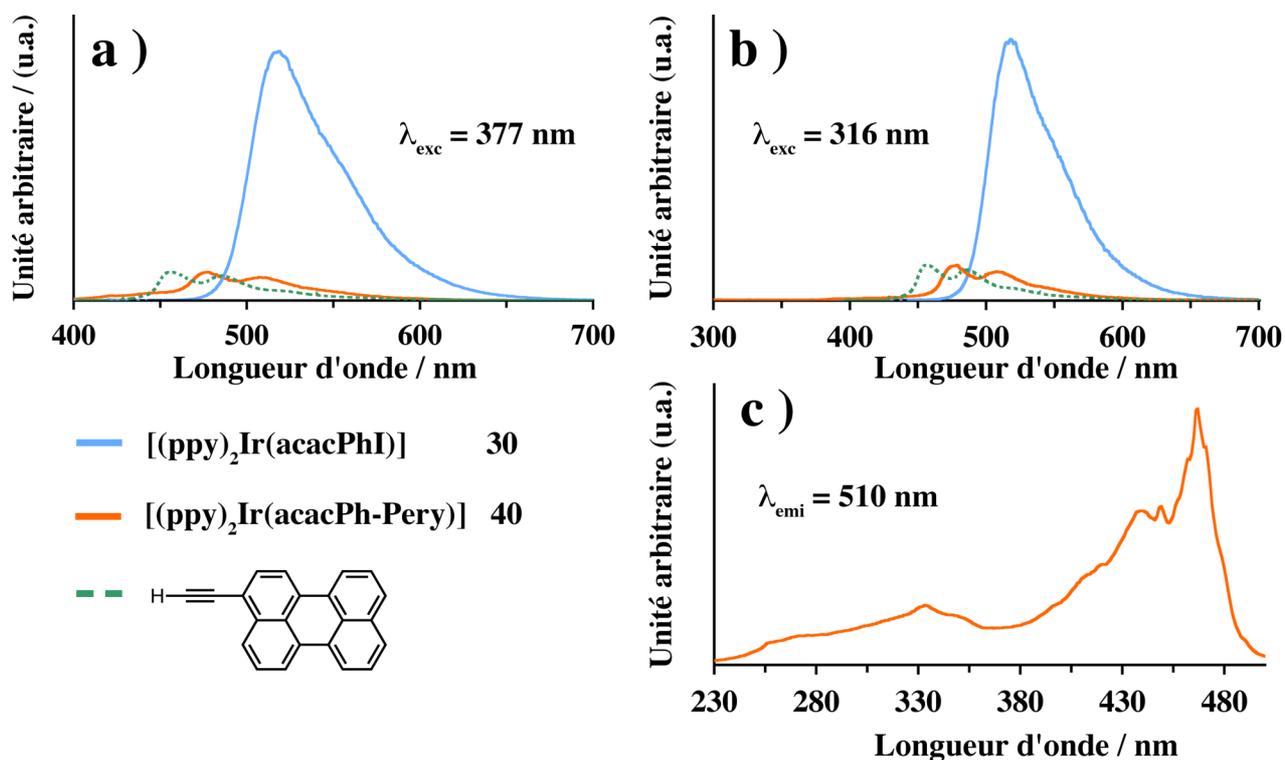


Figure 48 : Spectres d'émission de [(ppy)₂Ir(acacPhI)] et de [(ppy)₂Ir(acacPh-Pery)] dans du THF dégazé (c = 2 x 10⁻⁵ M) à température ambiante et à différente longueur d'onde d'excitation : a) λ_{exc} = 371 nm ; b) λ_{exc} = 316 nm ; c) Spectres d'excitation de [(ppy)₂Ir(acacPh-Pery)] (λ_{emi} = 510 nm) dans du THF dégazé (c = 2 x 10⁻⁵ M) à température ambiante.

Le spectre d'émission de [(ppy)₂Ir(acacPh-PerIDI)] a été réalisé dans du THF dégazé (c = 2 x 10⁻⁵ M) à température ambiante. Après une excitation à 427 nm, une émission s'étalant de 460 à 650 nm et présentant 3 maxima à 465, 500 et 550 nm est observée. La bande à 550 nm a pour origine la relaxation radiative de l'état singulet excité du module PDI tandis que les bandes à 465 et 500 nm sont attribuées à des états excités plus hauts en énergie. L'émission de l'état triplet de la sous-unité iridium à 516 nm n'est pas observée. Afin d'obtenir plus d'informations quant à l'origine de l'émission observée du module pérylène diimide dans la dyade Iridium-PDI **41**, les spectres d'excitation (λ_{emi} = 550 et 500 nm) sont représentés Figure 49b. Pour une émission à 500 nm, la contribution du chromophore organique est observée avec les différents épaulements entre 380 et 480 nm caractéristiques des états vibroniques de PDI. Cependant l'émission à 550 nm montre une nette contribution entre 330 et 380 nm absente dans le cas d'une émission à 500 nm pouvant être attribué à l'état ¹MLCT du complexe d'iridium. Il est probable que l'énergie de l'état excité singulet centré sur la sous-unité iridium soit transféré vers l'états S₁ du module organique. Des expériences supplémentaires d'absorption transitoire ainsi que l'étude de la luminescence à basse température

(77K) sont en cours par le groupe du Pr. Castellano afin de déterminer le mécanisme exact de ce transfert d'énergie.

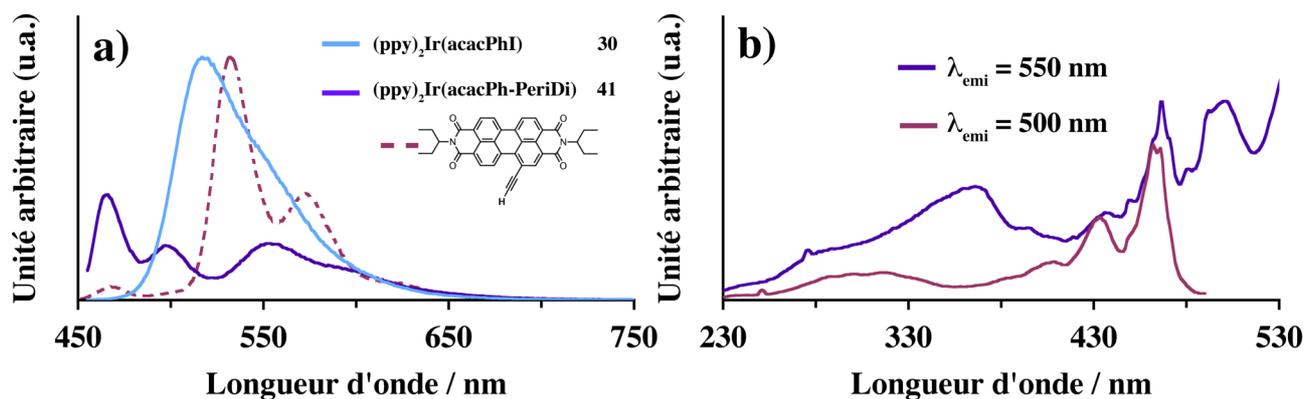


Figure 49 : a) Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 427 \text{ nm}$) de **[(ppy)₂Ir(acacPhI)]** et de **[(ppy)₂Ir(acacPh-PeryDI)]** dans du THF dégazé ($c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$) à température ambiante ; b) Spectres d'excitation de **[(ppy)₂Ir(acacPh-PeryDI)]** ($\lambda_{\text{emi}} = 550 \text{ nm}$ et 500 nm) dans du THF dégazé ($c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$) à température ambiante.

4. Conclusion

Un nouveau métallo-synthone **[(ppy)₂Ir(acacPhI)]** a été élaboré par dissociation du complexe dimérique **[(ppy)₂IrCl]₂** en présence de l'anion (acacPhI)⁻. Sa post-fonctionnalisation par différentes plates-formes aromatiques fluorescentes *via* une réaction de Sonogashira a permis l'élaboration de nouveaux systèmes multichromophoriques très utiles pour l'étude de processus de transfert d'énergie photoinduit. Une phosphorescence à 516 nm de **[(ppy)₂Ir(acacPhI)]** est observée et attribuée à la relaxation d'un état triplet résultant d'un mélange des états MLCT et LC. La substitution de l'iode aromatique par un motif 4-éthynyle toluène ou éthynyle bipyridine n'affecte pas les propriétés d'émission des complexes correspondants. Par contre, l'insertion de fluorophores organiques polyaromatiques (pyrène, pérylène et pérylène diimide) sur le métallo-synthone modifie considérablement la luminescence des systèmes multichromophoriques correspondants. Dans ces types de dyades, la phosphorescence de la sous-unité iridium n'est plus observée et s'accompagne d'une nette diminution de la fluorescence du module organique. Une des hypothèses avancées afin d'expliquer l'origine des phénomènes observés s'articule autour d'un potentiel transfert d'énergie de l'état excité triplet de la sous-unité iridium et singulet du fluorophore organique vers l'état triplet de ce même fluorophore. Des études de luminescence à basse température ainsi que des expériences d'absorption transitoire sont en cours de réalisation par l'équipe du Pr. Castellano afin de déterminer la nature exacte de ce transfert d'énergie.

Références bibliographiques

- 1) Treibs, A.; Kreuzer, F.-H., *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 208.
- 2) Loudet, A.; Burgess, K., *Chem. Rev.* **2007**, 4891.
- 3) Ulrich, G.; Ziesel, R.; Harriman, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1184.
- 4) Rurack, K.; Kollmannsberger, M.; Daub, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 385.
- 5) Yu, Y.-H.; Descalzo, A. B.; Shen, Z.; Röhr, H.; Liu, Q.; Wang, Y.-W.; Spieles, M.; Li, Y.-Z.; Rurack, K.; You, X.-Z., *Chem. Asian J.* **2006**, 1-2, 176.
- 6) Atilgan, S.; Ekmecki, Z.; Dogan, A. L.; Guc, D.; Akkaya, E. U., *Chem. Commun.* **2006**, 4398.
- 7) Ziesel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A.; Alamiry, M. A. H.; Stewart, B.; Retailleau, P., *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1359.
- 8) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziesel, R.; Roncali, J., *Chem. Commun.* **2009**, 1673.
- 9) Kumaresan, D.; Thummel, R. P.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziesel, R., *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6335.
- 10) Ziesel, R.; Bura, T.; Olivier, J.-H., *Synlett* **2010**, 2304.
- 11) Ulrich, G.; Ziesel, R., *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2070.
- 12) Galletta, M.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Chiorboli, C.; Quesada, M.; Goeb, S.; Ziesel, R., *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 4348.
- 13) Harriman, A.; Roston, J. P.; Cesario, M.; Ulrich, G.; Ziesel, R., *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 7994.
- 14) Allen, F. H., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 380.
- 15) Gilli, G.; Belluci, F.; Ferreti, V.; Bertolasi, V., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1023.
- 16) Pariya, C.; Marcos, Y. S.; Zhang, Y.; Fronczeck, F. R.; Maverick, A. W., *Organometallics* **2008**, 27, 4318.
- 17) Cassar, L., *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253.
- 18) Waybright, S. M.; McAlpine, K.; Laskoski, M.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8661.
- 19) Harriman, A.; Mallon, L.; Ziesel, R., *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11461.
- 20) Haefele, A.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziesel, R., *Tet. Letters* **2008**, 49, 3716.
- 21) Goeb, S.; Ziesel, R., *Org. Lett.* **2007**, 9, 737.

- 22) Erlen-Ela, S.; Yilmaz, M. D.; Icli, B.; Dede, Y.; Icli, S.; Akkaya, E. U., *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3299.
- 23) Qin, W.; Rohand, T.; Dehaen, W.; Clifford, D.; Beljonne, D.; Van Averbeke, M.; Boens, N., *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8588.
- 24) Harriman, A.; Mallon, L. J.; Goeb, S.; Ulrich, G.; Ziessel, R., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4553.
- 25) McNamara, W. R.; Snoeberger, R. C.; Li, G.; Schleicher, J. M.; Cady, C. W.; Poyatos, M.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14329.
- 26) Figgs, B.; Lewis, J.; Mabbs, F., *J. Chem. Soc.* **1963**, 2473.
- 27) Cox, M.; Lewis, J.; Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.* **1965**, 2840.
- 28) Kessler, V. G.; Godhil, S.; Parola, S., *Dalton Trans.* **2003**, 544.
- 29) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewski, A., *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- 30) Crosby, G. A., *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 231.
- 31) Adamovich, V.; Brooks, J.; Tamayo, A.; Alexander, A. M.; Djurovich, P. I.; D'Andrade, B. W.; Adachi, C.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E., *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1171.
- 32) Furuta, P. T.; Deng, L.; Garon, S.; Thompson, M. E.; Frechet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15388.
- 33) Ma, B.; Djurovich, P. I.; Yousufuddin, M.; Bau, R.; Thompson, M. E., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8022.
- 34) Monnereau, C.; Gomez, J.; Blart, E.; Odobel, F., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4806.
- 35) Jarosz, P.; Lotito, K.; Schneider, J.; Kumaresan, D.; Schmehl, R.; Eisenberg, R., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2420.
- 36) Natasi, F.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Diring, S.; Ziessel, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3988.
- 37) Natasi, F.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Olivier, J. H.; Ziessel, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7392.
- 38) Thomas, S. W.; Venkatesan, K.; Müller, P.; Swager, T. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16641.
- 39) Thomas III, S. W.; Yagi, S.; Swager, T. M., *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2829.
- 40) Okeya, S.; Miyamoto, T.; Ooi, S.; Nakamura, Y.; Kawaguchi, S., *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L135.
- 41) Ooi, S.; Matsushita, T.; Nishimoto, K.; Okeya, S.; Nakamura, Y.; Kawaguchi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3297.
- 42) Adronov, A.; Cheng, F., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5053.

- 43) Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.
- 44) Liu, J.; Yang, C.-J.; Cao, Q.-Y.; Xu, M.; Wang, J.; Peng, H.-N.; Tan, W.-F.; Lue, X.-X.; Gao, X.-C., *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 575.
- 45) Büchner, T.; Cunningham, C. T.; Field, J. S.; Haines, R. J.; MacMillin, D. R.; Summerton, G. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 711.
- 46) Díez, A.; Forniéas, J.; Larraz, C.; Lalinde, E.; López, J. A.; Martin, A.; Moreno, M. T.; Sicilia, V., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3239.
- 47) Chasson, L.; von Zelewski, A., *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2814.
- 48) Ohsawa, Y.; Sprouse, S.; King, K. A.; DeArmond, M. K.; Khanck, K. W.; Watts, R. J., *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1047.
- 49) Wilde, A. P.; King, K. A.; Watts, R. J., *J. Phys. Chem.* **1991**, 629.
- 50) Colombo, M. G.; Hauser, A.; Güdel, H. U., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3088.
- 51) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304.
- 52) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704.
- 53) You, Y.; Seo, J.; Kim, S. H.; Kim, K. S.; Ahn, T. K.; Kim, D.; Park, S. Y., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1476.
- 54) You, Y.; Kim, K. S.; Ahn, T. K.; Kim, D.; Park, S. Y., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4052.
- 55) Bazani, V.; Scandola, F., *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, **1993**.
- 56) Balzani, V.; SCredi, A.; Venturi, M., *Molecular Devices: Concepts and Perspectives for the nanonworld*, Wiley-WCH, Weinheim, **2008**.
- 57) Chen, F.-F.; Bian, Z.-Q.; Liu, Z.-W.; Nie, D.-B.; Chen, Z.-Q.; Huang, C.-H., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2507.
- 58) Cavazzini, M.; Quici, S.; Scalera, C.; Puntoriero, F.; La Ganga, G.; Campagna, S., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8578.
- 59) Costa, R. D.; Céspedes-Guirao, F. J.; Bolink, H. J.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, Á.; Ortí, E.; Gierschner, J., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19292.
- 60) Rachford, A. A.; Ziessel, R.; Bura, T.; Retailleau, P.; Castellano, F. N., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3730.
- 61) Allen, F. H.; Davies, J. E.; Galloy, J. J.; Johnson, O.; Kennard, O.; Macraz, C. F.; Mitchell, G. F.; Smith, J. M.; Watson, D. G., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 187.

Chapitre III

Synthèse et application de nouveaux liquides ioniques à
tâches spécifiques pour l'extraction de sels métalliques

A. Introduction

1. Historique

1.1. Sels de pyridinium

Les liquides ioniques (LIs) sont définis comme composés ioniques possédant une température de fusion (que l'on nommera T_{fus} par la suite) inférieure à 100°C . Un LI est un sel formé en général d'un large cation organique associé à un anion (in)organique. Le premier rapport sur ce type de composé fut réalisé en 1914 par Paul Walden, qui décrivit les propriétés physiques du nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$ obtenu par neutralisation d'éthylamine en présence d'acide nitrique concentré¹. Ces types de composés ne réapparurent dans la littérature que dans les années 1950 lors de la synthèse et l'étude de bromure d'éthyle pyridinium $[\text{C}_2\text{Pyr}]\text{Br}$. Il fut démontré qu'un mélange molaire de 2 pour 1 d' AlCl_3 et de $[\text{C}_2\text{Pyr}]\text{Br}$, présente une T_{fus} avoisinant -50°C (Figure 1 a). L'addition de l'acide de Lewis à $[\text{C}_2\text{Pyr}]\text{Br}$ entraîne la formation de nouveaux anions $[\text{AlCl}_3\text{Br}]^-$ et $[\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{Br}]^-$ pour un mélange molaire de 1:1 et 2:1 d' AlCl_3 et de $[\text{C}_2\text{Pyr}]\text{Br}$ respectivement. La modification de la nature de l'anion entraîne un changement des propriétés physico-chimiques du nouveau système ionique.

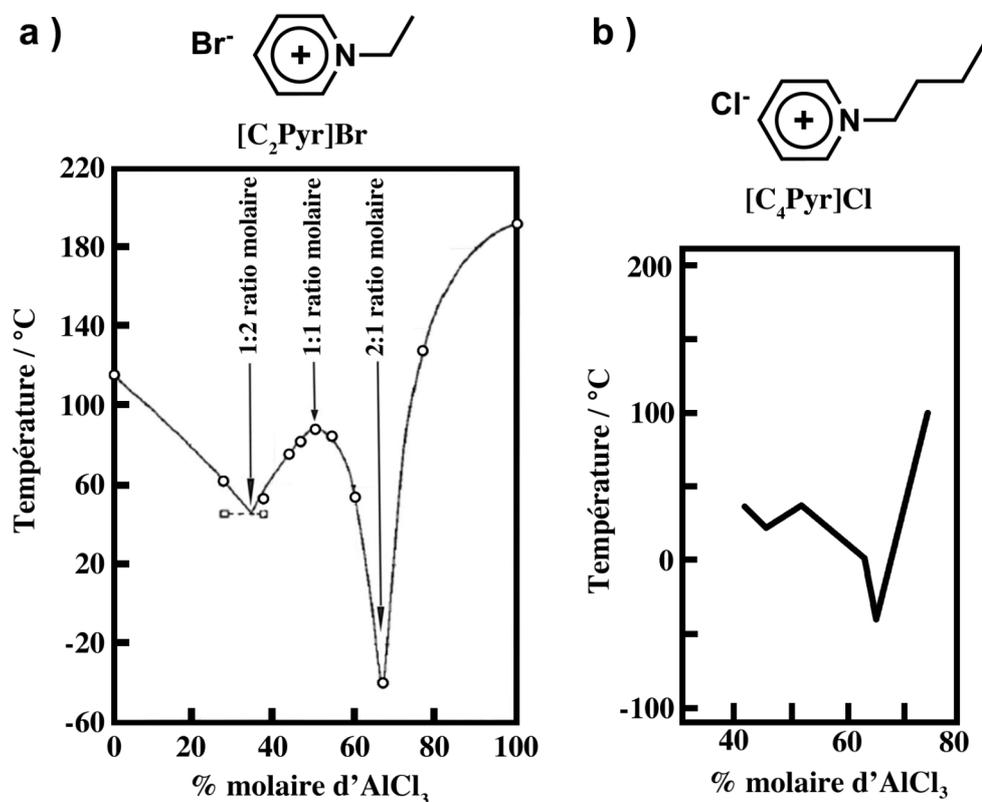


Figure 1 : Diagramme de phase de : a) $[\text{C}_2\text{pyr}]\text{Br}:\text{AlCl}_3$; b) $[\text{C}_4\text{pyr}]\text{Cl}:\text{AlCl}_3$.

Hormis leur caractère liquide à température ambiante, ces composés offraient également une bonne conductivité ionique ainsi qu'une large fenêtre électrochimique et furent utilisés pour de l'électrodéposition d'aluminium^{2,3}.

Cependant le système décrit était basé sur un mélange de sels de chlorure et de bromure compliquant fortement leur utilisation. C'est en 1975 que le groupe du Pr. Osteryoung^{4,5} décrit l'utilisation du Chlorure de butylpyridinium [**C₄Pyr**]**Cl** et de trichlorure d'aluminium (mélange molaire 1 pour 2 respectivement) comme électrolyte support dans l'étude des propriétés redox et spectroscopiques de complexes de fer. Ces études généralement réalisées dans l'acide sulfurique concentré (Figure 1b) montrent une large fenêtre électrochimique (-0.2 à 1.8 V vs. Électrode de référence à l'Al) rendant ce mélange salin intéressant en tant qu'électrolyte support dans des batteries.

1.2. Sels d'imidazolium

Néanmoins ces types de systèmes présentaient de certaines limitations. Il fut démontré que pour un ratio molaire inférieure à 1:1 [**C₄pyr**]**Cl**:AlCl₃, le cation pyridinium subissait une réduction irréversible freinant considérablement leur utilisation en tant qu'électrolyte support. Afin de palier à ces problèmes, le groupe du Pr. Wilkes présenta en 1982 la préparation et les propriétés chimiques du mélange composé d'AlCl₃ et de chlorure de 1-méthyl-3-éthyl-imidazolium [**C₂mim**]**Cl**. Ce mélange se présente sous forme liquide pour un ratio molaire plus étendu d'AlCl₃ (Figure 2) comparé au système [**C₄pyr**]**Cl**:AlCl₃ et le cation imidazolium est plus stable à la réduction que le cation pyridinium pour un mélange composé du même pourcentage molaire d'AlCl₃^{6,7}.

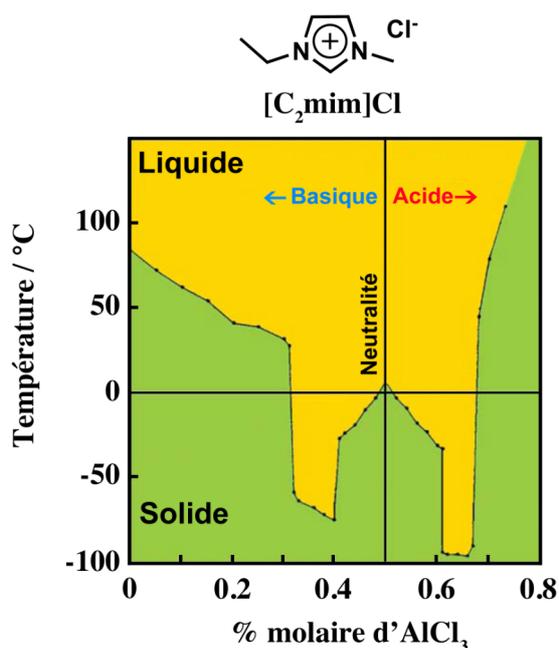


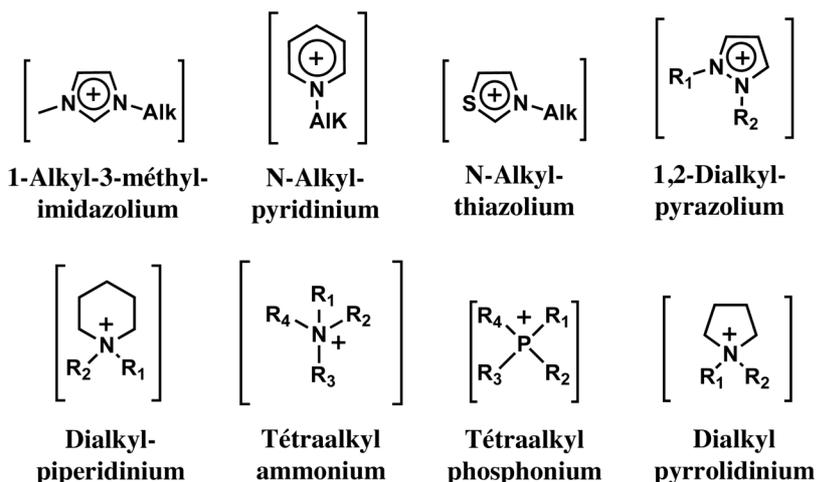
Figure 2 : Diagramme de phase de [**C₂mim**]**Cl** en fonction du pourcentage molaire d'AlCl₃.

Cependant l'utilisation de ces systèmes s'avère très limitée car l'anion AlCl_4^- formé est sensible à l'eau, restreignant leur utilisation dans des environnements anhydres comme la boîte à gants.

C'est en 1992 que le groupe du Pr. Wilkes⁸ publia sous le titre "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquid", la préparation et la caractérisation d'une nouvelle série de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ayant pour contre-anion, le CH_3COO^- , le NO_3^- ou le BF_4^- . S'affranchissant de l'utilisation de l'anion AlCl_4^- , ces nouveaux sels sont stables à l'air ce qui accroît leurs domaines d'utilisation.

Ainsi motivé par les propriétés physico-chimiques des LIs (solubilité des composés organiques, large fenêtre électrochimique), de nombreuses séries de liquides ioniques ont été synthétisées variant par la nature du cation et de l'anion ainsi que de la longueur des chaînes alkyles portées par l'espèce cationique. La Figure 3 montre les cations ainsi que les anions les plus courants. On remarque rapidement que d'innombrables combinaisons sont possibles expliquant l'engouement pour de tels systèmes.

Cations usuels



Anions usuels

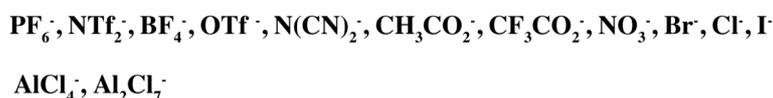


Figure 3 : Exemples d'anions et cations utilisés pour la préparation de LIs.

De par leur caractère ionique, les sels d'imidazolium et d'ammonium sont non inflammables et possèdent une pression de vapeur négligeable. Toutefois il a été démontré par le groupe du Pr. Seddon que la majorité des liquides ioniques peuvent tous de même être distillés sous très basses pressions et hautes températures⁹. Cependant leur très faible pression de vapeur comparée au

solvant organique classique (THF = 25.5 kPa ; $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl} < 0.001$ kPa) à pression atmosphérique en font des solvants nettement moins toxiques que les solvants organiques traditionnellement utilisés. Pendant longtemps les LIs ont été considérés comme solvant sympathique pour l'environnement, c'est à dire non toxique et non polluant, mais il a récemment été démontré qu'ils possèdent tous de même une certaine toxicité^{10,11}. En effet en 2003, l'équipe du Pr. Rogers démontra la décomposition de $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ en acide fluorhydrique. Cette notion de chimie verte est à prendre avec précaution, mais les liquides ioniques s'avèrent néanmoins des solvants de choix pour remplacer les solvants organiques dans des réactions de catalyse ou des processus d'extraction que nous aborderons par la suite.

2. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

À l'état solide, l'organisation spatiale d'un liquide ionique peut-être de deux natures. Soit le composé est sous forme d'un solide cristallin caractérisé par une organisation tridimensionnelle ; la température à laquelle le LI passe à l'état liquide est appelée température de fusion (T_{fus}). Soit le composé est sous forme d'un solide amorphe caractérisé par le manque d'organisation tridimensionnelle ; la température à laquelle le système ionique passe à l'état liquide est appelée température de transition vitreuse (T_g). Passé à l'état liquide, la viscosité du LI ne cessera de baisser jusqu'à une valeur limite imposée par la nature des interactions au sein du système ionique (liaisons hydrogènes, taille du cation et de l'anion, force ionique). Plus la T_{fus} ou la T_g d'un produit sera basse plus sa viscosité sera faible à température ambiante expliquant l'intérêt d'abaisser au maximum ces températures de transition.

Pour ajuster ces propriétés physiques, de nombreuses modifications synthétiques sont réalisables sur les LIs, les rendant si attractifs. Par exemple, sur les sels à base d'imidazolium, la longueur de la chaîne alkyle ainsi que la nature de l'anion peuvent être modifiées (Figure 3) pour moduler les propriétés physiques du sel. Dans la suite de cette partie, la relation entre l'aspect structural du liquide ionique et la température de transition de phase sera discutée.

2.1. Influence du cation

L'utilisation d'un cation organique abaisse considérablement la température de fusion en comparaison avec un cation inorganique comme observé dans le Tableau 1. Pour le même anion (Cl), plus la taille du cation augmente plus basse sera sa T_{fus} indiquant une influence du volume cationique sur la T_{fus} du sel considéré. Dans la série de sels de chlorure représentée dans le Tableau 1, les plus basse T_{fus} sont observées pour le cation organique imidazolium.

Sels	$T_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$
NaCl	803
KCl	772
CsCl	645
 Cl ⁻	R = méthyle 125 R = éthyle 87 R = butyle 65

Tableau 1 : T_{fus} de différents sels de chlorure variant par la nature du cation.

D'autre part, l'abaissement de la symétrie du cation organique pour un sel donné entraînera une diminution de l'énergie de la maille cristalline, se traduisant par une diminution de la T_{fus} du système ionique. La Figure 4 montre la corrélation entre la longueur de la chaîne carbonée et le point de fusion pour un groupe de tétraalkylphosphonium $[\text{P}_{666n}]\text{PF}_6$. Pour $n = 3$, le composé présente la plus basse température de fusion. Le maximum est atteint pour une chaîne hexyle s'expliquant par une symétrie cationique de type T_d d'ordre supérieure en comparaison à la symétrie C_{3v} pour $n < 6$. L'augmentation de la longueur de chaîne jusqu'à $n = 12$ se traduit par une diminution de la T_{fus} car la symétrie T_d est brisée et tend à nouveau vers une symétrie de type C_{3v} . On remarque qu'à partir d'une chaîne dodécyle, la T_{fus} augmente à nouveau traduisant un accroissement des interactions hydrophobes entre les longues chaînes carbonées.

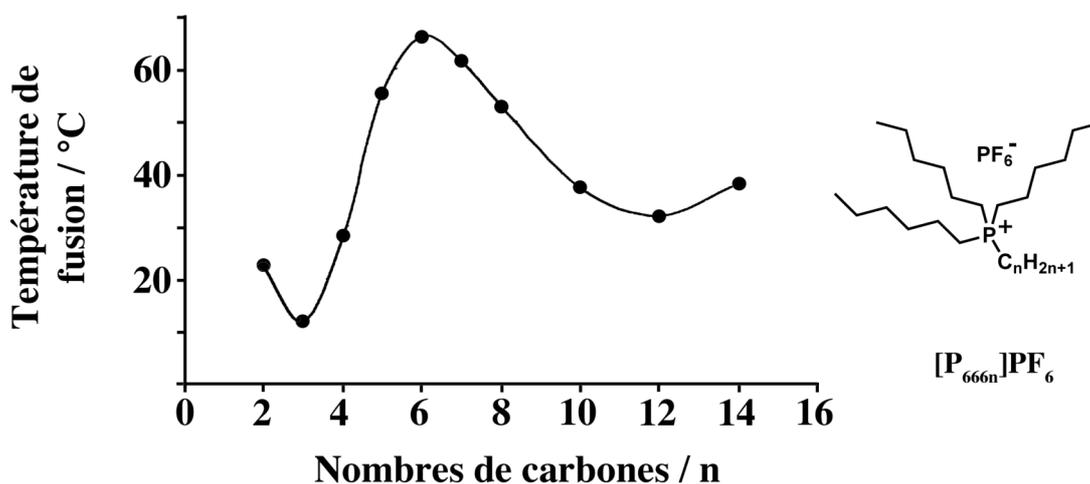


Figure 4 : Température de fusion de $[\text{P}_{666n}]\text{PF}_6$ en fonction du nombre d'atomes de carbone¹².

Une courbe de la température de fusion en fonction du nombre de carbones de la chaîne alkyle a été tracée pour le dérivé 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium (Figure 5). Une diminution brutale de la T_{fus} de 130°C à -74°C est observée lors du passage d'un fragment méthyle à un fragment hexyle, puis une

nette augmentation allant de -70°C pour la chaîne octyle à 70°C pour la chaîne octadécyle. Un minimum de température de fusion est observé pour $n \approx 6-8$. Une des explications de l'allure de cette courbe réside dans la relation entre symétrie cationique et point de fusion déjà abordée précédemment. Le 1-méthyl-3-méthyl-imidazolium est hautement symétrique de par l'existence du plan et d'un axe de symétrie passant par le C(2) et le milieu de la liaison C(4)-C(5) justifiant ainsi sa haute température de fusion (130°C). Plus la longueur de chaîne est augmentée, plus la symétrie sera brisée, entraînant une diminution drastique du point de fusion ($\Delta T_{\text{fus}} = 204^{\circ}\text{C}$).

Cependant, à partir d'une longueur de chaîne avoisinant 7 atomes de carbone, une augmentation de la T_{fus} est constatée. Ce contre-effet peut être interprété en termes d'interactions hydrophobiques. En effet, plus la longueur des chaînes hydrocarbonées augmentera plus les interactions entre elles seront fortes. Un apport d'énergie plus important sera alors nécessaire pour rompre ces interactions de type Van der Waals permettant le passage de l'état solide à l'état liquide.

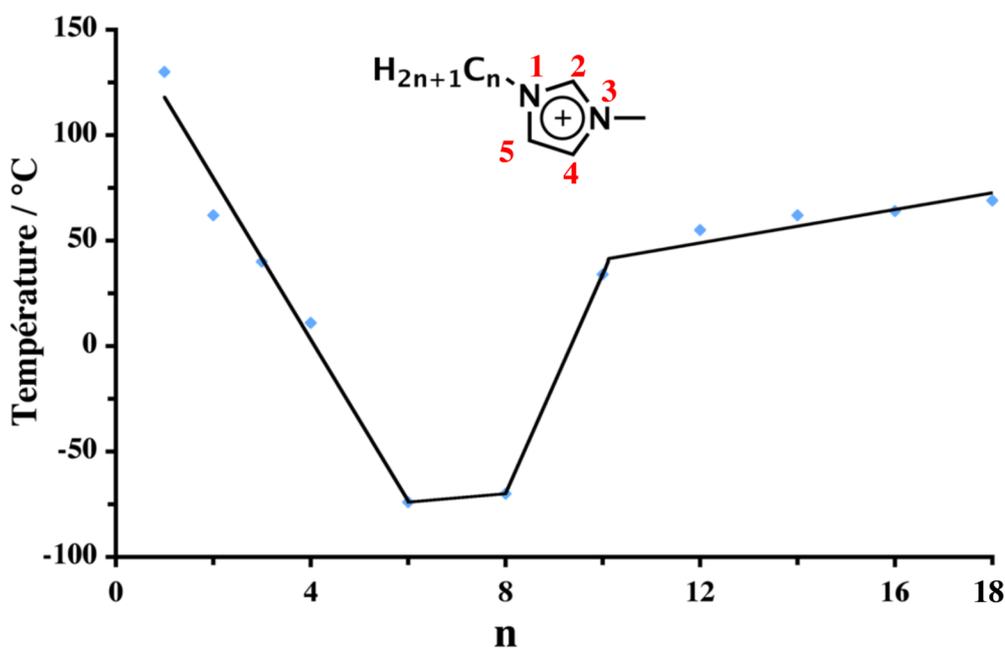


Figure 5 : Évolution de la température de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone ($n = 2-18$).

Pour résumer, une représentation schématique a été élaborée par l'équipe du Pr. Seddon¹³ pour les systèmes ioniques d'imidazolium. Les dérivés 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium peuvent être subdivisés en 3 régions (Figure 6). La première caractérise le cycle imidazolium et son implication dans les différentes interactions ioniques. La deuxième est représentative de la région où la symétrie du cœur imidazolium est brisée. La troisième correspond au point où la longueur de chaîne augmente à nouveau provoquant ainsi des interactions hydrophobes responsables de l'augmentation du point de fusion.

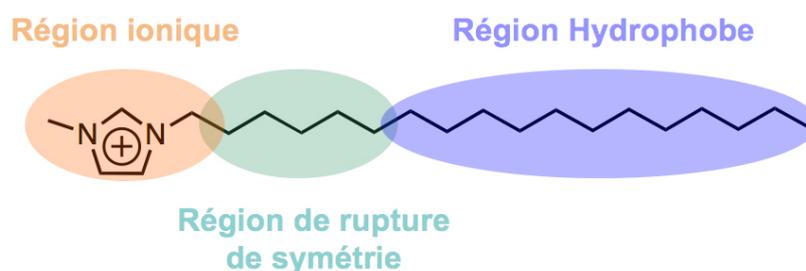
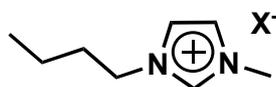


Figure 6 : Représentation schématique des différentes régions du cation imidazolium.

Il existe donc une relation complexe entre longueur de chaîne et température de fusion. Toutefois un allongement trop important des chaînes paraffiniques se traduit par une augmentation des forces de Van Der Waals, contre-balançant l'effet de dissymétrisation et élève la T_{fus} .

2.2. Influence de l'anion

Nous avons précédemment vu qu'il était possible de moduler la structure du cation afin d'ajuster la T_{fus} . Il est également possible de varier la nature de l'anion. Comme observé dans le Tableau 2, la variation de l'anion du sel de 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium a un fort impact sur les T_{fus} du système ionique étudié. Pour les dérivés éthyles et butyles, les plus basses T_{fus} sont observées avec les anions trifluoroacétate (TA^-) et tétrafluoroborate (BF_4^-) respectivement. Tandis que les T_{fus} les plus élevées sont observées pour les halogénures. Ces anions sont connus pour former de fortes liaisons hydrogène avec leur cation. L'existence de cette interaction fut démontrée en 1986 entre un anion iodure et un cation imidazolium¹⁴. Par la suite, des études de modélisations en phase liquide ont démontré la forte interaction exercée par les halogénures sur les hydrogènes portés par les $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-C}_5$ du motif imidazolium pouvant expliquer leur plus haute T_{fus} par rapport aux anions organiques (Tableau 2). Cependant, il est difficile de pouvoir prédire avec exactitude la T_{fus} d'un sel donné en fonction des liaisons hydrogène entre l'anion et le cation.



	X^-	Br^-	TfO^-	NTf_2^-	TA^-	BF_4^-
$T_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$	$n = 2$	76.5	-9	-3	-14	6
	$n = 4$	60	16	-4	T_g	-72

Tableau 2 : Influence de l'anion sur la température de fusion du 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium ; Tf- pour CF_3SO_2^- et TA- pour CF_3COO^- .

En effet, par comparaison des T_{fus} pour le 1-éthyl-3-méthyl-imidazoium en fonction des anions trifluoroacétate (TA^-) et bis trifluorosulfonyl imide (NTf_2^-), la plus basse T_{fus} est observée dans le cas du système ionique impliquant le dérivé carboxylate. Cependant l'anion TA^- forme des liaisons hydrogène plus fortes que NTf_2^- ceci étant dû à une moindre délocalisation de la charge négative sur l'anion. Il paraît donc difficile de corrélérer la T_{fus} et la nature de l'anion pour un sel donné.

3. Principales utilisations des liquides ioniques

Les modifications structurelles possibles sur le cation et l'anion permettent d'ajuster les propriétés physico-chimiques (viscosité, miscibilité, T_{fus} , T_{g}) des liquides ioniques dans le but d'obtenir des solvants organiques manipulables à température ambiante. Leur grande résistance thermique, leur faible volatilité ainsi que la large gamme de température à l'état liquide n'ont fait qu'agrandir leur intérêt au cours des années. Ces produits sont utilisés dans des domaines variés comme : en électrochimie⁷, en synthèse chimique¹⁵⁻¹⁸, dans des processus de lubrification¹⁹ et de manipulation de cellulose²⁰, dans les cellules photovoltaïques^{21,22} et comme électrolyte²³. Beaucoup de ces applications ont atteint un stade industriel¹² et de nombreux LIs sont commercialisés. Sans doute une de leurs principales applications est leur utilisation en tant que solvant dans des réactions chimiques notamment en catalyse biphasique liquide-liquide. Dans cette classe de réaction, le catalyseur est solubilisé dans un LI, les réactifs n'étant que peu solubles dans la phase ionique à température ambiante. Tout comme les réactifs, les produits formés lors de la catalyse ne sont pas miscibles au liquide ionique et peuvent être séparés par simple décantation ou distillation permettant à la phase ionique d'être recyclée et réutilisée dans un processus catalytique. La Figure 7 illustre l'hydroformylation du pent-1-ène dans du $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ en présence de sels de rhodium²⁴. Ceci n'est qu'un aperçu de l'utilisation de liquide ionique comme solvant. Toutefois nous ne rentrerons pas plus en détail ici sur l'utilisation des liquides ioniques en tant que solvant.

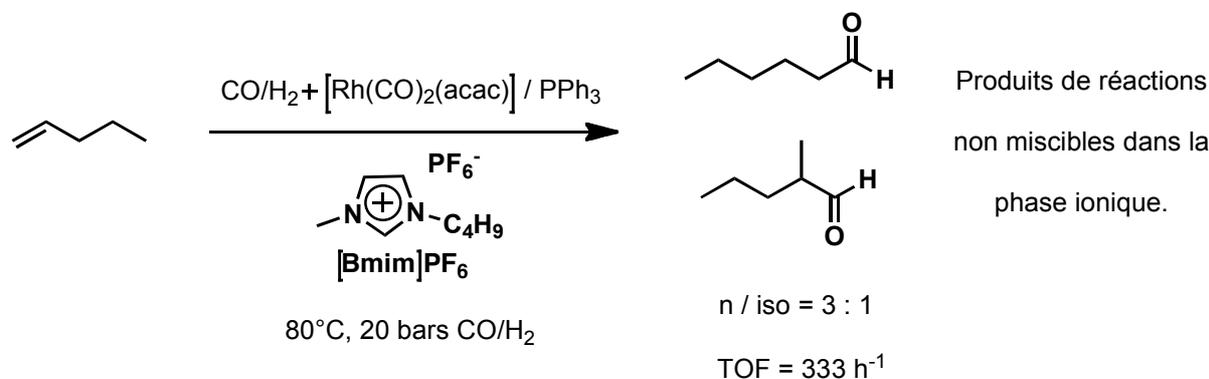


Figure 7 : Hydroformylation du pent-1-ène catalysée par un sel de rhodium dans $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$.

4. Les liquides ioniques à tâches spécifiques

4.1. Généralités

Les LIs ne se limitent pas à être une espèce spectatrice (solvant), l'introduction de groupes fonctionnels sur le cation ou l'anion permet d'accéder à des matériaux beaucoup plus élaborés que l'on nommera par la suite : Liquides Ioniques à Tâches Spécifiques (LITSs). Il est important de souligner l'existence de deux classes de LITSs :

- Le(s) groupe(s) fonctionnel(s) est(sont) porté(s) par une structure organique ($T_{\text{fus}} > 100^{\circ}\text{C}$) qui est dissoute dans un LI classique de type dialkylimidazolium. Dans ce cas il est convenable de parler de liquide ionique dopé.
- Le(s) groupe(s) fonctionnel(s) est(sont) porté(s) directement sur le sel d'imidazolium (T_{fus} inférieure à 100°C).

Dans la suite de ce chapitre, seuls les LITSs appartenant à la deuxième catégorie seront considérés. La première utilisation de LIs en tant que solvant et catalyseur a été reportée par le Pr Wilkes en 1986²⁵. Des réactions de type Friedel-Crafts furent réalisées dans un mélange de bromure de 1,3dialkyl-imidazolium et de chlorure d'aluminium, le liquide ionique jouant le rôle à la fois de solvant et de catalyseur. Par la suite, l'introduction de groupement(s) fonctionnel(s) sur le cation permet l'accès à de nouveaux matériaux réalisant des actions spécifiques. Par exemple, la fonctionnalisation d'un sel d'imidazolium par une fonction amine primaire permet le piégeage de dioxyde de carbone par la formation d'un intermédiaire carbamate (Figure 8a)²⁶.

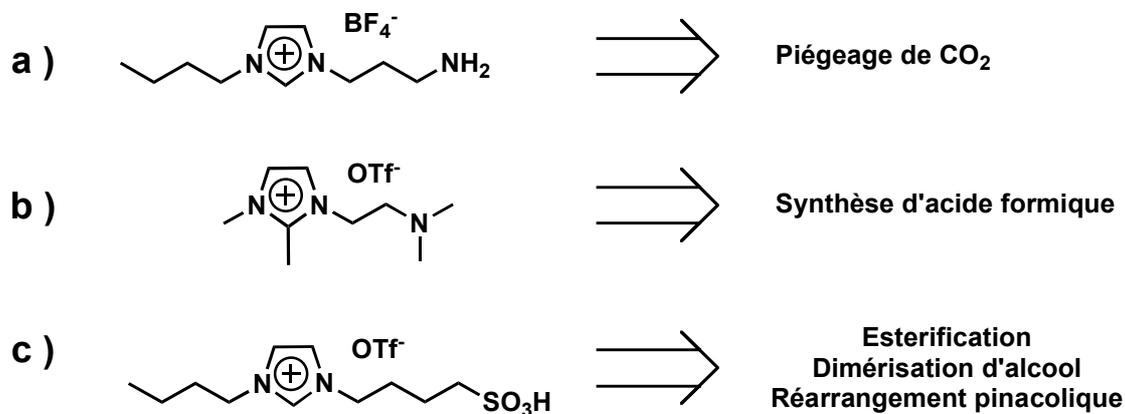


Figure 8 : Quelques exemples de TSILs et leurs applications.

Il a également été démontré la formation d'acide formique à partir de dioxyde de carbone à l'aide d'un sel d'imidazolium fonctionnalisé par une amine tertiaire (Figure 8b)²⁷. L'incorporation d'un acide sulfonique sur un sel d'imidazolium a été reportée par le Pr. Davis en 2002 (Figure 8c). Des réactions organiques nécessitant une catalyse acide (estérification de type Fisher, déhydrodimérisation d'alcool, réarrangement pinacolique) ont été réalisées à l'aide de ce LITS jouant le rôle simultané de solvant et de catalyseur²⁸.

4.2. Application à l'extraction de sels métalliques

L'extraction d'ions métalliques présents en solution aqueuse représente un challenge majeur dans des processus de recyclage et de décontamination. Cependant, la plupart des ions métalliques hydratés présentent une solubilité plus grande dans l'eau que dans les liquides ioniques compliquant fortement leur extraction. Afin d'augmenter l'affinité de ces ions métalliques avec les liquides ioniques, l'introduction de fragments chélatants sur la structure moléculaire du LI permet leur complexation et favorise ainsi leur transfert dans le liquide ionique. La distribution des espèces métalliques après extraction entre la partie aqueuse et ionique est déterminée par le coefficient de distribution (D) qui est égal à la concentration des ions métalliques en phase ionique ($[M]_{\text{ionique}}$) divisée par la concentration des ions métalliques en phase aqueuse ($[M]_{\text{aqueux}}$) (éq.1).

$$D = [M]_{\text{ionique}} / [M]_{\text{aqueux}} \quad (\text{éq.1})$$

En 2001, l'équipe du Pr. Davis présenta pour la première fois une série de sels d'imidazolium fonctionnalisés permettant l'extraction d'ions métalliques²⁹. Des groupements chélatants de type thio-éther, thio-urée, et urée ont été introduits sur un sel d'imidazolium (entrées 1 et 2, Tableau 3). Ces LIs ont pu être utilisés directement pour l'extraction biphasique liquide-liquide d'ion mercure (II) et cadmium (II). En 2006, l'extraction d'américium (III) d'une solution aqueuse a été effectuée à l'aide d'un sel d'imidazolium fonctionnalisé par un groupement hydroxybenzylamine³⁰ (entrée 3, Tableau 3). Plus récemment, la synthèse d'un sel d'imidazolium fonctionnalisé par un groupement phosphoramidate a été décrite³¹ (entrée 4, Tableau 3). Ces systèmes se sont montrés très efficaces quant à l'extraction de plutonium en milieu acide (HNO₃). Les principales caractéristiques physiques de ces composés sont également données dans le Tableau 3.

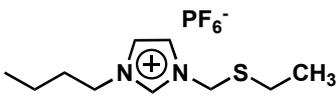
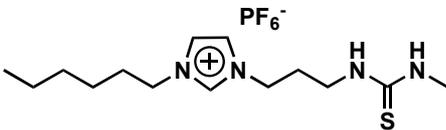
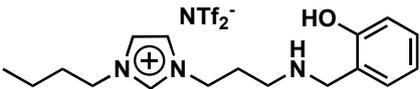
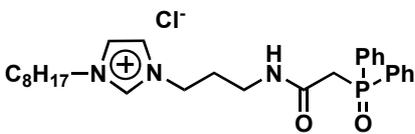
Entrée	TSILs	Métaux Extraits (D)	T _{fus} /°C	T _g /°C	Viscosité à 25 °C
1		Hg ²⁺ (200) Cd ²⁺ (330)	-12.8	-62.6	a)
2		Hg ²⁺ (343) Cd ²⁺ (330)	-18.7	-52.4	a)
3		Am ³⁺ (200)	b)	-44	2070
4		Pu ³⁺ (c) Am ³⁺ (c)	51-52	d)	a)

Tableau 3 : Propriétés physiques des LITSs extractants. a) Viscosité non mesurée; b) Ces produits ne présentent pas de point de fusion; c) Coefficient de distribution non mesuré; d) Aucune transition vitreuse observée.

Il est intéressant de constater que certains LIs présentent une température de fusion et une transition vitreuse. Le dérivé d'éther soufré (entrée 1, Tableau 3) montre une transition vitreuse à -62.6°C puis une fusion à -12.8°C. Lors de la chauffe, la température de -62.6°C dépassée, le composé acquiert suffisamment d'énergie pour trouver une conformation plus stable qui se traduit par le passage d'un état solide amorphe vers un état solide cristallin. Au delà de -12.8°C le composé possède assez d'énergie pour passer à un état liquide isotrope. De manière générale, des LIs peuvent présenter des T_g et des T_{fus} comme dans le cas du dérivé soufré (entrée 1 et 2 Tableau 3), une transition vitreuse T_g comme dans le cas du dérivé amino phénol (entrée 3 Tableau 3) ou exclusivement une température de fusion T_{fus} comme dans le cas du dérivé phosphoré (entrée 4 Tableau 3).

Il existe néanmoins que très peu de LIs basés sur des sels d'imidazolium fonctionnalisés par des fragments chélatants et présentant des températures de fusion ou de transition vitreuse inférieures à 100°C. Dans cette optique, il nous a paru intéressant de développer de nouveaux LIs comportant des fonctions chélatantes efficaces de type oligopyridine.

B. Synthèse, propriétés et application de liquides ioniques fonctionnalisés par un groupement terpyridine

1. Objectifs

Dans une première partie de ce chapitre, nous nous sommes proposés d'élaborer des LIs, liquides et manipulables à température ambiante, possédant un groupement fonctionnel terpyridine. Cette oligopyridine s'avère être une bonne candidate car elle est connue pour former des complexes stables et fortement colorés en présence de métaux de transition et notamment le fer³². L'introduction d'un tel chélate sur un motif cationique permettrait d'accéder à une nouvelle classe de liquides ioniques à tâches spécifiques. De plus ces LITSs pourraient être engagés dans des expériences de complexation d'ions ferreux présents dans une solution aqueuse rendant ainsi leur transfert en phase ionique organique possible.

Des systèmes basés sur des sels d'imidazolium fonctionnalisés par un fragment terpyridine ont été élaborés (Figure 9). Dans l'optique de réaliser des extractions biphasiques liquide-liquide, il est primordial d'accéder à des liquides ioniques chélatants, liquides à température ambiante et de plus non miscibles à l'eau. Dans ce but et afin de varier les propriétés physiques des composés, différentes séries variant par la longueur de la chaîne alkyle portée par l'ion imidazolium ainsi que par la nature de l'anion ont été synthétisées et étudiées. L'influence de la longueur de chaîne ainsi que celle de la nature de l'anion sur les températures de transitions de phases seront discutées. Le LITS présentant la meilleure fluidité à température ambiante sera utilisé pour réaliser de l'extraction biphasique liquide-liquide.

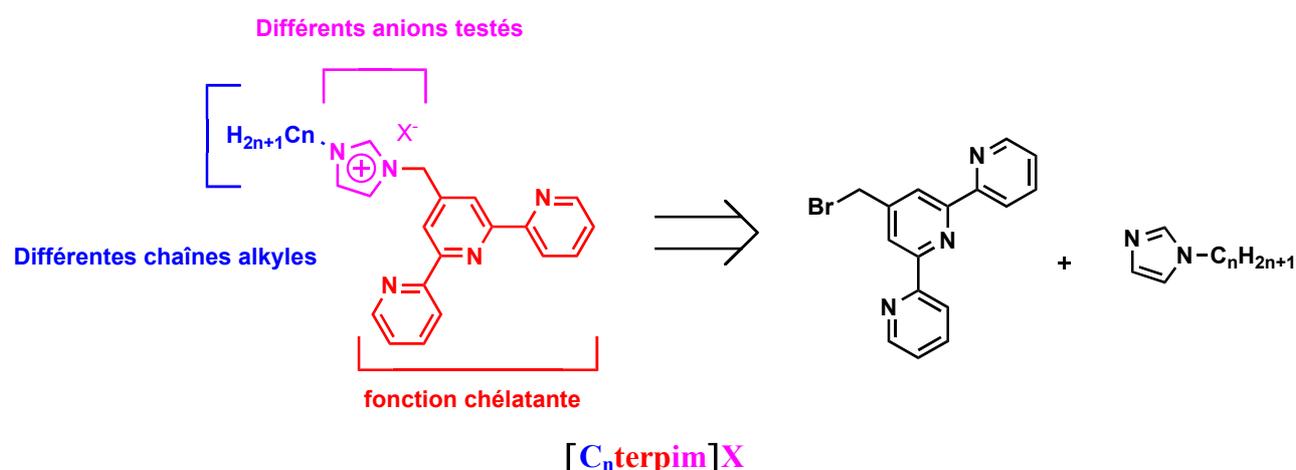


Figure 9 : Schéma rétrosynthétique et fonction des différents modules des liquides ioniques comportant un motif cationique imidazolium et une fonction chélatante terpyridine.

Au vu de la rétrosynthèse présentée Figure 9, la fonctionnalisation du fragment alkyl-imidazole peut-être effectuée par réaction avec la 4'-(bromométhyl)-2,2':6',2''-terpyridine, obtenue par bromation de la 4'-méthyl-2,2':6',2''-terpyridine.

2. Synthèse des liquides ioniques

2.1. Synthèse du fragment 4'-(bromométhyl)-2,2':6',2''-terpyridine

Le précurseur permettant d'obtenir la 4'-(bromométhyl)-2,2':6',2''-terpyridine est la 4'-(trifluorosulfonate)-2,2':6',2''-terpyridine³³ (Figure 10). La méthylterpyridine est synthétisée par une réaction de Stille, catalysée par un sel de palladium (II) $[(\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2)]$ en présence de LiCl et de tétraméthyle étain dans du diméthylformamide à 130°C pendant 1 nuit³⁴. Le dérivé bromé **2** est obtenu par bromation radicalaire de la fonction méthyle préalablement introduite en position 4' de la terpyridine³⁵. Cette réaction est effectuée dans un milieu biphasique (benzène-eau) catalysé par de l'azobisisobutyronitrile en présence de N-Bromosuccinimide sous irradiation halogène (300W). C'est l'étape limitante dans la synthèse de ces liquides ioniques. En effet, lors de telles réactions radicalaires aucun contrôle n'est possible quant à l'obtention sélective du composé monobromé **2**, ce dernier n'étant qu'un produit intermédiaire vers la formation du composé dibromé **3**. Afin d'obtenir le meilleur rendement pour **2**, la réaction est réalisée dans des conditions statistiques (ajout d'un équivalent de NBS) et arrêtée au bout de trois heures. Le composé monobromé **2** est obtenu avec un rendement de (30%).

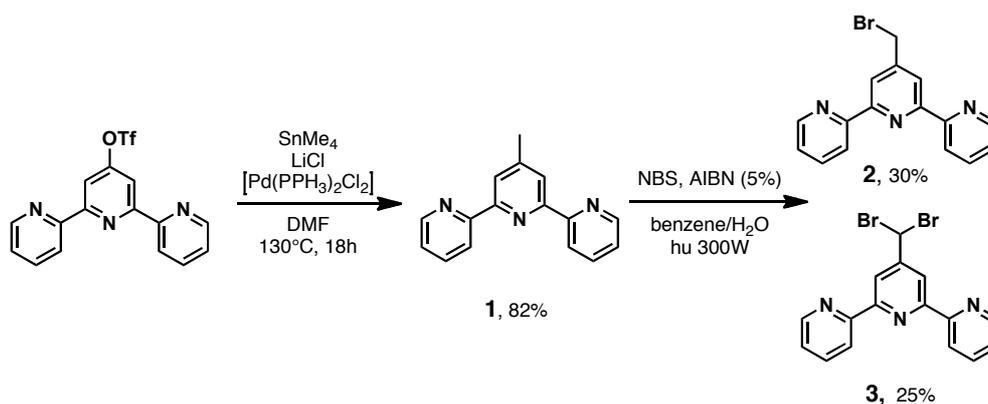


Figure 10 : Synthèse de la 4'-(bromométhyl)-2,2':6',2''-terpyridine **2**.

2.2. Synthèse des fragments alkyles imidazoles

Pour obtenir des LI avec des longueurs de chaîne paraffinique différentes, plusieurs précurseurs d'imidazole ont été synthétisés³⁶. Dans une première étape, l'imidazole est déprotonné par addition de 1.5 équivalents de NaH dans du THF anhydre à température ambiante. Une substitution

nucléophile de l'imidazolure formé sur le bromoalcane correspondant permet d'obtenir les alkyles imidazoles présentés sur la Figure 11.

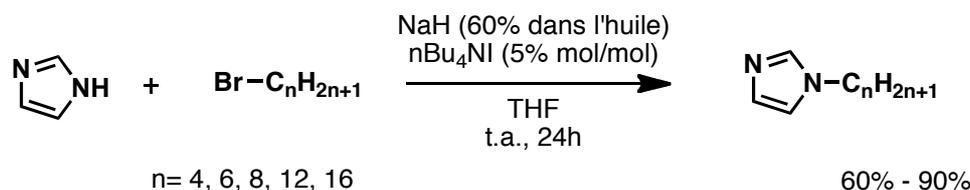


Figure 11 : Synthèse des alkyles imidazoles.

2.3. Synthèse des différents liquides ioniques [C_nterpim]X

Afin d'obtenir la série de liquides ioniques ciblée (Figure 9), une dernière étape de quaternisation de l'atome d'azote des différents alkyles imidazoles précédemment décrits est réalisée en présence de bromo-méthyle-terpyridine **2**. Cette réaction est effectuée sous irradiation micro-ondes (1200W) dans du tétrahydrofurane à 130°C pendant 1 heure. L'utilisation des micro-ondes permet d'obtenir des rendements quasi quantitatifs en temps réduit et limite la formation de produits de dégradation. Les liquides ioniques avec un bromure en contre ion sont isolés après plusieurs précipitations successives lors d'ajout d'éther dans une solution de dichlorométhane.

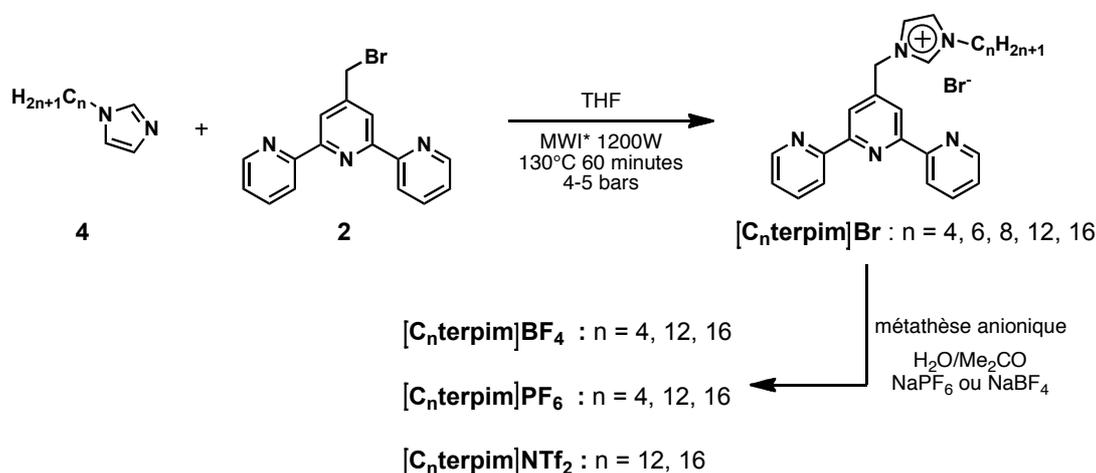


Figure 12 : Synthèse de [C_nterpim]Br suivie d'une métathèse anionique.

Afin de varier la nature du contre-ion de l'imidazolium, une métathèse anionique a été réalisée. Les sels de bromure sont dissous dans un mélange acétone-eau et deux équivalents de sels sont ajoutés. Les produits sont extraits au dichlorométhane et précipités plusieurs fois par ajout successif d'éther dans des solutions de CH₂Cl₂.

À cette étape de la synthèse, il était primordiale de confirmer le bon échange anionique entre l'anion bromure et les différents anions sélectionnés. La RMN du proton permet d'attester sereinement cet échange. Prenons comme exemple l'échange du bromure par le bis-triflate d'imide (NTf_2^-) sur le cation imidazolium $[\text{C}_{12}\text{terpim}]^+$. Dans le cas des sels de bromure, un déplacement chimique de 10.71 ppm est observé pour le proton porté par le carbone compris entre les deux azotes du cycle imidazolium H-(C2) (Figure 13). Les protons portés par le pont méthylène entre le cœur imidazole et le motif terpyridinique, quant à eux, possèdent un déplacement chimique de 5.84 ppm (Figure 13).

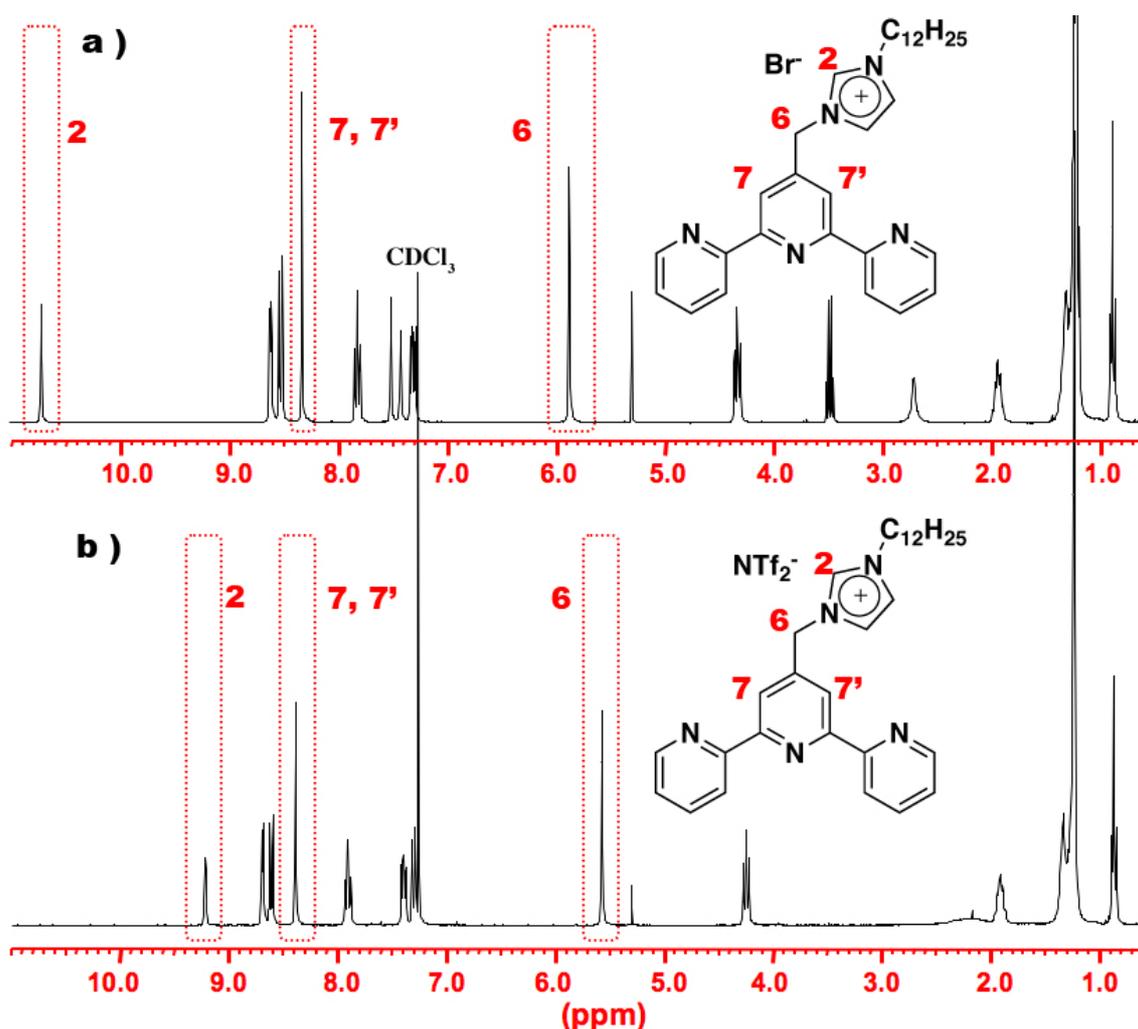


Figure 13 : Spectres RMN ^1H de : a) $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{Br}$; b) $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$ (CDCl_3 , t.a., 300MHz).

Après l'échange anionique, des modifications des déplacements chimiques des protons sont clairement observables pour $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$. En effet, pour le proton 2, un déplacement vers les champs forts de 10.71 ppm à 9.10 ppm est observé. De même pour le proton 6, un déplacement vers les champs forts de 5.84 ppm à 5.55 ppm est également observé. Ces différences de déplacement

chimique permettent de confirmer la bonne métathèse anionique sur les sels d'imidazolium et atteste d'une forte interaction entre l'imidazolium et le contre-ion. Afin d'interpréter ces résultats, la notion de liaison hydrogène entre l'imidazolium et son anion doit être abordée.

De nombreuses études ont été effectuées sur la modulation des propriétés physiques des liquides ioniques en fonction de la nature de l'anion. Du point de vue du déplacement chimique observé en RMN ^1H , il a été démontré que le déplacement chimique des protons du cycle imidazolium est directement corrélable à la nature de l'anion. Cet effet est fortement marqué pour H-(C2) et plus faiblement pour H-(C4) et H-(C5). Une explication proposée pour cette observation est la présence de liaisons hydrogène plus ou moins fortes entre l'anion et H-(C2) de l'imidazolium. Plus la charge négative de l'anion sera délocalisée plus faible sera l'interaction avec H-(C2) engendrant un déplacement chimique vers les champs forts³⁷⁻³⁹.

ILs	$[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{Br}$	$[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{PF}_6$	$[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$
δ (ppm) $\underline{\text{H}}$ -(C ₂) dans CDCl ₃	10.71	9.33	9.10

Tableau 4 : Déplacement chimique de H-(C2) en fonction de l'anion.

Comme le montre le Tableau 4, un déplacement vers les champs faibles est observé pour Br^- par rapport à PF_6^- et NTf_2^- respectivement. Dans le cas de $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{Br}$, la charge négative est centrée sur l'atome brome induisant ainsi une liaison hydrogène beaucoup plus forte que dans le cas de $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$ où la charge négative présente sur l'azote peut être délocalisée sur les deux motifs bis trifluorométhane sulfonyle ou que dans le cas de $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{PF}_6$ où l'anion PF_6^- est connu pour induire de faibles liaisons hydrogène.

2.4. Structure aux rayons X de $[\text{C}_4\text{terpim}]\text{PF}_6$

Des monocristaux de $[\text{C}_4\text{terpim}]\text{PF}_6$ exploitables en diffraction par rayon X ont été obtenus par diffusion lente de méthanol (contre solvant) dans une solution concentrée de dichlorométhane (solvant). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $\text{P2}_{1/\text{C}}$ avec un cation et un anion dans l'unité asymétrique (Figure 14a). La terpyridine non-complexée, dans sa forme classique transoïde, n'est pas plane et des angles dièdres d'une valeur de 5.9° et 23.1° sont observés entre la pyridine centrale et les deux autres pyridines à la périphérie. Le groupement imidazolium est quasiment perpendiculaire par rapport à la pyridine centrale avec un angle dièdre de 75.90° . Les distances entre N4-C17 1.360 Å, N5-C18 1.362 Å, N4-C19 1.316 Å et N5-C19 1.318 Å confirment

la complète délocalisation de la charge positive sur le fragment imidazolium. La maille peut être décrite comme une succession de couches de $[\text{C}_4\text{terpim}]\text{PF}_6$ parallèles au plan formé par les vecteurs \mathbf{ac} (Figure 14b). Aucun π - π stacking n'est observé entre les fragments terpyridines ou imidazolium dans la couche et entre les couches.

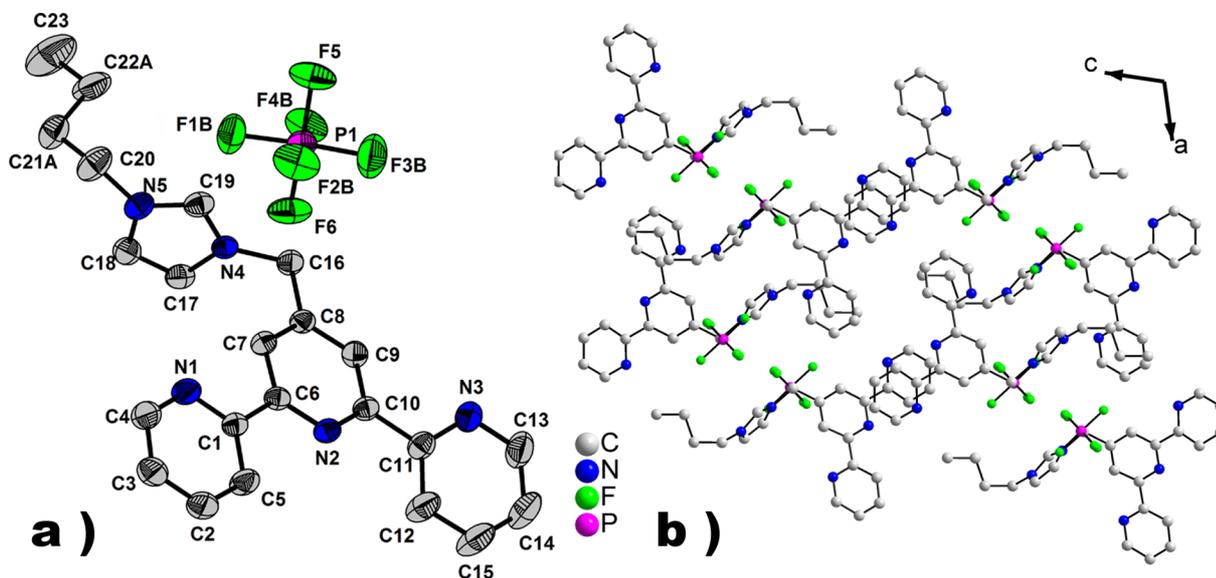


Figure 14 : a) Représentation ORTEP de $[\text{C}_4\text{terpim}]\text{PF}_6$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées à 50% de probabilité ; b) Projection de la structure cristalline selon b. Les hydrogènes ont été omis pour un souci de clarté.

Dans la suite de ce chapitre, les propriétés physico-chimiques des différentes séries synthétisées vont être étudiées en vue de déterminer le composé présentant la plus basse transition de phase et de ce fait la plus basse viscosité à température ambiante.

3. Propriétés physico-chimiques

3.1. Étude de la série par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Lors de l'étude de liquide ionique, il est indispensable de déterminer les transitions de phase de chaque composé. Ces changements d'états sont associés à des échanges énergétiques (enthalpie) avec le système environnant, phénomène observable et quantifiable par DSC (*cf.* annexe A). Le passage de l'état solide à l'état liquide des LIs dépend fortement de la nature de l'anion et de la longueur des chaînes hydrocarbonnées. Comme mentionné en introduction, les LIs peuvent présenter des températures de fusion (T_{fus}) ou de transition vitreuse (T_g).

3.1.1. Influence de la longueur des chaînes alkyles sur la T_g pour $[C_n\text{terpim}]\text{Br}$

Dans une première partie, une étude de l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les températures de transition de phase des dérivés $[C_n\text{terpim}]\text{Br}$ a été réalisée. Dans la suite de cette partie, nous n'exposerons pas toutes les courbes de DSC correspondant aux diverses longueurs de chaînes. Comme exemple représentatif, le cas de $[C_{12}\text{terpim}]\text{Br}$ sera traité. Lors de l'analyse par DSC, l'échantillon placé dans un four subit un balayage de température à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{minute}$. Tout échange d'énergie dans le système est détecté et quantifié.

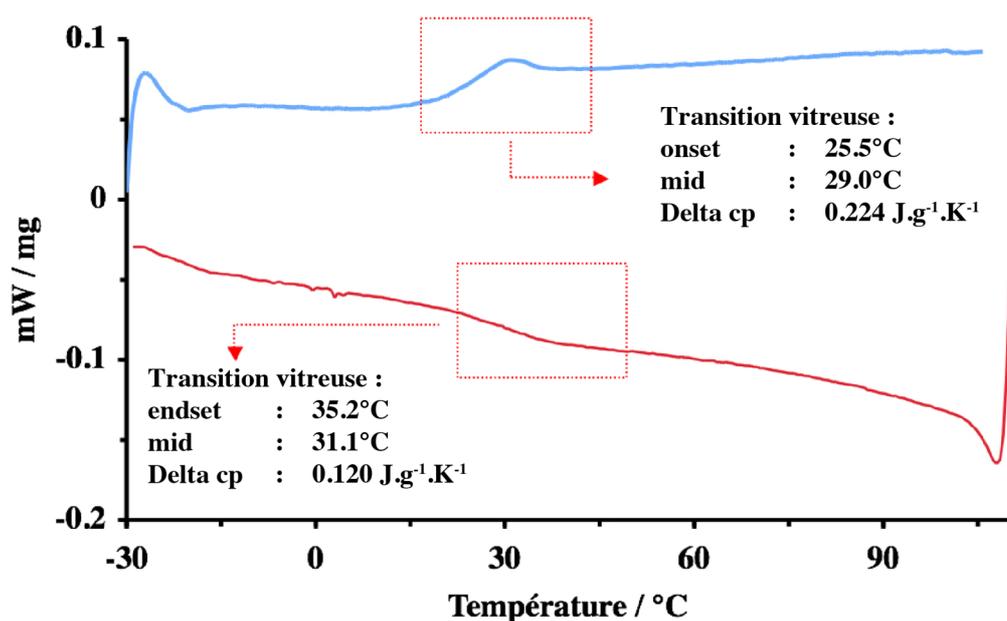


Figure 15: Courbes de calorimétrie différentielle balayage de $[C_{12}\text{terpim}]\text{Br}$. La courbe bleue correspond aux valeurs lors du deuxième cycle de chauffe. La courbe rouge correspond aux valeurs lors du deuxième cycle de refroidissement.

La Figure 15 montre la courbe DSC de $[C_{12}\text{terpim}]\text{Br}$ entre -30°C et 110°C avec une vitesse de balayage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Lors du cycle de chauffe, une transition vitreuse est observée à 29.0°C correspondant à une variation de la capacité calorifique de $0.224 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Aucune autre transition n'est détectée dans la gamme de température balayée. Lors du cycle de refroidissement une transition vitreuse située à 31.1°C est observée correspondant à une variation de la capacité calorifique de $0.120 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les cycles de chauffe ont été répétés trois fois et se sont révélés identiques. Pour des températures inférieures à la T_g , le sel de bromure est sous forme d'un solide amorphe. Pour des valeurs supérieures à la T_g , le sel de bromure est sous forme d'un liquide isotrope. Les transitions vitreuses sont observées lors d'un refroidissement rapide d'un liquide. Le solide amorphe isotrope formé est communément appelé verre et à l'échelle moléculaire aucune

symétrie d'arrangement atomique n'est observée (cristal). Afin de confirmer la T_g observée par DSC, le composé $[C_{12}terpim]Br$ a été observé au microscope en fonction de la température

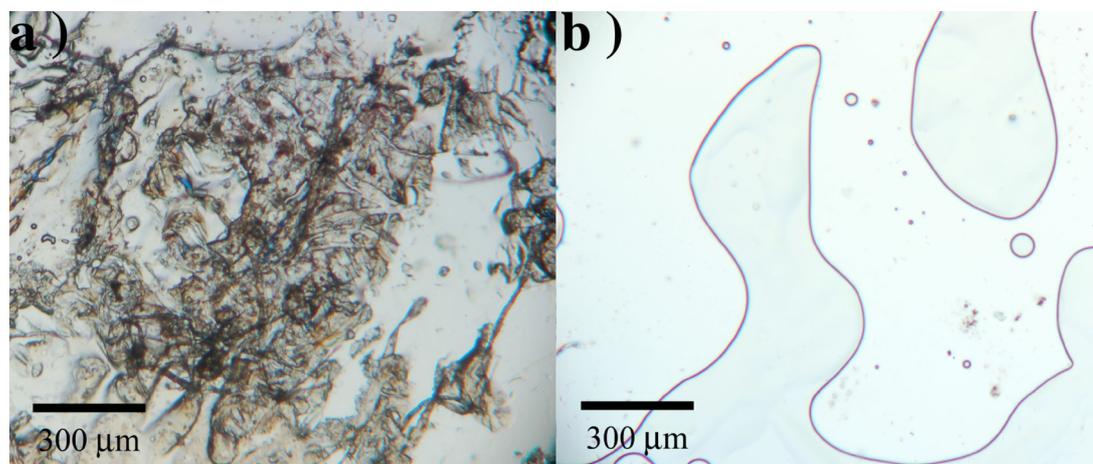


Figure 16 : Images obtenues par microscopie en fonction de l'échantillon placé entre deux plaques de verre. a) En dessous de la T_g à 20°C ; b) Au-dessus de la T_g à 90°C.

Les clichés représentés Figure 16 témoignent de l'état du matériau en fonction de la température. À 20°C, le composé se présente sous forme d'un solide transparent et se situe dans une phase solide amorphe comme observé en DSC. Pour des températures supérieures à 30°C, le produit devient mou, visqueux, malléable et s'étale entre les deux plaques de verre confirmant l'état liquide et la diminution de la viscosité lors de l'augmentation de la température.

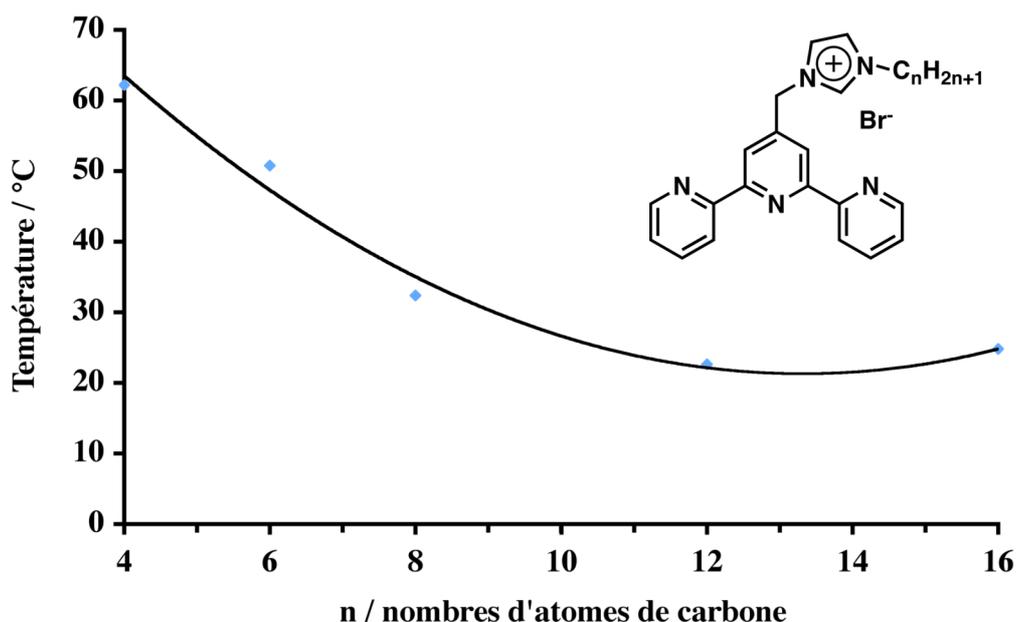


Figure 17 : Température de transition vitreuse en fonction du nombre d'atomes de carbone.

Afin de comprendre l'influence des longueurs des chaînes alkyles sur les transitions de phases des composés $[C_n\text{terpim}]\text{Br}$ avec $n = 4, 6, 8, 12, 16$, les courbes DSC des composés à anion bromure ont été réalisées. Il s'avère que tous les produits dans cette série présentent uniquement des transitions vitreuses. Une courbe représentant la température de transition en fonction du nombre d'atomes de carbone a été tracée pour les sels de bromures (Figure 17). Aucune transition autre que la transition vitreuse cristal amorphe/liquide n'a été observée. La T_g diminue passant de 62.2°C pour un fragment butyle à 32.4°C pour un fragment octyle. Une diminution moins brutale est observée en passant de 32.4°C pour une chaîne C8 à 22.6°C pour une chaîne dodécyle. Enfin, une faible augmentation de 1.8°C de la T_g est observée en allant vers des chaîne plus longues de type hexadécyle.

L'allure générale de la courbe Figure 17 est voisine de celle du 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium précédemment étudiée en introduction (Figure 5)¹³. Le modèle impliquant la symétrie de l'imidazolium en fonction des transitions de phase, élaboré par le groupe du Pr. Seddon, n'est pas directement applicable à nos composés, mais peut toutefois nous aider à comprendre l'influence de la longueur des chaînes sur les températures de transition vitreuse de nos composés. En effet, les liquides ioniques synthétisés sont de nature plus complexe du fait de la présence d'une quatrième région que l'on peut qualifier de structurante (fragment terpyridinique), qui aura pour tendance d'élever les températures de transition de phase (Figure 18). Outre la symétrie cationique à rompre, l'aspect structurant de l'oligopyridine nécessitera d'être brisé afin d'abaisser au maximum la T_g . Dans le cas de $[C_n\text{terpim}]\text{Br}$, pour des longueurs de chaîne $n = 4$ et 8 , la symétrie cationique commence à être brisée, mais ne contre-balance pas suffisamment la partie aromatique. Le fragment dodécyle apparaît être le meilleur compromis induisant une rupture de symétrie suffisante mais également une compensation du fragment oligopyridine. Comme expliqué précédemment, l'augmentation observée pour une chaîne hexadécyle provient d'interactions hydrophobes.

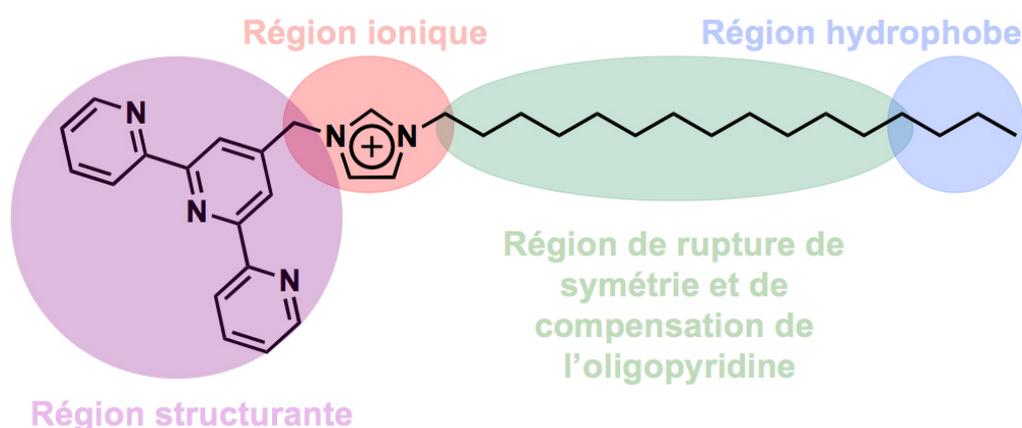


Figure 18 : Représentation schématique des différentes régions de $[C_{16}\text{terpim}]\text{Br}$.

La longueur de la chaîne carbonée ainsi optimisée, un échange anionique a été réalisé afin de moduler les températures de transition de phase. Dans la partie suivante, nous traiterons de l'influence de l'anion sur les propriétés physico-chimiques des composés.

3.1.2. Influence de l'anion sur les T_g des cations imidazolium $[C_n\text{terpim}]^+$

La discussion précédente fait apparaître que la nature de l'anion a une forte influence sur les températures de transition de phase des systèmes ioniques étudiés. Afin d'obtenir la transition vitreuse la plus basse induisant une faible viscosité à température ambiante, l'anion Br^- a été échangé par BF_4^- , PF_6^- et NTf_2^- . La métathèse anionique a été réalisée sur les composés suivants : $[C_4\text{terpim}]\text{Br}$ présentant la valeur de la T_g la plus élevée, $[C_{12}\text{terpim}]\text{Br}$ et $[C_{16}\text{terpim}]\text{Br}$ possédant les valeurs de la T_g les plus basses.

Pour $n = 12$, la T_g décroît selon l'ordre $\text{Br}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NTf}_2^-$. La même tendance est observée pour $[C_{16}\text{terpim}]^+$. Dans le cas de $[C_{16}\text{terpim}]\text{NTf}_2$ un point de fusion est observé à -7.2°C témoignant d'une meilleure organisation moléculaire du matériau. Pour les composés $[C_4\text{terpim}]\text{PF}_6$ et $[C_4\text{terpim}]\text{BF}_4$ des points de fusion ont été mesurés à respectivement 194.1°C et 168.1°C . L'apparition de T_{fus} pour ces deux composés atteste d'une meilleure capacité de ces systèmes ioniques à cristalliser. Une étude au microscope à lumière polarisée montre qu'en dessous de la température de fusion, les produits sont solides et biréfringents, et qu'au-dessus de la température de fusion, un état liquide isotrope fluide est observé.

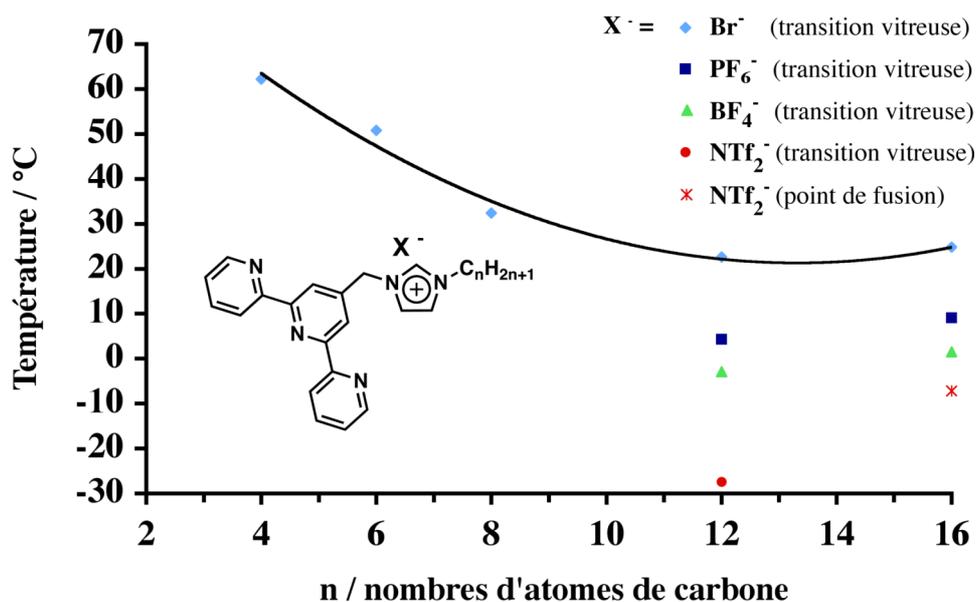


Figure 19 : Influence de l'anion sur les transitions de phase.

Toutefois, notons que l'observation de T_{fus} dans le cas des dérivés butyles hexafluorophosphates et tétrafluoroborates est un peu surprenant. En effet lors de l'échange d'un anion Br^- par un anion PF_6^- et BF_4^- sur des sels d'imidazolium, les températures de transition sont généralement abaissées se justifiant par la taille de l'anion ainsi que sa tendance à former des liaisons hydrogène plus faibles que dans le cas d'anions halogénures (*cf* intro). L'apparition de hauts points de fusion pour $[\text{C}_4\text{terpim}]\text{PF}_6$ et $[\text{C}_4\text{terpim}]\text{BF}_4$ ne justifiait pas la synthèse du composé $[\text{C}_4\text{terpim}]\text{NTf}_2$. Pour un souci de clarté, toutes les valeurs des températures de transition des différents composés sont répertoriées dans le Tableau 5.

Parmi tous les composés synthétisés, la température de transition la plus basse est observée pour $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$ ($T_g = -27.4^\circ\text{C}$). C'est donc ce composé qui est le plus propice à présenter la meilleure fluidité à température ambiante.

Composés	Température de transition vitreuse / ($^\circ\text{C}$)	ΔCp^* ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	ΔH ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
$[\text{C}_4\text{terpim}]\text{Br}$	62.2	0.158		
$[\text{C}_4\text{terpim}]\text{PF}_6$			194.1	70.26
$[\text{C}_4\text{terpim}]\text{BF}_4$			168.1	62.89
$[\text{C}_6\text{terpim}]\text{Br}$	50.8	0.209		
$[\text{C}_8\text{terpim}]\text{Br}$	32.4	0.232		
$[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{Br}$	22.6	0.208		
$[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{PF}_6$	4.3	0.175		
$[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{BF}_4$	-2.9	0.177		
$[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$	-27.4	0.300		
$[\text{C}_{16}\text{terpim}]\text{Br}$	24.8	0.219		
$[\text{C}_{16}\text{terpim}]\text{PF}_6$	9.1	0.163		
$[\text{C}_{16}\text{terpim}]\text{Bf}_4$	1.5	0.128		
$[\text{C}_{16}\text{terpim}]\text{NTf}_2$			-7.2	19.9

Tableau 5 : Comportement thermique de $[\text{C}_n\text{terpim}]\text{X}$. Les valeurs de transition vitreuse et des points de fusion ont été déterminées lors du 2^{ème} cycle de chauffe.

3.2. Étude rhéologique de $[C_{12}terpim]NTf_2$

Le problème majeur lors de l'utilisation commerciale de liquide ionique provient de leur grande viscosité rendant leur manipulation plus contraignante que les solvants organiques classiques. La viscosité des LIs est plus grande que celle de l'eau et se rapproche de celle des huiles. Pour un produit donné, sa température de fusion ou sa transition vitreuse passée, la viscosité du liquide obtenu diminue pour une température croissante jusqu'à tendre vers une limite. Afin de pouvoir comparer la viscosité de notre composé à température ambiante, différentes viscosités de produits courants ont été répertoriés dans le Tableau 6. Il en ressort que si nous désirons un produit liquide aisément manipulable, sa viscosité doit être inférieure à 2000 mPa.s.

Dentifrice à 40°C	70 000 mPa.s	Glycérine à 20°C	1 490 mPa.s
Beurre à 40°C	30 000 mPa.s	Cire liquide à 90°C	500 mPa.s
Shampoing à 20°C	3 000 mPa.s	Huile de Palme à 20°C	130 mPa.s
Encre d'imprimerie à 40°C	550 à 2 200 mPa.s	H ₂ O à 20°C	1 mPa.s

Tableau 6 : Quelques valeurs représentatives de viscosité de produits de la vie courante.

La viscosité des liquides ioniques est un phénomène complexe. D'une manière générale, dans un système ionique, la viscosité est dépendante de l'anion, de la longueur de la chaîne carbonée, de la symétrie cationique et de la présence de liaisons hydrogène. Vu la complexité de la structure moléculaire $[C_{12}terpim]NTf_2$, aucune relation entre la viscosité et les paramètres précédemment décrits ne sera établie. Seule la variation de la viscosité en fonction de la température et la comparaison à d'autres liquides ioniques commerciaux sera discutée.

Afin de pouvoir évaluer et quantifier le caractère liquide du sel d'imidazolium, une étude rhéologique en fonction de la température a été réalisée sur $[C_{12}terpim]NTf_2$ avec un rhéomètre Haake RS100 équipé d'un cône géométrique (diamètre = 20 mm, angle = 1°) et d'un régulateur TC80 de type peltier (limite de température de 80°C). La Figure 20 représente la contrainte de cisaillement exprimée en Pascal (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement exprimée en secondes⁻¹ ($\dot{\gamma}$). Ces études ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Selb de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

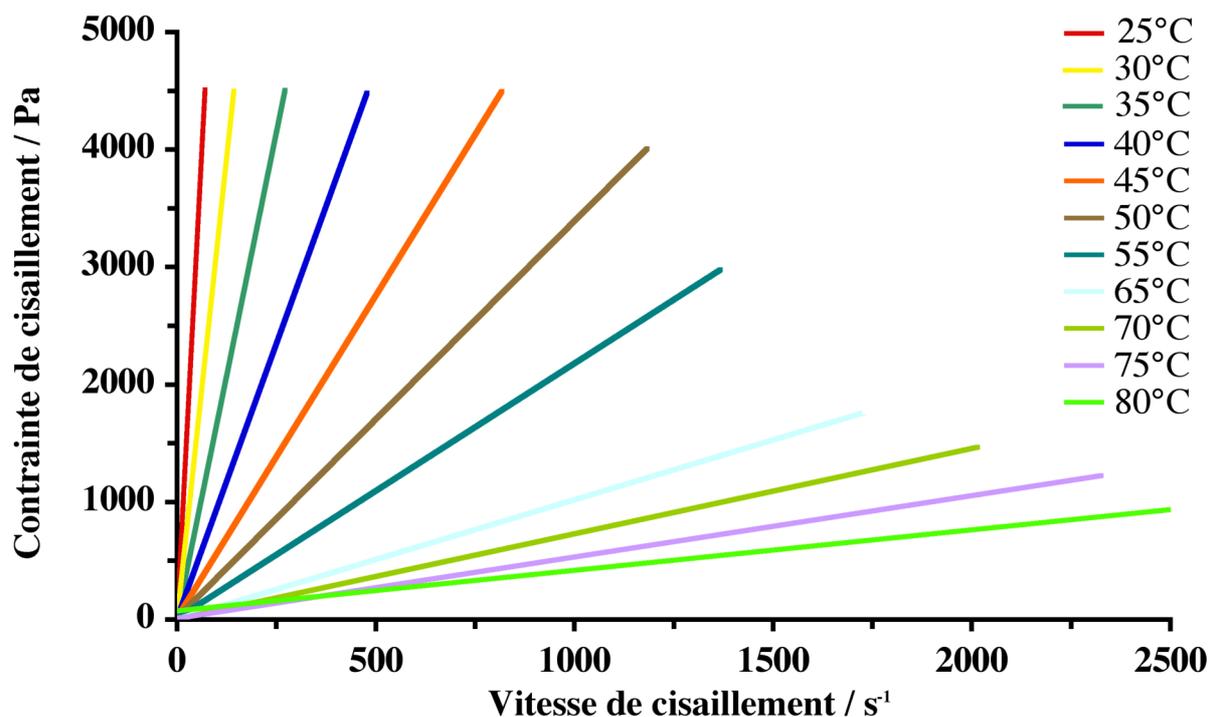


Figure 20 : Rhéogramme montrant l'évolution de la contrainte de cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) à différentes températures pour $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$. Chaque ligne correspond à une courbe d'équation $\tau = f(\dot{\gamma})$ pour une température donnée.

Toutes les courbes observées sur la Figure 20 sont des droites de type $y = aX + b$, caractéristiques des liquides newtoniens (Annexe D). Dans ces types de fluide, la viscosité correspond à la valeur du coefficient directeur de la droite passant par l'origine décrite par l'équation $\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} + b$. La viscosité mesurée à température ambiante pour $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$ est de 64 000 mPa.s et décroît à 360 mPa.s à 80°C. La viscosité mesurée à 65°C pour $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$ peut être comparée à celle d'un liquide ionique commercial le bromure d'1-octyl-3-méthyl-imidazolium dont la viscosité à 25°C est de ~ 1000 mPa.s.

La Figure 21 représente la viscosité en mPa.s en fonction de la température pour $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$. Il est remarqué que la viscosité du LI chute drastiquement entre 25°C et 45 °C passant de 64 000 mPa.s à 5500 mPa.s respectivement. Une diminution moins brutale est observée entre 45°C et 80°C passant de 5500 mPa.s à 360 mPa.s. L'énergie thermique fournie au composé entraîne une déstabilisation des interactions intermoléculaires permettant au produit de couler plus facilement.

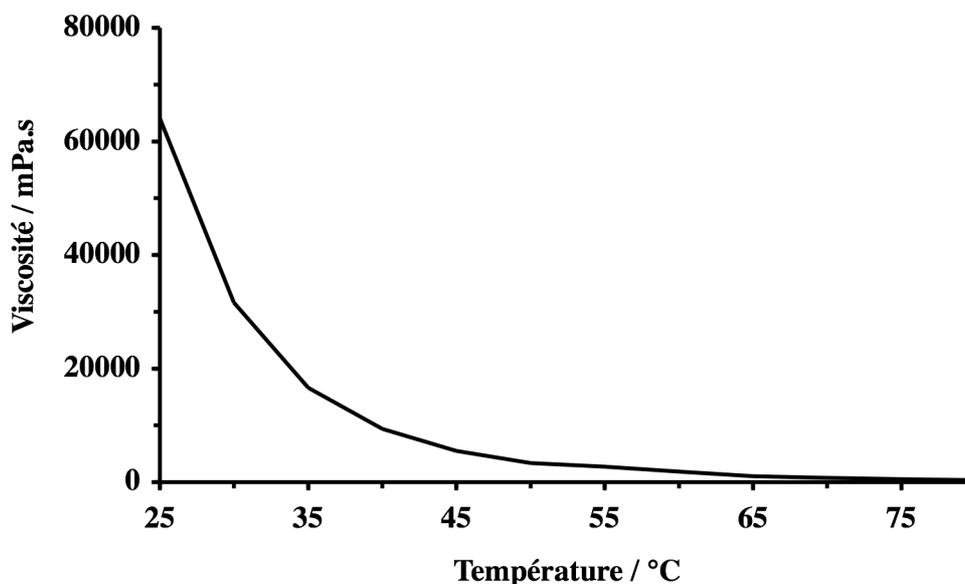


Figure 21 : Courbe de viscosité (mPa.s) en fonction de la température (°C) pour $[C_{12}terpim]NTf_2$.

Les propriétés physico-chimiques (calorimétrie et rhéologie) démontrent sans ambiguïté que $[C_{12}terpim]NTf_2$ est bien liquide à température ambiante avec des valeurs de viscosité inférieures à 2000 mPa.s. Ce composé a été sélectionné pour réaliser de l'extraction bi-phasique liquide-liquide de métaux dissous en solution aqueuse.

4. Application de $[C_{12}terpim]NTf_2$ à l'extraction de sel métallique de fer

Comme mentionné préalablement, l'introduction d'un fragment chélatant sur un liquide ionique peut être exploité pour de l'extraction bi-phasique liquide-liquide (Figure 22). Le liquide ionique étant non miscible à l'eau, les sels métalliques présents dans le milieu aqueux pourront être complexés par le ligand porté par le LITS et ainsi être transférés dans la partie ionique. Une simple décantation permet de séparer les deux phases. La terpyridine est connue pour complexer une large gamme de métaux⁴⁰. Toutefois nous désirions pouvoir suivre visuellement la complexation des sels métalliques avec $[C_{12}terpim]NTf_2$. Notre choix quant à l'utilisation de métaux, s'est orienté vers le fer. En effet, les terpyridines forment des complexes métalliques de type octaédrique avec ce métal et présentent une forte absorption correspondant à un transfert de charge entre le métal et le ligand aux environs de 550 nm pour les complexes de type bis-terpyridine expliquant la forte coloration violette de ces composés.

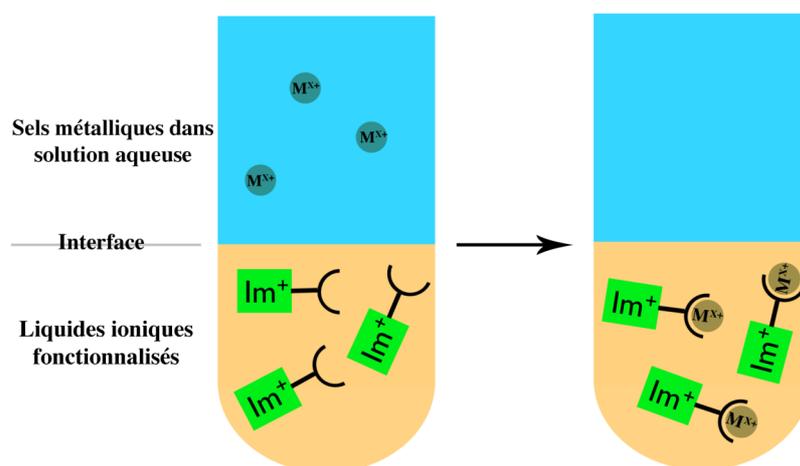


Figure 22 : Schématisation de l'extraction d'atomes métalliques en solution aqueuse biphasique liquide-liquide par un liquide ionique fonctionnalisé.

Le choix du cation métallique à extraire étant fait, $[C_{12}terpim]NTf_2$ a été testé dans une extraction liquide-liquide de cations ferreux d'une solution aqueuse. Dans ce but, 230 mg de $[C_{12}terpim]NTf_2$ ont été placés dans un tube et 150 μ l d'une solution aqueuse de $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.03 mM, 10.9 mg, 0.1 équiv.), ce qui représente 1.68 mg de Fe effectif, ont été déposés sur le liquide ionique. Les deux phases sont laissées en contact à température ambiante sans agitation pendant plusieurs jours. Dès déposition de la solution de fer, l'apparition d'un faible anneau violet à l'interface du liquide ionique et de la solution aqueuse (Figure 23 a) est observée. Cette coloration est la signature de la formation du complexe $[Fe(C_{12}terpim)_2(NTf_2)_2(ClO_4)_2]$.

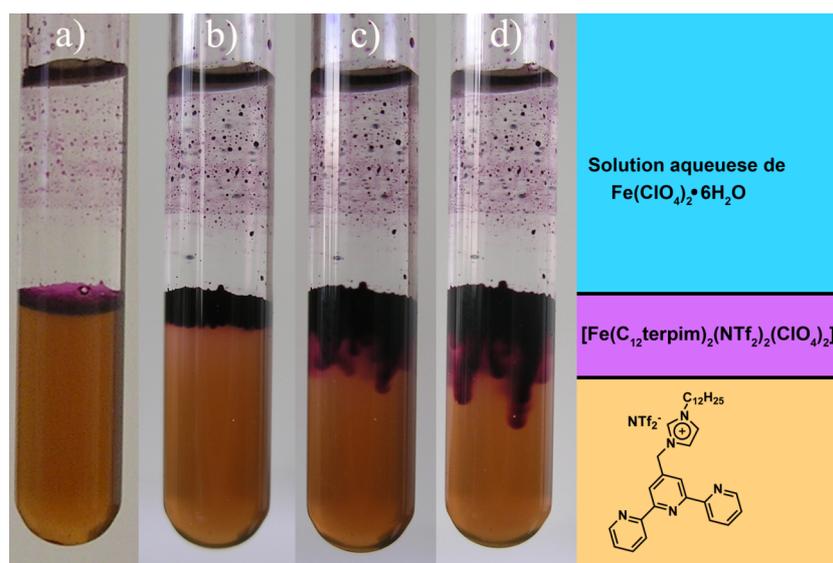


Figure 23 : Extraction biphasique de $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dissous dans de l'eau à température ambiante après a) 10 min ; b) 4 jours ; c) 6 jours ; d) 7 jours.

Après 4 jours, une augmentation de l'épaisseur de l'anneau coloré est observée du côté de la phase liquide ionique, s'expliquant par la diffusion du complexe dans le LI (Figure 23 b). Après 6 jours, la diffusion de l'anneau violet dans la phase ionique est clairement observée par la formation de stries (Figure 23 c). On remarque qu'aucune couleur n'est présente dans la phase aqueuse, indiquant l'absence du complexe de fer dans le LI. Après 7 jours à température ambiante sans agitation, l'expérience est arrêtée et la phase aqueuse est prélevée. On note une diffusion assez lente du complexe dans le liquide en raison d'une faible surface de contact entre les deux solutions (Figure 23 d).

Afin de déterminer la quantité de Fer extraite par le liquide ionique de la phase aqueuse, une analyse par ICP-MS (*ionic coupled plasma – mass spectrometry*) a été réalisée. Cette technique permet d'obtenir la quantité de métal présent dans un échantillon de l'ordre du ppm. La solution aqueuse fournie est minéralisée sous l'action d'HCl concentré (digestion). Cette solution 'digérée' est ensuite pulvérisée sous un flux d'argon et passe à travers une torche plasma d'une température de 6000°K. À cette température, les composés organiques sont carbonisés tandis que les composés minéraux sont sous forme d'ions induits par le traitement plasma. Un spectromètre de masse se situant à la sortie de la torche permet l'analyse et la quantification de l'élément désiré.

Pour l'extraction à température ambiante d'une durée de 7 jours, 31% du fer a été extrait de la solution (1.16 mg de fer présent en solution aqueuse). Comme observé Figure 23, la surface de contact entre la phase aqueuse et la phase liquide ionique est assez faible, laissant ainsi peu d'ions métalliques diffuser dans le LITS. De plus le complexe formé diffuse très lentement dans le liquide ionique freinant également l'extraction.

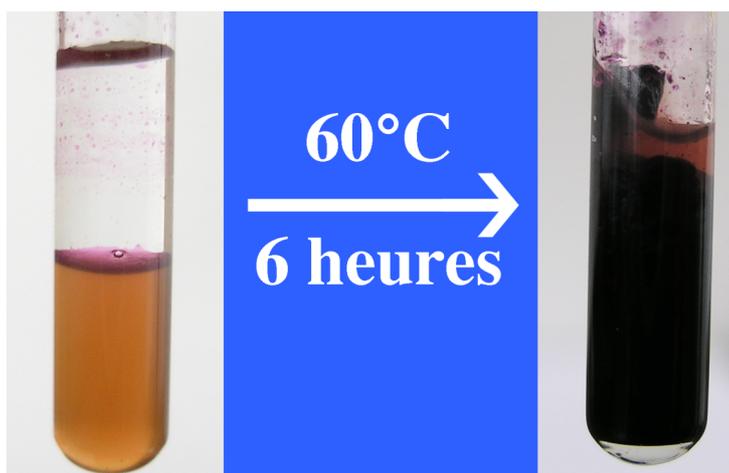


Figure 24 : Extraction biphasique de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissous dans de l'eau à 60°C.

Afin de palier au problème de surface de contact et de diffusion, le même procédé d'extraction que précédemment a été réalisé à une température de 60°C. Lors du chauffage, la formation d'une

émulsion entraînant l'apparition quasi immédiate d'une forte coloration violette caractéristique de la formation du complexe est observée. Après 6 heures de chauffage, un changement global de la couleur de la solution est observé. Pour analyser la phase aqueuse par ICP-MS, l'émulsion présentée sur la Figure 24 à droite a été dissoute dans du dichlorométhane et lavée plusieurs fois à l'eau afin d'extraire les sels métalliques non complexés. Il est à noter que $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ n'est pas soluble dans le dichlorométhane. Après analyse, il est constaté que 99 % du fer a été extrait de la phase aqueuse à 60°C pendant 6 heures ($< 0.1 \mu\text{g}$ de fer restant en phase aqueuse). L'émulsion observée lors du chauffage à 60°C permet d'augmenter considérablement la surface de contact du liquide ionique et de la phase aqueuse. Cette surface étant augmentée, les ions ferreux contenus dans la solution aqueuse deviennent nettement plus accessibles par le LITS. Ce gain d'accessibilité se traduit par une meilleure extraction à 60°C qu'à température ambiante (99 % et 33 % respectivement).

Comme observé précédemment, le complexe de fer est soluble dans le liquide ionique. Il était donc indispensable d'élaborer un procédé permettant leur séparation afin de recycler le LI. Une filtration sur Al_2O_3 permet la séparation du LI avec un éluant composé de 5% de MeOH dans du dichlorométhane et de son homologue complexé avec un éluant composé de 30% de MeOH dans du dichlorométhane.

Afin d'assurer le recyclage total du LI, le complexe $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{terpim})_2(\text{NTf}_2)_2(\text{ClO}_4)_2]$ formé lors de l'extraction a été traité par un excès acide-éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) dans un mélange THF/eau en conditions basiques. La forte couleur caractéristique du complexe de fer disparaît en 18 heures indiquant une décomplexation de la terpyridine au profit d'une chélation par l'EDTA. Après évaporation du milieu réactionnel, une filtration sur Al_2O_3 permet la séparation du LI et du complexe formé par l'EDTA et l'ion Fe.

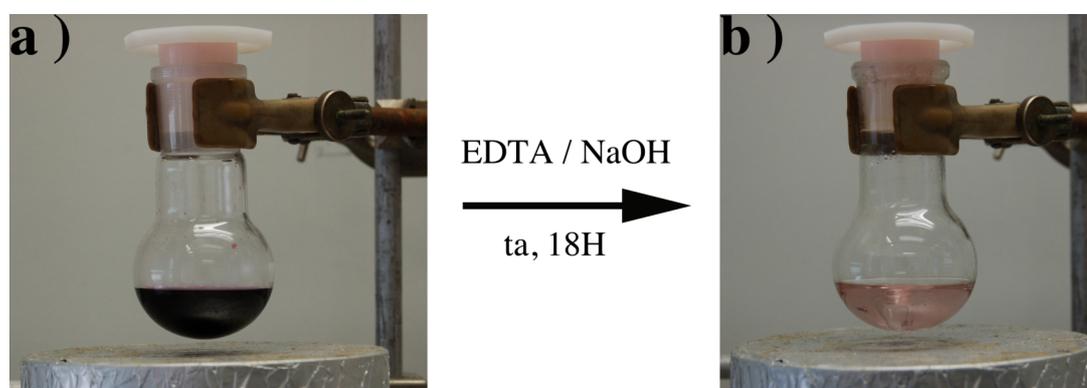


Figure 25 : Décomplexation du LI par ajout d'EDTA. a) Avant ajout d'EDTA ; b) Après ajout d'EDTA 18h.

5. Conclusion

Les objectifs atteints de cette première partie étaient la synthèse, l'étude physicochimique et l'utilisation de nouveaux liquides ioniques fonctionnalisés par des oligopyridines pour de l'extraction liquide-liquide de sels métalliques. L'introduction d'un fragment terpyridine sur un noyau alkyle imidazolium permet l'accès à de nouveaux liquides ioniques fonctionnalisés. Leur température de transition de phase et leur viscosité ont été étudiées et corrélées en fonction de la longueur de la chaîne alkyle et de la nature de l'anion contre-balançant la charge du cation imidazolium. Il en découle que $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$ présente la meilleure fluidité à température ambiante et a été utilisé afin de réaliser l'extraction liquide-liquide de sels de fer dissous dans une solution aqueuse. Après 7 jours à température ambiante, seulement 33% du fer est extrait s'expliquant par une diffusion limitée du complexe dans le LITS. Un chauffage à 60°C permet la formation d'une émulsion accroissant la surface de contact entre le LITS et la solution aqueuse ; dans ce cas 99 % du Fe est alors extrait. L'excellente solubilité du complexe de fer formé dans le LI, en comparaison à sa solubilité dans la phase aqueuse, est à l'origine des excellents rendements d'extraction observés à 60°C. De plus, $[\text{C}_{12}\text{terpim}]\text{NTf}_2$ est facilement séparé de sa forme complexée par simple filtration sur Al_2O_3 . Le traitement du complexe de fer par une solution d'EDTA permet de décomplexer $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{terpim})_2][\text{NTf}_2]_2(\text{ClO}_4)_2$ et de régénérer le liquide ionique libre, prouvant ainsi la réversibilité du système.

C . Synthèse, propriétés et application de liquides ioniques fonctionnalisés par un groupement trifluoro- β -dicétone

1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est un procédé important dans la purification d'ions lanthanides⁴¹. Le procédé PUREX (plutonium uranium extraction) par exemple, consiste en une extraction liquide-liquide où les déchets radioactifs sont dissous dans de l'acide nitrique concentré et placés en contact de kérosène dans lequel un dérivé d'alkyle phosphate a été dissous (30% massique). Les deux phases étant non miscibles, les complexes d'uranium et de plutonium formés par chélation de l'alkyle phosphate sont insolubles dans la phase acide nitrique et sont ainsi transférés dans la phase organique⁴². Du fait de leur hydrophobicité, les LIs peuvent être une alternative aux solvants organiques usuels utilisés dans les procédés d'extraction liquide-liquide. Les extractants les plus

communs sont les dérivés de β -dicétone, d'acides dialkylephosphoriques et dialkylephosphoniques, et l'oxyde d'octyle(phényl)-N,N-diisobutylecarbamoylemethyl phosphine CMPO)⁴³. Généralement ces groupements chélatants sont dissous dans un liquide ionique et le mélange est placé en contact d'une phase aqueuse contenant les ions lanthanides à extraire^{44,45}. Une meilleure solubilité en phase ionique qu'en phase aqueuse est observée pour les ions complexés permettant ainsi leur transfert dans le LI⁴⁶.

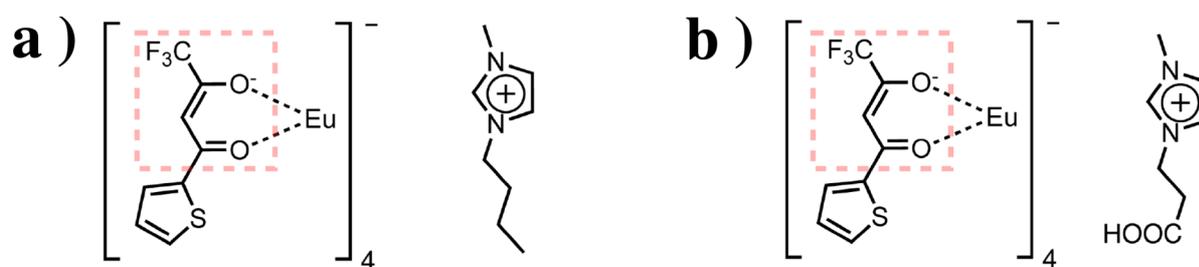


Figure 26 : Complexes d'Eu solubilisés dans différents liquides ioniques. Encadré rouge : fragments trifluoro acétylacétonate (tfacac)⁻.

Les dérivés trifluoro acétylacétones sont d'excellents complexants pour les ions lanthanides Ln^{3+} ⁴⁷. Ces complexes présentent une luminescence intense comprise entre 579 et 699 nm dans le cas de l'ion Eu (III) et correspondent aux transitions discrètes f-f. Nous reviendrons par la suite sur la spectroscopie des ions lanthanides. Plusieurs exemples de complexes d'euporium solubilisés dans des liquides ioniques sont rapportés dans la littérature. L'équipe du Pr. Binnemans publia la solubilisation du tétrakis(2-thenoyltrifluoro-acetonato)europate(III) dans le 1-hexyl-3-méthyl-imidazolium bistrifluorométhansulfonyle imide (Figure 26 a)^{48,49}. En 2008, la dissolution de Eu_2O_3 dans un mélange de TTA et de bromure de 3-(5-carboxypropyle)-1-méthylimidazolium a été publiée (Figure 26b)⁵⁰.

L'introduction d'un fragment trifluoro acétylacétone sur un système ionique permettrait son utilisation pour de l'extraction biphasique d'ions lanthanides en milieux aqueux. Comme mentionné préalablement, très peu d'exemples de liquides ioniques fonctionnalisés par un groupement capable de chélater des ions lanthanides et montrant un caractère liquide et facilement manipulable (viscosité inférieure à 2000 mPa.s) à t.a. sont existants. Dans ce contexte, nous nous sommes proposés de mettre au point des liquides ioniques basés sur un sel d'imidazolium fonctionnalisé par des dérivés trifluoro-acétylacétones (Figure 27). Ce groupe fonctionnel est accessible par énolisation du précurseur cétonique suivi d'une réaction avec le trifluoro-acétate d'éthyle. Afin d'abaisser au maximum la température de transition de phase et obtenir des liquides à t.a., différentes séries ont été synthétisées variant par la longueur des chaînes alkyles portées par l'imidazolium ainsi que par la nature de l'anion (Figure 27).

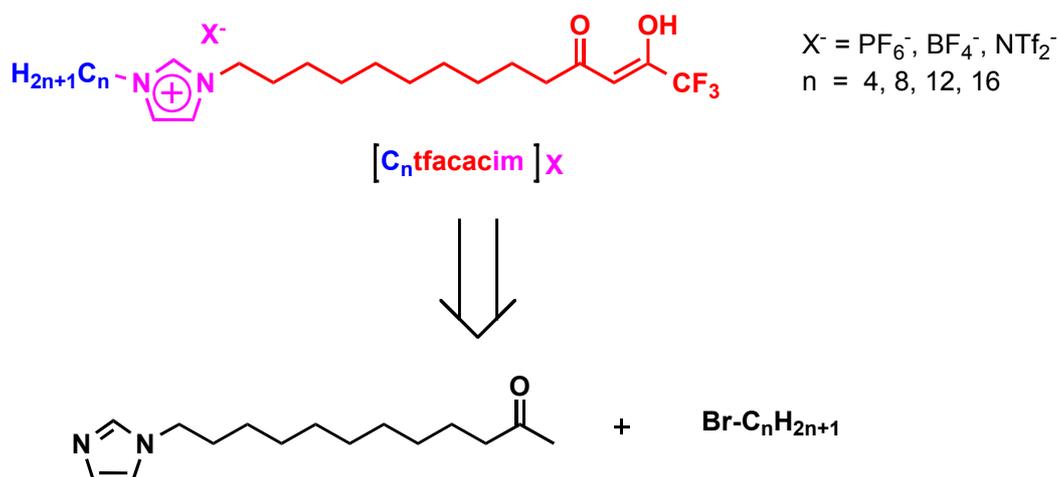


Figure 27 : Chemin rétrosynthétique de $[\text{C}_n \text{tfacacim}] \text{X}$.

Les propriétés physico-chimiques des composés synthétisés ont été étudiées et des tests d'extraction liquide-liquide d'ions europium ont été réalisés. Par la suite des particules de silices ont été fonctionnalisées de manière non-covalente par un liquide ionique. Le matériau obtenu a été caractérisé en absorption UV solide et testé dans des extractions biphasiques solide-liquide d'ions europium. Les propriétés de fluorescence du matériau après extraction ont été étudiées et une quantification du pourcentage d'euporium extrait a été réalisée par ICP-MS.

2. Synthèse des séries $[\text{C}_n \text{tfacacim}] \text{PF}_6$

La synthèse des séries $[\text{C}_n \text{tfacacim}] \text{PF}_6$ est présentée Figure 28. L'addition de 2 équivalents de MeLi à -78°C dans du THF anhydre, suivie de la neutralisation par du chlorure d'ammonium permet d'accéder à la 12-bromo-2-dodécanone **5**. Le premier équivalent de MeLi agit en tant que base en déprotonnant la fonction acide carboxylique. L'addition nucléophile du deuxième équivalent de MeLi conduit à la formation d'un intermédiaire di-alcoolate. Cet intermédiaire est hydrolysé par addition d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium permettant la formation de la fonction méthyl-cétone. Dans une deuxième étape, une substitution nucléophile de l'imidazolure, formé par ajout de NaH dans une solution d'imidazole/THF sur la 12-bromo-2-dodécanone, conduit à la formation de la 1-dodécanone-imidazole **6**. L'étape clef lors de la synthèse de ces LITs est l'introduction du groupement trifluoro acétylacétone sur le dérivé d'imidazole **6**⁵¹. L'addition de deux équivalents de NaOMe (formés par addition de sodium dans le MeOH) sur le composé **6** permet la formation de l'énolate dans du THF à 40°C . L'addition de ce dernier sur la fonction carbonyle du trifluoro acétate d'éthyle suivi de l'élimination d'un groupement éthyloxy conduit à la formation du motif trifluorométhane- β -dicétone. Il est à noter que des précautions sont

à prendre lors de la neutralisation du milieu réactionnel. Un pH trop acide ($\text{pH} < 5$) entraîne la protonation de l'azote du cycle hétérogène imidazole bloquant ainsi sa quaternisation par des dérivés alkyles bromés. D'autre part, un pH trop basique ($\text{pH} > 9$) a pour effet de former l'anion sur le fragment trifluorométhane- β -dicétone. Afin de palier à ces problèmes, le pH du milieu réactionnel est amené à 6 à l'aide d'une solution d'HCl 1M afin d'obtenir le composé **7** dans sa forme neutre.

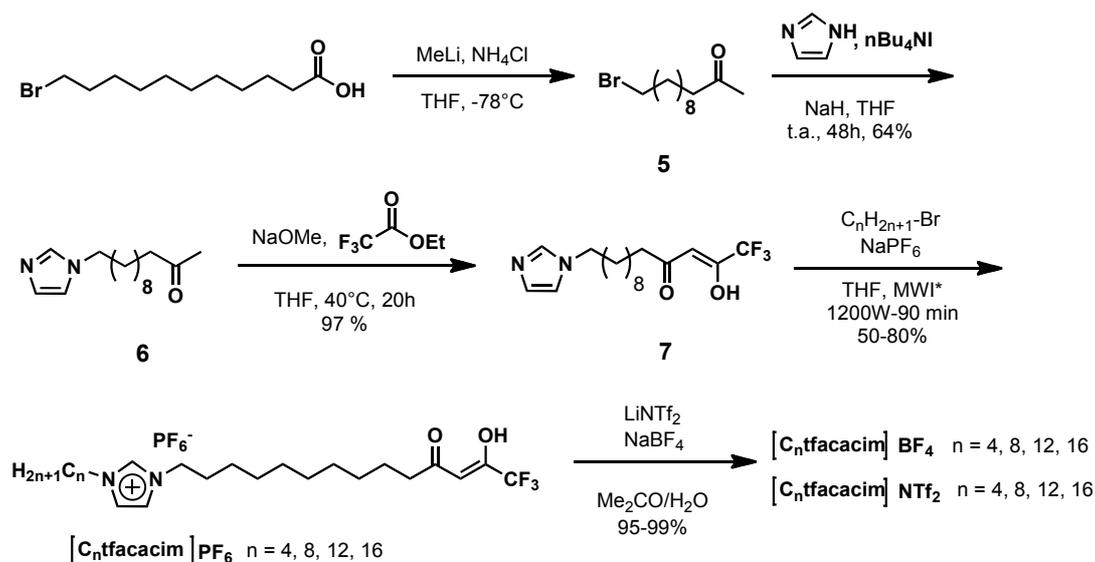


Figure 28 : Synthèse de $[\text{C}_n\text{tfacacim}]\text{X}$.

L'apparition de deux quadruplets en RMN ^{13}C possédant des constantes de couplage de 280 Hz à 117.39 ppm et 36 Hz à 175.12 ppm, résultat du couplage carbone-fluore, permettent de confirmer la présence du groupement trifluoro-acétylacétone. La réaction de quaternisation de l'azote du cycle imidazole est réalisée dans du THF en présence des dérivés alkyles bromés sous irradiation micro-ondes pendant 90 minutes. Comme pour les LI $[\text{C}_n\text{terpim}]\text{X}$ décrits dans la partie B de ce chapitre, des essais de purification par précipitation par ajout d'éther dans une solution de CH_2Cl_2 ont été tentés ; cependant cette technique s'est révélée infructueuse. Nous nous sommes alors orientés vers une purification par chromatographie sur gel de silice. Deux problèmes majeurs se sont alors posés: les sels de bromure d'imidazolium sont trop polaires pour migrer sur gel de silice et le fragment trifluoro acétylacétone se dégrade rapidement sur silice conduisant à la formation de la cétone initiale. Afin de minimiser la rétention des espèces ioniques, les sels de bromure ont directement été convertis en sels d'hexafluorophosphate (*cf.* partie expérimentale) ces derniers présentant une meilleure mobilité sur gel de silice. Il s'avère que l'ajout de 1% d'aide formique dans le système d'élution permet la stabilisation du fragment trifluorométhane acétylacétone. Ces contraintes synthétiques résolues, une métathèse anionique a été réalisée afin de modifier la nature

de l'anion. Les liquides ioniques hexafluorophosphates ont été dissous dans mélange THF-eau ou acétone-eau et le sel correspondant (2 équivalents de NaBF_4 ou LiNTf_2) a été ajouté. L'extraction par du dichlorométhane de la phase obtenue après évaporation du milieu réactionnel, fournit quantitativement les dérivés $[\text{C}_n\text{tfacacim}]\text{NTf}_2$ et $[\text{C}_n\text{tfacacim}]\text{BF}_4$ (Figure 28).

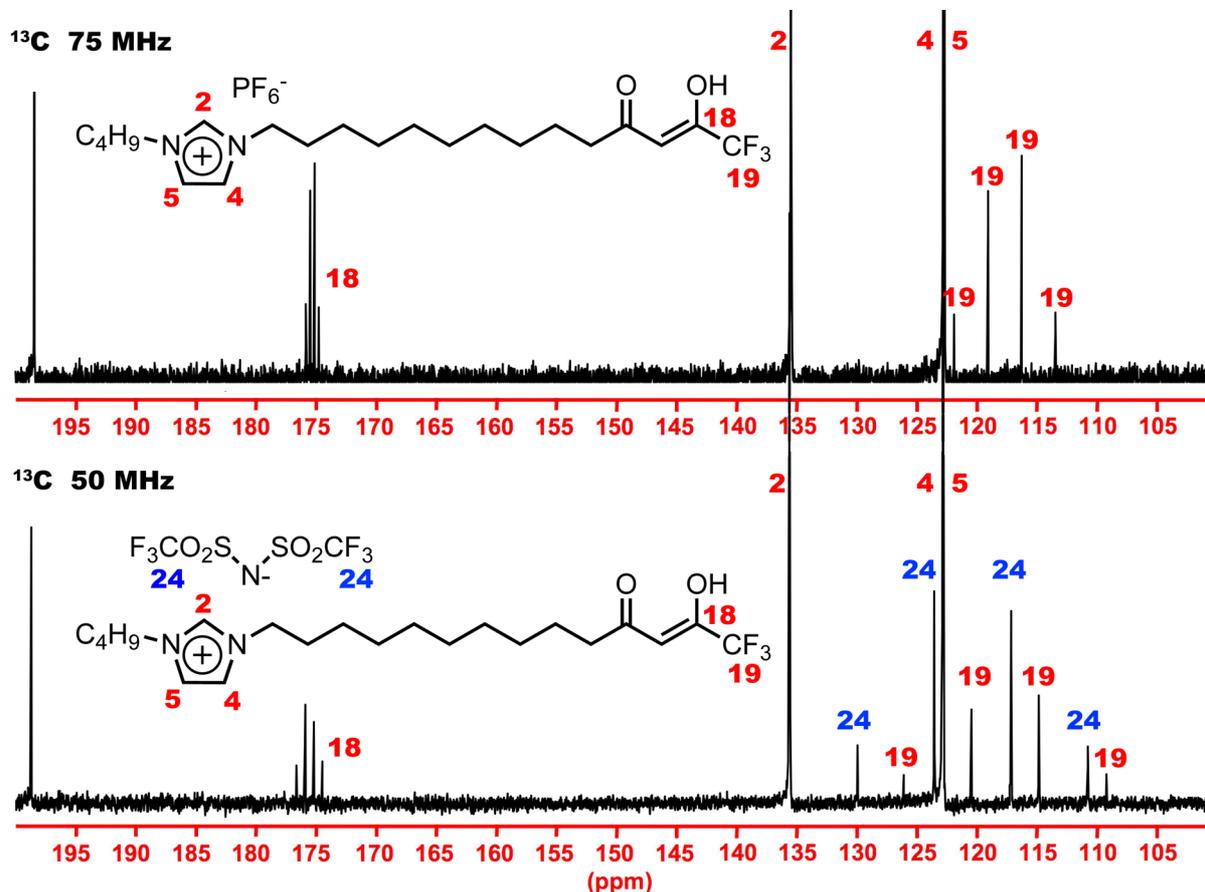


Figure 29 : Spectres RMN ^{13}C dans CD_2Cl_2 à température ambiante des composés a) $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$ et b) $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{NTf}_2$.

Contrairement aux séries $[\text{C}_n\text{terpim}]\text{X}$ précédemment étudiées, une très faible différence de déplacement chimique du proton porté par le carbone 2 du cation imidazolium est observée lors de l'échange anionique. Nous nous sommes donc appuyés sur les spectres ^{13}C afin de confirmer l'échange anionique. Comme mentionnés ci-dessus, le C_{19} et le C_{18} couplent avec les fluors pour donner naissance à deux quadruplets possédant un déplacement chimique de 175 et 117 ppm respectivement (Figure 29a). L'apparition d'un nouveau quadruplet ($^1J = 320$ Hz) est observée à 120 ppm correspondant au couplage carbone-fluor de l'anion bis trifluorométhane sulfonyle imide (Figure 29b). Les micro-analyses confirment également le bon échange anionique (*cf.* partie expérimentale).

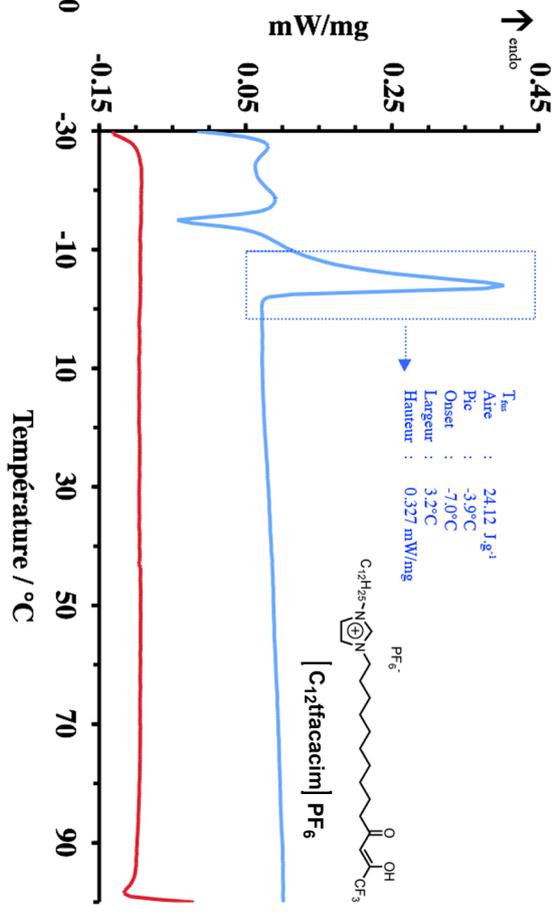
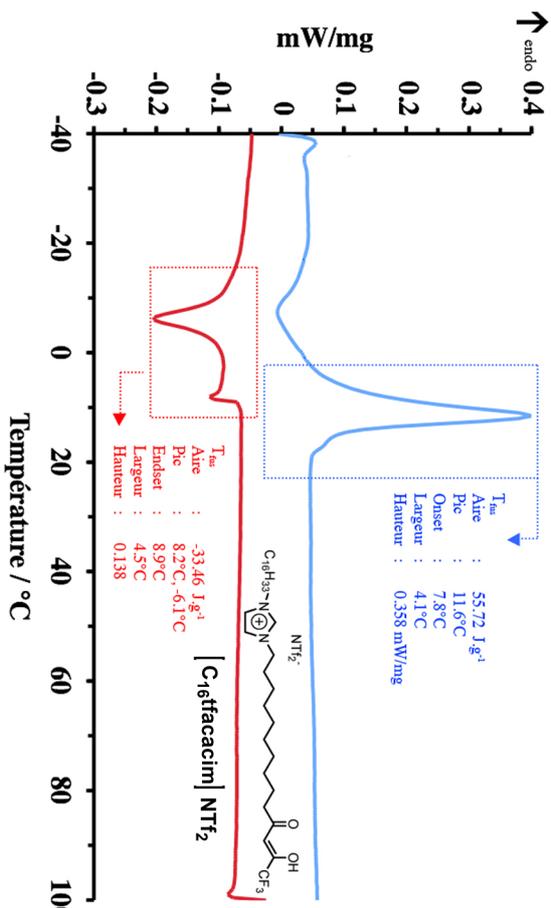
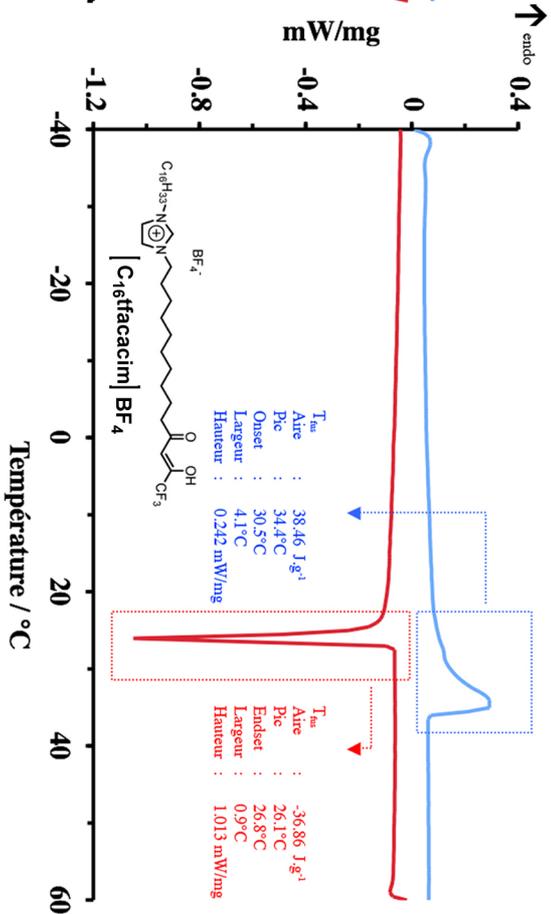
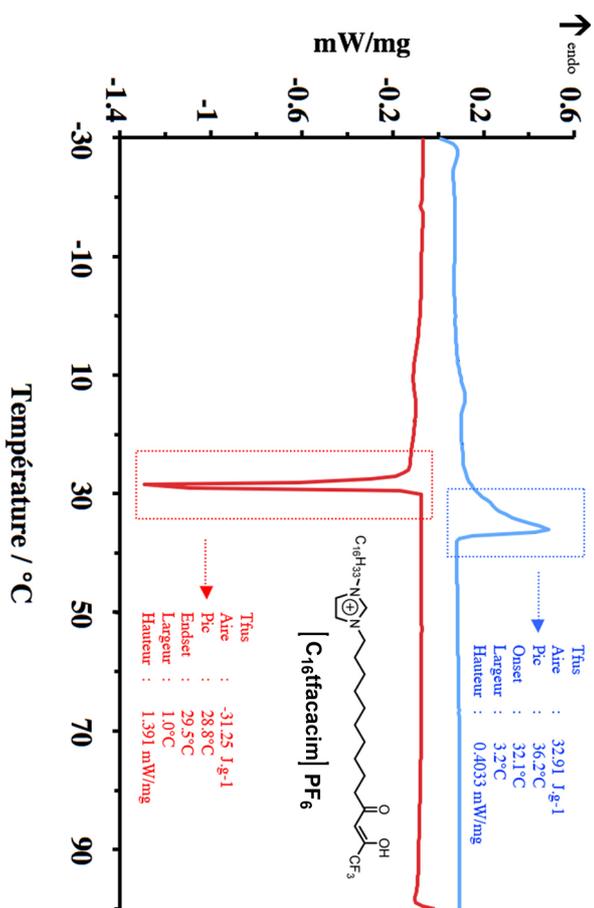
3. Propriétés physico-chimiques des séries $[C_n\text{tfacacim}]X$

3.1. Étude par calorimétrie différentielle à balayage

Une étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été menée sur les séries $[C_n\text{tfacacim}]X$. Seuls les composés $[C_{16}\text{tfacacim}]X$ ou $X = PF_6^-$, BF_4^- , NTf_2^- et $[C_{12}\text{tfacacim}]X$ ou $X = PF_6^-$ et BF_4^- présentent des transitions de phase détectables comprises entre -40°C et 60°C pour un balayage de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 30). Les autres composés de la série présentent probablement des transitions de phase, mais à plus basse température. Toutes les transitions observées sont des fusions ou des cristallisations. Aucune transition vitreuse n'est observée témoignant d'une meilleure aptitude des dérivés $[C_n\text{tfacacim}]X$ à s'organiser que les dérivés $[C_n\text{terpim}]X$ précédemment étudiés.

L'échange de l'anion PF_6^- par BF_4^- pour le cation $[C_{16}\text{tfacacim}]^+$ entraîne une faible diminution de la T_{fus} variant de 36.2°C à 34.4°C respectivement (Figure 30). $[C_{16}\text{tfacacim}]NTf_2$ présente une température de fusion centrée à 11.6°C . Pour les dérivés hexadécyles, c'est donc l'anion bis trifluorométhane sulfonyle imide qui induit la T_{fus} la plus basse. L'observation de $[C_{16}\text{tfacacim}]NTf_2$ par microscopie en lumière polarisée en fonction de la température montre qu'à -25°C , le LI est sous forme d'un solide biréfringent confirmant sa nature cristalline (Figure 31 a). Une transition vers un état liquide isotrope est observée vers $5-10^\circ\text{C}$ aboutissant à la formation d'un liquide fortement visqueux. La viscosité du composé diminue en augmentant la température jusqu'à l'obtention d'un liquide très fluide à 60°C (Figure 31 b).

L'échange de l'anion PF_6^- par BF_4^- pour le cation $[C_{12}\text{tfacacim}]^+$ entraîne une faible augmentation de la T_{fus} variant de -3.9°C à -1.0°C respectivement (Figure 30). Aucune transition de phase n'est détectée dans la gamme scannée ($-50^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$) pour $[C_{12}\text{tfacacim}]NTf_2$ mais il est probable que la fusion de ce composé se produise à une température inférieure à -50°C .



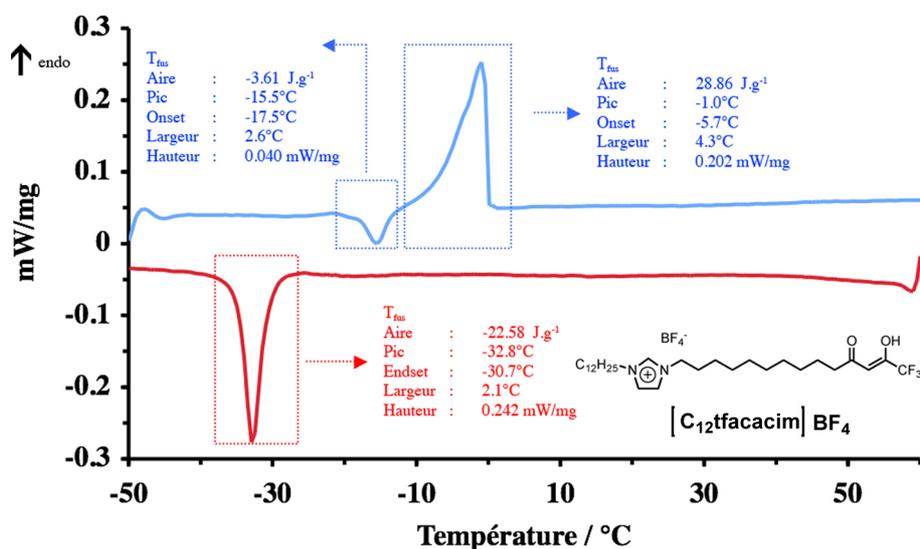


Figure 30 : Courbes de calorimétrie différentielle à balayage pour $[C_n\text{tfacacim}]X$ $n = 16, 12$ et $X = PF_6^-, BF_4^-$ et NTf_2^- . La courbe bleue est relevée lors du deuxième cycle de chauffe. La courbe rouge est relevée lors du premier cycle de refroidissement.

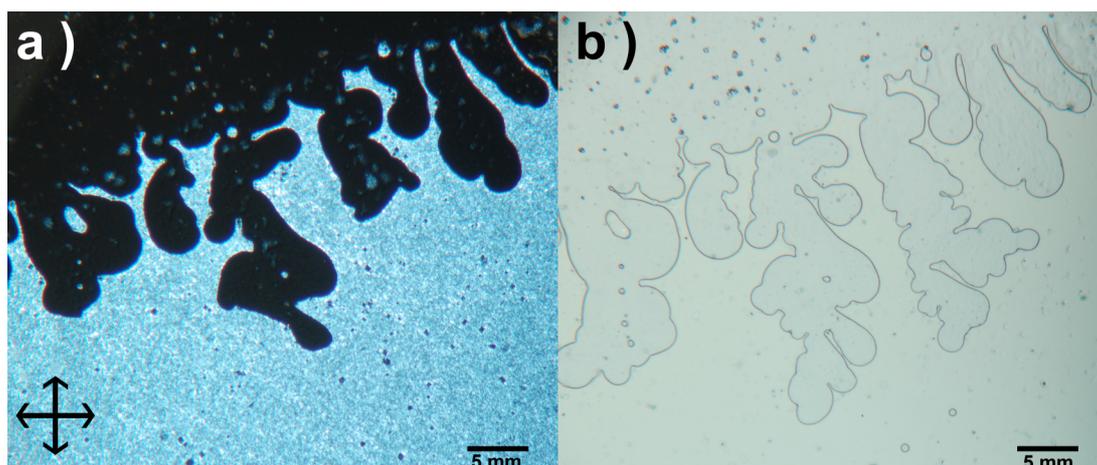


Figure 31 : Clichés obtenus par microscopie en lumière polarisée pour $[C_{16}\text{tfacacim}]NTf_2$. a) - 25°C lumière polarisée représentée par la croix noire dans le coin inférieur gauche ; b) 60°C en lumière non polarisée.

L'étude des températures de transition de phase permet de conclure que les liquides ioniques présentant des chaînes dodécyles montrent des T_{fus} plus basses que leurs homologues hexadécyles. Cette tendance peut se justifier par une diminution des interactions hydrophobes des chaînes aliphatiques entre les dérivés $[C_{16}\text{tfacacim}]X$ et les dérivés $[C_{12}\text{tfacacim}]X$ (*cf.* introduction). De plus, il apparaît que pour une longueur de chaîne identique, l'anion NTf_2^- induit les plus basses T_{fus} . Afin de clarifier les résultats obtenus, le Tableau 7 répertorie les températures de fusion détectées pour les dérivés d'imidazolium étudiés précédemment.

n =	X ⁻ = PF ₆ ⁻	X ⁻ = BF ₄ ⁻	X ⁻ = NTf ₂ ⁻
	T _{fus} en °C / ΔH (J.g ⁻¹)	T _{fus} en °C / ΔH (J.g ⁻¹)	T _{fus} en °C / ΔH (J.g ⁻¹)
16	36.2 / 32.91	34.4 / 38.46	11.6 / 55.72
12	-3.9 / 24.12	-1.0 / 28.86	a
8	a	a	a
4	a	a	a

Tableau 7 : T_{fus} et enthalpie de fusion pour [C_ntfacacim]X. a) Aucune transition détectable entre -50°C et 100 °C.

Aucune température de fusion n'a pu être mesurée dans les conditions utilisées pour [C₁₂tfacacim]NTf₂ et pour les composés [C_ntfacacim]X où n = 4, 8 et X = PF₆⁻, BF₄⁻, NTf₂⁻. Il est probable que leur passage à l'état solide s'effectue pour des températures inférieures à -50°C.

3.2. Étude rhéologique de [C_ntfacacim]X ou n = 4, 8, 12 et X = PF₆⁻, NTf₂⁻

Afin de déterminer parmi les LI synthétisés, lesquels sont les plus fluides à température ambiante, des études rhéologiques ont été réalisées sur [C_ntfacacim]X où n = 12, 8, 4 et X = PF₆⁻ et NTf₂⁻ à l'aide un rhéomètre Haake RS100 équipé d'un cône géométrique (diamètre = 20 mm, angle = 1°) et d'un régulateur TC80 de type peltier (limite de température de 80°C) en collaboration avec le Dr Selb de l'Institut Charles Sadron à Strasbourg. La Figure 32 représente la contrainte de cisaillement exprimée en Pascal (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement exprimée en secondes⁻¹ (γ̇) pour [C_ntfacacim]X où n = 12, 8, 4 et X = PF₆⁻ et NTf₂⁻ à 20°C. Toutes les courbes observées sur la Figure 32 sont des droites de type y = aX + b, caractéristiques des liquides newtoniens (Annexe D). Dans ce type de fluide, la viscosité μ correspond à la valeur du coefficient directeur de la droite passant par l'origine décrite par l'équation τ = μ.γ̇ + b. En utilisant cette méthode de calcul, la viscosité à 25°C a été déterminée pour les séries [C_ntfacacim]X ou n = 12, 8, 4 et X = PF₆⁻ et NTf₂⁻ (Figure 32). Les produits analysés se catégorisent en deux classes induites par la nature de l'anion des sels d'imidazolium considérés, la longueur de la chaîne alkyle n'ayant qu'une faible incidence. À température ambiante, les dérivés hexafluorophosphates présentent une viscosité de 3100, 2900 et 2500 mPa.s pour des chaînes dodécyles, octyles et butyles respectivement. Les dérivés NTf₂⁻ présentent une viscosité de 612, 489 et 393 mPa.s pour des chaînes dodécyles, octyles et butyles respectivement. À température ambiante, pour un même fragment alkyle, la série NTf₂⁻ présente une viscosité plus faible que la série PF₆⁻. Malgré des valeurs proches, [C₄tfacacim]NTf₂ s'avère

être le sel d'imidazolium le plus liquide facilitant ainsi sa manipulation à température ambiante. C'est donc ce composé qui sera testé pour de l'extraction biphasique liquide-liquide d'ion europium d'une solution aqueuse.

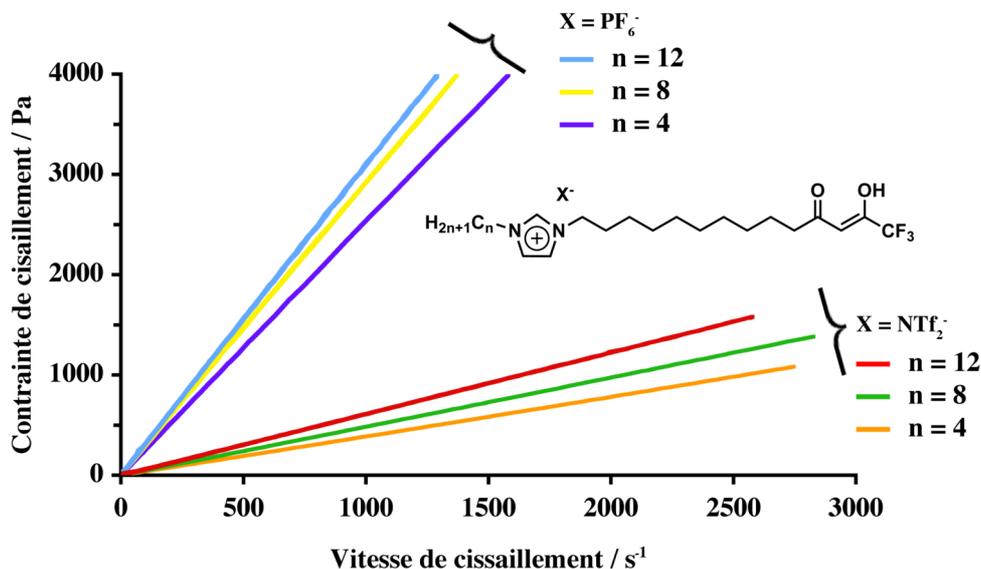


Figure 32 : Rhéogramme montrant l'évolution de la contrainte de cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) à 25°C pour $[C_n \text{tfacacim}]X$.

H_{2n+1}C_n-N^+([Imidazole])X^-CCCCCCCCCCCC(=O)C=C(O)C(F)(F)F

$n =$	X^-	PF_6^-	NTf_2^-
4		3100 mPa.s	612 mPa.s
8		2900 mPa.s	489 mPa.s
12		2500 mPa.s	393 mPa.s

Tableau 8 : Valeurs de la viscosité en mPa.s à 20°C pour les dérivés $[C_n \text{tfacacim}]X$

3.3. Étude photophysique de $[C_4 \text{tfacacim}]NTf_2$

Les propriétés photophysiques de $[C_4 \text{tfacacim}]NTf_2$ ainsi que des précurseurs, composés **6** et **7** (Figure 28) ont été étudiées dans le dichlorométhane à température ambiante et sont reportées Figure 33. Le précurseur **cétone imidazole** ne présente qu'une faible absorption située à 225 nm correspondant à la transition $n-\pi^*$ de la fonction carbonyle et possède un coefficient d'absorption molaire (ϵ) de $850 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La formation du fragment trifluorométhane- β -dicétonne est traduite par l'apparition d'une bande intense présentant un maximum d'absorption à 287 nm.

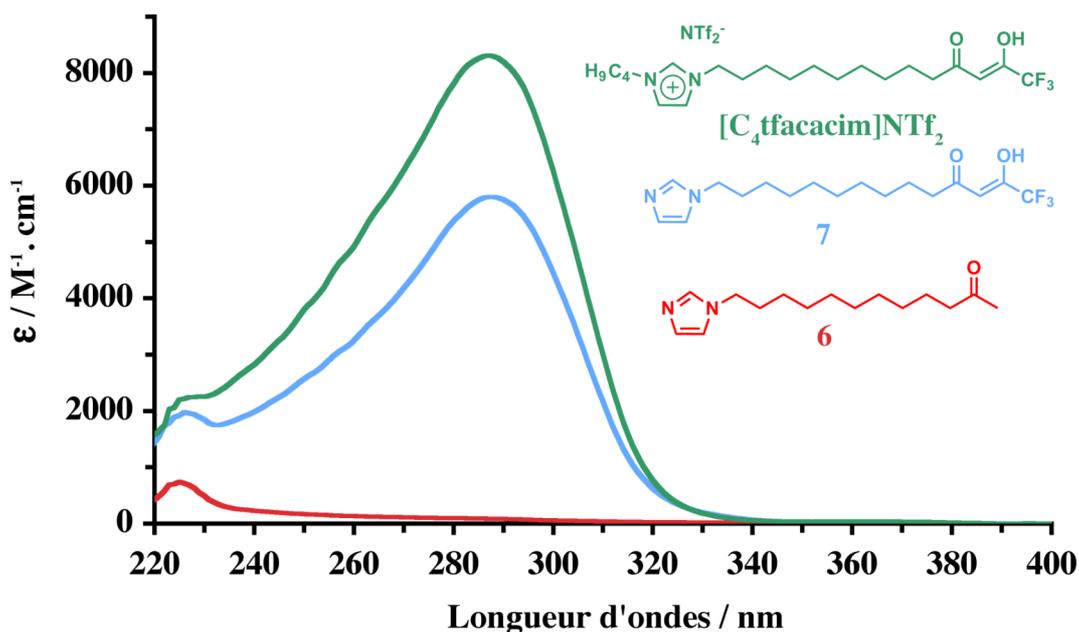


Figure 33 : Spectres d'absorption des composés **6**, **7**, et **[C₄tfacacim]NTf₂** dans CH₂Cl₂ à température ambiante.

Après quaternisation de l'azote porté par le cycle imidazole, seul un effet hyperchrome (augmentation du coefficient molaire d'absorption) est observé pour la bande d'absorption à 290 nm correspondant à la superposition de l'absorption du fragment trifluorométhane- β -dicétones et le fragment sulfonyle de l'anion NTf₂⁻.

4. Extraction liquide-liquide : Cas de l'euporium

4.1. Modèle du complexe d'euporium

4.1.1. Synthèse

Quelques exemples de complexation de l'ion euporium par des dérivés trifluorométhane- β -dicétones dans des liquides ioniques sont décrits dans la littérature (*vide infra*)⁴⁸⁻⁵⁰. De manière générale, l'euporium est complexé par 4 unités trifluorométhane- β -dicétonates conférant une charge négative au complexe. Le cation composant le liquide ionique (généralement imidazolium) est mis à contribution afin de contre-balancer la charge négative du complexe (Figure 26).

Désireux de tester nos systèmes en processus d'extraction liquide-liquide d'euporium aqueux, nous nous sommes proposés de réaliser un modèle impliquant la chélation d'Eu(III) par **[C₄tfacacim]PF₆**. Au vu de la littérature, il est raisonnable de penser que le LI fonctionnalisé par

un motif trifluorométhane- β -dicétone, $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$, formerait des complexes d'Eu d'une manière similaire à celle discutée précédemment.

Afin de vérifier cette hypothèse, une solution d'un équivalent d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 2 ml d'eau a été ajoutée goutte à goutte à une solution de 6 équivalents de $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$ dissous dans de l'éthanol en présence de triéthylamine à température ambiante. Après 12 heures de réaction, le milieu réactionnel est transféré goutte à goutte dans une solution aqueuse de KPF_6 (100 équivalents). La phase organique est extraite au dichlorométhane puis évaporée. L'huile jaunâtre ainsi obtenue, est précipitée 4 fois par ajout d'éther dans une solution de CH_2Cl_2 .

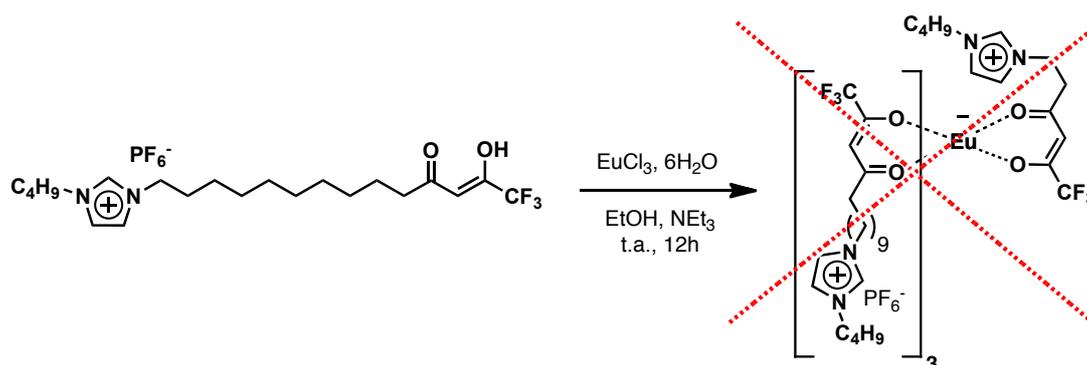


Figure 34 : Synthèse du complexe d'Eu.

Cependant les microanalyses ainsi que les analyses par spectrométrie de masse sont en inéquations avec celles attendues et ne nous permettent pas d'affirmer l'obtention du complexes décrit Figure 34. Toutefois le produit obtenu se présente sous forme d'une huile visqueuse fortement luminescente (émission entre 590-700nm) laissant présager la complexation de l'Europium.

4.1.2. Propriétés photophysiques du complexe d'Eu

Les fragments trifluorométhane- β -dicétones sont connus pour former des complexes d'euprium fortement luminescents⁴⁷. Ces ligands peuvent absorber de la lumière incidente et ainsi effectuer une transition $\pi\text{-}\pi^*$ peuplant ainsi les états excités singulets S^1 . L'Eu favorise le croisement intersystème $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ (effet d'atomes lourds), ce qui permet de peupler les états excités triplets du ligand T^1 . L'énergie est alors transférée à partir des états $^3\pi\pi^*$ jusqu'aux états excités du lanthanide, qui peuvent conduire à la luminescence par désactivation radiative (Figure 35). On dit que le ligand joue le rôle d'antenne.

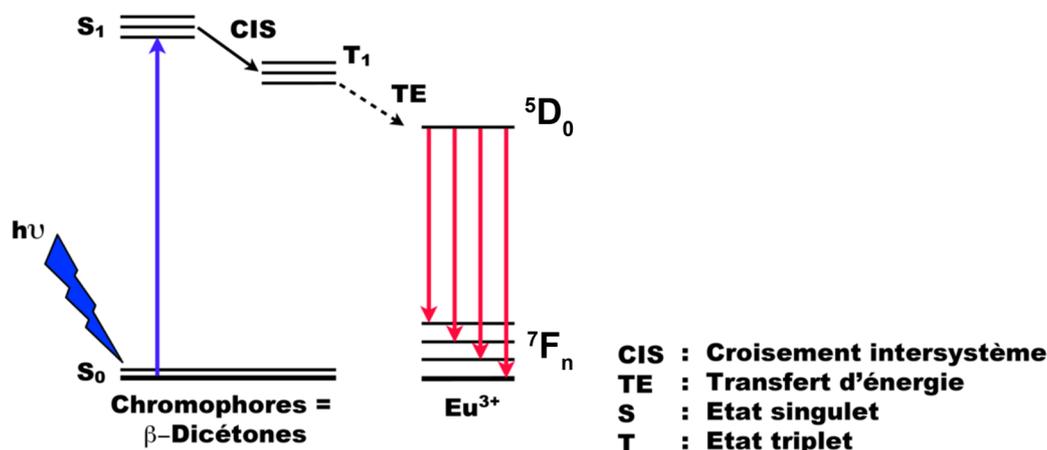


Figure 35 : Diagramme simplifié montrant le processus d'énergie conduisant à la luminescence de l'euporium.

Le spectre d'émission du complexe d'euporium isolé est obtenu après excitation à la longueur d'onde de la bande d'absorption de plus forte intensité de $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$ (290 nm-Figure 33). Les bandes d'émission observées sont caractéristiques de la luminescence du cation euporium (III) et s'étendent sur une plage allant de 580 à 720 nm. Elles sont attribuées aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1-4$). La bande d'émission la plus intense correspond à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Le spectre d'excitation représente la variation de l'intensité d'émission à une longueur d'onde imposée. La longueur d'onde choisie correspond à la bande d'émission la plus intense située à 614 nm (transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

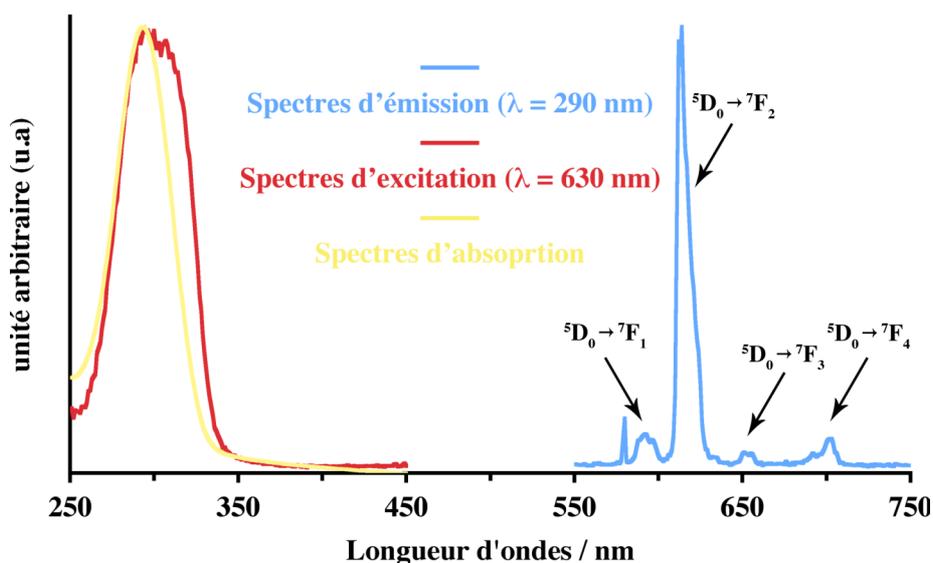


Figure 36 : Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du complexe d'Eu isolé.

Les spectres d'absorption et d'excitation sont identiques indiquant que la luminescence observée à partir du cation Eu^{3+} résulte bien d'un transfert d'énergie du ligand trifluoro-acétylacétonate présent sur le liquide ionique vers le lanthanide confirmant la chélation de ce dernier. Toutefois à l'heure actuelle nous ne pouvons pas définir avec exactitude la nature du complexe composé par l'Eu et $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$.

4.2. Extraction liquide-liquide par $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{NTf}_2$

Le LI $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{NTf}_2$ a été testé pour de l'extraction biphasique liquide-liquide de sel d'euporium d'une solution aqueuse. Il est rappelé que pour chélater l'ion euporium le ligand trifluoro acétylacétoe (tfacac) doit être sous sa forme déprotonnée (tfacac)⁻ justifiant l'utilisation d'une solution tampon à pH = 8 dans la suite des expériences (solution aqueuse de tris(hydroxyméthyl)amoniométhane 0.1 M ajustée à pH 8 par ajout d'HCl aqueux 1M).

Pour réaliser l'extraction liquide-liquide, 280 mg de $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{NTf}_2$ (0.410 mmol) ont été placés dans un tube et 250 μL d'une solution tampon (pH=8) d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.014 mmol, 3.4 % mol) ont été déposés sur le LI et laissés en contact sans agitation pendant 28 jours. Au bout de 6 jours, l'apparition d'un halo d'émission rouge ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$), attestant de la formation des complexes d'euporium, confirme la bonne marche du procédé d'extraction (Figure 37 a). Après 14 jours, un léger épaissement du halo rouge (Figure 38 b) est observé témoignant d'une faible diffusion du complexe d'Eu dans le LI. D'autre part, une diffusion partielle du complexe d'Eu formé dans la solution aqueuse est noté.

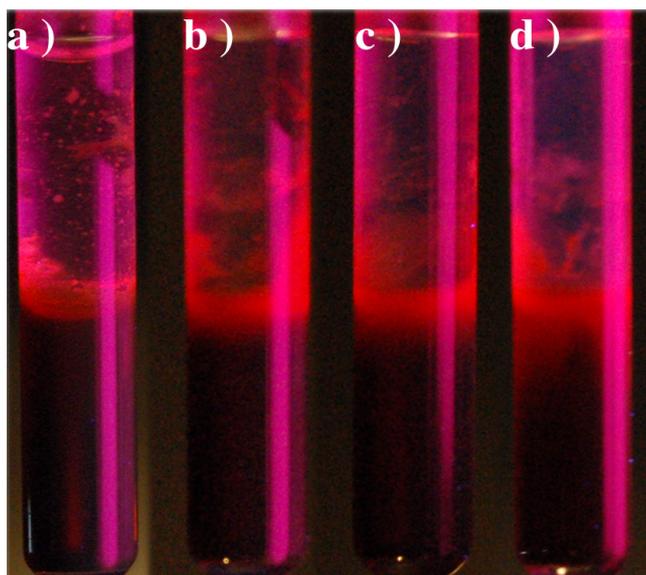


Figure 38 : Extraction d'une solution d'euporium par $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{NTf}_2$. La fluorescence observée est issue d'une excitation à 365 nm. a) 7 jours b) 14 jours c) 21 jours d) 28 jours.

Après 4 semaines, ne constatant pas une évolution du halo rouge émissif, la réaction fut stoppée. La phase aqueuse fut prélevée et la quantité d'euporium restante en solution a été mesurée par ICP-MS. Il a été déterminé qu'après 28 jours, la quantité d'euporium extraite est de 23 % (1.5 mg d'euporium pur restant en solution). La faible diffusion du complexe engendre une saturation des sites de chélation du liquide ionique à l'interface pouvant être à l'origine du faible pourcentage d'extraction.

Une diffusion partielle du complexe dans la phase aqueuse est observée comme le montre la Figure 38 b, c, d freinant considérablement l'utilisation de ce procédé d'extraction liquide-liquide. L'adsorption du LITS sur un support solide permettrait d'une part de faciliter l'accessibilité des groupements fonctionnels et d'autre part de limiter la diffusion du complexe formé dans la phase aqueuse.

5. Extraction biphasique solide-liquide d'euporium

5.1. Fonctionnalisation et caractérisation des particules de SiO₂

Des particules de silice (taille comprise entre 63 et 200 µm) ont été choisies comme support solide afin d'adsorber [C₄tfacacim]PF₆. Le groupe du Pr. Antonietti a démontré la forte interaction entre les liquides ioniques et SiO₂ lors de la formation de particules de SiO₂ via des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène⁵². De plus, la silice utilisée possède des groupements silanols de surface (groupe Si-OH) pouvant être déprotonnés au vu de leur pKa (6-8). Les silanolates formés après déprotonation peuvent être à l'origine d'interactions de type électrostatique avec les liquides ioniques afin de favoriser leur adsorption de surface.

Traitement SiO ₂	Masse initiale de [C ₄ tfacacim]PF ₆ ^{a)}	Masse résiduelle de [C ₄ tfacacim]PF ₆ ^{b)}	Taux de charge
Aucun	50 mg	42 mg	1.6 % massique
Soude 2M	50 mg	21 mg	5.5 % massique

Tableau 9 : Taux de charge de la silice en fonction du traitement. a) Pour une masse initiale de 500 mg de Silice ; b) Après 3 lavages successifs de THF, CH₂Cl₂, Me₂CO et H₂O. Chaque expérience a été répétée trois fois et le taux de charge est reproductible.

Afin de confirmer cette hypothèse, un premier lot de silice a été utilisé vierge, un deuxième lot a été prétraité en présence d'une solution aqueuse de soude 2M. Le taux de charge a été déterminé par différence entre la masse du liquide ionique initialement présent et la masse résiduelle en solution après adsorption (Tableau 9).

Comme escompté, les particules de silice prétraitées par une solution aqueuse de soude 2M présentent un taux de charge supérieur à la silice vierge. Cependant la nature exacte du type d'interaction entre le liquide ionique et la silice demeure toujours inexplicée.

La Figure 39 présente les absorptions UV-visible à l'état solide des particules de SiO_2 vierges et fonctionnalisées. Avant fonctionnalisation, les particules présentent une unique bande d'absorption centrée à 211 nm. Après fonctionnalisation, la bande caractéristique de la SiO_2 subit un déplacement vers les plus basses énergies (221 nm) et l'apparition d'un large épaulement situé entre 250 nm et 400 nm est observée. On rappelle que le fragment trifluorométhane- β -dicétone, porté par le cation imidazolium, présente une bande d'absorption à 290 nm en solution (Figure 33). Cet épaulement observé en spectroscopie d'absorption à l'état solide confirme la présence du cation $[\text{C}_4\text{tfacacim}]^+$ sur les particules de SiO_2 .

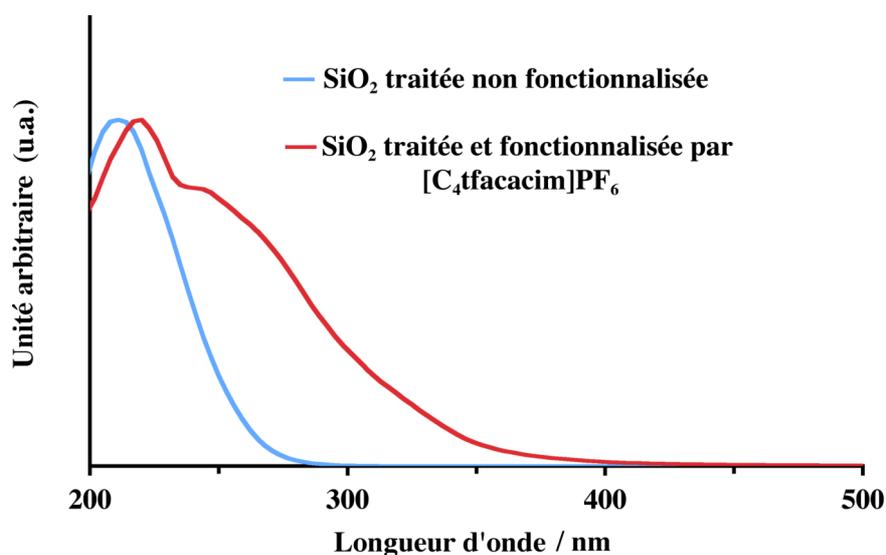


Figure 39 : Spectres d'absorption à l'état solide (normalisés) des particules de SiO_2 non fonctionnalisées et fonctionnalisées par $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$.

5.2. Propriété d'extraction solide-liquide de SiO_2 - $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$

Ces particules de silice fonctionnalisées ont été testées pour de l'extraction biphasique solide-liquide d'euporium d'une solution aqueuse. Dans ce but, 250 mg de SiO_2 - $[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$ 5.5 % en masse (≈ 0.025 mmol) sont placés dans 5 mL d'une solution tampon à pH = 8 sous agitation

magnétique (Figure 40a); 1 mL d'une solution tampon (pH = 8) d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0026 mmol- 10% mol/mol) est alors ajoutée goutte à goutte pendant 5 minutes. L'apparition instantanée d'une fluorescence rouge ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) caractéristique de la formation du complexe d'Europium est alors observée (Figure 40c). Il est noté que l'intensité de fluorescence augmente lors de l'ajout de la solution d'europium témoignant d'un accroissement de la formation du complexe (Figure 40d). Après 1 heure d'extraction, l'agitation est arrêtée. La silice fluorescente en suspension décante alors doucement et aucune fluorescence résiduelle n'est observée en solution, certifiant la bonne adsorption du liquide ionique sur les particules de silice (Figure 40e). La phase liquide est alors prélevée et le solide lavé sous ultrasons avec 1 mL d'eau, 1mL de THF, 1 mL d'eau afin de s'assurer qu'aucun sel d'europium non complexé ne soit adsorbé sur la silice. Après analyse par ICP-MS de la solution aqueuse, il est déterminé que 99.8 % de l'europium a été extrait par $\text{SiO}_2\text{-}[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$.

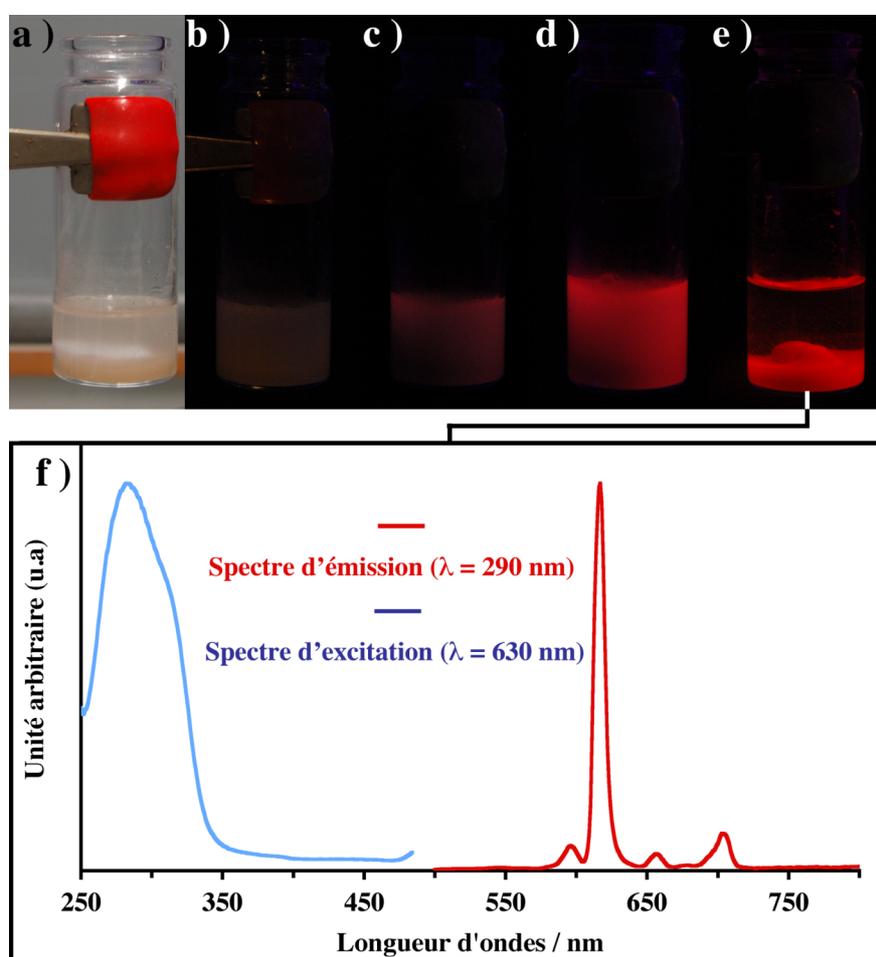


Figure 40 : Extraction solide-liquide d'europium aqueux par $\text{SiO}_2\text{-}[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$. Avant ajout d'Eu a) Par absorption en lumière ambiante. Par fluorescence : b) ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$); c) Après ajout de quelque goutte d'une solution d'europium ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$); d) Après une heure d'extraction ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) sous agitation magnétique; e) Après décantation des particules de silice fonctionnalisées ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$); f) Spectres d'émission et d'excitation de $\text{SiO}_2\text{-}[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{PF}_6$ après extraction.

Les spectres d'émission et d'excitation de **SiO₂-[C₄tfacacim]PF₆** après extraction ont été réalisés à l'état solide à l'aide d'une fibre optique à $\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm et $\lambda_{\text{em}} = 630$ nm respectivement (Figure 40 f). Comme à l'état liquide, le spectre d'émission pour une excitation à 290 nm (Figure 36) s'étend de 580 nm à 700 nm. Les mêmes bandes d'émission sont observées à 598 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 616 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 659 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$), 706 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) confirmant la phosphorescence du complexe d'euporium obtenu lors de l'extraction. Le spectre d'excitation ($\lambda_{\text{emi}} = 614$ nm) à l'état solide présente une bande d'intensité maximum à 285 nm démontrant la participation du fragment trifluorométhane- β -dicétone, présent sur le liquide ionique, dans la phosphorescence de l'euporium à l'état solide.

Afin de démontrer la réversibilité de ces matériaux, les particules de SiO₂/ILs/Eu ont subi un traitement acide. La silice phosphorescente obtenue après extraction d'Eu a été placée dans une solution d'eau et de l'acide chlorhydrique 1M a été ajouté goutte à goutte afin d'abaisser le pH à 4. Une perte totale de la phosphorescence est observée ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) caractérisant la décomplexation de l'Eu par la solution acide. La silice ainsi décomplexée est lavée à l'eau et au THF et réintroduite dans une solution aqueuse à pH = 8 d'EuCl₃.6H₂O. L'apparition d'une luminescence rouge est observée indiquant la chélation de l'euporium par les fragments trifluoroacétylacétonates du liquide ionique adsorbé. Ce cycle a été répété 3 fois et aucune perte visible de la fluorescence n'a été observée.

6. Conclusion

Les objectifs atteints de cette deuxième partie étaient la synthèse, l'étude physico-chimique et l'utilisation de nouveaux liquides fonctionnalisés pour de l'extraction liquide-liquide et solide-liquide de sels d'euporium. L'introduction d'un fragment trifluorométhane- β -dicétone sur un noyau alkyle imidazolium permet l'accès à de nouveaux liquides ioniques fonctionnalisés. Leur température de transition de phase ainsi que leur viscosité ont été étudiées et corrélées en fonction de la longueur de la chaîne alkyle ainsi que de la nature de l'anion contre-balançant la charge du cation imidazolium. Il en découle que **[C₄tfacacim]NTf₂** présente la meilleure fluidité à température ambiante et a été testé dans l'extraction biphasique liquide-liquide de sels d'euporium dissous dans une solution aqueuse. Après 28 jours, seulement 23% de l'euporium est extrait s'expliquant par une mobilité limitée du complexe dans le LITS ainsi qu'une diffusion partielle du complexe dans la phase aqueuse. La fonctionnalisation de particules de silice (63 à 200 μm) par **[C₄tfacacim]PF₆** (5.5 % m/m) a été prouvée par spectroscopie d'absorption à l'état solide. Cette adsorption est rendue possible par l'existence d'interactions électrostatiques et de liaisons

hydrogène entre le LI et la SiO₂. Les matériaux hybrides obtenus ont été testés dans l'extraction biphasique solide-liquide d'euporium. La luminescence rouge de la silice ($\lambda_{\text{emi}} = 630 \text{ nm}$) observée après extraction confirme la chélation d'Eu par les fragments trifluoro-acétylacétonates du LITS adsorbé sur la silice. Un taux d'extraction supérieur à 99% a été déterminé confirmant la validité du procédé en comparaison à l'extraction liquide-liquide. Pour finir, un traitement acide des particules de SiO₂/IL/Eu entraîne la décomplexation de l'Eu. Le matériau régénéré peut être réinséré dans de nouveaux cycles d'extraction d'Eu.

Références bibliographiques

- 1) Walden, P., *Bull. Acad. Impér. Sci. St. Petersburg* **1914**, 8, 405.
- 2) Hurley, F. H.; Wier, T. P., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 207.
- 3) Hurley, F. H.; Wier, T. P., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203.
- 4) Chum, H. L.; Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3264.
- 5) Gale, R. J.; Gilbert, B.; Osteryoung, R. A., *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2728.
- 6) Fannin, A. A.; King, L. A.; Levisky, J. A.; Wilkes, J. S., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2609.
- 7) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L., *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263.
- 8) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- 9) Earle, M. J.; Esperança, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. S.; Widegren, J. A., *Nature* **2006**, 439, 831.
- 10) Docherty, K. M.; Kulpa, C. F. J., *Green Chem.* **2005**, 7, 185.
- 11) Swatloski, R. P.; Holdbrey, J. D.; Rogers, R. D., *Green Chem.* **2003**, 5, 361.
- 12) Seddon, K. R.; Plechkova, N. V., *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123.
- 13) Lopez-Martin, I.; Biurello, E.; Davey, P. N.; Seddon, K. R.; G., T., *ChemPhysChem* **2007**, 8, 690.
- 14) Abdul-Sada, A. K.; Greenway, A. M.; Hitchcock, P. B.; Mohammed, T. J.; Seddon, K. R.; Zora, J. A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 1753.
- 15) Ohno, H., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, New Jersey **2005**.
- 16) Welton, T., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459.
- 17) Mo, J.; Xu, L.; Xiao, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 751.
- 18) Ding, J.; Desikan, V.; Han, X.; Xiao, T. L.; Ding, R.; Jenks, W. S.; Armstrong, D. W., *Org. Lett.* **2005**, 7, 335.
- 19) Ye, C.; Liu, W.; Chen, Y.; Yu, L., *Chem. Commun.* **2001**, 2244.
- 20) Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4974.
- 21) Kubo, W.; Kambe, S.; Nakade, S.; Kitamura, T.; Hanabusa, K.; Wada, Y.; Yanagida, S., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4374.
- 22) Wang, P.; Dai, Q.; Zakeeruddin, S. M.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13590.
- 23) Nakamoto, H.; Watanabe, M., *Chem. Commun.* **2007**, 2539.
- 24) Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 23, 2698.

-
- 25) Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480.
- 26) Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926.
- 27) Zhang, Z.; Xie, Y.; Li, W.; Hu, S.; Song, J.; Jiang, T.; Han, B., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1127.
- 28) Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962.
- 29) Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R. D.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J. H. J.; Rogers, R. D., *Chem. Commun.* **2001**, 135.
- 30) Ouadi, A.; Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E.; Billard, I.; Gaillard, C.; Mekki, S.; G., M., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3074.
- 31) Odinets, I. L.; Sharova, E. V.; Artyshin, O. I.; Lyssenko, K. A.; Nelyubina, Y. V.; Myasoedova, G. V.; Molochnikova, N. P.; Zakharchenko, E. A., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4170.
- 32) Reiff, W. M.; Baker Jr., W. A.; Erickson, N. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4794.
- 33) Potts, K. T.; Konwar, D., *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4815.
- 34) Collin, J.-P.; Harriman, A.; Heitz, V.; Odobel, F.; Sauvage, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5679.
- 35) Camerel, F.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Schmutz, M.; Guillon, D.; Davidson, P.; Ziessel, R., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4261.
- 36) Tosoni, M.; Laschat, S.; Baro, A., *Helv. Chim. Act.* **2004**, *87*, 2742.
- 37) Bonhote, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- 38) Seki, S.; Kobayashi, T.; Kobayashi, Y.; Takei, K.; Miyashiro, H.; Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Mitsugi, T.; Umebayashi, Y., *J. Mol. Liq.* **2010**, *152*, 9.
- 39) Headley, A. D.; Jackson, N. M., *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 52.
- 40) Shubert, U. S.; Hofmeier, H.; Newkome, G. R.; *Modern Terpyridine Chemistry, Wiley-VCH* **2006**.
- 41) May, I.; Taylor, R.; Denniss, I.; Wallwork, A., *Czech. J. Phys.* **1999**, *49*, 597.
- 42) Horwitz, E. P.; Schulz, W. W., *Metal-Ion Separation and Preconcentration, Progress and opportunities, ACS Symposium series 716*, **1999**.
- 43) Gupta, B.; Malik, P.; Deep, A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2002**, 451.
- 44) Visser, A. E.; Roger, R. D., *J. Solid. State Chem.* **2003**, *171*, 109.
- 45) Yoon, S. J.; Lee, J. G.; Tajima, H.; Yamasaki, A.; Kiyono, F.; Nakazato, T.; Tao, H., *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 350.

- 46) Jensen, M. P.; Neufeind, J. B., James V.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15466.
- 47) Chauvin, A.-S.; Gumy, F.; Matsubayashi, I.; Hasegawa, Y.; Bünzli, J.-C. G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 473.
- 48) Nockemann, P.; Beurer, E.; Driesen, K.; Van Deun, R.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K., *Chem. Commun.* **2005**, 4354.
- 49) Lunstroot, K.; Driesen, K.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.; Bellayer, S.; Viau, L.; Le Bideau, J.; Vioux, A., *Dalton Trans.* **2009**, 298.
- 50) Li, H.; Shao, H.; Wang, Y.; Qin, D.; Liu, B.; Zhang, W.; Yan, W., *Chem. Commun.* **2008**, 5209.
- 51) Jiang, J.; Jiang, C.; Yang, W.; Zhen, H.; Huang, F.; Cao, Y., *Macromolecules* **2005**, *38*, 4072.
- 52) Zhou, Y.; Antonietti, M., *Nano Lett.* **2004**, *4*, 477.

Chapitre IV

Synthèse et étude de cristaux liquides ioniques
fluorescents accessibles par auto-assemblage ionique

A . Introduction

1. Cristaux liquides colonnaires de symétrie hexagonale (Col_h)

Depuis leur découverte au courant du 19^{ème} siècle par Friedrich Reinitzer et Otto Lehmann, les cristaux liquides ont fortement attiré l'attention de la communauté scientifique. Ceux que l'on pourrait considérer comme étant le 4^{ème} état de la matière, possèdent la particularité de couler comme un liquide mais de présenter les propriétés d'anisotropie d'un cristal. Un composé est dit anisotrope si ses propriétés dépendent de la direction selon laquelle on les étudie et on les mesure. Cette propriété d'anisotropie combinée au caractère mou et déformable des composés présentant des phases cristal liquides ont permis leur incorporation dans des dispositifs dont sans doute les plus connus étant les afficheurs LCD (*liquid crystal display*). Jusque dans les années 1970, il était accepté que les molécules mésogènes étaient composées d'une partie rigide, formées par un ou plusieurs noyaux aromatiques, et d'une partie flexible formée de chaînes carbonées (appelées chaînes aliphatiques). Cette catégorie de molécules est dénommée calamitique en référence au mot grec *calamos* signifiant roseau et présente des organisations en couches ou lamelles (phases smectiques). Dans ce chapitre, nous ne rentrerons pas plus en détail sur les structures calamitiques et les mésophases qu'elles génèrent. En 1977, tandis que les cristaux liquides thermotropes composés par des molécules calamitiques commençaient à révolutionner les dispositifs technologiques commerciaux, le groupe du Pr. Chandrasekhar rapporta l'observation d'un mésomorphisme thermotrope engendré par des composés présentant une architecture moléculaire de forme plate et discoïde¹. Les molécules présentant cette forme sont généralement composées d'un cœur rigide polyaromatique entouré par des chaînes aliphatiques. Les noyaux aromatiques possèdent la propriété de s'empiler par le biais d'interactions électroniques impliquant les nuages π tandis que les chaînes aliphatiques occupent la périphérie du domaine rigide. Cet assemblage moléculaire peut être schématisé par des colonnes, elles-mêmes capables de se structurer mutuellement pour former des réseaux. Un des réseaux possibles suit le groupe d'espace de symétrie hexagonale $P_{6/mmm}$ (Figure 1). D'autres agencements dénommés colonnaire rectangulaire et colonnaire oblique² sont également possibles mais ne seront pas abordés dans ce manuscrit. Pour caractériser les composés mésomorphes, plusieurs techniques d'identification des mésophases sont couramment utilisées. La première est l'observation au microscope optique en lumière polarisée. Puis vient l'analyse par enthalpimétrie différentielle et enfin la diffraction des rayons X. Il est à noter que l'identification formelle d'une mésophase est le résultat du recoupement d'informations issues de ces trois techniques. En effet, les deux premières (DSC, POM) à elles seules ne sont pas toujours suffisantes pour pouvoir identifier formellement la nature des mésophases. La description de ces trois techniques est présente en annexe de ce manuscrit.

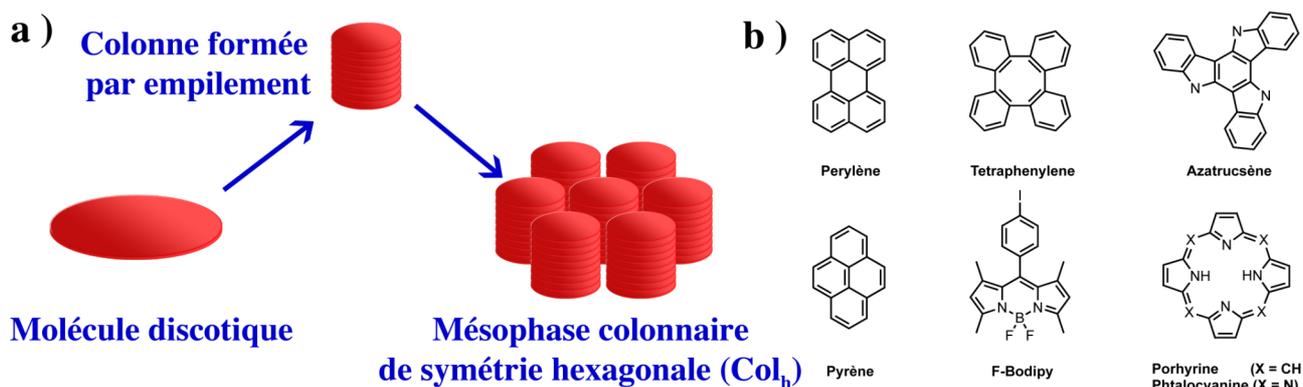


Figure 1 : a) Schématisation de la formation d'une mésophase colonnaire hexagonale ; b) Quelques exemples de cœurs rigides moléculaires formant les molécules discoïdes.

2. Applications des matériaux colonnaires discotiques

2.1. Transport d'excitons

La formation des colonnes composant la mésophase Col_h est rendue possible par l'interaction électronique des nuages π des différents noyaux aromatiques se traduisant par une conjugaison mutuelle des plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO) d'une part et des plus basses orbitales moléculaires non occupées d'autre part (LUMO) Figure 2a. Cette conjugaison orbitalaire donne naissance à une nouvelle bande de conduction permettant de transporter les charges le long de la colonne. Les colonnes formant la mésophase Col_h peuvent ainsi être considérées comme des fils moléculaires formés de canaux pouvant conduire soit des électrons soit des trous (excitons). Cette propriété a conduit à l'utilisation de cristaux liquides discotiques dans des dispositifs de types cellules photovoltaïques³ et transistors moléculaires⁴.

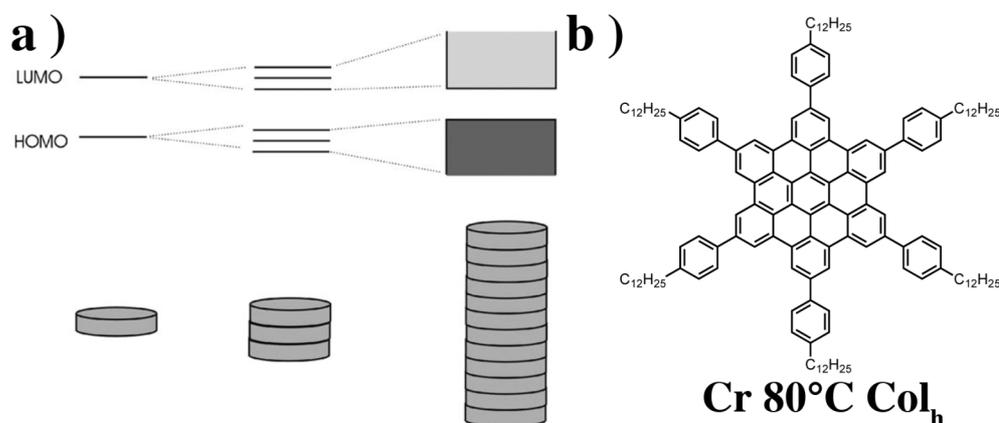


Figure 2 : a) Conjugaison orbitalaire de molécules isolées donnant naissance à une nouvelle bande de conduction électronique ; b) Dérivé hexabenzocoronène accroissant le transport de trou dans sa mésophase Col_h .

Par exemple, le groupe du Pr. Müllen publia l'utilisation de la mésopahse Col_h d'un dérivé d'hexabenzocorrone (HBC) afin de conduire les trous issus de la séparation de charge de HBC³ (Figure 2b). Toutefois, il est à mentionner que l'aptitude à transporter des charges aux seins d'un cristal liquide est à corrélérer aux degrés d'ordre d'une colonne.

2.2. Propriétés de luminescence

D'un autre côté, l'accès à des édifices polyaromatiques fluorescents s'organisant en mésopahse de symétrie colonnaire hexagonale est particulièrement intéressant de par leur nature conjuguée, les noyaux aromatiques permettent la diffusion d'exciton améliorant la performance de dispositifs comme les OLEDs⁵. En 2001, L'équipe du Pr. Wendorff⁶ démontra le caractère conjugué d'un dérivé de triphénylène s'organisant en mésopahse colonnaire plastique par le transfert d'exciton le long de la colonne. Ceci a notamment été démontré par spectroscopie d'absorption et d'émission en particulier.

Les mésopahses colonnaires induisent une forte interaction des chromophores polyaromatiques constituant le centre de la colonne favorisant la formation d'agrégats. Cette structuration en oligomères électroniquement conjugués s'accompagne généralement d'une nette diminution de la luminescence (à l'état solide) en raison d'un fort recouvrement des nuages électroniques π ⁷. Cependant il apparaît qu'une réduction de l'interaction entre les fluorophores à l'état solide, induite par une géométrie particulière des cœurs aromatiques, permet d'obtenir des cristaux liquides colonnaires présentant une forte luminescence^{8,9}. L'équipe du Pr. Würthner^{10,11} décrit la synthèse et l'étude de dérivés de perylène bisimide fonctionnalisés par des substituants de volume différent en position 1,6,7,12 du noyau aromatique et démontra l'organisation de ces composés en mésopahse colonnaire luminescente (Figure 3). Il postula que l'émission observée à l'état solide pourrait provenir de deux types d'empilements des noyaux aromatiques formant le cœur de la colonne. Dans le cas de substituants volumineux ($R_1=R_2=Cl$), de fortes contraintes stériques induisent une torsion du cœur aromatique engendrant un empilement qualifié de tête-à-queue et ne présentant qu'un faible recouvrement des nuages électroniques π (Figure 3a). Dans cette catégorie d'agrégat, une forte luminescence est observée. Dans le cas de substituants présentant un faible encombrement stérique ($R_1=H$, $R_2=Cl$), le noyau perylène se rapproche de sa forme plane et permet son empilement suivant un axe virtuel passant par le centre du cœur polyaromatique où chaque noyau perylène est décalé par rapport à son plus proche voisin (Figure 3b). Ce type d'empilement est qualifié de cofacial et n'est que très faiblement luminescent en raison d'un fort recouvrement des orbitales π des fluorophores.

Cette différence de fluorescence à l'état solide, en fonction de la géométrie du cœur rigide constituant le centre colonne, est à corrélérer avec la formation d'états excitoniques de nature

différente, générés par le couplage des moments dipolaires de transition des monomères formant l'agrégat. Toutefois nous ne rencontrerons pas plus en détail dans ce chapitre et plus d'informations concernant les propriétés photophysiques des agrégats sont disponibles dans l'introduction du chapitre V.

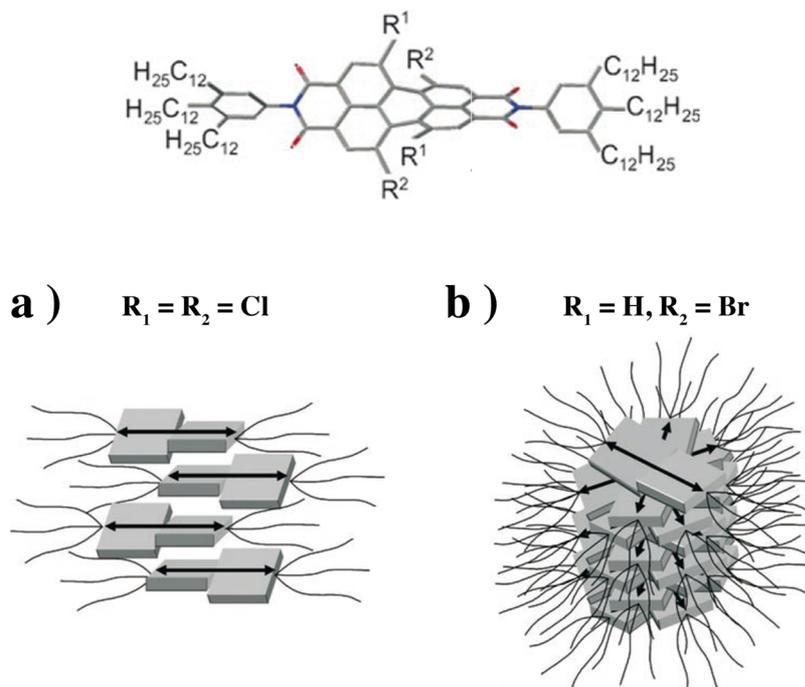


Figure 3 : Représentation schématique proposée par l'équipe du Pr. Würthner pour l'empilement des dérivés pérylène bisimide. a) Empilement tête-à-queue ; b) Empilement cofacial.

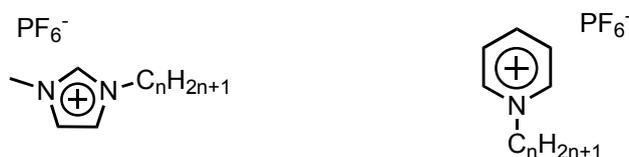
Les édifices moléculaires préalablement abordés sont constitués uniquement de liaisons covalentes impliquant une synthèse longue et fastidieuse pour chaque variation de la longueur des chaînes hydrocarbonées. Dans la suite de cette introduction, la nouvelle classe de cristaux liquides, dénommée cristaux liquides ioniques (CLIs) va être abordée. Puis, nous verrons qu'une technique d'auto-assemblage ionique des CLIs avec des architectures moléculaires rigides polychargées facilite l'accès à des structures mésogènes hautement fonctionnalisées.

3. Systèmes ioniques

3.1. Cristaux liquides ioniques (CLIs)

La combinaison des liquides ioniques (chapitre 3) et des cristaux liquides a fourni une nouvelle classe de matériaux dénommée cristaux liquides ioniques (CLIs). De par leur caractère ionique, leurs propriétés diffèrent des cristaux liquides conventionnels. Les interactions ioniques tendent à stabiliser des mésophases lamellaires ou colonnaires ainsi que des mésophases moins usuelles de

type cubiques¹² ou colonnaires nématiques¹³. Depuis la fin des années 1980, un nombre croissant de rapports sur les CLIs ont été publiés. Les premiers systèmes ioniques décrits présentant des propriétés mésogènes étaient composés d'un coeur aromatique de type pyridinium ou imidazolium substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et d'un contre-ion. C'est le caractère amphiphile de ces systèmes qui est à l'origine de l'organisation en mésophase. L'interaction ionique¹⁴ pousse les coeurs chargés à interagir mutuellement créant des domaines ioniques et les chaînes hydrocarbonées à former des régions hydrophobes. Très généralement, le cation porte le groupement mésogène, l'anion n'étant présent que pour compenser la charge. Toutefois, il a été démontré que l'espèce anionique peut porter le groupement mésogène et générer des mésophases¹⁵.



Cations	n =	Température de transition / °C (ΔH = enthalpie / KJ.mol ⁻¹)
Imidazolium	14	Cr 74 (30.9) SmA 77 (0.4) Iso
	16	Cr 75 (37.5) SmA 125 (0.5) Iso
	18	Cr 80 (43.8) SmA 165 (1.1) Iso
Pyridinium	14	Cr 53 (5.8) Cr ₁ 103 (4.0) Cr ₂ 109 (16.5) Cr ₃ 124 (9.6) Iso
	16	Cr 104 (27.7) Cr ₁ 126 (8.4) SmA 138 (0.8) Iso
	18	Cr 107 (32.3) Cr ₁ 126 (7.6) SmA 176 (0.8) Iso

Tableau 1 : Comportements thermotropes de dérivés d'imidazolium et de pyridinium. Cr = cristal, SmA = mésophase smectique A, iso = liquide isotrope.

Le remplacement de la chaîne hydrocarbonée linéaire sur le cation imidazolium par un fragment benzénique substitué par des fragments alkoxy et alkyles permet aux composés de s'organiser en mésophase Col_h (Figure 4). Dans ce type d'architecture, la partie ionique occupe le centre de la colonne, formant un continuum ionique, et les chaînes aliphatiques s'organisent à la périphérie. Une meilleure conductivité ionique a été démontrée pour ces composés dans la mésophase Col_h que dans un état isotrope (Figure 4a)¹⁶. La fonctionnalisation des bouts de chaînes alkyles par une fonction acrylate, permet la polymérisation de la mésophase aboutissant à un polymère anisotrope conducteur ionique (Figure 4b)¹⁷. Il a également été démontré par le groupe du Pr. Aida que l'insertion d'imidazolium à l'extrémité des chaînes hydrocarbonées d'un dérivé de triphénylène

permet la stabilisation d'une mésophase colonnaire (Figure 4c)¹⁸. La ramification du fragment mésogène portée par le cation imidazolium permet d'aboutir à des CLIs présentant des mésophases colonnaires hexagonales et cubiques (Figure 4d)¹⁸.

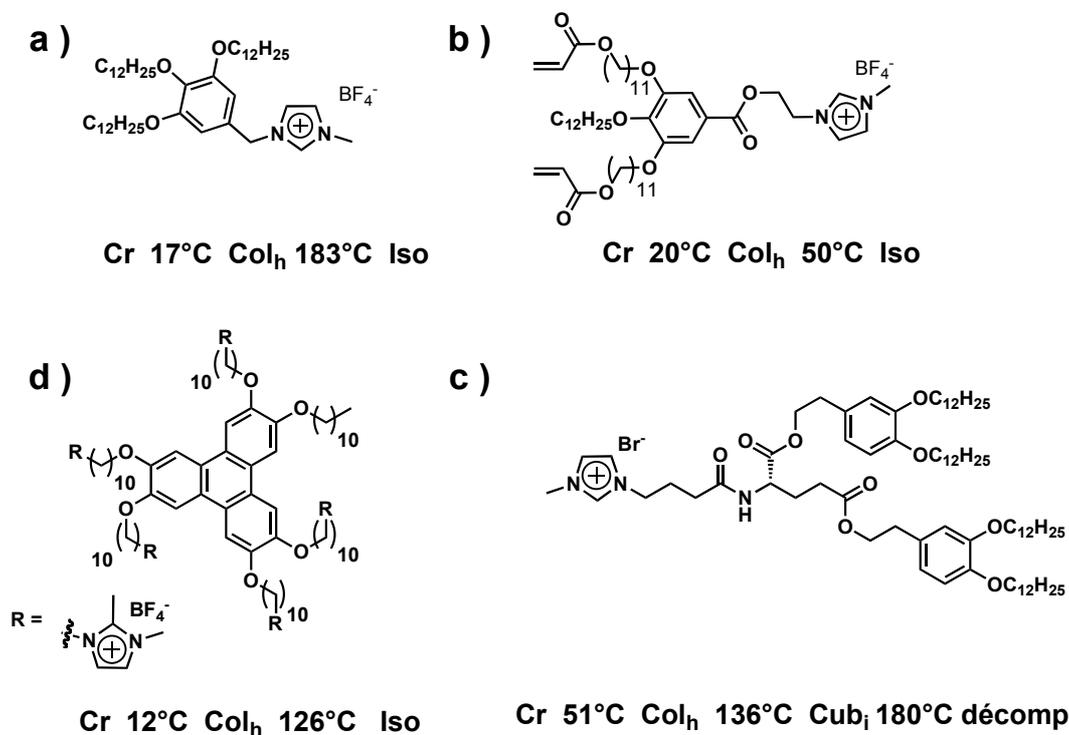


Figure 4 : Exemples de cristaux liquides ioniques basés sur un sel d'imidazolium présentant des mésophases. Cr = cristal, Col_h = mésophase colonnaire hexagonale, Cub_i = mésophase cubique, Décomp = décomposition du produit au-delà de la température indiquée.

3.2. Introduction à l'auto-assemblage ionique (ISA)

Une voie d'accès simple a été introduite pour produire des matériaux supramoléculaires organisés, réalisés par interaction électrostatique d'un polyélectrolyte (polymère dont le monomère présente une charge) et un surfactant de charge opposée. Cet auto-assemblage ionique (ISA) donne un accès rapide à des matériaux mésomorphes ioniques. Par exemple, la complexation du polystyrène sulfonate de sodium (PSS) avec le chlorure d'alkyletriméthyle ammonium ($\text{C}_n\text{Me}_3\text{NCl}$) conduit à la formation d'un matériau mésomorphe lamellaire où la distance entre les couches peut être contrôlée par modification de la longueur de la chaîne alkyle présente sur le surfactant¹⁹. Le caractère amphiphile du polymère fonctionnalisé permet l'organisation en domaine ionique hydrophile et domaine hydrocarboné hydrophobe expliquant l'agencement lamellaire observé.

En appliquant ce concept à l'organisation d'oligoélectrolytes, il est possible d'organiser, non plus des polymères, mais des molécules aromatiques polychargées avec des surfactants de charges

opposées. Cette interaction ionique combinée aux interactions π - π et hydrophobes permet la formation de matériaux hautement structurés. L'utilisation de l'ISA a permis l'élaboration de nanotubes de porphyrines,²⁰ de vésicules²¹ et de polymères supramoléculaires²². L'ISA est très utilisé dans le domaine de la matière molle car cette technique permet d'introduire rapidement différentes longueurs de chaînes carbonées sur un électrolyte s'affranchissant ainsi des synthèses fastidieuses de systèmes covalents. En 2002, Le groupe du Dr. Faul publia la synthèse et la caractérisation de cristaux liquides composés par un pigment polyanionique, le Crystal Scarlet (AR44) associé avec un surfactant d'ammonium le tétradécyltriméthyleammonium (C₁₄TA)²³ (Figure 5).

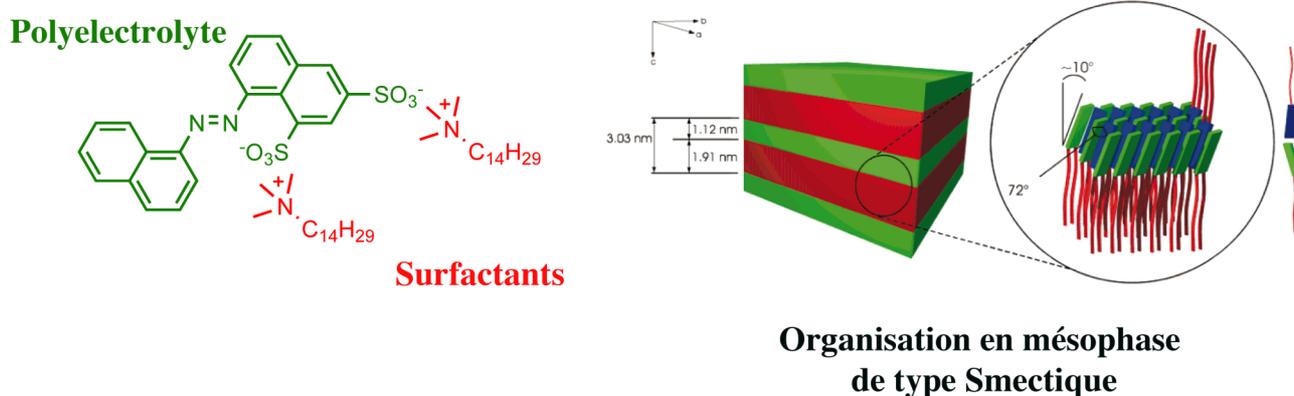


Figure 5 : Organisation dans une mésophase smectique du colorant AR44 polyanionique avec un surfactant d'ammonium.

Dans la plupart des cas, les surfactants utilisés sont disponibles commercialement, cependant il est possible d'utiliser des molécules amphiphiles plus élaborées capables d'introduire de nouvelles fonctionnalités tels que des liaisons hydrogène, de la chiralité ou des fonctions polymérisables au sein même du matériau ionique auto-assemblé²⁴⁻²⁷. L'élaboration de cristaux liquides ioniques composés d'ammonium fonctionnalisés arrangés autour d'un cœur F-Bodipy disulfonate ou de porphyrine tétrasulfonate ont été récemment décrits au laboratoire²⁴. Il a été démontré que ces systèmes s'organisent en mésophase colonnaire de symétrie hexagonale et que l'organisation est stabilisée par liaison hydrogène grâce à l'utilisation de surfactants originaux.

Plus récemment, l'élaboration de CLIs basés sur un sel d'aluminium(8-hydroxyquinoline-5-Sulfonato) ont été décrites²⁸ (Figure 6). Malgré la géométrie octaédrique du complexe ionique, le dérivé d'aluminium présente des mésophases colonnaires de symétrie hexagonale normalement observées pour des complexes de type discoïde ou semi-discoïde. Cet exemple démontre que le caractère ionique de la liaison entre le fragment mésogène (sel d'ammonium) et le cœur rigide (sel

d'aluminium) permet de s'affranchir des contraintes géométriques imposées par une liaison covalente et permet ainsi au composé d'accéder à un état cristal-liquide.

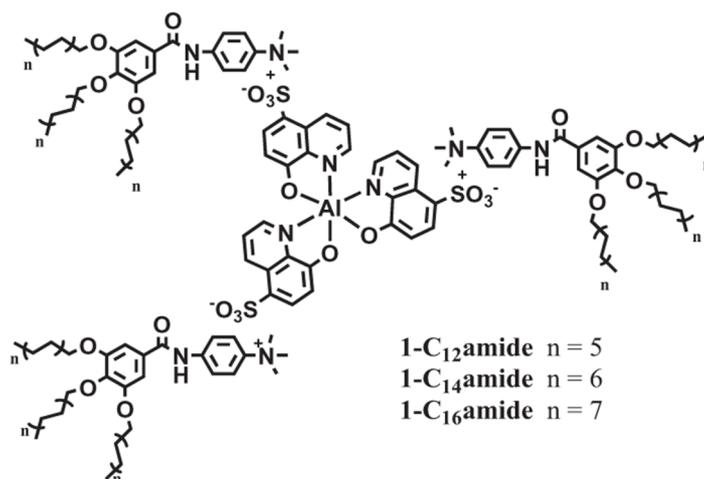


Figure 6 : Complexes octaédriques d'aluminium tris-hydroxyquinolinesulfonate s'organisant en mésophases colonnaires hexagonales.

Comme nous avons pu le voir au travers de ces exemples, l'ISA est un outil performant pour accéder à des matériaux sophistiqués. De par la nature ionique effectuant la jonction entre la partie flexible (chaînes hydrocarbonées) et la partie rigide (cœur aromatique) aucune géométrie précise n'est imposée comme le ferait une liaison covalente permettant aux composés de s'organiser en mésophase.

Compte tenu des exemples discutés au long de cette introduction, il serait intéressant de développer des matériaux organiques ioniques fluorescents obtenus par ISA et capables de s'organiser en mésophase colonnaire hexagonale où la luminescence serait maintenue. Dans ce contexte, nous nous sommes proposés d'associer par interactions électrostatiques des cations mésogènes d'imidazolium autour de plates-formes organiques dianioniques possédant des propriétés de luminescence. Il sera démontré que ces nouveaux CLIs s'organisent en mésophase colonnaire hexagonale et que leur intense fluorescence est maintenue dans la mésophase. L'étude de la luminescence démontrera également que des agrégats émissifs sont engendrés par l'organisation du thermotrope. Par la suite nous verrons qu'il est possible de polymériser un CLI afin d'obtenir un polymère ionique luminescent.

B. Synthèse et caractérisation de CLIs formés par auto-assemblage ionique autour d'un cœur d'anthracène dianionique

1. Objectifs

Dans cette première partie relative à la construction de matériaux organiques ioniques, nous nous sommes proposés d'élaborer par auto-assemblage ionique des complexes composés d'un dérivé dianionique d'anthracène et de cations mésogènes imidazolium. Le but de ce travail est d'organiser un chromophore π conjugué luminescent dans une phase cristal liquide colonnaire de symétrie hexagonale. Dans la famille des acènes π conjugués, le noyau anthracène qui possède une très forte luminescence est particulièrement intéressant. Les dérivés d'anthracènes sont généralement utilisés : comme sondes moléculaires²⁹, dans des dispositifs OLEDs³⁰ ou encore dans des transistors organiques à effet de champs³¹. La performance électronique de tels dispositifs dépend fortement de l'ordre intermoléculaire à l'état solide ce qui justifie l'intérêt de développer des cristaux liquides comportant ces noyaux fluorescents. Dans cette optique, un dérivé luminescent d'anthracène dianionique a été associé par interactions électrostatiques à des cations imidazolium portant des fragments trialkoxyphényles de longueur de chaîne variable. Ces cations, décrits par le groupe du Pr Kato¹⁶, sont connus pour s'organiser en mésophase colonnaire hexagonale sur une large gamme de température (-29 à 183 °C). L'idée est de vérifier l'aptitude de ces cations mésogènes à générer des cristaux liquides en association avec un coeur rigide fluorescent, l'anthracène-2,6-disulfonate de potassium (ADS-K). La synthèse, les propriétés photophysiques en solution et à l'état solide ainsi que les propriétés mésomorphes de ce type de matériaux vont être étudiées afin de déterminer la nature des mésophases et des interactions à l'état solide (Figure 7).

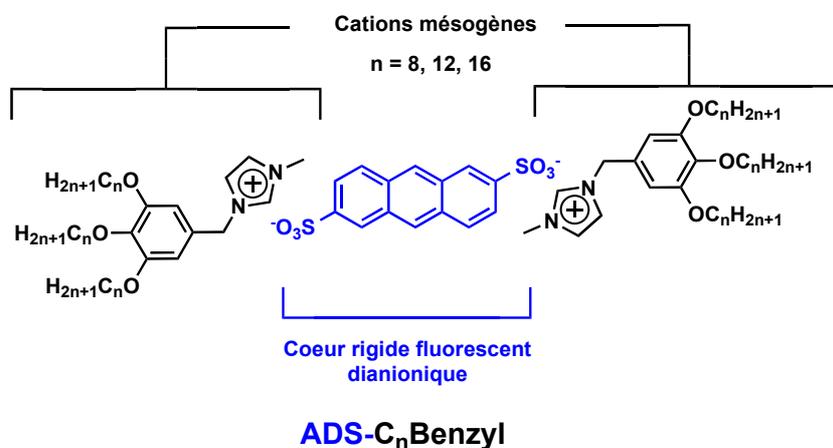


Figure 7 : Dérivé d'anthracène dianionique auto-assemblé en présence de cations d'imidazolium mésogènes.

2. Synthèse des complexes ioniques d'anthracène ADS-C_nBenzyl

L'anthracène-2,6-disulfonate de potassium (ADS-K) est facilement accessible au départ de l'anthraquinone-2,6-disulfonate³². Le cation mésogène **5** est synthétisé en 4 étapes à partir du méthyle de 3,4,5-trishydroxybenzoate **1**. La déprotonation des alcools benzéniques par K₂CO₃ en présence des bromoalcanes sélectionnés (octyle, dodécyle, hexadécyle) permet la formation des fragments trisalkoxy (n= 8, 12, 16). La fonction ester du composé **2** est réduite à l'aide d'LiAlH₄ dans du THF anhydre pour fournir le dérivé gallate **3**. L'action de SOCl₂ sur **3** permet l'introduction de l'atome de chlore, fonction clef pour quaterniser l'atome d'azote du 1-méthyl-imidazole et ainsi conduire au cation mésogène **5**.

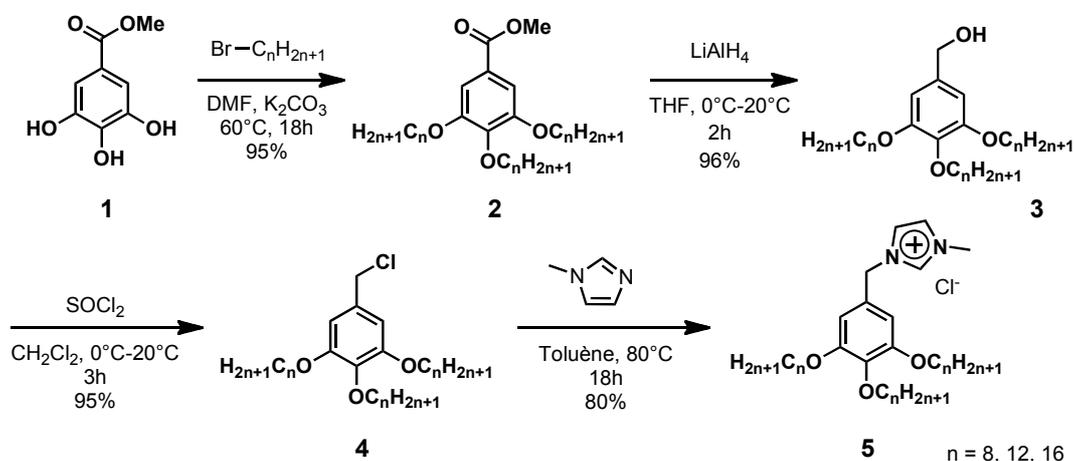
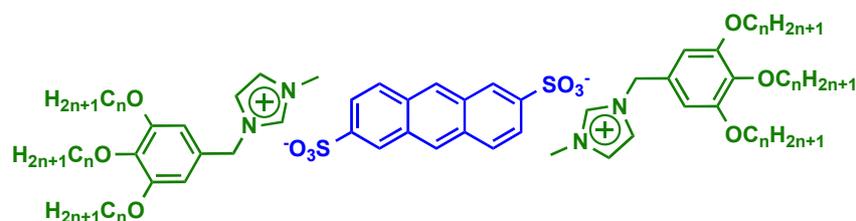


Figure 8 : Synthèse du chlorure de 1-méthyle-3-[3,4,5-tris(alkoxy)benzyl]imidazolium (C_nBenzylCl, n = 8, 12, 16).

Les composés ioniques auto-assemblés (Figure 9) sont accessibles par une métathèse cationique. L'anthracène-2,6-disulfonate de potassium a été dissous dans du DMF en présence de deux équivalents de **5**. Après agitation pendant une nuit à 60°C, la solution est ramenée à température ambiante suivi de l'ajout d'H₂O induisant la précipitation quasi instantanée du complexe. Une recristallisation par évaporation lente de dichlorométhane dans une solution d'acétate d'éthyle permet l'obtention du composé ADS-C₈Benzyl, ADS correspond à l'Anthracène Disulfonate et C_nBenzyl correspond aux cations mésogènes (Figure 9, la lettre n indiquant le nombre de carbones composant la chaîne aliphatique). Les dérivés ADS-C₁₂Benzyl et ADS-C₁₆Benzyl sont purifiés par recristallisation à chaud dans du DMSO.



		Recristallisation	Rendement
n = 8	ADS-C₈Benzyl	CH ₂ Cl ₂ /AcOEt	45 %
n = 12	ADS-C₁₂Benzyl	DMSO à chaud	70 %
n = 16	ADS-C₁₆Benzyl	DMSO à chaud	65 %

Figure 9 : Complexes ioniques obtenus par complexation de **5** avec **ADS-K**.

Une association dans un rapport de 1 pour 2 (**ADS** : **C_nBenzyl**) a été confirmée pour chaque complexe par les résultats de micro-analyse (*cf.* partie expérimentale) et par spectroscopie RMN du proton ¹H. Le rapport de l'intensité d'intégration entre les protons présents sur les cations mésogènes et ceux portés par le cœur anthracène permet de déterminer la stœchiométrie du complexe. Les protons **15** portés par la partie benzylique à 6.77 ppm présentent le double de l'intensité d'intégration des protons portés par le cœur rigide fluorescent à 7.68, 8.01, 8.26 et 8.60 ppm (Figure 10).

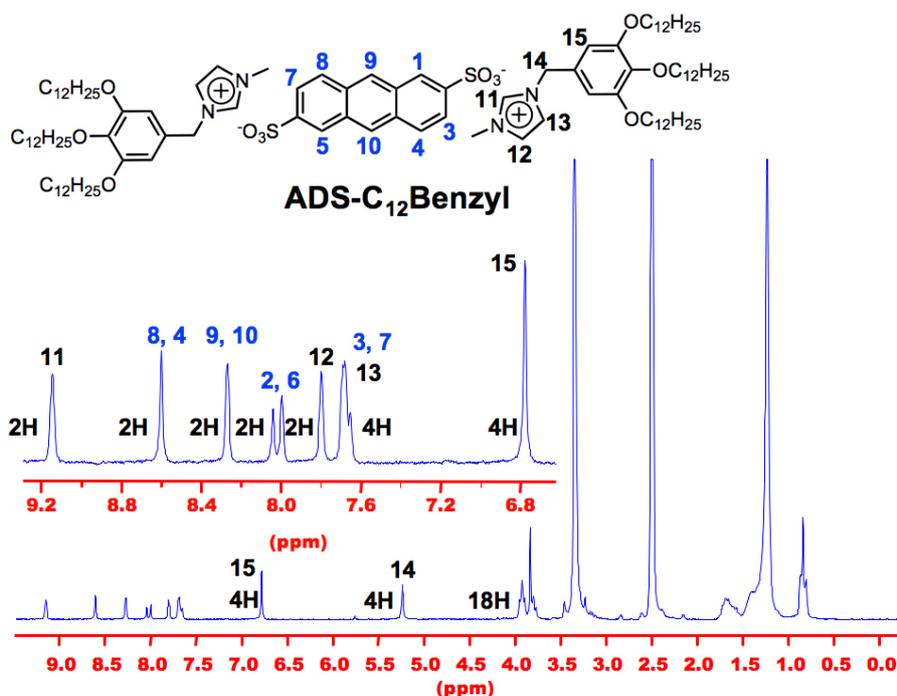


Figure 10 : Spectre RMN 400Mz ¹H du complexe **ADS-C₁₂Benzyl** dans d₆-DMSO à température ambiante.

3. Étude des propriétés des complexes ADS-C_nBenzyl (n = 8, 12, 16)

3.1. Propriétés optiques

3.1.1. En solution

Les données spectroscopiques des complexes ADS-C_nBenzyl en solutions diluées ($c \approx 10^{-5}$ M) sont répertoriées dans le Tableau 2 et les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission du composé ADS-C₁₂Benzyl dans le DMF et le CH₂Cl₂ sont représentés en Figure 11. Tout comme ADS-K, le spectre d'absorption d'ADS-C₁₂Benzyl dans le DMF montre 3 bandes principales centrées à 342, 358, 378 nm caractérisant les différents états vibroniques de l'antracène. L'excitation à 358 nm entraîne une large bande d'émission structurée de 370 nm à 500 nm, présentant 3 maxima à 394, 416, 440 nm. La bonne image miroir du spectre d'émission d'ADS-C₁₂Benzyl en comparaison avec son spectre d'absorption confirme que l'état excité est peu polarisé et caractéristique d'un état singulet. Le rendement quantique dépend fortement de la nature du solvant. Celui-ci chute de 47% dans l'eau à ~ 15-20% dans le DMF et ~ 6% dans CH₂Cl₂. Ces faibles valeurs induites par les solvants organiques, comparés à l'eau, sont probablement dues à un phénomène de résonance impliquant l'antracène et le solvant comme dans le cas des exciplexes. Il est à noter que la nature du contre-ion C_nBenzyl⁺ ne perturbe pas les propriétés photophysiques des composés étudiés en solution.

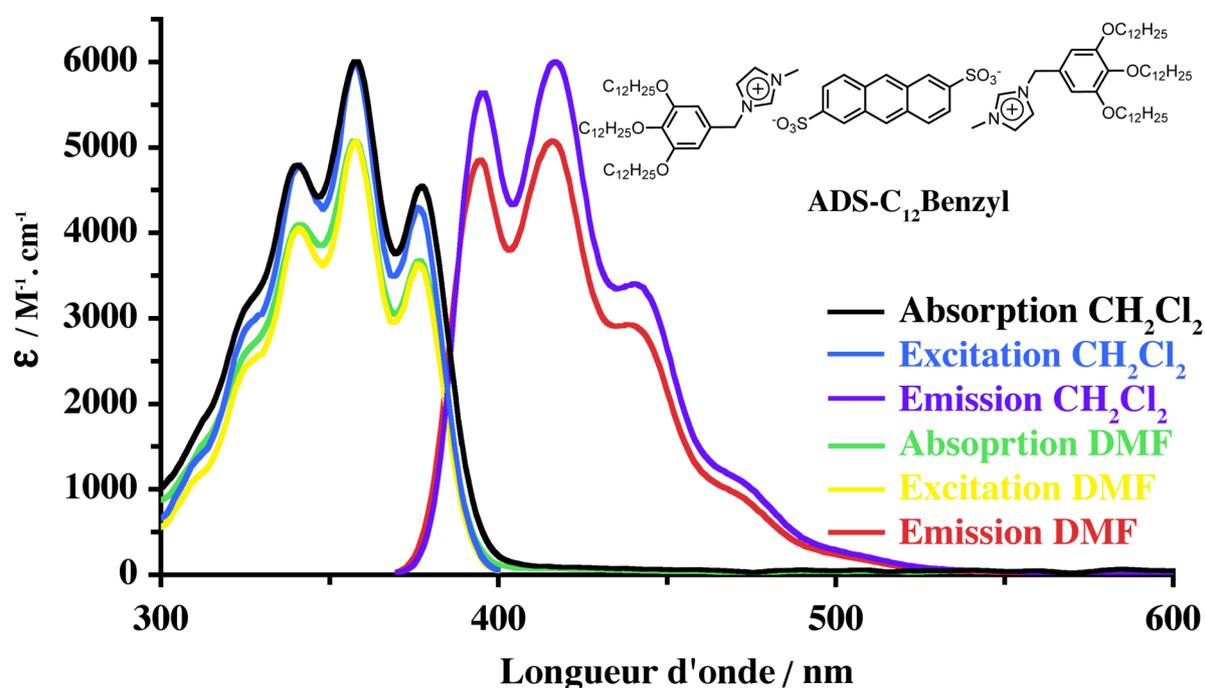


Figure 11 : Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 358$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{emi}} = 416$ nm) de ADS-C₁₂Benzyl dans CH₂Cl₂ ($c = 3.4 \times 10^{-5}$ M) et DMF ($c = 3.7 \times 10^{-5}$ M) à température ambiante.

Composés	Solvant	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{F} (nm) ^a	Φ_{F} ^b
ADS-K	H ₂ O	382	3885	397	0.47
		361	4120	419	
		335	3650	445	
ADS-K	DMF	377	3800	394	0.13
		358	5090	416	
		341	4120	440	
ADS-C₈Benzyl	DMF	377	4452	394	0.17
		358	4801	416	
		341	4405	440	
ADS-C₈Benzyl	CH ₂ Cl ₂	378	5220	397	0.07
		359	6870	417	
		342	5905	441	
ADS-C₁₂Benzyl	DMF	377	3800	394	0.14
		358	5190	416	
		341	4210	440	
ADS-C₁₂Benzyl	CH ₂ Cl ₂	378	4550	395	0.6
		358	6005	416	
		341	5040	440	
ADS-C₁₆Benzyl	DMF	377	3900	398	0.13
		357	4230	416	
		341	4150	441	
ADS-C₁₆Benzyl	CH ₂ Cl ₂	378	3560	392	0.07
		359	4480	412	
		341	4170	439	

Tableau 2 : Propriétés optiques en solution des différents composés **ADS-C_n Benzyl**. a) $\lambda_{\text{exc}} = 358$ nm; b) Rendements quantiques déterminés dans l'eau, le dichlorométhane, et le DMF ($c \approx 3 \times 10^{-5}$ M) utilisant du bisulfate de quinine dans H₂SO₄ 1M ($\Phi_{\text{F}} = 0.55$ dans l'eau, ($\lambda_{\text{exc}} = 366$ nm)). Tous les rendements quantiques sont corrigés en fonction de l'indice de réfraction du milieu.

3.1.2. À l'état solide

Des mesures de fluorescence à l'état solide de **ADS-K**, **ADS-C₈Benzyl**, **ADS-C₁₂Benzyl**, **ADS-C₁₆Benzyl** ont été réalisées sur les poudres vierges obtenues par cristallisation, sans traitement thermique préalable, à l'aide d'une fibre optique couplée à un spectrofluorimètre. Le spectre d'émission du produit de départ **ADS-K** montre une large bande d'émission (400 à 600 nm) possédant un maximum d'émission à 437 nm. Les divers épaulements observés sont dus aux différents états vibratoires de l'anthracène, par analogie à la solution (Figure 11) et suggèrent également l'existence d'agrégats. Le déplacement bathochrome de 21 nm observé en émission entre l'espèce solide et solvatée est caractéristique de la formation d'agrégats du dianion **ADS²⁻** résultat d'une interaction entre les noyaux aromatiques. Dans les agrégats émissifs, le couplage des moments dipolaires des différents monomères résulte en la formation d'un nouvel état électronique plus bas en énergie expliquant le déplacement vers les plus faibles énergies de la bande d'émission^{6,8,33}.

Les bandes d'émission des complexes ioniques mésogènes présentent une meilleure structuration que celles d'**ADS-K** à l'état solide. Cette migration vers les plus hautes énergies en comparaison avec **ADS-K**, est attribuée à une diminution de l'interaction intermoléculaire entre les cœurs anthracènes en fonction du volume occupé par le cation structurant **C_nBenzyl⁺**.

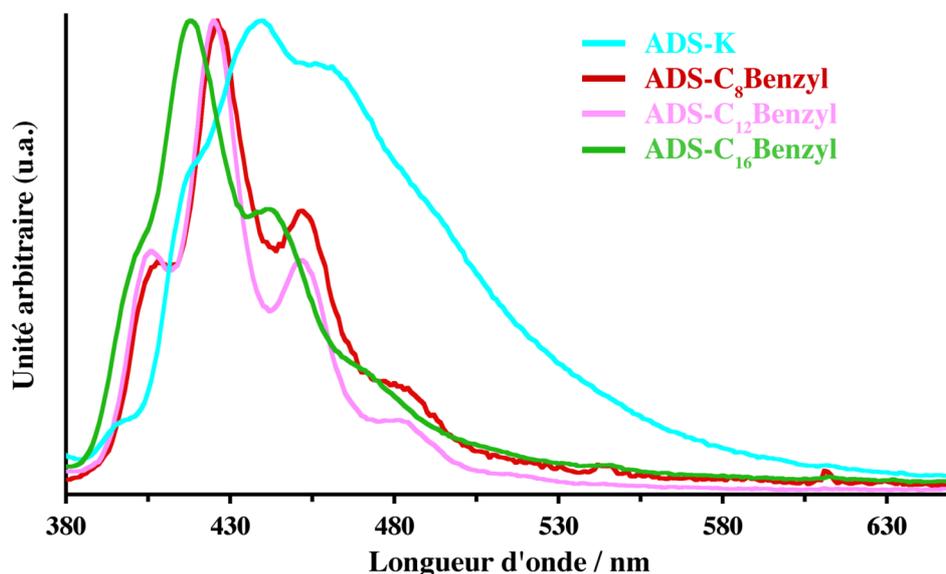


Figure 12 : Spectre d'émission à l'état solide des poudres obtenues par cristallisation de **ADS-K**, **ADS-C₈Benzyl**, **ADS-C₁₂Benzyl**, **ADS-C₁₆Benzyl** (λ_{exc} : 360 nm) à température ambiante.

La diminution de l'interaction des moments dipolaires de transitions des cœurs aromatiques fluorescents entraîne un affaiblissement de leur couplage (couplage excitonique) rapprochant ainsi le niveau d'énergie de l'état excité à l'état solide avec ceux en solution pour un composé donné. Il

est à noter que la bande d'émission de **ADS-C₈Benzyl** est plus large que celle de ses homologues se justifiant par une interaction des cœurs aromatiques plus forte à l'état solide.

3.2. Étude du mésomorphisme de la série **ADS-C_nBenzyl** (n = 8, 12, 16)

3.2.1. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et microscopie en lumière polarisée (POM)

Le comportement thermique des complexes ioniques a été étudié par microscopie optique en lumière polarisée (POM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La combinaison des mesures DSC, d'analyse au POM en température et par spectroscopie RMN du proton indique que les dérivés ioniques d'imidazolium et d'anthracène sont stables jusqu'à une température voisine de 240°C.

Lors de la purification des complexes ioniques **ADS-C_nBenzyl**, une cristallisation est réalisée afin de les purifier. Cette méthode de purification force les molécules à s'organiser dans un état ne reflétant pas nécessairement l'agencement spatial le plus stable. Lors de la première chauffe, il n'est donc pas rare d'observer des phénomènes thermiques non-réversibles, et nous avons toujours considéré, lors de l'étude calorimétrique, la courbe correspondant au deuxième cycle de chauffe.

3.2.1.1. **ADS-C₈Benzyl**

Le comportement thermique du composé **ADS-C₈Benzyl** se révèle plus compliqué que ses homologues. Lors de la première chauffe (0 à 140°C, 10°C/min), une transition centrée à 129°C est observée en DSC. Au-dessus de cette température, l'observation par POM indique que le produit se situe dans un état liquide isotrope (absence de biréfringence en présence d'une lumière polarisée). Durant le cycle de refroidissement, une transition à 117°C est observée et l'observation en POM montre la formation d'une texture. Le composé se situe dans une phase mésomorphe justifiée par le caractère mou, déformable et biréfringent de la phase; toutefois aucune assignation de la symétrie de la mésophase n'a été possible à ce stade. Lors du deuxième cycle de chauffe, un pic exotherme est observé à 72.7°C. L'apport énergétique lors du chauffage permet à la mésophase, stabilisée lors du refroidissement, de trouver une conformation moléculaire plus stable se traduisant par une cristallisation. A 129°C, un pic endotherme est observé attestant du passage à l'état liquide isotrope de **ADS-C₈Benzyl**. Un tel comportement thermique est typique des produits possédant une cinétique de cristallisation lente probablement due à des contraintes stériques fortes.

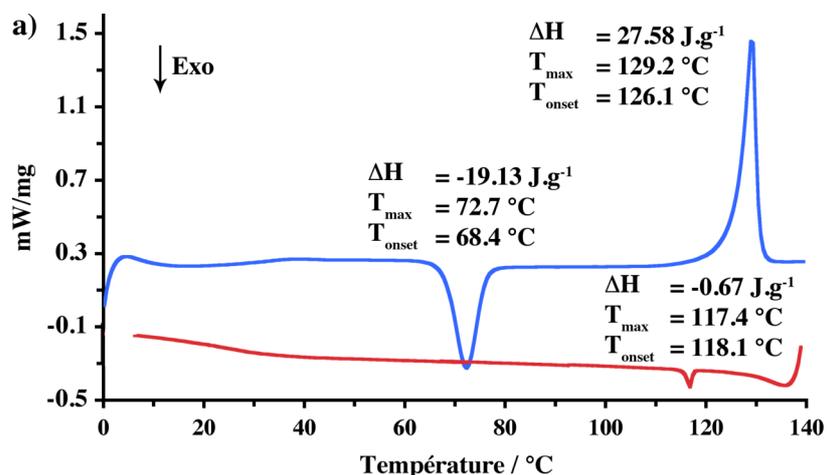
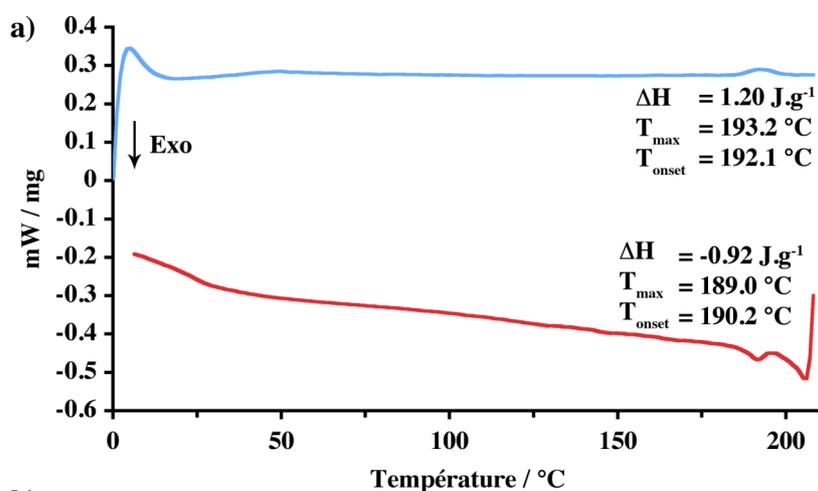


Figure 13 : Courbes DSC de ADS-C₈Benzyl lors du deuxième cycle de chauffage (courbe bleue) et du premier cycle de refroidissement (courbe rouge).

3.2.1.2. ADS-C₁₂Benzyl

Lors du premier cycle de chauffe (0 à 200°C) l'assemblage ionique ADS-C₁₂Benzyl présente une transition endothermique située à 130°C témoignant d'une réorganisation moléculaire du matériau. Au delà de 193°C, le composé est un liquide isotrope. Lors du cycle de refroidissement une transition à 190°C est observée. En dessous de cette température (187°C) l'analyse par POM du composé révèle un caractère mou et biréfringent (Figure 14b). De plus, la formation d'une texture présentant des « *pseudo-fan-shaped* » laisse présager une mésophase de type colonnaire. L'absence d'autre transition lors du refroidissement jusqu'à 0°C peut indiquer une phase cristal liquide à température ambiante. Lors du deuxième cycle de chauffe une transition est observée à 193°C, dépassé cette température, le composé ionique se situe dans une phase liquide isotrope.



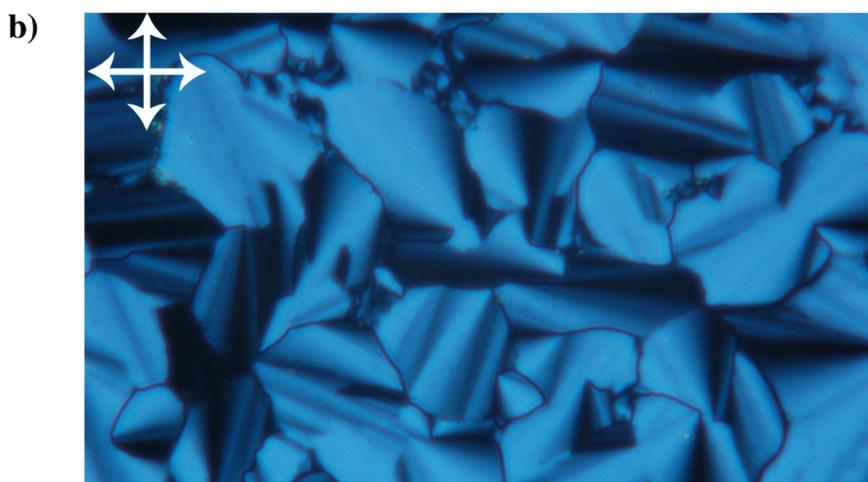


Figure 14 : a) Courbes DSC de **ADS-C₁₂Benzyl** lors du deuxième cycle de chauffage (courbe bleue) et lors du premier cycle de refroidissement (courbe rouge); b) **ADS-C₁₂Benzyl** observé par microscopie optique polarisée à 187°C à travers 2 polariseurs (symbolisé par la croix blanche dans le coin supérieur gauche).

3.2.1.3. ADS-C₁₆Benzyl

Après un premier cycle de chauffe (0 à 230°C), une large transition réversible s'étalant de 40 à 0°C et centrée à 31°C est observée lors du cycle de refroidissement. Ce type de transition caractérise le réarrangement structural des chaînes aliphatiques. Cette transition est également présente lors du deuxième cycle de chauffe, mais à une température plus élevée (47°C).

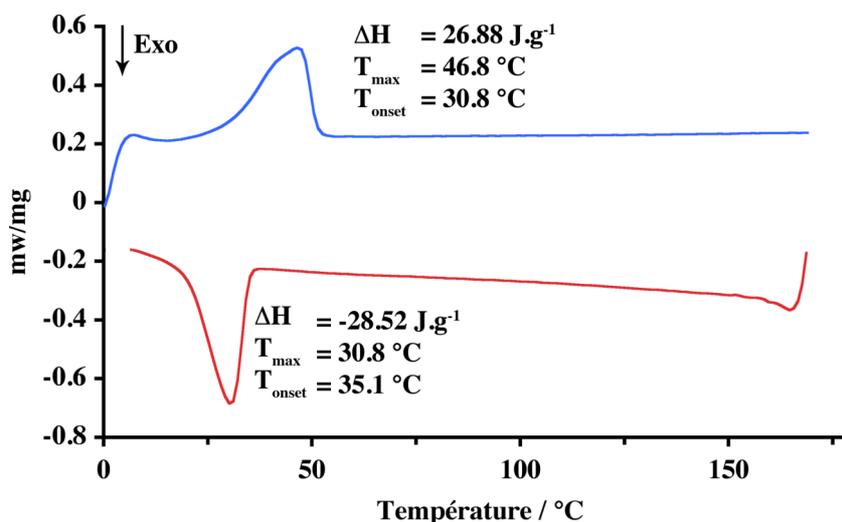


Figure 15 : Courbes DSC de **ADS-C₁₆Benzyl** lors du deuxième cycle de chauffage (courbe bleue) et lors du premier cycle de refroidissement (courbe rouge).

L'observation en POM confirme que **ADS-C₁₆Benzyl** devient mou déformable et biréfringent donnant ainsi de bonnes indications sur sa nature mésomorphique. Cependant l'absence de point

d'isotropisation, même à très haute température ($\approx 240^{\circ}\text{C}$) ne permet pas d'assigner la symétrie de la texture observée.

3.2.2. Étude des séries ADS-C_nBenzyl par diffraction des rayons X (XRD)

Tous les complexes ioniques ont été analysés par diffraction des rayons X aux grands et aux petits angles afin d'élucider leur mésomorphisme. Toutes ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Dr Joaquín Barberá de l'Université de Zaragoza en Espagne. Toutes les expériences à température ambiante ont été réalisées avant les expériences à température élevée afin de minimiser l'effet d'éventuelles dégradations thermiques. Le protocole expérimental a été réalisé dans l'ordre suivant : (i) mesure à température ambiante sur le composé obtenu après recristallisation; (ii) mesure à température ambiante après traitement thermique (**ADS-C₈Benzyl**, 149°C ; **ADS-C₁₂Benzyl**, 130°C ; **ADS-C₁₆Benzyl**, 130°C); (iii) mesure à haute température.

La purification par cristallisation, contraint les molécules à opter pour une organisation n'étant pas nécessairement l'état thermodynamique le plus stable à l'état solide. Le traitement thermique permet la déstabilisation de la conformation moléculaire induite. Ainsi lors du refroidissement, l'état thermodynamique le plus stable est atteint, reflétant l'organisation naturelle du système étudié.

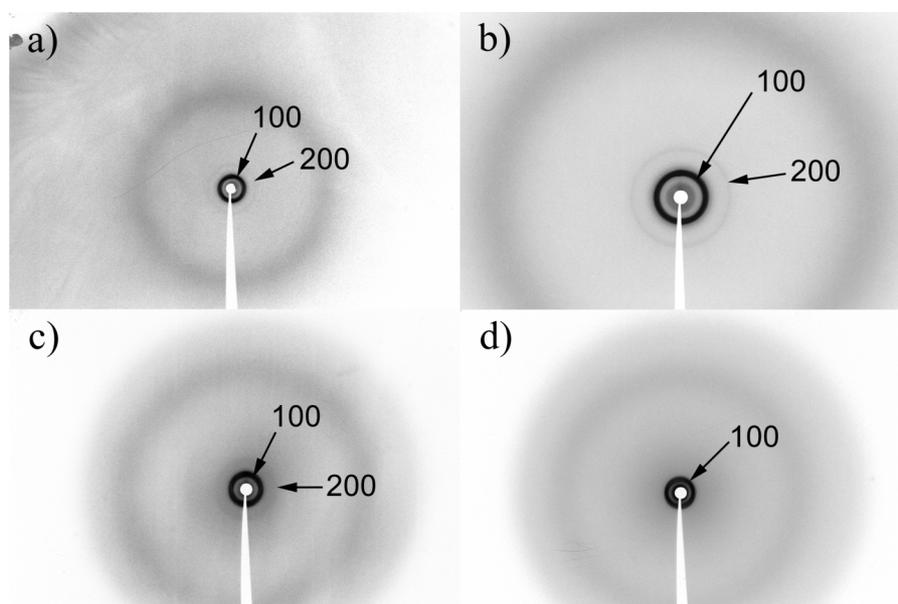


Figure 16 : Clichés de diffraction aux rayons X pour : a) **ADS-C₈Benzyl** dans une mésophase colonnaire hexagonale à température ambiante après chauffage à 110°C dans la région des grands angles; b) composé et condition identiques dans la région des petits angles; c) **ADS-C₁₂Benzyl** dans une mésophase colonnaire hexagonale à 130°C dans la région des petits angles ; d) **ADS-C₁₆Benzyl** dans une mésophase colonnaire hexagonale dans la région des petits angles.

Les clichés XRD obtenus pour les différents composés sont représentés en Figure 16. On remarque la présence d'un ou de deux anneaux de diffraction fins dans la région des faibles angles et un large halo diffus dans la région des grands angles induit par le caractère liquide des chaînes alkyles présentes sur les complexes ioniques étudiés. Les réflexions observées dans la région des petits angles (Figure 16) peuvent avoir deux interprétations :

- (i) Les pics de diffractions peuvent provenir de la réflexion induite par la première et la deuxième couche d'une phase smectique ($d_{10} = 2 \times d_{20}$). Dans ce cas, d_{10} est directement la valeur correspondante à l'épaisseur de la couche.
- (ii) Les pics sont les réflexions engendrées par les plans hkl (100 et 200) d'une mésophase colonnaire hexagonale, la réflexion 110 étant absente³⁴⁻³⁶.

La deuxième interprétation semble la plus raisonnable. Cette conclusion se base sur les arguments suivants :

(a) Le cation mésogène $C_n\text{Benzyl}^+$ contient un noyau aromatique fonctionnalisé par trois chaînes aliphatiques. En comparant la surface occupée par les parties aromatiques et celles occupées par les parties hydrocarbonées, une organisation en couches n'offrirait pas un volume suffisant aux chaînes alkyles des cations $C_n\text{Benzyl}^+$. Une mésophase colonnaire hexagonale permettra de disposer à la périphérie du cœur rigide, formant le centre de la colonne, les chaînes aliphatiques.

(b) Si la mésophase est smectique, de simples calculs nous permettent d'accéder à la valeur de la surface occupée par une molécule. Si la densité est connue, le volume moléculaire peut être déduit de la masse moléculaire ($V_m = M/(0.6022 \times \rho)$) avec V_m le volume moléculaire en \AA^3 , M la masse moléculaire et ρ la densité en g.cm^{-3} . Le dividende du volume moléculaire par l'épaisseur d'une couche (d) permet l'accès à la valeur de la surface d'une molécule dans le plan d'une couche de type smectique. Des valeurs de $75/\rho \text{ \AA}^2$ pour **ADS-C₈Benzyl**, $84/\rho \text{ \AA}^2$ pour **ADS-C₁₂Benzyl**, et $92/\rho \text{ \AA}^2$ pour **ADS-C₁₆Benzyl** sont déduites. Il est raisonnable de considérer que la densité est identique pour les 3 composés et plus généralement que la densité avoisine 1g.cm^{-3} pour des composés organiques. Il est constaté que plus les chaînes carbonées sont longues, plus la surface occupée par la molécule dans le plan sera élevée (une augmentation de 18% entre $n = 8$ et $n = 16$). Cette tendance est en contradiction avec une mésophase de type smectique car l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles devrait influencer la longueur de la molécule et non son épaisseur.

(c) Si la mésophase est colonnaire hexagonale, la division du V_m moléculaire par l'aire d'une maille hexagonale à deux dimensions S ($S = a \times \langle d_{10} \rangle$) permet de déduire la hauteur h occupé par chaque molécule dans une colonne donnée $h = V_m/S$. Il en découle que $h = 2.02/\rho \text{ \AA}$ pour **ADS-C₈Benzyl**, $h = 2.08/\rho \text{ \AA}$ pour **ADS-C₁₂Benzyl** et $h = 2.06/\rho \text{ \AA}$ pour **ADS-C₁₆Benzyl**. La variation de la hauteur occupée par une molécule n'est que de 3% et peut-être considérée comme constante. Ces valeurs sont en accord avec une mésophase de type colonnaire car l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles augmente le diamètre du disque mais en aucun cas la hauteur d'une molécule.

Composés	Température °C	Phase	hk	d_{mes}	Paramètre de maille Å	S Å ²
ADS-C₈ Benzyl	25 ^a	Cr				
	25 ^b	Col _h	10 20	32.2 16.1 4.5 ^c	a = 37.2	1198
	100	Cr				
	25 ^a	Cr				
ADS-C₁₂ Benzyl	130	Col _h	10 20	35.1 17.6 4.6 ^c	a = 40.6	1429
	25 ^a	Cr				
	25 ^b	Cr				
	130	Col _h	10	38.5 4.6 ^c	a = 44.5	1713

Tableau 3 : Caractérisation aux rayons X des phases cristales liquides. D_{mes} est la distance mesurée entre les couches induisant les pics de diffraction; hkl sont les indices de réfractations correspondant à la phase Col_h; S correspond à l'aire de la maille étudiée ($S = a \times \langle d_{10} \rangle$ pour Col_h); a) Sans traitement thermique; b) Après traitement thermique; c) Valeur maximum du halo diffus.

Il paraît évident qu'une molécule ne peut pas se situer dans une couche de 2-2.1 Å car cela impliquerait également une distance inter-plateaux de 2-2.1 Å, or la distance minimale connue d'interaction supramoléculaire est le π - π stacking dont la valeur est de 3.3 Å. Il paraît donc raisonnable d'estimer que deux molécules soient contenues dans une couche de 4.2 Å. Les différents paramètres issus de l'étude des rayons X pour les composés **ADS-C₈Benzyl**, **ADS-C₁₂Benzyl** et **ADS-C₁₆Benzyl** sont répertoriés dans le Tableau 3.

Comme mentionné précédemment, une colonne est caractérisée par la surface correspondant à la coupe transversale d'une colonne S_{col} ainsi que par la périodicité d'empilement h . Ces deux valeurs sont reliées par l'équation $hS_{col} = ZV_m$, ou Z représente le nombre de molécules contenues par un plateau (disque), V_m est le volume moléculaire et h la hauteur d'un plateau. Dans les clichés obtenus

par diffraction des rayons X, aucun pic ou halo relatif à la périodicité d'empilement h est observé. Dans cette situation, une estimation de h doit être réalisée. Nous avons montré que chaque disque présente une épaisseur de 4-4.2 Å et de ce fait contient 2 complexes auto-assemblés. Les groupes ioniques sont situés au centre de la colonne formant ainsi un cœur rigide entouré par les chaînes alkyles qui occupent le volume disponible (Figure 17). L'organisation de ces colonnes en maille de symétrie hexagonale permet ainsi de générer la formation d'une mésophase de type Col_h . Toutefois il est rappelé que ceci n'est qu'un modèle simplifié. Il n'est pas à exclure que les groupements anthracène-disulfonates s'agrègent mutuellement sans former de plateaux distincts. Dans ce cas, les cations mésogènes seraient distribués aléatoirement le long du centre de la colonne.

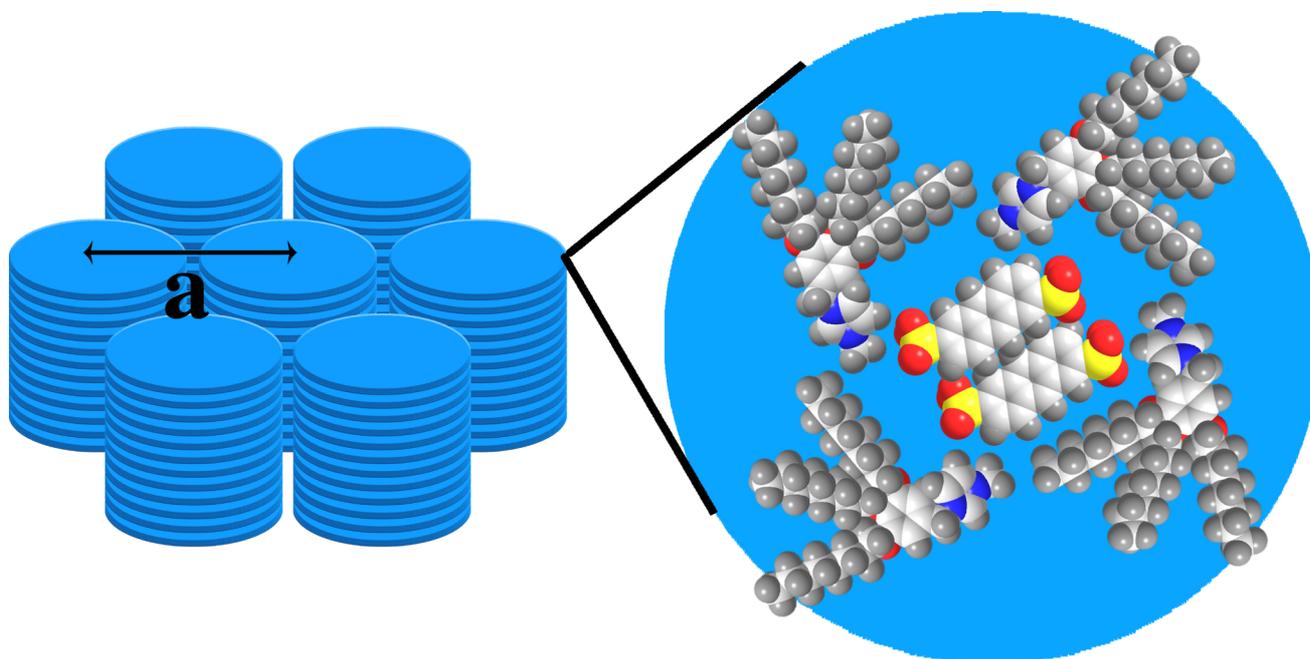


Figure 17 : Organisation moléculaire suggérée, basée sur les données obtenues par diffraction aux rayons X pour **ADS-C₈Benzyl** dans la mésophase hexagonale colonnaire. a = paramètre de maille = 37.2 Å.

Par la combinaison des études réalisées en DSC, POM et XRD, il est démontré que les composés **ADS-C_nBenzyl** ($n = 8, 12, 16$) s'organisent en mésophase colonnaire hexagonale. Chaque plateau composant les colonnes est composé en moyenne de deux noyaux aromatiques dianioniques d'anthracène et de 4 cations mésogènes. Cependant il n'est pas à exclure que le centre rigide de la colonne soit formé par l'agrégation des plates-formes fluorescentes dianioniques ; les cations mésogènes étant alors distribués aléatoirement le long de la colonne.

Afin de clarifier l'étude calorimétrique, POM et XRD effectuée sur les différents complexes ioniques, le Tableau 4 résume les différentes transitions ainsi que leurs valeurs en fonction de la température.

Composé	Température de transition / °C (ΔH = enthalpie / J.g ⁻¹)
ADS-C₈Benzyl	Col _h 73 (-19.1) Cr 129 (27.6) Iso Iso 117 (-0.7) Col _h
ADS-C₁₂Benzyl	Col _h 193 (1.2) Iso Iso 189 (0.9) Col _h
ADS-C₁₆Benzyl	Cr 47 (26.9) Col _h 240 (dec) Col _h 31 (-28.5) Cr

Tableau 4 : Comportement thermique des phases cristal-liquides de **ADS-C_nBenzyl**. Cr, phase cristalline; Iso, liquide isotrope; Col_h, mésophase colonnaire hexagonale; dec, décomposition basée sur la RMN ¹H du résidu.

3.3. Luminescence de la mésophase colonnaire hexagonale observée pour ADS-C₁₆Benzyl

Des mesures de fluorescence ont été réalisées sur l'ensemble des composés **ADS-C_nBenzyl** (n= 8, 12, 16) dans leurs mésophases colonnaires hexagonales en fonction de la température. Avant de procéder aux mesures, les produits ont systématiquement été chauffés jusqu'à leur état liquide isotrope puis refroidis à température ambiante. **ADS-C₁₆Benzyl** ne présentant pas de point d'isotropisation, le composé a été chauffé à 170°C puis ramené à température ambiante. Il est à souligner qu'avant chaque mesure, le produit est stabilisé pendant 20 minutes à la température désirée. Afin de limiter la discussion, nous nous restreindrons à l'étude de la fluorescence à l'état solide du composé **ADS-C₁₆Benzyl** dont le spectre d'émission en fonction de la température est représenté sur la Figure 18. La fluorescence à l'état solide du complexe ionique s'étale sur une gamme allant de 370 à 645 nm et montrant un maximum d'émission à 431 nm. En comparant cette émission solide à celle en solution (416 nm dans du dichlorométhane *cf.* Tableau 2), un déplacement bathochromique est distingué, s'expliquant par l'interaction intermoléculaire des fragments dianioniques d'anthracène dans la mésophase. De plus, l'observation de différents épaulements se situant à de plus faibles énergies (470-570-620 nm) et étant absent sur les spectres d'émissions de **ADS-C₁₆Benzyl** dans sa forme vierge, témoigne de la présence d'agrégats émissifs

induits par la mésophase Col_h (Figure 18a et b). La mésophase colonnaire hexagonale observée pour **ADS-C₁₆Benzyl** favorise l'interaction des nuages électroniques π des chromophores luminescents composant le cœur de la colonne. Cette interaction s'accompagne du couplage des moments dipolaires de transition des cœurs aromatiques aboutissant à la formation d'un nouvel état excité plus bas en énergie que dans le cas du monomère, expliquant l'émission à des plus grandes longueurs d'ondes⁸. Les différents épaulements observés proviennent de différents agrégats se différenciant par le nombre de monomères qui les compose.

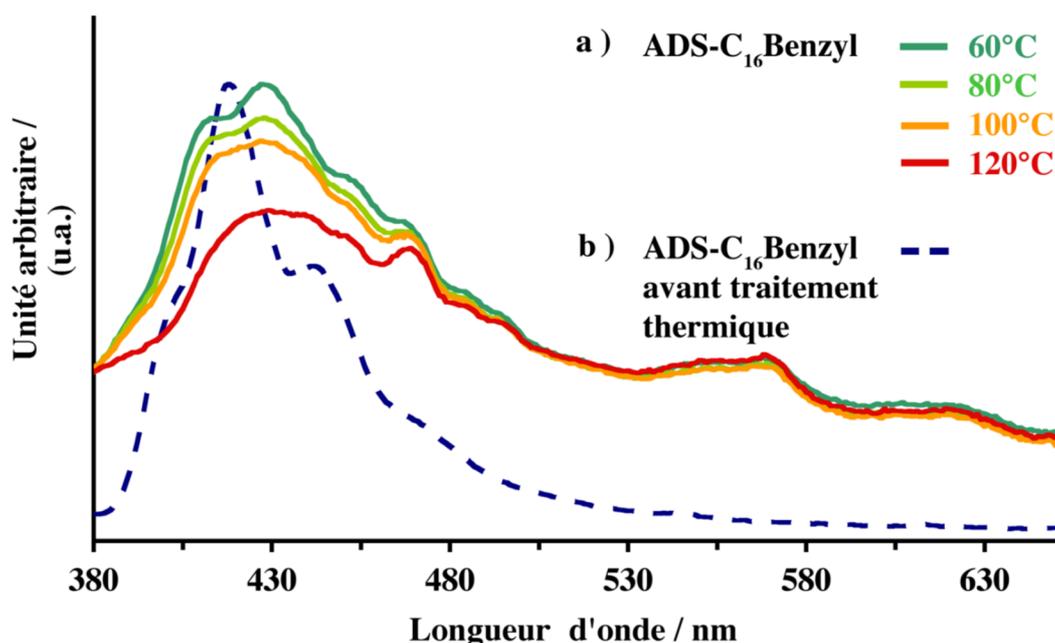


Figure 18 : a) Spectre d'émission de **ADS-C₁₆Benzyl** dans une mésophase colonnaire hexagonale en fonction de la température (λ_{exc} : 360 nm) ; b) Spectre d'émission normalisé (par rapport au spectre de **ADS-C₁₆Benzyl** à 60°C) de **ADS-C₁₆Benzyl** dans son état vierge (obtenue après recristallisation).

La présence d'agrégats ou d'amas spécifiques possédant des propriétés d'émission différentes, contraints par la mésophase colonnaire, pourrait suggérer l'existence de domaines au sein de la mésophase possédant une luminescence différente. Afin de démontrer ces propos, les complexes ioniques auto-assemblés ont été examinés par microscopie en fluorescence sur une plaque chauffante. Après avoir chauffé le composé dans son état liquide isotrope, il est ramené dans sa phase cristal liquide, ceci se caractérisant par la formation d'un film homogène fin. Ce matériau mou présente une fluorescence bleue typique du fragment aromatique anthracène. Il est à noter que le composé conserve son intense luminescence à température élevée. Malgré la formation nette d'une texture, observée à travers les polariseurs en lumière blanche, aucun domaine présentant une

émission différente est observée en microscopie en luminescence (Figure 19). Il est possible que les agrégats émissifs situés vers 430 nm possèdent une intensité d'émission nettement supérieure à ceux situés vers 570 et 630 nm rendant ces derniers indétectables.

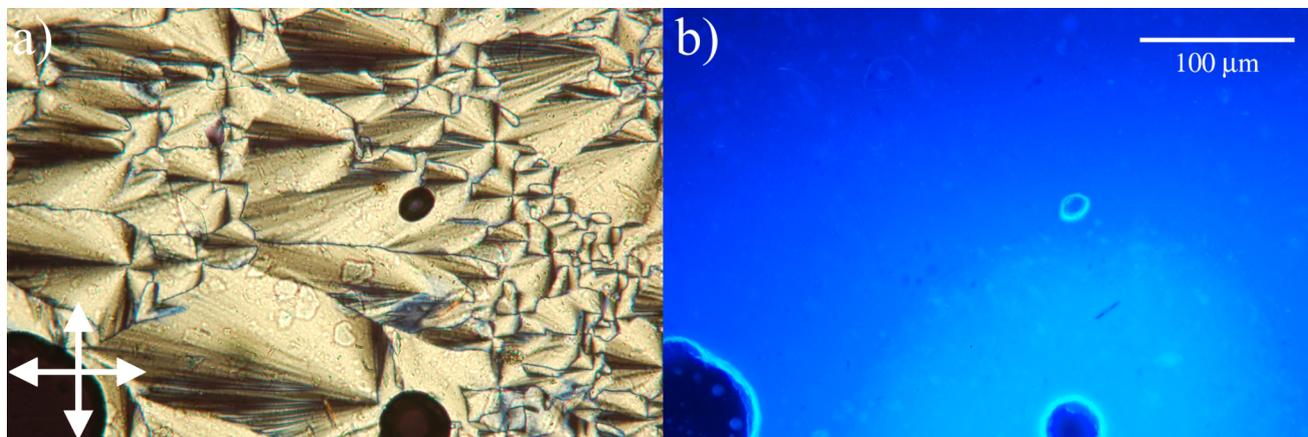


Figure 19 : ADS-C₁₂Benzyl observé par microscopie optique à 187°C : a) Lumière blanche en transmission à travers 2 polariseurs (symbolisés par la croix dans le coin inférieur gauche ; b) Sous irradiation à $300 < \lambda_{exc} < 350$ nm.

4. Conclusion

Une série de sels fonctionnalisés a été synthétisée par auto-assemblage ionique de deux cations d'imidazolium non-luminescents mésogènes autour d'un cœur rigide dianionique fluorescent d'anthracène. Ces complexes ioniques luminescents s'organisent en mésophase colonnaire de symétrie hexagonale caractérisée par microscopie optique en lumière polarisée, par calorimétrie différentielle à balayage et par diffraction des rayons X. À l'aide de ces données, il apparaît que deux complexes ioniques forment un disque capable de s'empiler en formant des colonnes, elles-mêmes s'organisant de manière hexagonale. En comparant, la luminescence des composés ioniques dans leur forme vierge et dans la mésophase, la formation d'agrégats engendrés par la mésophase colonnaire hexagonale a été mise à jour et se justifie par une luminescence plus étendue (400 à 650 nm). Ce phénomène s'explique par une plus grande interaction des noyaux aromatiques dianioniques induite par la mésophase colonnaire hexagonale. La fluorescence nous a donc permis de prouver le caractère conjugué des cœurs dianioniques. Cependant aucune information n'est disponible quant à l'organisation des cœurs aromatiques dans le centre de la colonne. Il serait donc intéressant de réaliser des études plus poussées en spectroscopie d'absorption. En faisant varier les concentrations des complexes ioniques en solutions, il serait possible de déceler l'absorption

caractéristique d'agrégats H (déplacement hypsochrome) et J (déplacement bathochrome) ce qui permettrait de pouvoir accéder à des informations quant à leur organisation au sein même de la colonne (agrégats de type H ou J). De plus, des études électrochimiques de ces composés pourraient être réalisées afin de déterminer la valeur des énergies de la HOMO et de la LUMO. En fonction des résultats, il serait envisageable d'incorporer ces composés dans des dispositifs de type OLED. De plus, les composés **ADS-C₈Benzyl** et **ADS-C₁₂Benzyl** s'organisant en mésophase colonnaire hexagonale à température ambiante, leur incorporation dans de tels dispositifs permettrait d'évaluer la mobilité des électrons et des trous et de les comparer avec **ADS-C₁₆Benzyl** qui est dans un état cristallin à température ambiante.

C. Synthèse et caractérisation de CLIs formés par auto-assemblage ionique autour d'un cœur Bodipy dianionique

1. Objectifs

Dans cette deuxième partie relative à l'élaboration de mésogènes luminescents construits par interactions ioniques, nous nous sommes proposés de changer le cœur fluorescent d'anthracène dianionique par un fragment F-Bodipy disulfonate. Dans la famille des chromophores conjugués, les colorants comportant le motif 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (F-Bodipy) sont devenus très populaires du fait de leur grande photostabilité, de leurs coefficients d'absorption élevés (allant de $80\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et atteignant $200\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans la région visible du spectre électromagnétique) ainsi que leurs exceptionnels rendements quantiques d'émission pouvant atteindre 100% dans certains cas³⁷⁻⁴⁰. Ces cyanines présentent la particularité d'être hautement fonctionnalisables sur le fragment dipyrométhène et sur le bore⁴¹⁻⁴³. Cette classe de luminophore est utilisée dans : les cellules photovoltaïques^{44,45}, les détecteurs sensibles au pH⁴⁶, les sondes fluorescentes⁴⁷ ainsi que dans des dispositifs de type OLED⁴⁸. L'incorporation de ces colorants dans des cristaux liquides facilite le contrôle de l'anisotropie moléculaire qui est un facteur majeur dans la performance électronique de tels dispositifs. Néanmoins, l'accès à des matériaux mésomorphes composés de fragments fluorescents n'est pas aisé et n'est rendu possible qu'au prix de synthèses longues et fastidieuses^{49,50}.

Dans cette problématique, nous nous sommes proposés d'élaborer des complexes ioniques mésogènes par auto-assemblage ionique (ISA) de deux cations imidazolium portant des fragments trialkoxyphenyles de longueur de chaîne variée autour d'un cœur fluorescent dianionique de type F-

Bodipy (Figure 20). Les propriétés mésomorphes ont été caractérisées par microscopie optique en lumière polarisée (POM), par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ainsi que par diffraction des rayons X (XRD). L'étude des propriétés optiques en solution et à l'état solide a été réalisée afin de prouver la présence d'agrégats émissifs engendrés par le mésomorphisme du composé étudié.

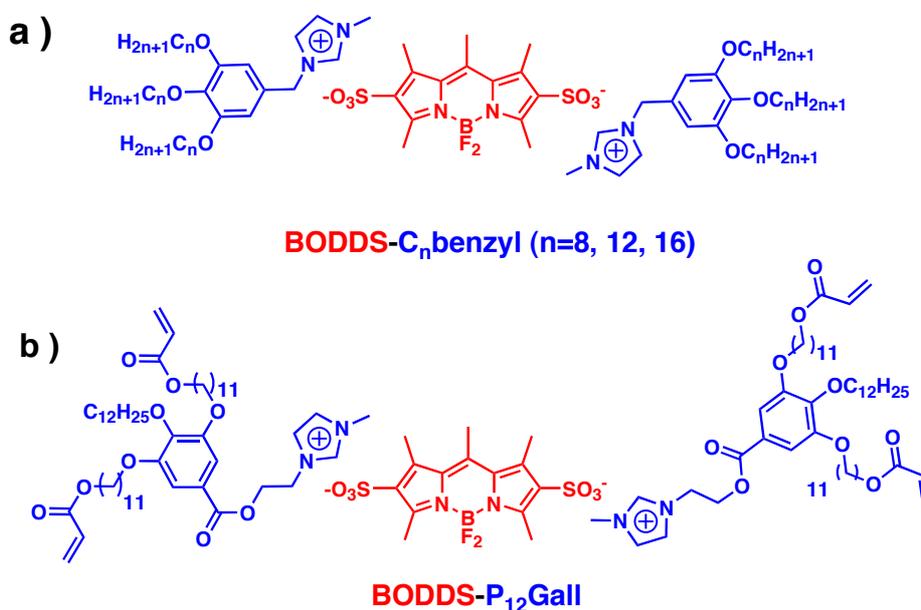


Figure 20 : Complexes ioniques auto-assemblés formés par un dérivé F-Bodipy disulfonate entouré par : a) Dérivés d'imidazolium trialkoxy benzyle ; b) Dérivé d'imidazolium comportant des fonctions acrylates polymérisables.

D'autre part, si des groupements fonctionnels de type acrylate sont introduits sur la périphérie de la structure moléculaire d'un composé mésogène, les mésophases formées peuvent être figées par polymérisation donnant naissance à un film polymérique ionique anisotrope. Des cristaux liquides ioniques fonctionnalisés par des groupements acrylates ont démontré une organisation en mésophase colonnaire hexagonale pouvant être immobilisée par photopolymérisation sous irradiations UV. L'organisation spatiale ainsi maintenue, ces matériaux démontrent une conductivité ionique supérieure à celle observée dans le monomère¹⁷.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes donc proposés d'élaborer un complexe ionique par auto assemblage d'un cation mésogène fonctionnalisé par des motifs acrylates à l'extrémité de deux des trois chaînes alkyles avec le même dérivé dianionique de F-Bodipy (Figure 20b). L'étude de la fluorescence du film ionique polymérisé obtenu sera discutée.

2. Synthèse et caractérisation des complexes ioniques de Bodipys : BODDS-C_nBenzyl et BODDS-P₁₂Gall

La synthèse du cation d'imidazolium mésogène C_nBenzyl⁺ a été abordée en partie A de ce chapitre et la préparation du 2,6-disulfonato-1,3,5,7,8-penthaméthyl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène de sodium (Na₂BODDS) est détaillée dans la littérature⁵¹.

La synthèse du cation mésogène **9** s'effectue à partir du 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle **1**. L'alkylation sélective de **1** permet l'introduction de la chaîne dodécyle en position 4 du cycle benzénique (Figure 21a). Les positions 3,5 sont fonctionnalisées par un dérivé de bromo-undécanole suivi par la saponification de la fonction ester. La réaction des alcools en bout de chaîne aliphatique avec le chlorure d'acrylate permet l'introduction des fonctions polymérisables. Une estérification de Steglich⁵² en présence de DCC et de DMAP permet d'introduire le fragment imidazolium, préalablement fonctionnalisé par une fonction alcool, et aboutit à la formation de **9**. Les complexes ioniques BODDS-C_nBenzyl et BODDS-P₁₂Gall ont été obtenus par dissolution de 2 équivalents du cation correspondant avec 1 équivalent de Na₂BODDS dans du DMF suivie d'une précipitation à l'eau. BODDS-C₁₂Benzyl et BODDS-C₁₆Benzyl ont été recristallisés dans du DMSO à chaud. BODDS-C₈Benzyl a été recristallisé par évaporation lente de CH₂Cl₂ d'un mélange CH₂Cl₂/AcOEt et BODDS-P₁₂Gall a été purifié par recristallisation dans du cyclohexane à chaud (Figure 21b).

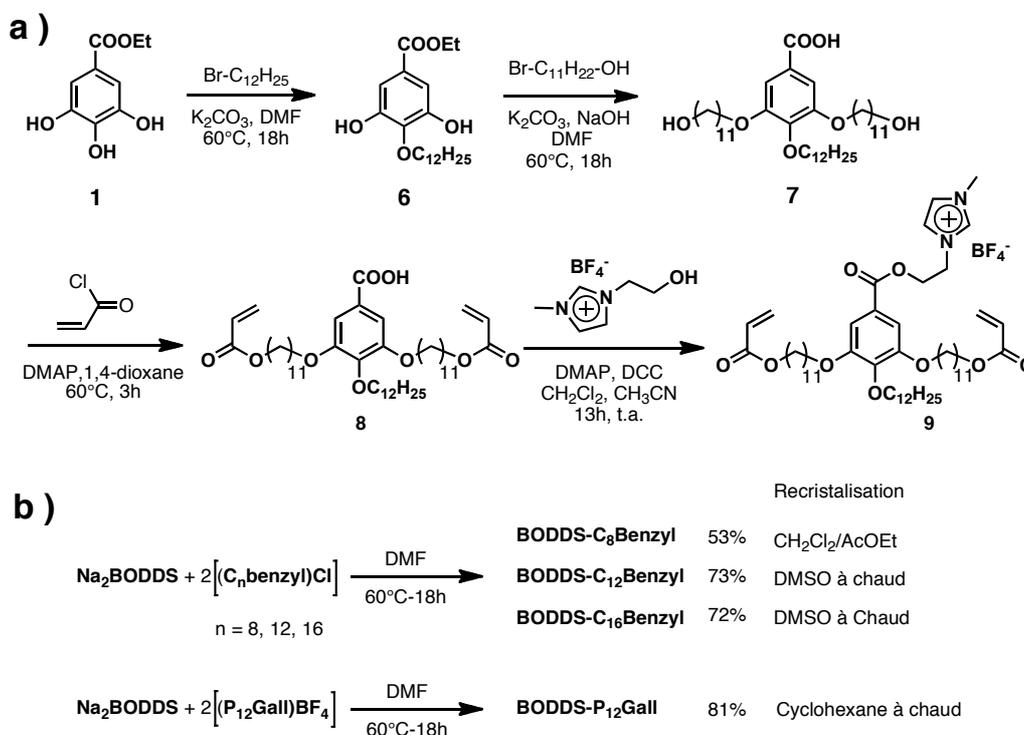


Figure 21 : a) Synthèse du cation mésogène P₁₂Gall⁺; b) Résumé de la synthèse des complexes ioniques auto assemblés BODDS-C_nBenzyl et BODDS-P₁₂Gall.

L'association dans une proportion de 2 pour 1 de cations mésogènes et de plate-forme dianionique **BODDS**²⁻ respectivement, a été confirmée, sans ambiguïté, par RMN ¹H ainsi que par analyses élémentaires. La Figure 22 représente le spectre RMN proton de **BODDS-P₁₂Gall** dans du d₆-DMSO à température ambiante. Le rapport d'intensité d'intégration entre les protons présents sur les deux cations mésogènes et ceux portés par le cœur boradiaza-s-indacène permet de déterminer avec certitude la stœchiométrie du complexe. Les protons **15, 16, 17** portés par la fonction acrylate entre 6.4 et 5.9 ppm présentent le double de l'intensité d'intégration des protons portés par le cœur rigide fluorescent à 2.66, 2.62, 2.59 ppm (Figure 22). Il en est de même pour les protons portés par le noyau imidazolium. Des essais ont été tentés avec un dérivé d'imidazolium comportant 3 fonctions polymérisables¹⁷ en bout de chaîne alkyle, cependant le complexe ionique correspondant n'a pu être isolé avec la bonne stoechiométrie.

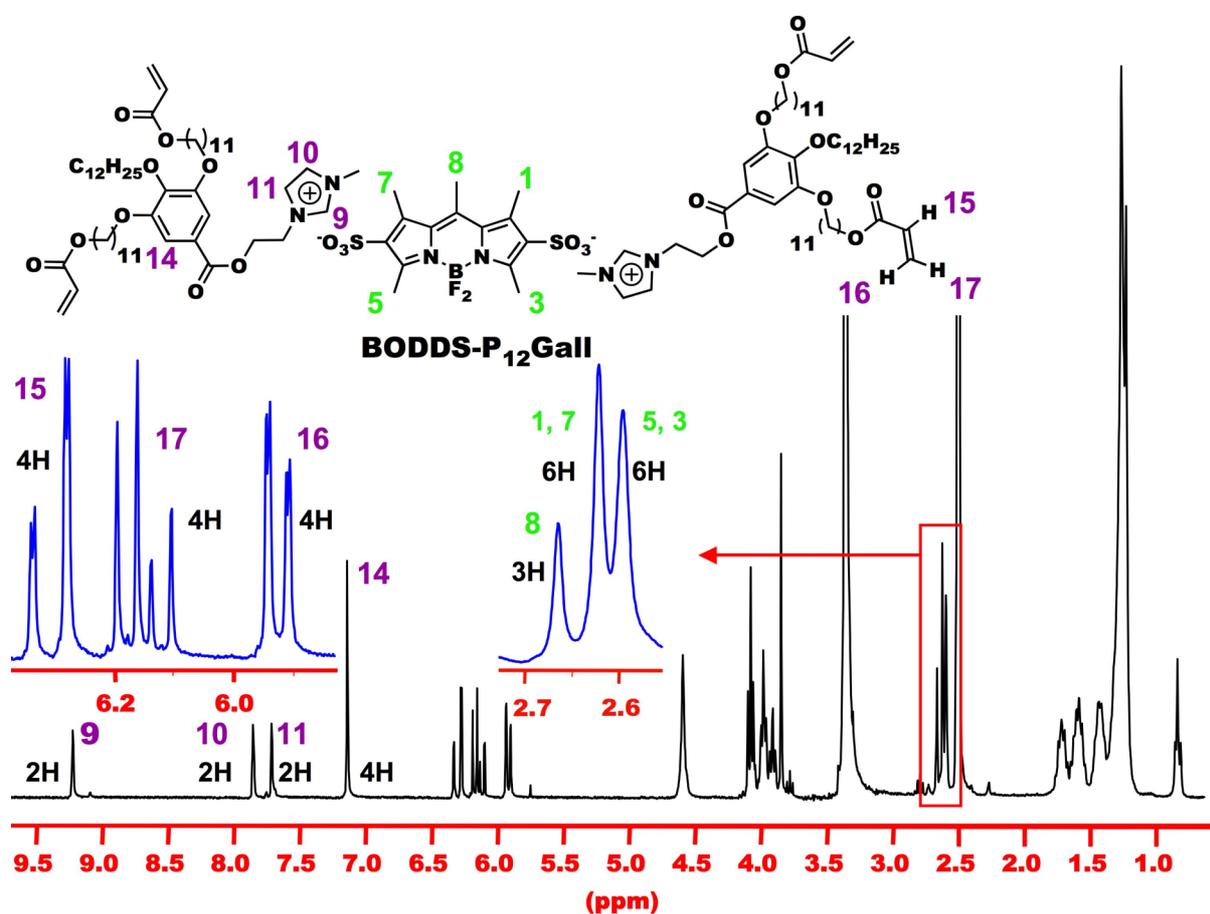


Figure 22 : Spectre RMN 300 MHz ¹H du complexe **BODDS-P₁₂Gall** dans du d₆-DMSO à température ambiante.

3. Étude des propriétés de BODDS-C_nBenzyl et BODDS-P₁₂Gall

3.1. Propriétés optiques

3.1.1. En solution

Tous les complexes présentent une forte luminescence tant en solution qu'à l'état solide. En solution dans du dichlorométhane, tous les complexes de Bodipys montrent une intense transition $S_0 \rightarrow S_1$ aux alentours de 507 nm possédant un coefficient d'extinction molaire entre 70 000 et 80 000 $M^{-1}.cm^{-1}$, assigné à la transition ${}^1\pi-\pi^*$ des chromophores boradiaza-s-indacènes (Tableau 5). Comme exemple les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé ionique **BODDS-C₁₆Benzyl** sont présentés Figure 23. Une large bande de faible intensité située à 365 nm est attribuée à la transition S_0-S_2 ($\pi-\pi^*$) du cœur boradiaza-s-indacène^{53,54}. L'excitation dans la bande d'absorption située à 508 nm (transition $S_0 \rightarrow S_1$) conduit à une forte émission à 532 nm avec un rendement quantique compris entre 50 et 65%, typique des colorants F-Bodipys. La bande d'émission présente une bonne image miroir par rapport à la bande d'absorption de plus basse énergie et le rendement quantique n'est pas affecté par la présence d'oxygène. Ces deux observations sont caractéristiques d'une relaxation radiative d'un état excité singulet. Il est également noté que les propriétés optiques ne sont pas affectées par la nature du contre ion en solution diluée.

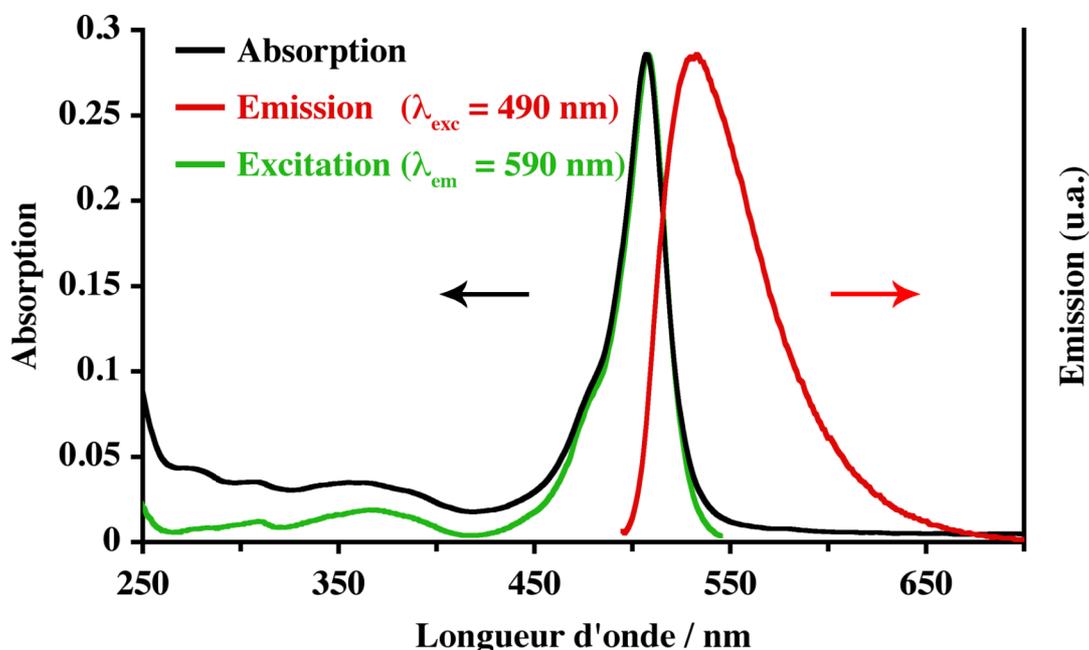


Figure 23 : Absorption, excitation ($\lambda_{emi} = 590$ nm), émission ($\lambda_{exc} = 490$ nm) de **BODDS-C₁₆Benzyl** en solution dans du CH_2Cl_2 ($c = 4 \times 10^{-6}$ M). Tous les spectres ont été mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante.

Composés	λ_{abs} (nm) ^a	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹) ^a	λ_F (nm) ^a	Φ_F ^b
BODDS-C₈Benzyl	507	78400	532	0.54
BODDS-C₁₂Benzyl	507	85300	532	0.62
BODDS-C₁₆Benzyl	507	71400	532	0.57
BODDS-P₁₂Gall	507	86400	532	0.58

Tableau 5 : Données spectroscopiques des complexes ioniques auto-assemblés; a) Mesurée dans du CH₂Cl₂ à t.a.; b) Déterminé dans du CH₂Cl₂ non dégazé ($c = 5 \times 10^{-7}$ M.) avec comme référence la rhodamine 6G ($\Phi_F = 0.78$ dans l'eau, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm). Tous les Φ_F ont été corrigés en fonction de l'indice de réfraction du milieu.

3.1.2. À l'état solide

Des mesures de fluorescence ont été réalisées sur les poudres vierges (sans traitement thermique) des différents complexes obtenus par recristallisation, à l'aide d'une fibre optique couplée à un spectrofluorimètre et les spectres correspondant sont présentés Figure 24. Le spectre d'émission de **BODDS-C₁₂Benzyl** montre une large bande d'émission s'étalant de 500 nm à plus de 800 nm et centrée à 677 nm. Ce fort déplacement de 145 nm vers les plus basses énergies, en comparaison avec l'émission en solution, est attribué à la présence d'agrégats ou d'amas spécifiques émissifs. Il est à noter que ce déplacement est beaucoup plus prononcé pour les motifs F-Bodipys que dans le cas de **ADS-C₁₂Benzyl** (déplacement ≈ 10 nm) suggérant une agrégation plus marquée des cœurs indacènes par rapport aux cristaux liquides ioniques basés sur des sels dianioniques d'anthracène.

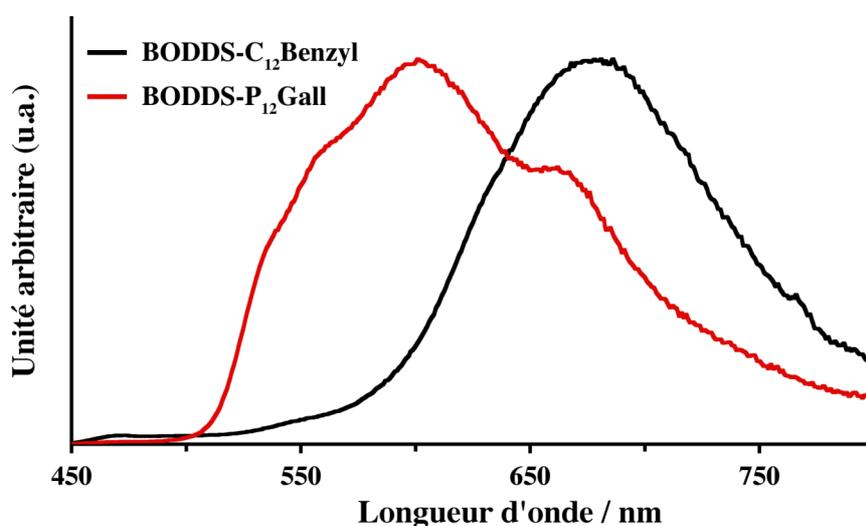


Figure 24 : Spectres d'émission à l'état solide de **BODDS-C₁₂Benzyl** et de **BODDS-P₁₂Gall** mesurés à température ambiante ($\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm).

Le spectre d'émission de **BODDS-P₁₂Gall** s'étend de 500 à 750 nm et présente une meilleure structuration avec deux maxima à 603 et 666 nm. En se basant sur les mesures en solution, l'épaulement situé à 557 nm est assigné à l'émission de l'espèce monomérique. Les bandes situées à 602 et à 666 nm sont essentiellement dues respectivement aux dimères et à des agrégats plus étoffés. La plus basse énergie observée pour la bande d'émission à l'état solide de **BODDS-C₁₂Benzyl** en comparaison à la bande d'émission de **BODDS-P₁₂Gall** témoigne de la présence d'agrégats de plus grande taille dans le cas du dérivé non-polymérisable. Il apparaît donc que la nature du cation influence l'organisation à l'état solide suggérant des comportements thermiques différents.

3.2. Étude du mésomorphisme des séries **BODDS-C_nBenzyl** (n = 8, 12, 16) et de **BODDS-P₁₂Gall**

3.2.1. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et microscopie en lumière polarisée (POM)

Les propriétés thermotropes de **BODDS-C_nBenzyl** (n = 8, 12, 16) et **BODDS-P₁₂Gall** ont été déterminées à l'aide de la combinaison de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de la microscopie optique polarisée (POM) et de la diffraction des rayons X (XRD). Il apparaît que tous les composés sont stables jusqu'à 180°C. Pour toutes les figures de DSC, la courbe bleue provient d'une mesure durant le second cycle de chauffe tandis que la courbe rouge provient d'une mesure durant le premier cycle de refroidissement.

3.2.1.1. **BODDS-C₈Benzyl**

Le profile DSC de **BODDS-C₈Benzyl** montre une transition réversible à 126°C (Figure 25). L'observation par POM confirme qu'au-delà de cette température, le produit se situe dans une phase liquide isotrope. Lors du refroidissement une texture de type « *pseudo-fan-shaped* » est observée, caractéristique des mésophases colonnaires hexagonales. On note la présence d'une transition de type vitreuse (T_g) à 30°C. Pour des températures inférieures à la T_g , le matériau se présente sous sa forme solide et une biréfringence est observée par POM. La transition vitreuse observée laisse suggérer une solidification lente du composé à basse température. Ce composé semble donc cristal liquide entre 30 et 128°C.

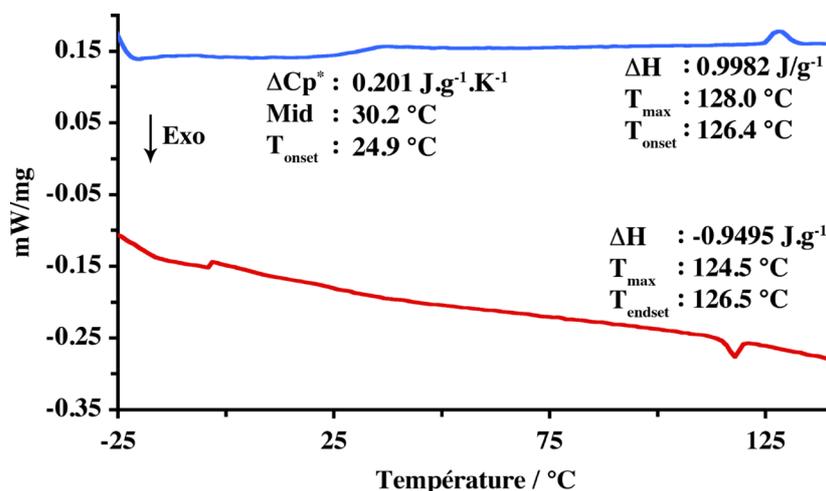


Figure 25 : Courbes DSC de **BODDS-C₈Benzyl** lors du deuxième cycle de chauffage (courbe bleue) et lors du premier cycle de refroidissement (courbe rouge) entre 0 et 140°C.

3.2.1.2. BODDS-C₁₂Benzyl

Le profil DSC de **BODDS-C₁₂Benzyl** montre une transition réversible à 129°C (Figure 26). L'observation par POM confirme qu'au-delà de cette température, le produit se situe dans sa phase liquide isotrope. Lors du refroidissement une texture de type « *pseudo-fan-shaped* » est observée (Figure 27), caractéristique des mésophases colonnaires hexagonales. Aucune autre transition n'est détectée sur une plus large gamme de température allant de -50 °C à 200°C. En comparant le profil calorimétrique des composés **BODDS-C₁₂Benzyl** et **BODDS-C₈Benzyl**, il est intéressant de constater que l'élongation de la chaîne aliphatique n'entraîne pas une augmentation de la température d'isotropisation dans le cas du dérivé dodécyle. Ce composé semble cristal liquide entre -50 et 129°C.

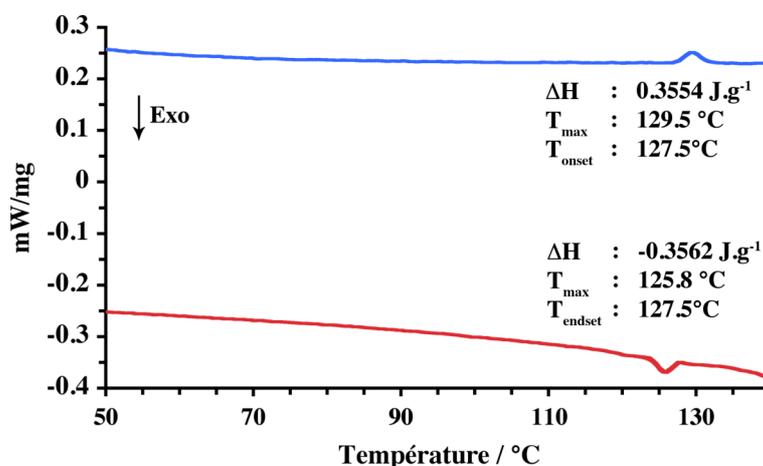


Figure 26 : Courbes DSC de **BODDS-C₁₂Benzyl** lors du deuxième cycle de chauffage (courbe bleue) et lors du premier cycle de refroidissement (courbe rouge) entre 50 et 140°C.

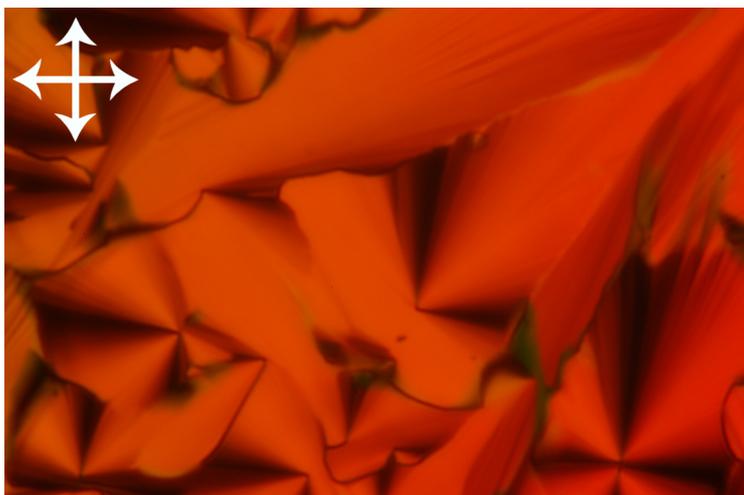


Figure 27 : BODDS-C₁₂Benzyl observé par microscopie optique à lumière polarisée (symbolisée par la croix dans le coin supérieur gauche) à 100°C pendant le cycle de refroidissement.

3.2.1.3. BODDS-C₁₆Benzyl

Une transition réversible centrée à 40°C est observée dans la gamme de température explorée (10 à 210°C). L'observation par POM montre qu'à une température inférieure à 40 °C, le composé BODDS-C₁₆Benzyl se présente sous forme d'une phase solide biréfringente tandis qu'au-dessus de 70°C, le complexe ionique est mou et malléable. L'observation de biréfringence même à haute température (<150°C) confirme la nature cristal-liquide du composé étudié. La forte valeur de l'enthalpie (~30 J.g⁻¹) observée pour la transition centrée à 40°C est attribuée à une transformation d'un état solide à un état cristal liquide. Ce composé semble donc être cristal liquide au-dessus de 50 °C.

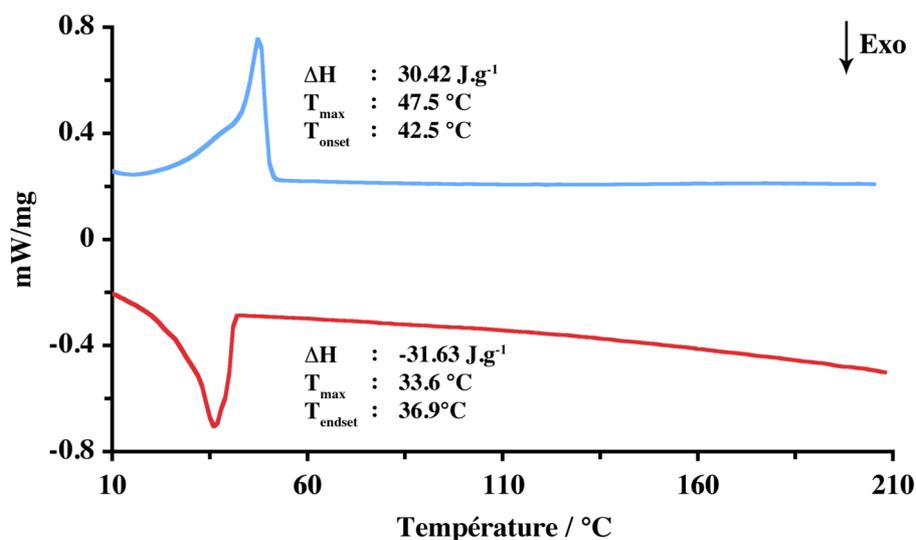


Figure 28 : Courbes DSC de BODDS-C₁₆Benzyl lors du deuxième cycle de chauffage (courbe bleue) et lors du premier cycle de refroidissement (courbe rouge) entre 10 et 210°C.

3.2.1.4. BODDS-P₁₂Gall

La courbe initiale DSC, lors de la première chauffe, montre un large pic endotherme centré à 47°C et l'observation par POM confirme qu'au-delà de cette température, le composé se trouve dans sa forme liquide isotrope. Lors du refroidissement, le produit reste dans une phase isotrope jusqu'à -30°C et aucune autre transition n'est observée en DSC entre -30 et 180°C. Il apparaît que ce composé ne possède pas de propriété mésomorphe et que son état le plus stable à température ambiante est celui d'un matériau solide amorphe.

3.2.2. Étude par diffraction des rayons X (XRD)

Afin de confirmer le comportement mésomorphe des complexes ioniques étudiés par POM et par DSC, l'étude par diffraction des rayons X dans la région des petits et des grands angles en fonction de la température a été réalisée. Toutes ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Dr Joaquín Barberá de l'Université de Zaragoza en Espagne. Afin de minimiser l'effet d'éventuelle dégradation thermique, le protocole expérimental a été réalisé dans l'ordre suivant : (i) mesure à température ambiante sur le composé obtenu après recristallisation; (ii) mesure à température ambiante après traitement thermique (**BODDS-C₈Benzyl**, **BODDS-C₁₂Benzyl**, **BODDS-C₁₆Benzyl**, 140°C); (iii) mesure à haute température.

Tous les composés se présentent sous forme cristalline dans leur état vierge. **BODDS-C₈Benzyl** et **BODDS-C₁₆Benzyl** recristallisent après traitement thermique tandis que **BODDS-C₁₂Benzyl** se maintient dans une phase cristal liquide. Le cliché XRD obtenu pour **BODDS-C₁₂Benzyl** est représenté en Figure 29.

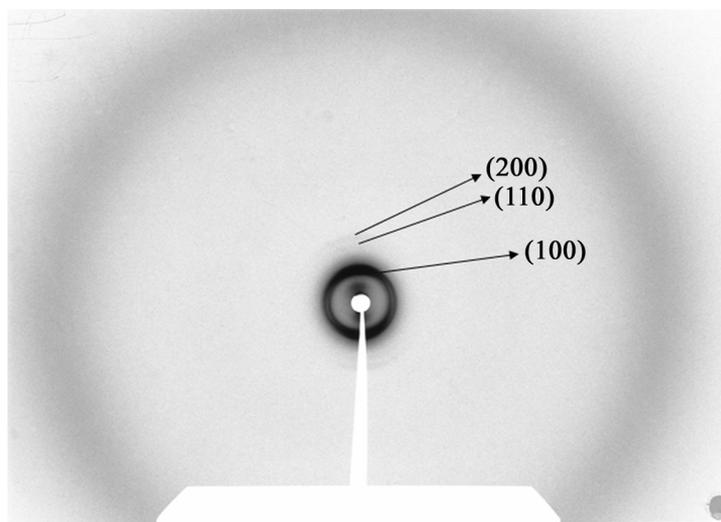


Figure 29 : Cliché de diffraction des Rayons X de **BODDS-C₁₂Benzyl** dans sa mésophase colonnaire hexagonale à température ambiante après traitement thermique.

On remarque la présence de trois anneaux de diffraction dans la région des faibles angles et un large halo diffus dans la région des grands angles provenant du caractère liquide des chaînes alkyles portées par les complexes ioniques étudiés. En appliquant la loi de Bragg aux angles dont sont issus les anneaux de diffraction, il est possible de déterminer les distances (d) séparants les différents plans responsables de la diffraction des rayons X. En calculant le rapport entre les distances des différentes couches, il devient possible de déterminer la symétrie de la phase étudiée. Il est trouvé que : $d_{10} = 38.9 \text{ \AA}$, $d_{11} = 22.5 \text{ \AA}$ et $d_{20} = 19.5 \text{ \AA}$ et présente un ratio $d_{11} = d_{10} / \sqrt{3}$ et $d_{20} = d_{10} / 2$. Il est déduit sans ambiguïté que **BODDS-C₁₂Benzyl** forme une phase colonnaire hexagonale sur toute la gamme de température étudiée (25°C à 140°C).

L'étude des diffractogrammes de **BODDS-C₈Benzyl** et **BODDS-C₁₆Benzyl** se révèle plus complexe. Sur les clichés obtenus par diffraction des rayons X, seulement un ou deux halos de diffraction sont présents dans la région des faibles angles dans un rapport 2 pour 1 selon la valeur de d calculée. Plusieurs hypothèses existent à propos de l'organisation moléculaire:

(i) Les pics de diffraction peuvent provenir de la première et de la deuxième réflexion d'une phase smectique ($d_{10} = 2 \times d_{20}$). Dans ce cas d_{10} est directement la valeur correspondante à l'épaisseur de la couche.

(ii) Les pics sont les réflexions engendrées par les plans hkl (100 et 200) d'une mésophase colonnaire hexagonale, la réflexion 110 étant absente³⁴⁻³⁶.

La deuxième interprétation semble la plus raisonnable. Cette hypothèse se base sur les arguments suivants :

(a) La symétrie colonnaire hexagonale de la mésophase de **BODDS-C₁₂Benzyl** laisse suggérer que **BODDS-C₈Benzyl** et **BODDS-C₁₆Benzyl** suivent la même tendance.

(b) Le cation **C_nBenzyl⁺** est composé par un noyau aromatique auquel sont attachées des chaînes alkyles. En s'appuyant sur la différence de surface occupée par les chaînes alkyles et le noyau aromatique il apparaît qu'une mésophase de type smectique A n'offrirait pas un volume suffisant aux fragments hydrocarbonés. Une organisation en colonne permet de mieux accommoder la différence de volume entre la partie aromatique et les chaînes carbonées.

(c) Si la mésophase est smectique, de simples calculs nous permettent d'accéder à la valeur de la surface occupée par une molécule. Si la densité est connue, le volume moléculaire peut être déduit

de la masse moléculaire ($V_m = M/(0.6022 \times \rho)$) avec V_m le volume moléculaire en \AA^3 , M la masse moléculaire et ρ la densité en g.cm^{-3} . Le dividende du volume moléculaire par l'épaisseur d'une couche (d) permet l'accès à la valeur de la surface d'une molécule dans le plan d'une couche contenue dans une mésophase smectique. Des valeurs de $80/\rho \text{ \AA}^2$ pour **BODDS-C₈Benzyl**, $88/\rho \text{ \AA}^2$ pour **BODDS-C₁₂Benzyl**, et $94/\rho \text{ \AA}^2$ pour **BODDS-C₁₆Benzyl** sont déduites. Il est raisonnable de considérer que la densité est identique pour les 3 composés et plus généralement que la densité avoisine 1g.cm^{-3} pour les composés organiques. Il est observé que plus les chaînes carbonées sont longues, plus la surface occupée par la molécule dans le plan sera élevée (une augmentation de 18% entre $n = 8$ et $n = 16$). Cette tendance est en contradiction avec une mésophase de type smectique car l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles devrait influencer la longueur de la molécule et non son épaisseur.

(d) D'un autre côté, si la mésophase est colonnaire hexagonale, la division du V_m moléculaire par l'aire d'une cellule hexagonale à deux dimensions S nous permet de déduire la hauteur h occupée par chaque molécule dans une colonne donnée $h = V_m/S$. Il en découle que $h = 2.22/\rho \text{ \AA}$ pour **BODDS-C₈Benzyl**, $h = 2.14/\rho \text{ \AA}$ pour **BODDS-C₁₂Benzyl** et $h = 2.08/\rho \text{ \AA}$ pour **BODDS-C₁₆Benzyl**. La variation de la hauteur qu'occupe une molécule n'est que de 3% et peut être considérée comme constante. Ces valeurs sont en accord avec une mésophase de type colonnaire car l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles augmente le diamètre du disque mais en aucun cas la distance entre les différents disques formant les colonnes. Il paraît évident qu'une molécule ne peut pas se situer dans une couche de $2\text{-}2.1 \text{ \AA}$ car cela impliquerait également une distance inter-plateaux de $2\text{-}2.1 \text{ \AA}$, or la distance minimale connue d'interaction supramoléculaire est le $\pi\text{-}\pi$ stacking dont la valeur est de 3.3 \AA . Il paraît donc raisonnable d'estimer que deux molécules seraient contenues dans une couche de 4.2 \AA .

Les données obtenues par l'étude de diffractions des rayons X pour les composés **BODDS-C_nBenzyl** ($n = 8, 12, 16$) sont répertoriées Tableau 6.

Composés	Température °C	Phase	hkl	d_{mes} (intensité)	Paramètre de maille (\AA)	S (\AA^2)
BODDS-C₈Benzyl	25 ^a	Cr				
	25 ^b	Col _h	100 200	31.2 (VS) 15.9 (M) 4.4 ^c (L)	a = 37.2	1198
BODDS-C₁₂Benzyl	25 ^a	Cr				

BODDS- C₁₂Benzyl	25 ^b	Col _h	100	39.0 (VS)	a = 45.0	1755
			110	22.5 (M)		
			200	19.5 (L)		
	114	Col _h	100	35.7 (VS)	a = 41.0	1455.5
			200	17.7 (M)		
				4.4 ^c (L)		
BODDS- C₁₆Benzyl	25 ^a	Cr			a = 45.1	2208
	25 ^b	Cr				
	130	Col _h	100	39.1 (VS)		
				4.6 ^c (L)		

Tableau 6 : Cr, phase cristalline; Iso, liquide isotrope; Col_h, mésophase colonnaire hexagonale. d_{mes} est la distance mesurée entre les couches induisant les pics de diffraction; I est l'intensité de la réflexion (VS: très forte, M: moyenne, W: faible, L: large); hkl sont les indices de réfraction correspondant à la phase Col_h; a est le paramètre de maille de la mésophase hexagonale colonnaire ($a = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \langle d_{10} \rangle$ avec $\langle d_{10} \rangle = \frac{1}{N_{hk}} \left(\sum_{n,k} d_{hk} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + hk} \right)$, ou N_{hk} est le nombre de réflexion hk); S est l'aire de la maille hexagonale ($S = a \times \langle d_{10} \rangle$ pour Col_h). a) Avant traitement thermique; b) Après traitement thermique. c) Valeur maximum du halo diffus.

Les calculs réalisés précédemment indiquent que chaque disque contient deux complexes ioniques. Ces disques s'empilent de manière régulière afin de former des colonnes, elles-mêmes capable de s'agencer selon une symétrie hexagonale. Les 2 cœurs rigides fluorescents dianioniques occupent le centre de la colonne tandis que les chaînes hydrocarbonées présentes sur les cations mésogènes remplissent tous l'espace disponible autour du cœur rigide de la colonne. Une représentation schématique est donnée Figure 30.

Cependant il est important de mentionner que cette représentation n'est qu'un modèle simplifié. Il est très probable que les molécules contenues dans un disque ne soient pas réellement coplanaires mais réparties de manière statistique afin de former un continuum aromatique tout le long du centre de la colonne.

Des calculs géométriques sur le système ionique **C_nBenzyl⁺** et **BF₄⁻**, décrits par le groupe du Pr. Kato¹⁶, indiquent que les plateaux formant la mésophase hexagonale colonnaire sont constitués par 4 cations et 4 anions. Il apparaît que la géométrie de la mésophase soit imposée par le fragment imidazolium et que les plateaux soient toujours formés par 4 cations et 4 monoanions ou 2 dianions dans notre cas. Seuls les paramètres de maille sont naturellement affectés par la nature, la taille et le nombre d'anions (mono ou dianions).

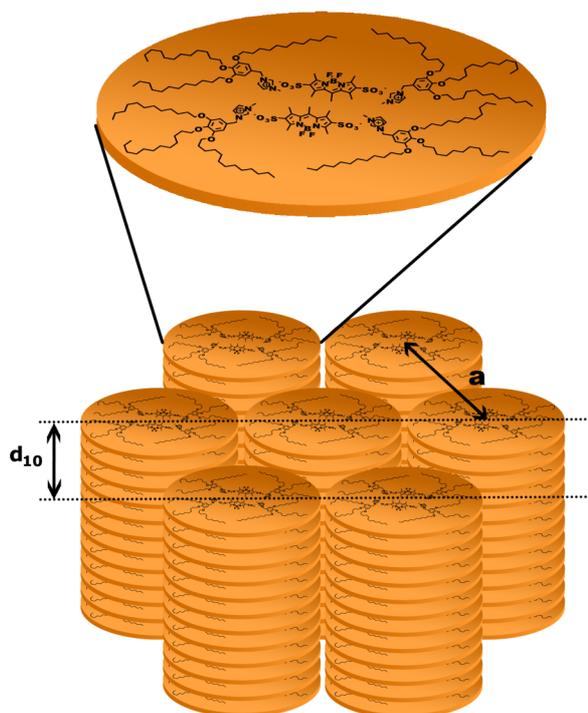


Figure 30 : Modèle d'organisation proposé pour **BODDS-C₁₂Benzyl** dans la mésophase colonnaire hexagonale. $d_{10} = 3.9$ nm, $a = 4.5$ nm.

Afin de clarifier l'étude calorimétrique effectuée sur les différents complexes ioniques, le Tableau 7 résume les différentes transitions et leurs valeurs en fonction de la température. Pour confirmer la formation de mésophases, une étude de diffraction des rayons X a été réalisée sur **BODDS-C_nBenzyl** et sur **BODDS-P₁₂Gall**.

Composé	Température de transition / °C ($\Delta H =$ enthalpie / $J.g^{-1}$)
BODDS-C₈Benzyl	Cr 30 Col _h 128 (1.00) Iso
	Iso 124.5 (-0.95) Col _h
BODDS-C₁₂Benzyl	Col _h 129.5 (0.36) Iso
	Iso 126 (-0.36) Col _h
BODDS-C₁₆Benzyl	Cr 47.5 (26.9) Col _h 240 (dec)
	Col _h 33.6 (-31.63.5) Cr
BODDS-P₁₂Gall	Solide amorphe 25

Tableau 7 : Comportement thermique des complexes ioniques **BODDS-C_nBenzyl** ($n = 8, 12, 16$) et **BODDS-P₁₂Gall**. Cr, phase cristalline; Iso, liquide isotrope; Col_h, mésophase colonnaire hexagonale; dec, décomposition basée sur la RMN ¹H du résidu.

3.3. Luminescence de la mésophase colonnaire hexagonale de BODDS-C₁₂Benzyl

Des mesures de fluorescence en fonction de la température ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$) ont été réalisées avec les composés **BODDS-C_nBenzyl** ($n = 8, 12, 16$) présentant une mésophase colonnaire hexagonale. Avant de procéder aux mesures, les produits ont systématiquement été chauffés jusqu'à leur point d'isotropisation puis refroidis à température ambiante, sauf pour **BODDS-C₁₆Benzyl** (chauffé à 150°C). Il est à souligner qu'avant chaque mesure, le produit est stabilisé pendant 20 minutes à la température à laquelle les mesures sont effectuées. Afin de limiter la discussion, nous nous restreindrons à l'étude de la fluorescence à l'état solide du composé **BODDS-C₁₂Benzyl** dont le spectre d'émission en fonction de la température est représenté Figure 31. La mesure à l'état solide est réalisée avant traitement thermique et révèle la fluorescence du produit isolé après purification. Une fois le composé placé dans sa mésophase on peut distinguer la présence de 3 types d'agrégats émissifs différents émettant à 540, 621 et 650 nm. Cependant l'intensité de luminescence décroît en augmentant la température s'expliquant par une désactivation non-radiative thermique; ce phénomène apparaît comme étant réversible. Ce fort déplacement d'émission entre l'état solide et en solution ($\lambda_{\text{em}} = 532 \text{ nm}$) s'explique par la présence d'agrégats émissifs. L'émission des agrégats est induite par l'interaction des moments dipolaires de transition des fragments borodiazas-indacènes.

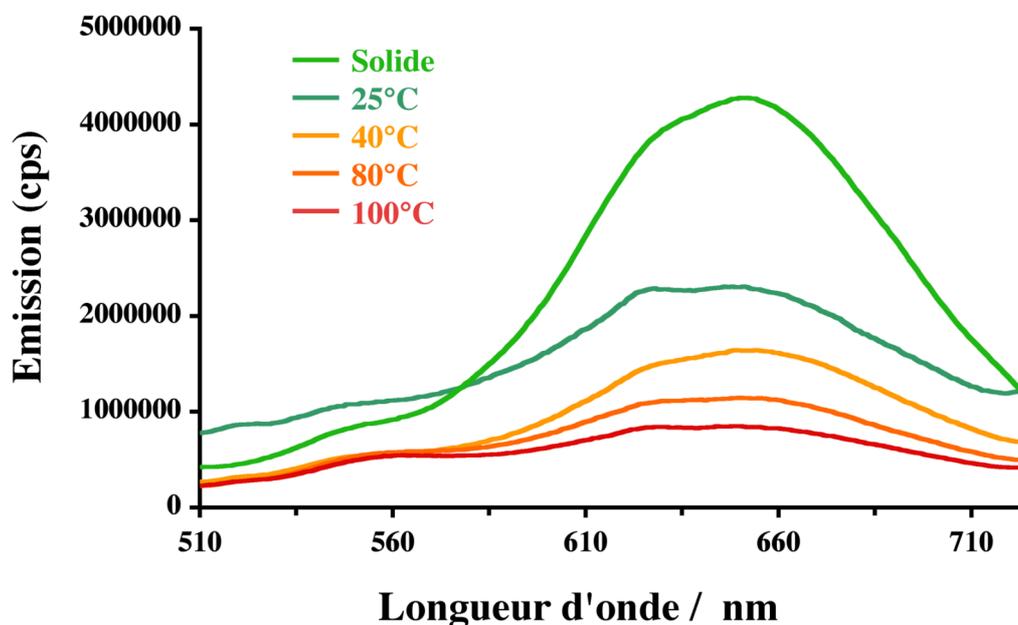


Figure 31 : Spectre d'émission de **BODDS-C₁₂Benzyl** dans sa mésophase colonnaire hexagonale en fonction de la température ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$). La mesure solide a été réalisée avant traitement thermique.

L'observation de tels agrégats dans nos systèmes confirme le caractère conjugué des noyaux aromatiques formant le cœur rigide de la colonne. Cependant aucune différence majeure n'est remarquée entre les spectres d'émission du composé à l'état vierge (obtenu après recristallisation) et dans sa mésophase colonnaire hexagonale comme dans le cas de l'anthracène (**ADS-C₁₆Benzyl** en particulier). Il est probable que **BODDS-C₁₂Benzyl** s'organise déjà en mésophase colonnaire hexagonale dans son état vierge.

3.4. Polymère ionique basé sur **BODDS-P₁₂Gall**

3.4.1. Synthèse

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur **BODDS-P₁₂Gall** à 150°C et à température ambiante confirme la nature amorphe du composé comme préalablement observé lors de l'étude en DSC. Cependant, il s'avère que ce complexe ionique forme de bons films après évaporation lente de dichlorométhane sur une plaque de verre. Tirant avantage des fonctions acrylates polymérisables présentes en bout des chaînes aliphatiques, une photopolymérisation a été réalisée dans le but de fixer le cœur fluorescent dans une matrice polymérique. Pour ce faire, une solution de **BODDS-P₁₂Gall** ($c = 10^{-3}$ M) contenant 10% w/w de 1-hydroxycyclohexyl-phényle-cétone comme photoinitiateur a été déposée sur une plaque de verre et laissée à l'air en absence de lumière afin d'assurer une évaporation lente de la solution. Après séchage et traitement thermique à 65°C, le film a été exposé sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm, 5 mW.cm^{-2}) pendant 60 minutes à 30°C. L'insolubilité du film obtenu après irradiation dans du dichlorométhane permet de confirmer l'efficacité de la polymérisation. De plus, une diminution de 85% de la bande acrylate présente en FT-IR à 850 cm^{-1} est observée. Notons que la seconde bande acrylate à 1637 cm^{-1} est masquée par la fonction ester liant l'imidazolium et la fonction gallate. Il est à noter que tous les fragments acrylates n'ont pas réagi dans les conditions utilisées, ceci pouvant être lié à un temps d'irradiation trop faible, une quantité insuffisante d'initiateur ou d'un problème de proximité des fonctions polymérisables dans le film.

3.4.2. Propriétés optiques

L'observation par POM montre par l'absence de biréfringence que le polymère se situe dans un état amorphe. L'utilisation d'un masque pendant la photopolymérisation permet de limiter l'irradiation à une certaine zone. Les zones non polymérisées peuvent être retirées par simple dissolution par du dichlorométhane. Sous irradiation à 365 nm, le film apparaît fortement fluorescent (Figure 32a). Il est intéressant de discerner 2 domaines de fluorescence différents observables à l'œil nu (rouge et vert) dans la matrice figée (Figure 32b).

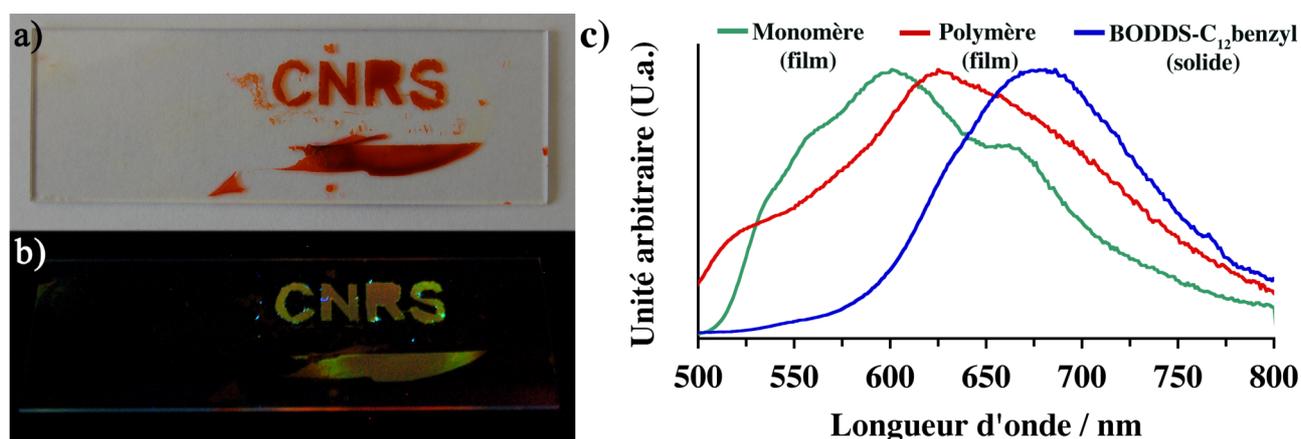


Figure 32 : Film obtenu par photopolymérisation de **BODDS-P₁₂Gall** au travers d'un masque observé sous : a) lumière ambiante; b) Lumière UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm) ; c) Spectre d'émission à l'état solide mesuré a température ambiante de **BODDS-P₁₂Gall** avant et après photopolymérisation.

Le spectre d'émission du film polymérisé mesuré à température ambiante s'étale de 500 à plus de 800 nm et montre 2 maxima à 530 et à 626 nm correspondant aux zones verte et rouge observées préalablement. Avant polymérisation, le monomère présente une bande d'émission s'étalant de 500 à 800 nm et présentant 2 épaulements à 533 et 558 et deux maxima discernables à 602 et 666 nm. L'allure de la bande d'émission est moins structurée dans le polymère que dans le monomère. Un léger déplacement vers les plus faibles énergies (≈ 20 nm) est observé dans le cas du film polymérisé témoignant de la présence d'agrégats d'ordre plus élevé. Les émissions à 540 et 626 nm sont attribuées à celles du monomère et d'agrégats de plus grand ordre. Il est possible qu'avant photopolymérisation certains fragments acrylates tendent à s'intercaler entre les motifs Bodipys par affinité de polarité, restreignant ainsi la formation d'agrégats. Lors de l'irradiation UV, les fonctions acrylates réagiront entre elles afin de polymériser limitant leur interaction entre les nuages électroniques du cœur borodiazas-indacène et donnant ainsi naissance à des agrégats de plus grand ordre.

4. Conclusion

Dans un premier temps, une première série de sels fonctionnalisés a été synthétisée par auto-assemblage ionique d'un cœur rigide fluorescent chargé de F-Bodipy disulfonate avec deux cations mésogènes non luminescents formés par des dérivés d'imidazolium. La stœchiométrie dans un rapport de 2 : 1 (cations : colorant) a été prouvée sans ambiguïté par les analyses élémentaires et par spectrométrie RMN du proton. Les mesures de la fluorescence à l'état solide des poudres obtenues après cristallisation de **BODDS-C₁₂Benzyl** montre une émission s'étalant sur une gamme de 200 nm et se situant à des plus basses énergies que l'émission en solution ($\lambda_{emi} = 532$ nm).

L'observation de plusieurs maxima est à corrélérer avec la présence d'agrégats impliquant le couplage du moment dipolaire de transitions de plusieurs cœurs boradiaza-s-indacènes. L'utilisation de cations de type **C_nBenzyl⁺** en présence de F-Bodipy disulfonate permet la formation de mésophase colonnaire hexagonale caractérisée par DSC, POM et diffractions des rayons X. Il apparaît que les plateaux formant les colonnes sont composés par 2 paires de cations et une paire d'anion comme dans le cas de **ADS-C₁₂Benzyl**. Des mesures de fluorescence à l'état solide des mésophases indiquent que les fragments F-Bodipys ne sont pas isolés mais forment des agrégats émissifs mettant à jour le caractère électroniquement conjugué du continuum aromatique formant le cœur de la colonne.

L'introduction de fonctions acrylates au bout des chaînes alkyles composant le cation mésogène d'imidazolium permet l'obtention d'un nouveau complexe ionique polymérisable **BODDS-P₁₂Gall**. L'étude par DSC, POM et diffraction des rayons X révèle que le composé est dépourvu de toute organisation à l'état solide. L'émission à l'état solide de **BODDS-P₁₂Gall** est mieux définie que **BODDS-C₁₂Benzyl** et présente deux maxima d'émission à 603 et 666 nm indiquant que les agrégats formés par le complexe ionique polymérisable sont de natures différentes que dans le cas de **BODDS-C₁₂Benzyl**. Les fonctions acrylates présentes en bout de chaîne alkyle permettent la formation d'un film ionique polymérisable en présence d'un photo-initiateur sous irradiation UV. L'étude de la fluorescence à l'état solide démontre un déplacement bathochromique de 20 nm de la forme polymérisée résultat de la formation d'agrégats de plus grand ordre lors de la photopolymérisation. L'utilisation de complexes auto-assemblés ioniques permet d'accéder rapidement à des matériaux possédant des propriétés cristal liquides et pouvant former des films stables et polymérisables sur une grande gamme de température. Malheureusement l'organisation en colonnes dans le film n'est pas conservée comme le témoigne l'étude des diffractions des rayons X. Tout comme dans le cas des composés **ADS-C_nBenzyl** étudiés en partie B de ce chapitre, il serait intéressant de réaliser des études en spectroscopie d'absorption sur des solutions plus concentrées de **BODDS-C_nBenzyl** (n = 8, 12, 16) afin de forcer l'agrégation et d'observer alors d'éventuelles absorptions caractéristiques d'agrégats H et J. La manière d'agrégation pourrait apporter des informations quant à l'empilement (cofacial ou de type J) des noyaux aromatiques formant le cœur de la colonne. De plus la formation par *spin coating* de film d'épaisseur connue pourrait être utile pour la détermination d'un rendement quantique donnant ainsi des informations quant à la proportion d'agrégats émettant au sein du film. Il serait également intéressant de modifier la structure moléculaire du cœur dianionique en introduisant des groupements encombrés afin de favoriser certains types d'agrégats. De plus, des études électrochimiques de ces composés pourraient être réalisées afin de déterminer la valeur des énergies de la HOMO et de la LUMO. En fonction des résultats, il serait envisageable d'incorporer ces composés dans des dispositifs de type

OLED. De plus, les composés **BODDS-C₈Benzyl** et **BODDS-C₁₂Benzyl** s'organisant en mésophase colonnaire hexagonale à température ambiante, leur incorporation dans de tels dispositifs permettrait d'évaluer la mobilité des électrons et des trous et de les comparer avec le complexe ionique **BODDS-C₁₆Benzyl** qui est dans un état cristallin à température ambiante.

Références bibliographiques

- 1) Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A., *Pranama* **1977**, 9, 471.
- 2) Lashat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4832.
- 3) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D., *Science* **2001**, 293, 1119.
- 4) Diring, S.; Camerel, F.; Donnio, B.; Dintzer, T.; Toffanin, S.; Capelli, R.; Muccini, M.; Ziessel, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18177.
- 5) Seguy, I.; Jolinat, P.; Destruel, P.; Farenc, J.; Mamy, R.; Bock, H.; Ip, J.; Nguyen, T. P., *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 5442.
- 6) Bayer, A.; Hübner, J.; Kopitzke, J.; Oestreich, M.; Rühle, W.; Wendorff, J. H., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4596.
- 7) Jenekhe, S. A.; Osaheni, J. A., *Science* **1994**, 265, 765.
- 8) de Halleux, V.; Calbert, J. P.; Brocorens, P.; Cornil, J.; Declercq, J.-P.; Bredas, J.-L.; Geerts, Y., *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 649.
- 9) Hayer, A.; De Halleux, V.; Koehler, A.; El-Garouhy, A.; Meijer, E. W.; Barbera, J.; Tant, J.; Levin, J.; Lehmann, M.; Gierschner, J.; Cornil, J.; Geerts, Y. H., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7653.
- 10) Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C., *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2245.
- 11) Chen, Z.; Baumeister, U.; Tschierske, C.; Würthner, F., *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 450.
- 12) Cheng, X.; Bai, X.; Jing, S.; Ebert, H.; Prehm, M.; Tschierske, C., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4588.
- 13) Artzner, F.; Veber, M.; Clerc, M.; Levelut, A.-M., *Liq. Cryst.* **1997**, 23, 27
- 14) Fuller, J.; Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Haworth, D., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 299.
- 15) Ringstrand, B.; Monobe, H.; Kaszynski, P., *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4805.
- 16) Yoshio, M.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 994.

- 17) Yoshio, M.; Kagata, T.; Hoshino, K.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5570.
- 18) Motoyanagi, J.; Fukushima, T.; Aida, T., *Chem. Commun.* **2005**, 101.
- 19) Antonietti, M., *Macromolecules* **1994**, *27*, 6007.
- 20) Wang, Z.; Medforth, C. J.; Shelnutt, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15954.
- 21) Jing, B.; Chen, X.; Zhao, Y.; Wang, X.; Ma, F.; Yue, X., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2037.
- 22) Guan, Y.; Yu, S.-H.; Antonietti, M.; Boettcher, C.; Faul, C. F. J., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1305.
- 23) Guan, Y.; Antonietti, M.; Faul, C. F. J., *Langmuir* **2002**, *18*, 5939.
- 24) Camerel, F.; Ulrich, G.; Barbera, J.; Ziessel, R., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2189.
- 25) Camerel, F.; Strauch, P.; Antonietti, M.; Faul, C. F. J., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3764.
- 26) Camerel, F.; Faul, C. F. J., *Chem. Commun.* **2003**, 1958.
- 27) Camerel, F.; Antonietti, M.; Faul, C. F. J., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2160.
- 28) Camerel, F.; Barbera, J.; Otsuki, J.; Tokimoto, T.; Shimazaki, Y.; Chen, L.-Y.; Liu, S.-H.; Lin, M.-S.; Wu, C.-C.; Ziessel, R., *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3462.
- 29) Cicerone, M. T.; Blackburn, F. R.; Ediger, M. D., *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*.
- 30) Moorthy, J. N.; Venkatakrisnan, P.; Natarajan, P.; Huang, D.-F.; Chow, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17320.
- 31) Meng, H.; Sun, F.; Glodfinger, M. B.; Jaycox, G. G.; Li, Z.; Marshall, W. J.; Blackman, G. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2406.
- 32) Acquavella, M. F.; Evans, M. E.; Farragher, S. W.; Nevoret, C. J.; Abelt, C. J., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2894.
- 33) Hughes, R. E.; Hart, S. P.; Smith, D. A.; Movaghar, B.; Bushby, R. J.; Boden, N., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6638.
- 34) Strzelecka, H.; Jallabert, C.; Veber, M.; Davidson, P.; Levelut, A.-M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *161*, 395.
- 35) Zheng, H.; Xu, B.; Swager, T. M., *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 907.
- 36) Barberá, J.; Bardají, M.; Jiménez, J.; Lguna, A.; Martínez, M. P.; Oriol, L.; Serrano, J. L.; Zaragoza, I., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8994.

- 37) Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184.
- 38) Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A., *New J. Chem.* **2007**, *31*.
- 39) Ziessel, R., *Compt. Rendus. Acad. Sciences Chimie* **2007**, *10*, 622.
- 40) Loudet, K.; Burgess, K., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891.
- 41) Ulrich, G.; Goze, C.; Guardigli, M.; Roda, A.; Ziessel, R., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3694.
- 42) Ulrich, G.; Goze, C.; Goeb, S.; Retailleau, P.; Ziessel, R., *New J. Chem.* **2006**, *30*, 982.
- 43) Ulrich, G.; Goeb, S.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R., *Synlett* **2007**, *10*, 1517.
- 44) Rousseau, T.; Cravino, A.; Roncali, J.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R., *Chem. Commun.* **2009**, 1673.
- 45) Rousseau, T.; Cravino, A.; Roncali, J.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2298.
- 46) Gareis, T.; Huber, C.; Wolfbeis, O. S.; Daub, J., *Chem. Commun.* **1997**, 1717.
- 47) The Handbook : A guide to fluorescent Probes and Labeling Technologies, t. e., R.P. Haugland, 2005, Invitrogen <http://www.probes.invitrogen.com>.
- 48) Hepp, A.; Ulrich, U.; Schmechel, R.; von Seggern, H.; Ziessel, R., *Synth. Met.* **2004**, *146*, 11.
- 49) Camerel, F.; Ulrich, G.; Bonardi, L.; Charbonnière, L.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Retailleau, P.; Ziessel, R., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5009.
- 50) Camerel, F.; Bonardi, L.; Schmutz, M.; Ziessel, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4548.
- 51) Boyer, J. H.; Haag, A. M.; Sathyamoorthi, G.; Soong, M.-L.; Thangaraj, K.; Pavlopoulos, T. G., *Heteroatom Chem.* **1993**, *4*, 39.
- 52) Neises, B.; Steglich, W., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 522.
- 53) Harriman, A.; Mallon, L. J.; Goeb, S.; Ulrich, G.; Ziessel, R., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4553.
- 54) Harriman, A.; Mallon, L. J.; Ziessel, R., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11461.

Chapitre V

Nanoparticules luminescentes par auto-assemblage d'un
colorant lipidique

1. Introduction

1.1. Synthèse de nanoparticules fluorescentes

Au cours de ces dernières années, la préparation de nanoparticules (NPs) fluorescentes a suscité un intérêt considérable en raison de leur petite taille (10-100 nm) et de leurs propriétés de luminescence avec des applications potentielles comme l'imagerie cellulaire^{1,2} et la science des matériaux^{3,4}. Une des techniques permettant l'accès à ce type de matériaux consiste à doper une nanoparticule d'accueil avec un fluorophore. Dans ce contexte, le groupe du Dr. Prasad⁵ publia l'utilisation de NPs de silice (Si-NPs) dopées avec un dérivé d'anthracène et de porphyrine et démontra l'utilisation de ce nouveau matériau dans la thérapie biphotonique. Il fut démontré par le groupe du Pr. Prodi⁶ que des NPs à base de silice et de polyéthylène glycol peuvent être dopées par un complexe d'iridium permettant ainsi l'électro-chimie-luminescence du complexe en milieu aqueux. Outre des Si-NPs il est également possible de générer des nanoparticules à base de phosphate de calcium⁷ ou de nucléotides⁸ et de doper les matrices nanométriques obtenues avec des fluorophores organiques. Une autre approche permettant l'accès à des nanoparticules organiques fluorescentes (NOFs) consiste à auto-assembler des polymères π -conjugués par le biais d'interactions hydrophobes et π - π . En 2005, le groupe du Pr. Lai⁹ publia la formation de nanoparticules par auto-assemblage d'un polymère d'azulène-thiophène comportant des chaînes hydrocarbonées (Figure 1a). Lors d'ajout de méthanol dans une solution de chloroforme contenant le polymère, les chaînes alkyles se regroupent sous l'effet d'interactions hydrophobes tandis que les noyaux polyaromatiques s'empilent au moyen d'interactions π - π . Cette technique de synthèse de nanoparticules est appelée méthode par précipitation. Il fut démontré qu'un accroissement de la taille des NOFs s'accompagnait d'une amplification de l'intensité de luminescence, se justifiant par la suppression de voies non-radiatives à l'état solide.

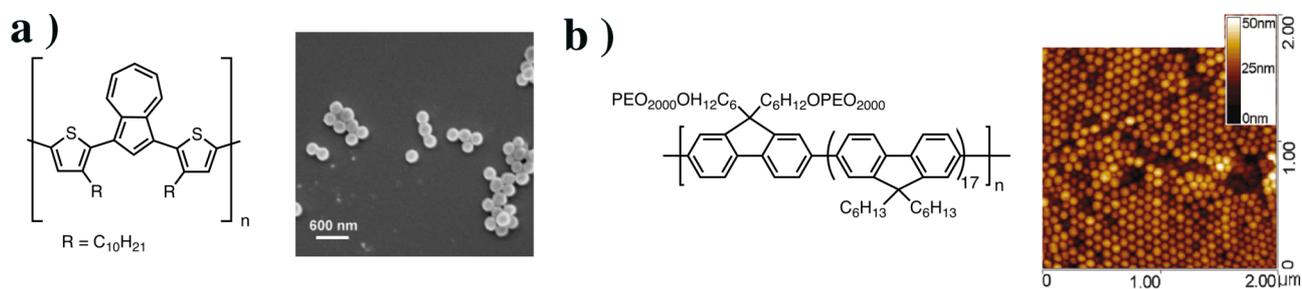


Figure 1 : Exemples de polymères fluorescents s'auto-assemblant en nanoparticules. a) Poly azulène-thiophène et le cliché SEM correspondant; b) Dérivé polyfluorène et le cliché AFM correspondant.

En 2008 le groupe du Pr. Loh¹⁰ décrit la synthèse d'un polymère de fluorène fonctionnalisé par des chaînes paraffiniques et des fragments polyéthylène glycol. Le caractère amphiphile du polymère synthétisé a permis son auto-assemblage en nanoparticules sphériques d'une taille moyenne de 85 nm présentant une forte luminescence (Figure 1b).

Depuis le développement de la chimie supramoléculaire, l'interaction entre des petites entités moléculaires (monomères) a été fortement étudiée et de nombreuses structures basées sur l'assemblage d'édifices π -conjugués ont été publiées¹¹. Cependant, dans la majorité des cas, l'agrégation de molécules fluorescentes en nanoparticules s'accompagne d'une extinction de fluorescence en raison d'interaction forte entre l'état fondamental et l'état excité de molécules se trouvant en contact rapproché dans la particule¹². Toutefois, des agrégats émissifs formés de petites molécules ont été mis à jour tandis que ces mêmes molécules, dispersées en solution, ne présentaient qu'une très faible luminescence. Par exemple, les dérivés d'hexaphenylsiloles¹³ solubilisés dans l'acétonitrile présentent un rendement quantique (Φ_f) de 0.2% mais l'ajout d'eau entraîne l'auto-assemblage en nanoparticules de taille moyenne comprise entre 130 et 190 nm présentant une forte luminescence ($\Phi_f = 56\%$). Le phénomène d'agrégation observé entraîne l'immobilisation des noyaux phényles supprimant la majorité des chemins de désactivations non-radiatifs. Le groupe du Pr. Park¹⁴, démontra la formation de nanoparticules organiques fluorescentes (30-40 nm) par auto-assemblage du composé 1-Cyano-trans-1,2-bis-(4'-méthylbiphényl)-éthylène (CN-MBE) par ajout d'eau à une solution de THF (Figure 2 a et b).

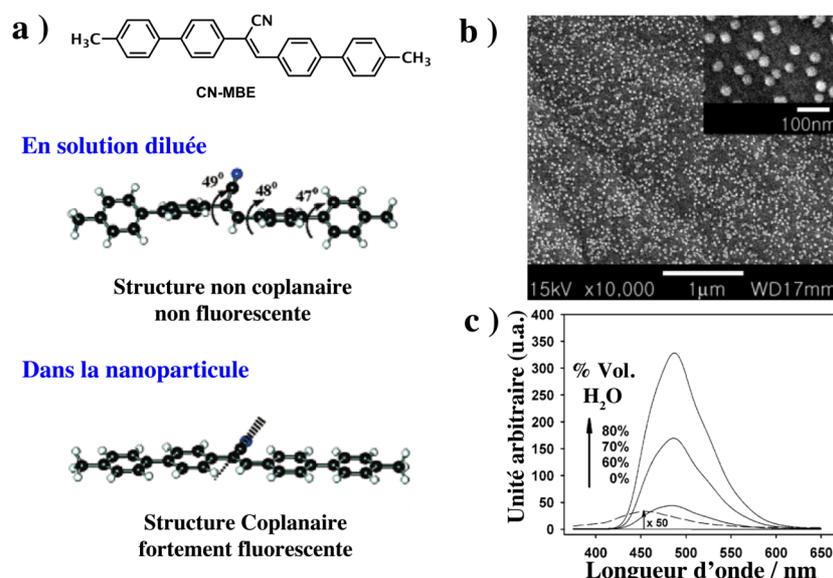


Figure 2 : a) Représentation de la molécule CN-MBE en solution diluée et dans la nanoparticule ; b) Cliché SEM des nanoparticules (80% H₂O dans THF) ; c) Augmentation de la fluorescence en fonction du pourcentage volumique d'eau ajoutée à la solution de THF initiale.

Dans sa forme solvatée, le CN-MBE ne présente qu'un très faible rendement quantique atteignant difficilement 0.1%. Cependant lors de la formation d'agrégats, une augmentation de la fluorescence fut observée (Figure 2c). Dans cet exemple, l'agrégation force les noyaux aromatiques du dérivé diphenyle éthylène à adopter une géométrie coplanaire (Figure 2a) réduisant fortement les chemins de désactivation non-radiative (rotation des fragments phényles) et entraînant ainsi une meilleure conjugaison orbitale. Dans cette organisation nanométrique, la luminescence observée fut attribuée à la formation d'agrégats émissifs de type J, induits par la présence du groupement cyano prévenant ainsi un empilement cofacial caractérisant les agrégats H (Figure 2b). Cet exemple nous permet d'introduire la notion d'agrégats H et J ainsi que leurs propriétés d'émission et d'absorption.

1.2. Introduction aux agrégats de type H et J

1.2.1. Théorie

Dans les agrégats H, les molécules se disposent parallèlement l'une par rapport à l'autre (appelée également organisation cofaciale) entraînant un fort recouvrement des nuages électroniques π . Le couplage des moments dipolaires de transition (moment dipolaire correspondant à la transition S_0-S_1 du monomère, flèche orange Figure 3) des différentes molécules formant l'agrégat donne naissance à un nouvel état excité dénommé état excitonique. Cet état peut se fractionner en deux niveaux d'énergie distincts. La seule transition électronique alors autorisée est celle de l'état fondamental vers l'état excité de plus haute énergie correspondant au couplage des moments dipolaires de transition de sens parallèles et justifiant l'absorption vers les plus hautes énergies en comparaison à l'espèce monomérique. S'en suit la désactivation de l'état S_2 vers l'état issu du couplage des moments dipolaires de sens contraires S_1 . La transition de cet état vers l'état fondamental n'étant pas autorisée, la désactivation se réalise de manière non-radiative (thermique) entraînant la perte de la fluorescence.

Contrairement aux agrégats H, les agrégats J ne sont pas éteints justifiant l'intérêt qui leur est porté^{15,16}. De ce type d'assemblage, les molécules s'orientent selon un certain angle appelé angle de fractionnement (α) induisant un faible recouvrement des nuages électroniques π . Comme précédemment, un état excitonique est engendré, se divisant en deux niveaux énergétiques distincts dépendant de l'orientation des moments dipolaires de transition, qui dans ce cas ne sont pas parallèles. La seule transition électronique alors autorisée est celle de l'état fondamental vers l'état excité de plus basse énergie correspondant au couplage des moments dipolaires de transition de même sens et justifiant l'absorption vers les plus basses énergies observée lors de la formation d'agrégats de type J. Cet état peut relaxer de manière radiative vers l'état fondamental induisant une fluorescence à plus basse énergie que celle observée dans le cas du monomère. Il est à noter que le

modèle proposé n'est qu'une vision simplifiée du phénomène d'agrégation permettant ainsi de comprendre les observations faites en spectroscopie d'absorption et d'émission.

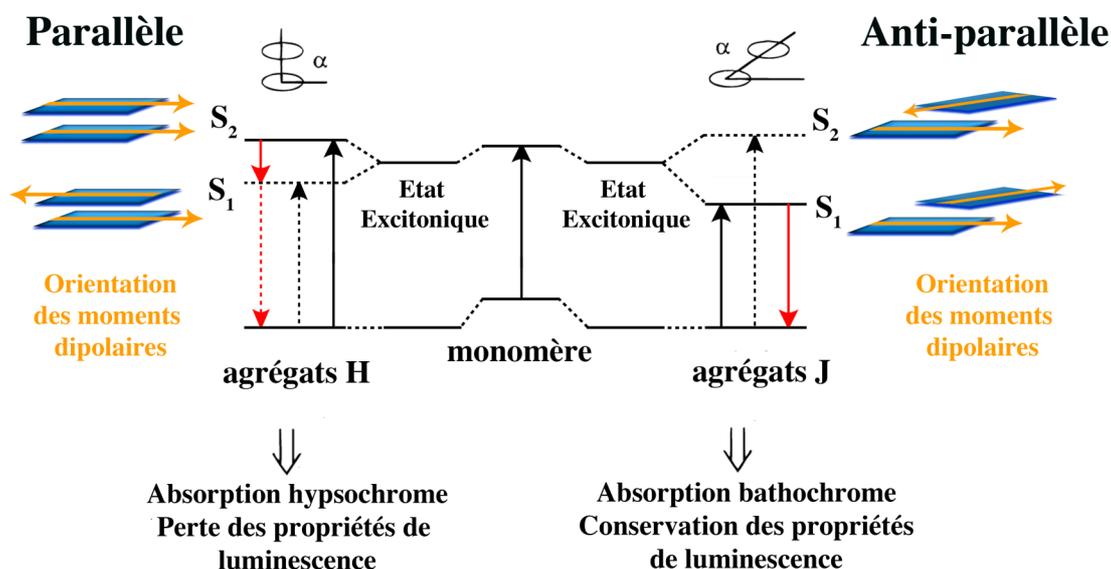


Figure 3 : Descriptions des agrégats H et J issus du couplage des moments dipolaires de transitions des molécules formant l'assemblage. Les flèches pleines et pointillées correspondent respectivement aux transitions électroniques permises et interdites.

1.2.2. Phénomène d'agrégation des cœurs boradiaza-s-indacènes

Dans la famille des fluorophores organiques, les dérivés de boradiaza-s-indacènes (Bodipys) sont connus pour former des agrégats à l'état solide et ont été utilisés pour contrôler la longueur d'onde d'émission de dispositifs électroluminescents tels les OLEDs¹⁷. Par ailleurs, cette catégorie de chromophores luminescents a été utilisée pour étudier la structure de protéines et de membranes lipidiques grâce à l'absorption et l'émission caractéristiques de la formation d'agrégats J et H^{18,19}. Afin d'expliquer les phénomènes photophysiques observés lors de l'agrégation des noyaux Bodipys, le groupe de Pr. Johansson proposa deux modèles appuyant ceux discutés précédemment. Dans un premier modèle, l'agrégation de dérivés Bodipys entraîne une absorption déplacée vers les plus hautes énergies en comparaison au monomère caractérisant la formation d'agrégat de type H; il fut conclu que les noyaux boradiaza-s-indacènes s'empilent de manière cofaciale orientant ainsi les moments dipolaires de transition parallèlement (Figure 4a). Dans un deuxième modèle, l'agrégation de dérivés Bodipys entraîne une absorption déplacée vers les plus basses énergies caractérisant la formation d'agrégat de type J. Il postula que dans ce type d'agrégats les noyaux aromatiques sont orientés selon un angle de 55° imposé par l'encombrement stérique des substituants présents sur le dipyrrométhène (substituant non représenté sur la figure 4a et b). Les moments dipolaires de

transition n'étant plus parallèles, un état excitonique de plus basse énergie est alors formé justifiant l'absorption à plus basse énergie (Figure 4b). Cet agrégat relaxe de manière radiative induisant une fluorescence à 630 nm.

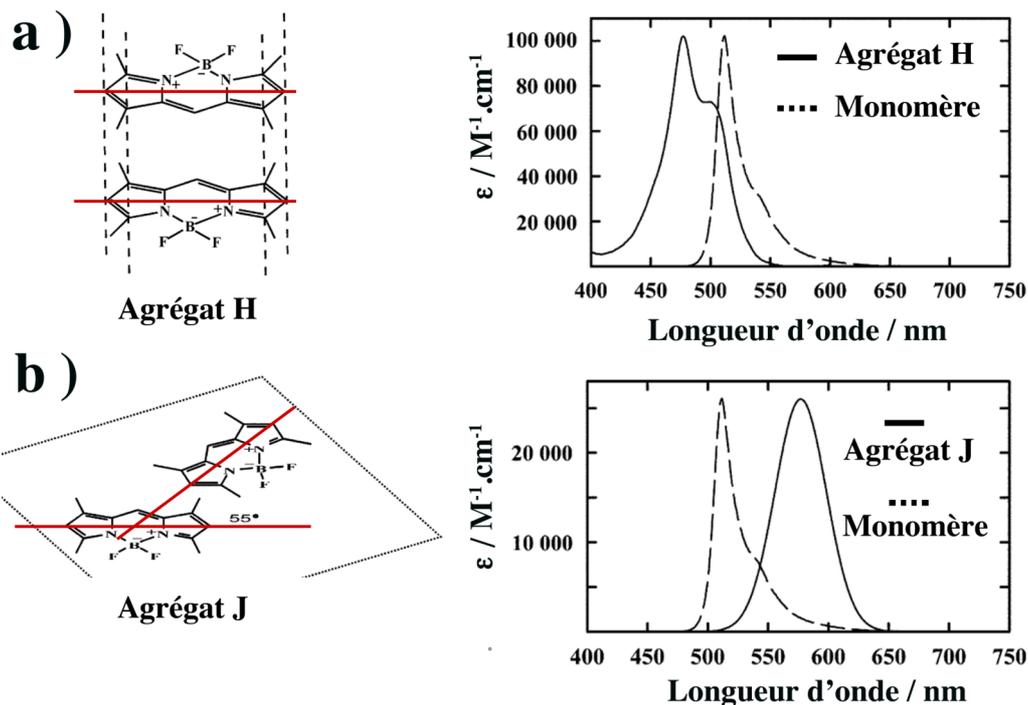


Figure 4 : Modèle proposé par le groupe du Pr. Johansson pour : a) Formation d'agrégats H et le spectre d'absorption correspondant ; b) Formation d'agrégats J et le spectre d'absorption correspondant. Dans les deux cas, la courbe en pointillé correspond au spectre de fluorescence de l'espèce monomérique.

Récemment, le groupe du Pr. Chujo²⁰ publia la synthèse de dérivés Bodipys amphiphiles composés d'un cœur boradiaza-s-indacène présentant une fonctionnalisation d'une part de la position pseudo-méso par des chaînes hydrocarbonées et d'autre part de l'atome de bore par des dérivés polyéthylène glycols. Il observa la structuration des sondes fluorescentes en nanoparticules lors d'ajout d'eau dans une solution de THF, cependant la formation d'agrégats H, observée par spectroscopie d'absorption, entraîna la perte des propriétés de luminescence. Il est probable que les groupements fonctionnels présents sur le Bodipy amphiphile favorisent une agrégation parallèle expliquant la formation d'agrégats H.

1.3. Objectifs

Compte tenu des exemples présentés tout au long de cette introduction, il serait judicieux d'élaborer un chromophore organique de type Bodipy présentant des groupements fonctionnels lui permettant de s'auto-assembler pour former des agrégats de type J. Dans ce contexte, nous nous sommes

proposés d'élaborer une nouvelle sonde fluorescente Bodipy amphiphile composée d'un cation ammonium et de chaînes hydrocarbonées fonctionnalisant un fragment styryle impliqué dans la délocalisation du nuage électronique π du cœur boradiaza-s-indacène. L'idée est de forcer les chaînes hydrocarbonées à se compacter grâce aux interactions hydrophobes et d'empiler les cœurs diaza-s-indacènes par des interactions π - π . De plus, la présence du cation ammonium induira une région hydrophile et engendrera également des répulsions électrostatiques entre les noyaux aromatiques agglomérés prévenant ainsi toute géométrie co-planaire au bénéfice de la formation d'agrégats émissifs de type J.

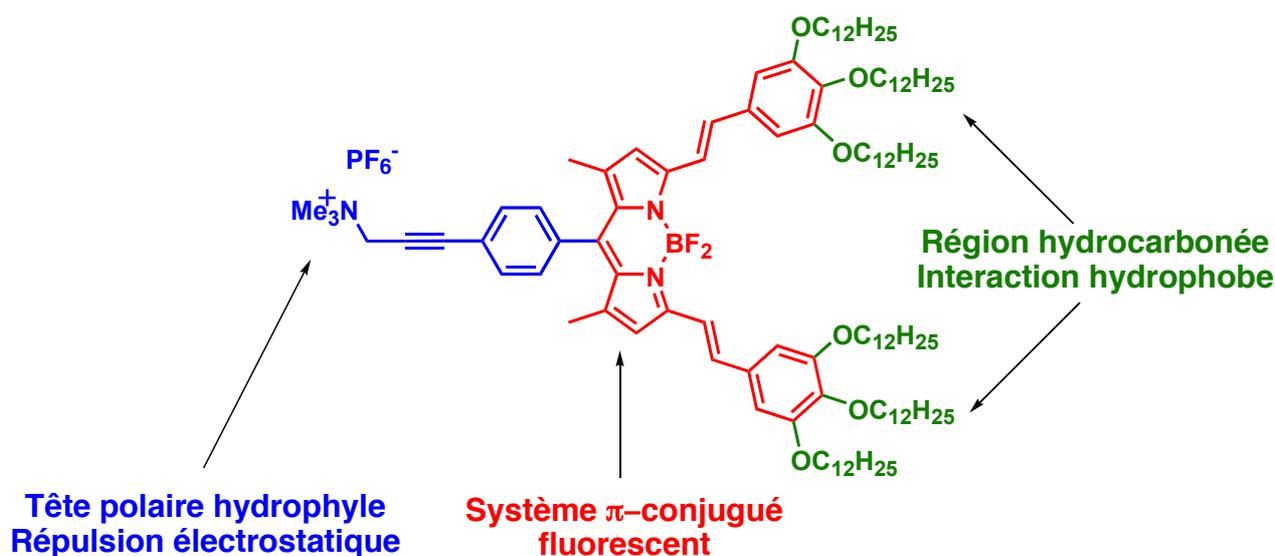


Figure 5 : Molécules cibles et compartimentalisation des différentes régions composant le Bodipy lipidique.

Dans un premier temps, la synthèse du Bodipy lipidique sera présentée ainsi que les propriétés photophysiques en solution. La formation de nanoparticules organiques fluorescentes dans le proche infrarouge sera démontrée par l'étude des propriétés d'absorption et d'émission mais également par microscopie électronique à transmission et diffraction de lumière quasi-élastique. Par la suite, le dopage de ces nanoparticules luminescentes par une sonde fluorescente émettant à plus haute énergie permettra d'effectuer un transfert d'énergie vers le Bodipy formant la matrice nanométrique. En guise de conclusion, nous verrons que par un simple jeu de dilution, il est possible de démanteler la structure nanométrique pour libérer le chromophore encapsulé.

2. Synthèse et propriété du Bodipy lipidique

2.1. Synthèse

La molécule cible **4** a été synthétisée en partant du Bodipy **1** par une double réaction de Knoevenagel impliquant les groupes méthyles en positions 3 et 5 du Bodipy sur le 3,4,5-tridodécyloxybenzaldéhyde dans des conditions basiques permettant d'obtenir le composé **2** avec un rendement satisfaisant de 53% (Figure 6)²¹. Par la suite, un couplage croisé du diméthylaminopropyne avec le colorant **2**, catalysé par le couple $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{CuI}$ dans un mélange de benzène/triéthylamine conduit à l'insertion de l'amine tertiaire sur la structure moléculaire fluorescente. L'alkylation du dérivé amino **3** par du iodométhane dans du THF à température ambiante suivie d'une métathèse anionique permet la formation de la tête polaire ammonium hexafluorophosphate avec 75% de rendement.

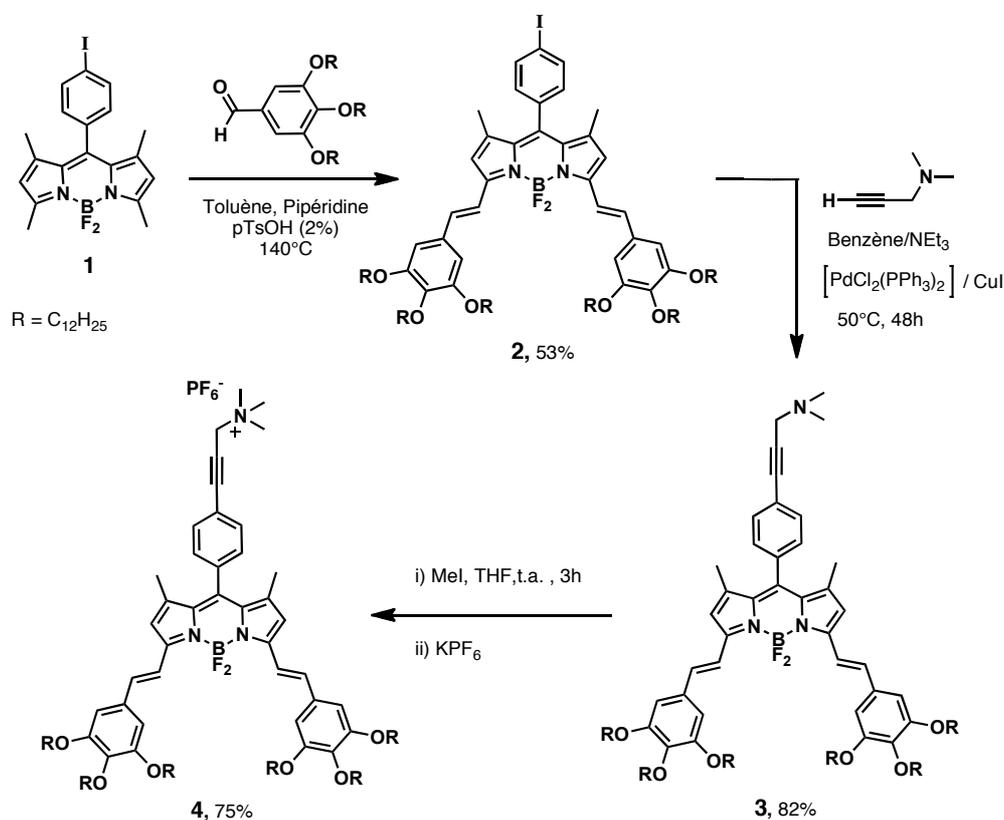


Figure 6 : Protocole de synthèse aboutissant au Bodipy lipidique **4** en 3 étapes.

Le composé **4** a été caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C , analyse élémentaire et spectroscopie de masse. Son spectre RMN ^1H dans du chloroforme deutéré à température ambiante est présenté Figure 7 et l'ensemble des protons attendus a été observé. La présence de la fonction ammonium est confirmée par la valeur de l'intégration de 9H du singulet à 3.35 ppm. En se déplaçant vers les champs faibles, les protons β -pyrroliques du cœur boradiaza-s-indacène sont observés à 6.62 ppm suivis du singulet

d'intégration 4 attribué aux protons aromatiques des deux fonctions gallates. Finalement, la géométrie *trans* des doubles liaisons présentes en position 3 et 5 est confirmée par la valeur de la constante de couplage de 16.2 Hz entre les protons 4 et 5. L'ensemble des intégrations est conforme à la structure moléculaire escomptée.

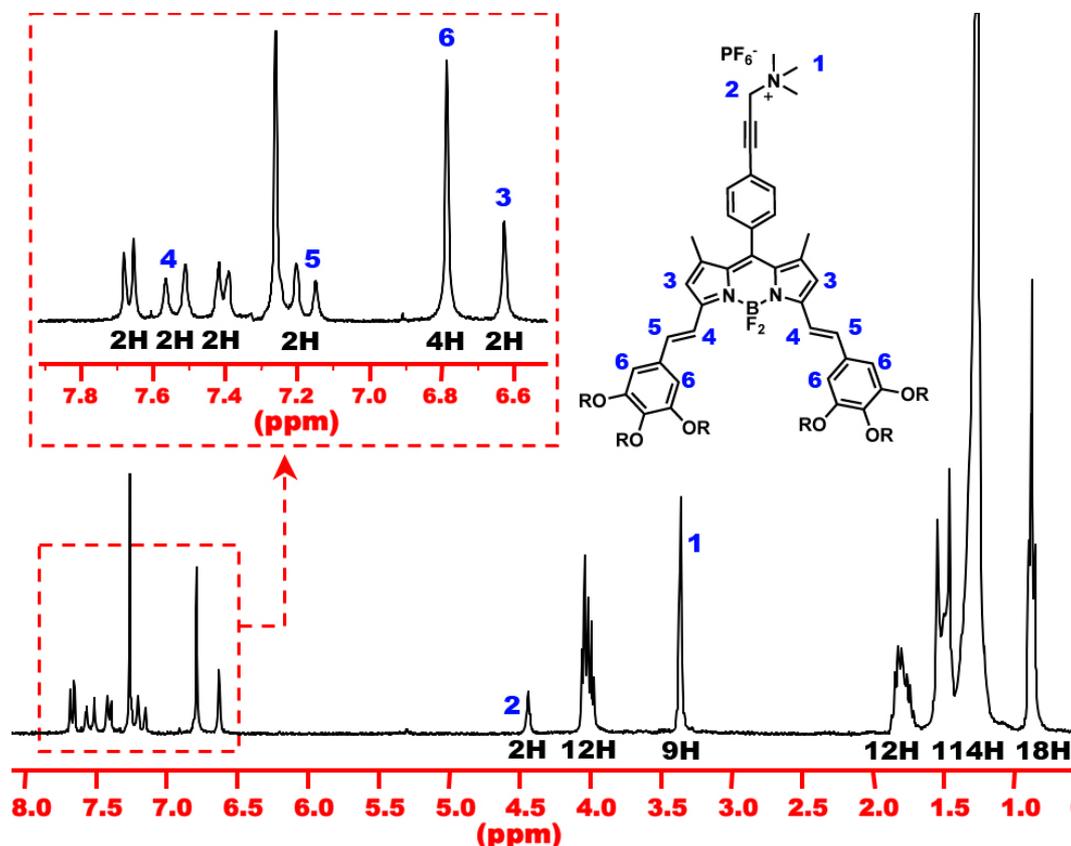


Figure 7 : Spectre RMN ^1H du Bodipy lipidique 4 (CDCl_3 , 300 MHz).

2.2. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption, d'émission, et d'excitation du composé 4 ont été réalisés dans du THF ($c = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$) à température ambiante et sont présentés Figure 8. Les propriétés optiques de 4 sont classiques d'un Bodipy distyryle bleu avec une transition $S_0 \rightarrow S_1$ centrée à 646 nm ($\epsilon = 125\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et une absorption vers les plus hautes énergies entre 300 et 500 nm attribuée au transfert de charge du module styryle gallate vers le noyau boradiaza-s-indacène. Une excitation à 540 nm entraîne une forte émission à 669 nm issue de la désactivation radiative du premier état excité S_1 du noyau indacène avec un rendement quantique de 40 %. La bonne image miroir entre le spectre d'absorption et d'émission pour la bande de plus faible énergie ainsi que le temps de vie de 4.1 ns sont caractéristiques des émetteurs singulets. Le faible déplacement de Stokes observé (484 cm^{-1}) démontre qu'aucune modification majeure de la géométrie moléculaire n'a lieu entre l'état excité

(S₁) et l'état fondamental (S₀). Dans la suite de ce chapitre, l'agrégation en solution aqueuse du Bodipy lipidique **4** sera démontrée et analysée par spectroscopies d'absorption et d'émission.

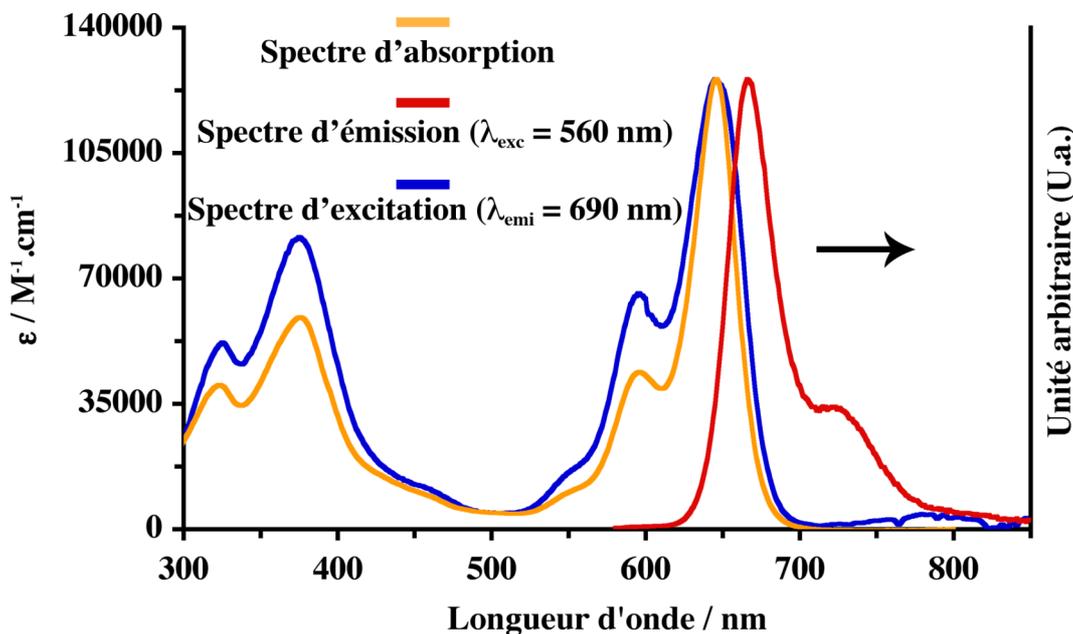


Figure 8 : Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du Bodipy lipidique **4** enregistrés dans du THF ($c \approx 5 \times 10^{-6} \text{M}$) à température ambiante.

3. Formation de nanoparticules organiques fluorescentes (NOFs)

3.1. Synthèse et caractérisation optique

Afin de forcer le Bodipy lipidique à s'auto-assembler, une solution de **4** dans du THF a été incrémentée avec de l'eau de 0 à 65% volume par volume de telle manière à conserver une concentration fixe de la sonde fluorescente dans les solutions finales ($c \approx 5 \times 10^{-6} \text{M}$). Les solutions une fois préparées sont laissées à température ambiante pendant 15 heures, puis des mesures en spectroscopie d'absorption ont été réalisées et sont présentées Figure 9. Pour une proportion volumétrique de 50% d'H₂O, seule une diminution de la valeur du coefficient d'extinction molaire (ϵ) est observée passant de 123 000 M⁻¹.cm⁻¹ à 80 000 M⁻¹.cm⁻¹. En augmentant la proportion d'eau à 55% v/v, l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à plus basse énergie est observée tandis que l'absorption classique du monomère **4** est toujours présente. Pour un mélange composé de 65/35 :H₂O/THF, l'absorption du monomère à 646 nm a totalement disparu laissant place à une nouvelle bande d'absorption à 737 nm possédant un ϵ avoisinant 120 000 M⁻¹.cm⁻¹. Ce déplacement vers les plus faibles énergies est caractéristique de la formation d'agrégats de type J dans lesquels la seule transition autorisée est celle de l'état fondamental vers un état excité plus bas en énergie que

celui du monomère. Il est remarqué que les solutions restent transparentes et limpides comme le montre l'encart Figure 9.

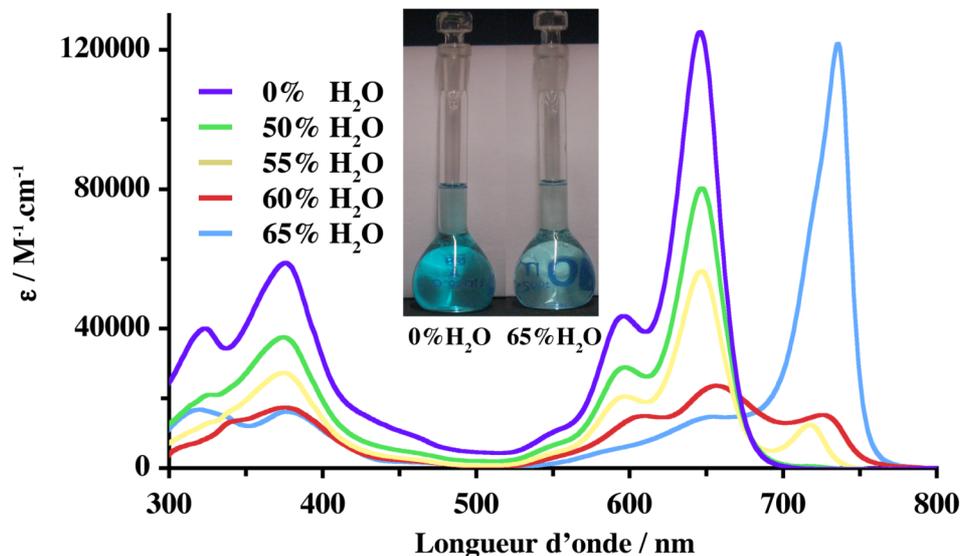


Figure 9 : Spectres d'absorption de **4** en fonction du pourcentage d'eau enregistré à température ambiante. L'encart montre les solutions à 0% H₂O et à 65% H₂O utilisées pour les mesures sous une lumière ambiante.

Les spectres d'émissions des différentes solutions, préalablement étudiées en spectroscopie d'absorption, sont présentés Figure 10. Jusqu'à une proportion volumétrique de 55% d'eau dans du THF, l'émission des solutions s'étale de 625 à 800 nm et présente un maximum à 669 nm suivi d'un épaulement à 731 nm, émission pouvant s'apparenter à celle du monomère **4** (Figure 8). Au-delà d'une proportion de 55 % d'H₂O, l'émission subit un net déplacement vers les plus basses énergies se stabilisant à 743 nm pour une proportion volumétrique de 65% d'H₂O. Le rendement quantique de la nouvelle espèce luminescente est de 6% et présente un temps de vie de 0.27 ns. Le déplacement de la longueur d'onde d'émission du rouge au proche infrarouge est observable à l'œil nu comme le démontre l'encart de la Figure 10 représentant les solutions sous irradiations à 365 nm. Lors d'ajout d'eau, les chaînes hydrocarbonées auront tendance à se compacter mutuellement par le biais d'interaction hydrophobe tandis que les têtes polaires ammonium interagiront avec les molécules d'H₂O créant ainsi une sphère de solvatation. De plus, les groupements ioniques induiront une contrainte stérique et une répulsion électrostatique empêchant les cœurs Bodipys de s'empiler de manière cofaciale les astreignant ainsi à présenter un angle de rotation entre les différents noyaux aromatiques. En s'appuyant sur les travaux du groupe du Pr. Johansson présentés en introduction, il est raisonnable d'estimer que la contrainte géométrique imposée aux noyaux boradiaza-s-indacènes favorise la formation d'un agrégat de type J dans lequel le couplage des

moments dipolaires de transition non-parallèles permet la formation d'un nouvel état excité d'énergie inférieure à celui du monomère **4** (Figure 10b). Il a été démontré que pour un Bodipy substitué par des groupements méthyles en position 1,3,5,7,8, le moment dipolaire transitoire se situe selon le grand axe du cœur boradiaza-s-indacène représenté sur la Figure 10b par le trait plein (rouge et bleu). Cependant les Bodipys amphiphiles utilisés sont rendus plus complexes par la présence des deux modules styryles de géométrie plane; néanmoins, au vu du caractère électrodonneur du fragment gallate il sera estimé que le moment dipolaire de transition suit l'axe défini par le bore et le cycle benzénique en position 8, (Figure 10b, trait pointillé). L'émission observée à 743 nm provient de la relaxation radiative de l'état excité d'un agrégat de type J formé par auto-assemblage du composé **4**.

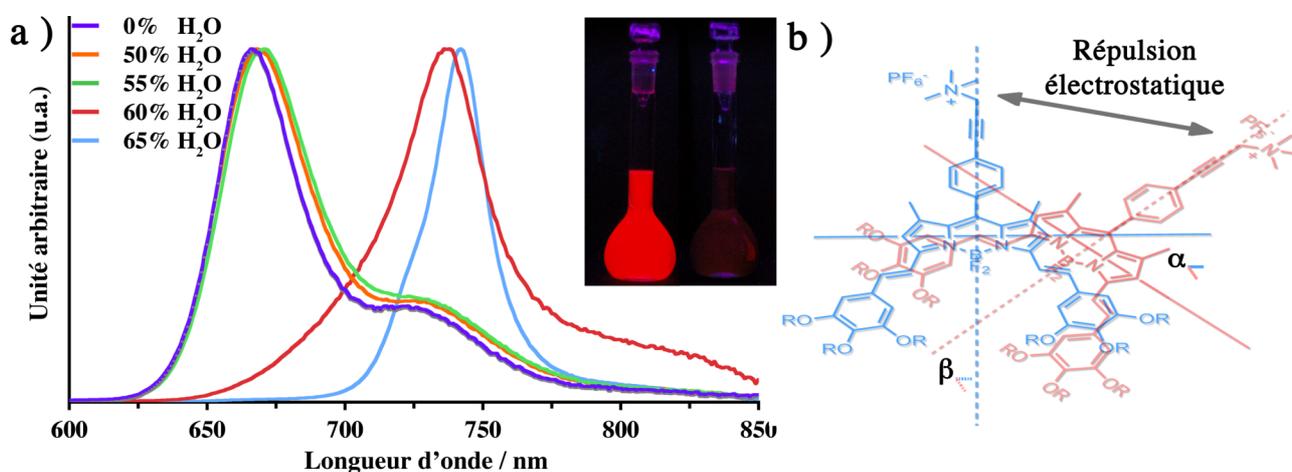


Figure 10 : a) Évolution des spectres d'émission du composé **4** enregistrés dans du THF lors de l'ajout d'eau ($c \approx 5.5 \times 10^{-6}$ M). La photo en encart montre la solution à 0% d'eau et à 65% d'eau sous irradiation avec une lampe UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) ; b) Schématisation de l'agrégat formé par le composé **4** responsable du déplacement de l'émission dans le proche infrarouge.

L'analyse des données obtenues par spectroscopies d'absorption et d'émission a prouvé qu'une nouvelle entité moléculaire était formée lors d'addition de 65% d' H_2O dans une solution de THF contenant **4**. Afin d'obtenir plus d'informations quant à la morphologie et la taille des agrégats, des études en microscopie électronique à transmission (MET) et en diffusion quasi élastique de lumière ont été réalisées.

3.2. Étude de la morphologie des NOFs par microscopie électronique à transmission (MET) et diffraction de lumière quasi-élastique (DLS)

Une solution du composé **4** (35/65-THF/H₂O) a été déposée sur une grille de cuivre (préalablement recouverte d'une membrane carbone) et laissée évaporer pendant une nuit à pression et température atmosphériques. Les clichés MET correspondants sont présentés Figure 11. Des objets de grosses tailles (400-600 nm) d'aspect sphérique et poreux sont observés Figure 11a et sont présents sur tous les échantillons analysés. En zoomant sur ces agrégats de grosses tailles, des plans cristallins sont remarqués sur toute la surface démontrant une grande capacité du produit à s'organiser Figure 11b.

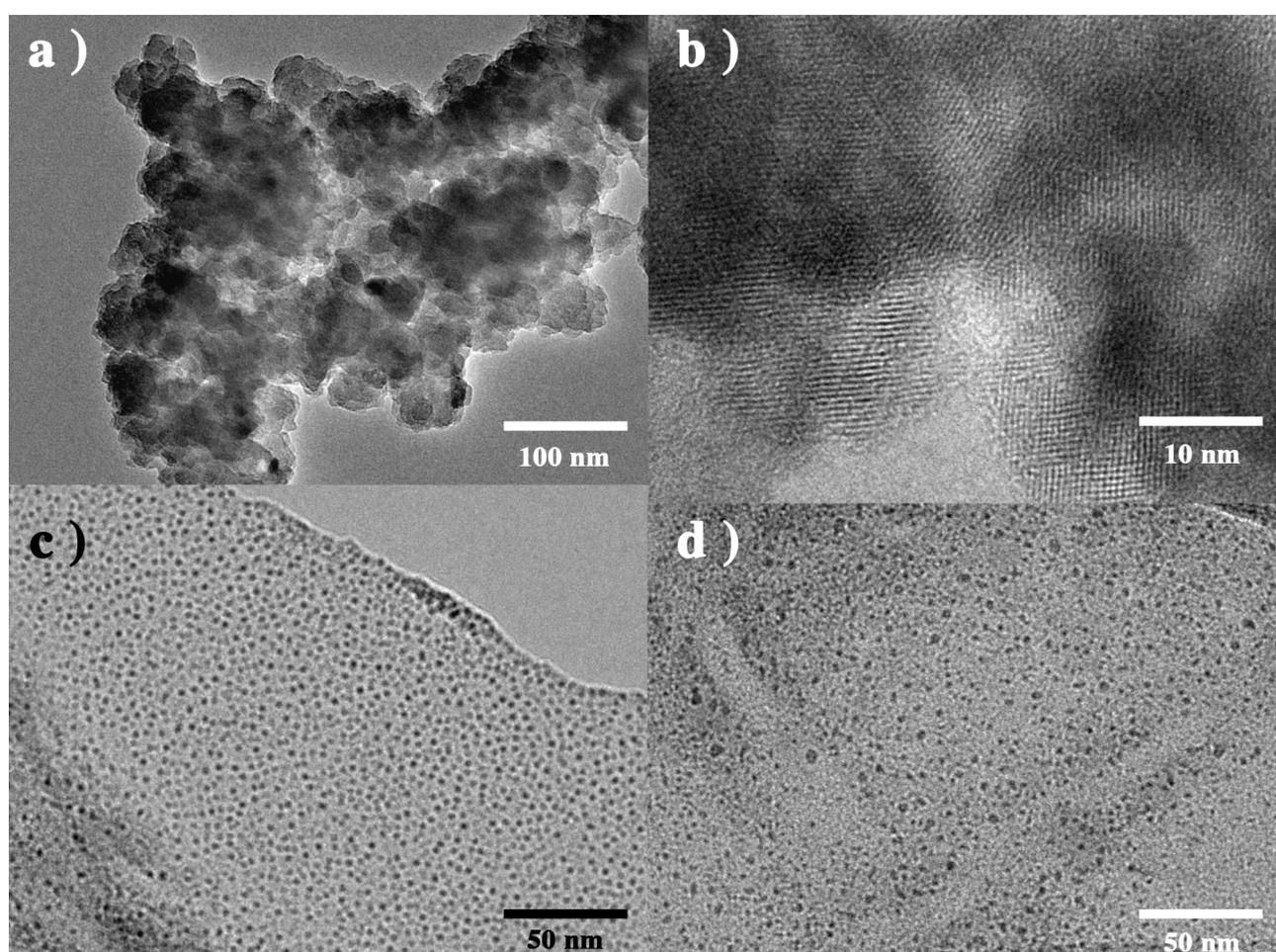


Figure 11 : Clichés MET d'une solution d'agrégats **4** (grille de cuivre, membrane carbone).

De plus, comme envisagé lors de l'étude en spectroscopies d'absorption et d'émission, des nanoparticules de tailles comprises en 1.4 et 1.6 nm (points sombres Figure 11c, et d) sont décelées sur toute la surface de la grille. L'observation d'objets de plus grosses tailles en MET peut être associée au mode de préparation des grilles. En effet, l'échantillon analysé est issu de l'évaporation d'une solution du composé **4** sur la grille pendant une nuit ayant pour conséquence de concentrer

localement les molécules pouvant expliquer les objets de plus grosses tailles observés. La technique d'analyse MET (technique nécessitant un ultra-vidé et un faisceau d'analyse de 200 kV) se révèle intéressante mais relativement inappropriée pour observer les objets sensibles présents en solution. A ce stade de l'étude et afin de pouvoir déterminer la taille exacte des espèces émissives en solution, une technique permettant d'obtenir les informations désirée est la diffusion quasi élastique de lumière plus communément appelée '*diffraction light scattering*' (DLS). Cette méthode analytique repose sur la mesure du mouvement Brownien des molécules qui est directement relié à la taille, ou plus précisément au diamètre hydrodynamique, des particules présentes dans l'échantillon analysé. La solution est placée dans une cuve puis irradiée par un laser ($\lambda_{\text{exc}} = 623$ nm). Lorsque le faisceau lumineux rencontre une particule, il sera diffracté mettant le colloïde en mouvement. En analysant l'intensité du faisceau diffracté en fonction du temps, il possible de déterminer, en s'appuyant sur des fonctions d'autocorrélations, le coefficient de diffusion translationnel. En utilisant la loi de Stokes-Einstein (1) il devient possible de calculer le diamètre hydrodynamique des particules monodisperses.

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (\text{éq. 1})$$

Où $d(H)$ = diamètre hydrodynamique, D = coefficient de diffusion translationnel, k = constante de Boltzmann, T = température absolue, η = viscosité.

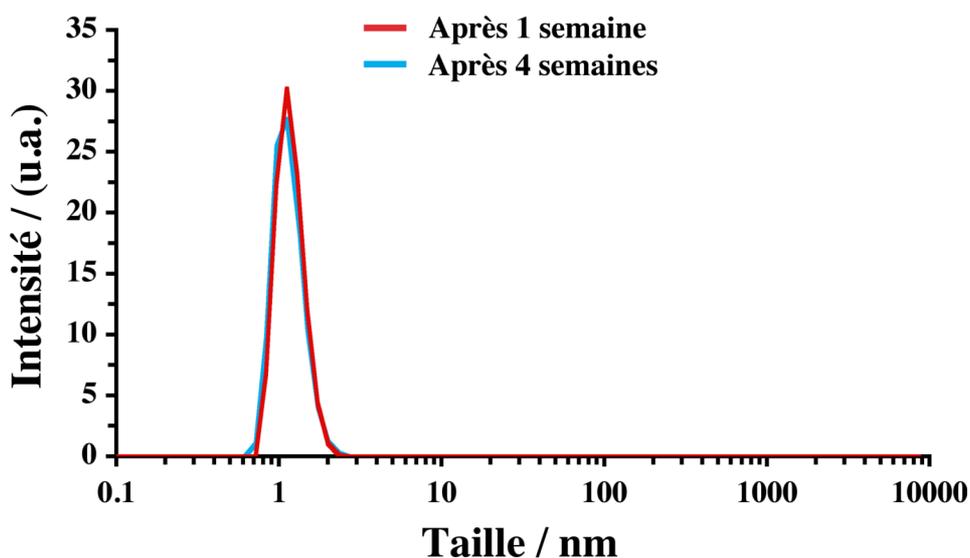


Figure 12 : Courbes de DLS indiquant la taille des particules obtenues par agrégation de 4 lors d'ajout de 65 % d' H_2O dans une solution de THF ($c \approx 5 \times 10^{-6}$ M). Les solutions sont stockées à 4°C après analyse.

La Figure 12 représente la courbe de DSL obtenue pour une solution de **4** dans 35% de THF et 65% d'H₂O et révèle la présence de nanoparticules monodisperses sphériques de taille moyenne de 14 Å que l'on nommera par la suite **4-agg**. Il est à noter l'existence d'objets de plus grosses tailles ≈ 400 nm mais cependant leur proportion est si faible qu'ils ne peuvent être observés sur la Figure 12 car dilués dans le bruit de fond.

Le recoupement des données acquises par : spectroscopie d'absorption et d'émission, MET et par DSL, permettent de mettre à jour l'existence de nanoparticules organiques fluorescentes formées par agrégation de **4** lors de l'addition d'eau dans une solution de THF. La formation de **4-agg** est possible grâce à la structure moléculaire du monomère, qui, par la présence simultanée d'un domaine polaire et d'un domaine hydrophobe permet son auto-assemblage selon une géométrie contrainte entraînant ainsi le couplage des moments dipolaires de transition favorable à la formation d'un état excitonique émissif. Dans la suite de ce chapitre, **4-agg** va être testé comme matrice d'accueil nanométrique afin d'y insérer un chromophore organique et d'étudier les propriétés photophysiques de la nouvelle entité moléculaire formée.

4. Dopage des nanoparticules organiques fluorescentes

4.1. Encapsulation d'un chromophore organique et application au transfert d'énergie

Afin de déterminer si **4-agg** permet d'encapsuler une espèce moléculaire, nous nous sommes proposés d'intégrer dans la nanoparticule une sonde fluorescente dont l'énergie à l'état excité peut être transférée au Bodipy bleu agrégé. Si le chromophore organique est encapsulé dans **4-agg**, la proximité spatiale favorisera le transfert d'énergie laissant place alors majoritairement à l'émission de la nanoparticule dans le proche infrarouge, le cas échéant l'émission simultanée des deux espèces sera observée. Le choix de l'hôte moléculaire s'est rapidement tourné vers les deux Bodipys **5** et **6** car il démontre une forte absorption à 500 nm et une émission à 520 nm chevauchant partiellement l'absorption de **4-agg** (Figure 13). Ce choix a été guidé par des études précédentes qui ont démontrées un transfert d'énergie efficace d'un Bodipy de couleur jaune vers un Bodipy de couleur bleue présentant le même niveau énergétique de l'état excité que **4**²²⁻²⁴. Les fluors du bore présent sur le colorant **5**, ont été substitués par des chaînes hydrocarbonnées tétradécyles afin de faciliter son incorporation dans la nanoparticule, mais est exempt de tête polaire s'affranchissant ainsi de son probable auto-assemblage en objets indépendants.

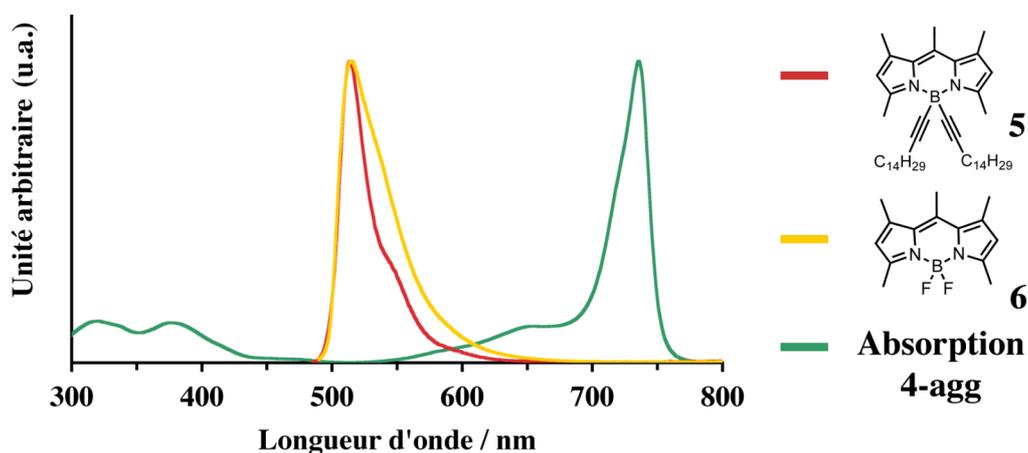


Figure 13 : Spectres d'émission de **5** et **6** dans du THF ($c \approx 5 \times 10^{-6}$ M) superposé au spectre d'absorption de **4-agg** à température ambiante.

Dans un premier temps, l'encapsulation du Bodipy **5** dans **4-agg** a été testée. Dans ce but, des solutions de THF contenant le composé **4** auxquels ont été ajoutées 5% ou 20% molaire du chromophore **5** ou **6**, ont été incrémentées jusqu'à une proportion volumétrique de 65% d' H_2O . Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation pour les deux taux de dopage de **5** sont représentés Figure 14 a et b. Dans les deux cas, l'absorption attribuée à **4-agg** est faiblement déplacée vers les plus hautes énergies passant de 737 nm pour l'agrégat vierge à 726 nm dans le cas de la matrice dopée. Cette différence d'absorption peut être à corrélérer avec une faible modification du couplage excitonique induit par la présence du Bodipy jaune. Une excitation à 490 nm du mélange de **4-agg** + 5% de **5** (Figure 14a) entraîne une émission intense à 733 nm attribuée à la luminescence de la matrice nanométrique ainsi qu'une légère émission à 510 nm ($\Phi_f = 1.6\%$) correspondant à une fluorescence résiduelle du colorant **5** non incorporé dans la matrice. Le spectre d'excitation pour une émission à 760 nm ne permet pas de distinguer la contribution nette de **5** probablement en raison d'un trop faible taux de dopage et ne permet pas d'affirmer avec certitude un FRET. La preuve irréfutable du transfert d'énergie de **5** vers la nanoparticule provient de la comparaison du spectre d'émission du mélange de **4-agg** + 5% de **6** et de **4-agg** + 5% de **5** (Figure 14a); après une excitation à 490 nm, une forte fluorescence ($\Phi_f = 70\%$) est observée à 517 nm et attribuée au colorant pentaméthyle tandis qu'une très faible fluorescence est remarquée à 733 nm provenant de l'excitation directe de **4-agg**. Il est conclu que le colorant **5** est incorporé dans la matrice nanométrique et contribue au transfert d'énergie tandis que **6** ne peut être utilisé comme dopant essentiellement en raison de l'absence de chaîne hydrocarbonée diminuant fortement son affinité pour **4-agg**.

Un phénomène encore plus intéressant est observé en augmentant le taux de dopage de **4-agg** avec 20 mol% de **5**. Comme précédemment, une excitation à 490 nm entraîne l'émission de la matrice

nanométrique à 733 nm ($\Phi_f = 3.8\%$) tandis qu'une faible fluorescence attribuée à **5** est remarquée à 517 nm ($\Phi_f = 1.3\%$). Cependant l'apparition d'une nouvelle bande d'émission située à 677 nm et présentant une intensité similaire à l'émission de **4-agg** est observée (Figure 14b). Cette nouvelle bande pourrait provenir de l'agrégation de **5** (**5-agg**) induite par la matrice formée par le Bodipy lipidique. Cependant le spectre d'excitation ($\lambda_{emi} = 760$ nm) ne montre aucune contribution de **5-agg** mais seulement la participation du colorant **5** absorbant à 500 nm et participant à la fluorescence de la matrice nanométrique confirmant le transfert d'énergie de **5** vers **4-agg**.

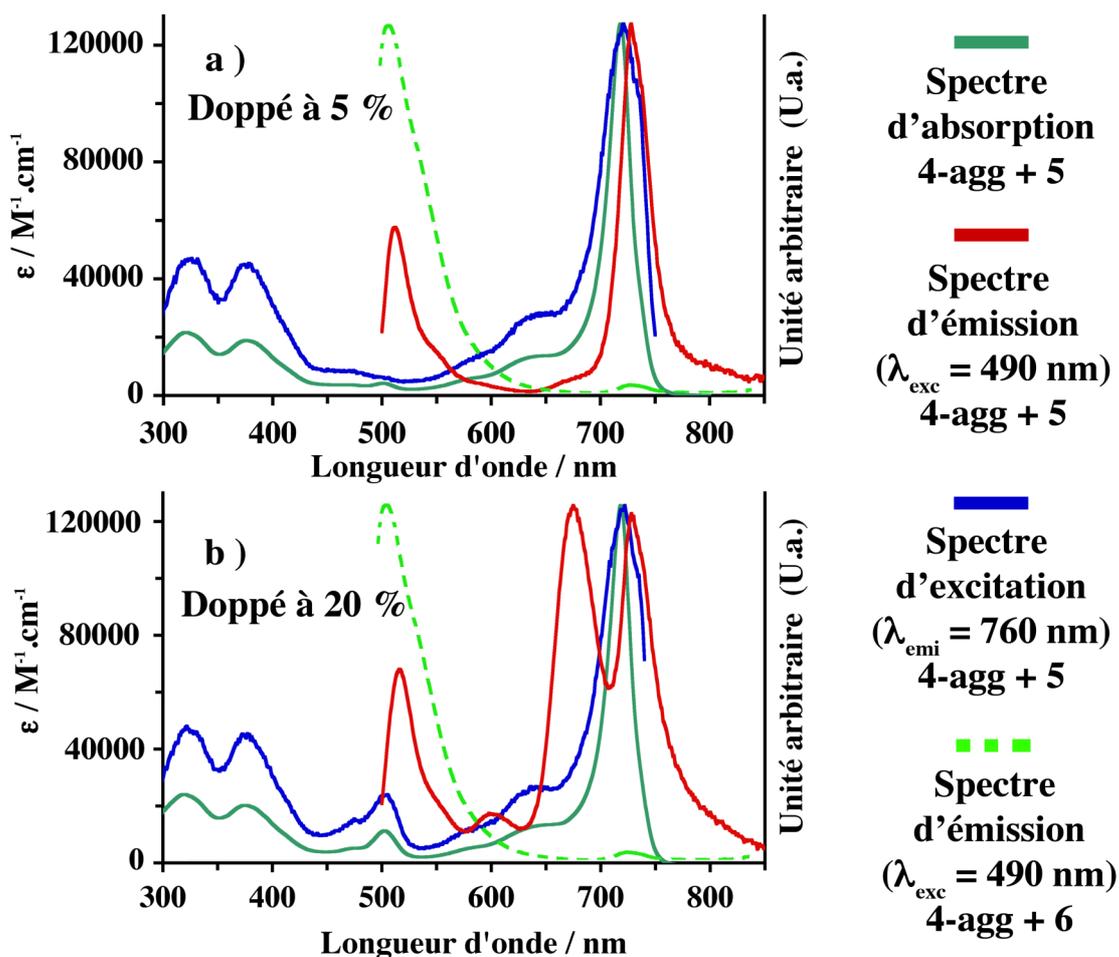


Figure 14 : Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{exc} = 490$ nm), d'excitation ($\lambda_{emi} = 760$ nm) de **4-agg** (5.5×10^{-6} M) dans THF/H₂O 65% contenant : a) 5 mol% du Bodipy **5**; b) 20 mol% du Bodipy **6**. La courbe verte pointillée correspond à l'émission ($\lambda_{exc} = 490$ nm) de **4-agg** dopé par **6** dans les proportions molaires indiquées sur le graphique.

Des analyses en DLS ont été réalisées sur **4-agg** dopé à 20% molaire de **5** et sont présentées Figure 15a. L'échantillon démontre la présence de particules de tailles similaires que dans le cas **4-agg** démontrant que l'insertion de **5** dans la matrice nanométrique n'influence pas sa taille. Il est intéressant de constater que les objets nanométriques sont stables en solution jusqu'à 6 semaines

évoluant par la suite vers des objets de plus grosses tailles (400-600nm) démontrant ainsi la dynamique du système étudié.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires quant à l'origine de **5-agg**, une solution de **5** dissous dans du THF a été incrémentée avec de l'eau jusqu'à une proportion de 65:35 H₂O:THF se plaçant ainsi dans les mêmes conditions expérimentales que pour la formation de **4-agg**. La luminescence de cette solution est largement dominée par l'émission du monomère à 525 nm et des fluorescences résiduelles du dimère et d'oligomères à 605 et 665 nm respectivement sont observées.

Il est conclu que pour un faible taux de dopage ($\leq 5\%$), le colorant **5** est incorporé dans la nanoparticule formée par **4** participant ainsi au transfert d'énergie tandis que pour une concentration plus élevée (20%) un second agrégat est accueilli dans la première nanostructure et ne participe pas au FRET. Le **4-agg** est utilisé comme matrice pour agréger le dérivé tétradécyle prévenant ainsi sa floculation comme observé dans le cas d'une solution THF/H₂O de **5** pure. Le comportement de **5** confirme que l'absence d'une tête polaire sur la structure empêche la formation de nanoparticules.

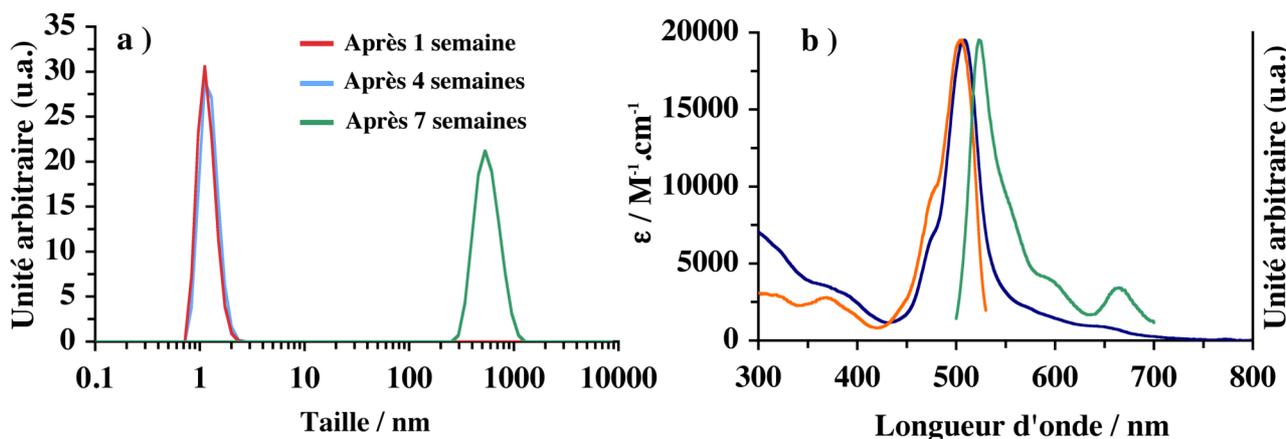


Figure 15 : a) Courbes de DLS en fonction du vieillissement indiquant la taille des particules obtenues par agrégation de **4-agg** + 20% mol. de **5**. Les solutions ont été stockées de 1 à 4 semaines à 4°C puis à température ambiante (7 semaines); b) Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{emi}} = 560$ nm) de **5** dans une solution de THF + 65 % H₂O.

4.2. Libération de la sonde fluorescente encapsulée

L'utilisation de **4-agg** comme matrice d'accueil a été démontrée par incorporation d'une sonde fluorescente fonctionnalisée par des chaînes hydrocarbonées capables de transférer l'énergie de l'état excité vers l'état excité de la nanoparticule formée par le Bodipy amphiphile. La dernière

étape lors de l'élaboration de ce cargo moléculaire était de prouver la réversibilité du processus en libérant la sonde fluorescente accueillie par la nanoparticule. Dans ce but, une solution de **4-agg** + 20 mol% de **5** dans une solution de THF-35%/eau-65% a été incrémentée jusqu'à une concentration de THF-50%. Comme observée sur la Figure 16a, la bande d'absorption à 723 nm attribuée à **4-agg** disparaît en augmentant la proportion de THF jusqu'à observer une bande d'absorption à 646 nm caractéristique de l'absorption de **4** non agrégé (comme observé précédemment Figure 8) attestant de la dislocation de la nanoparticule en son espèce monomérique.

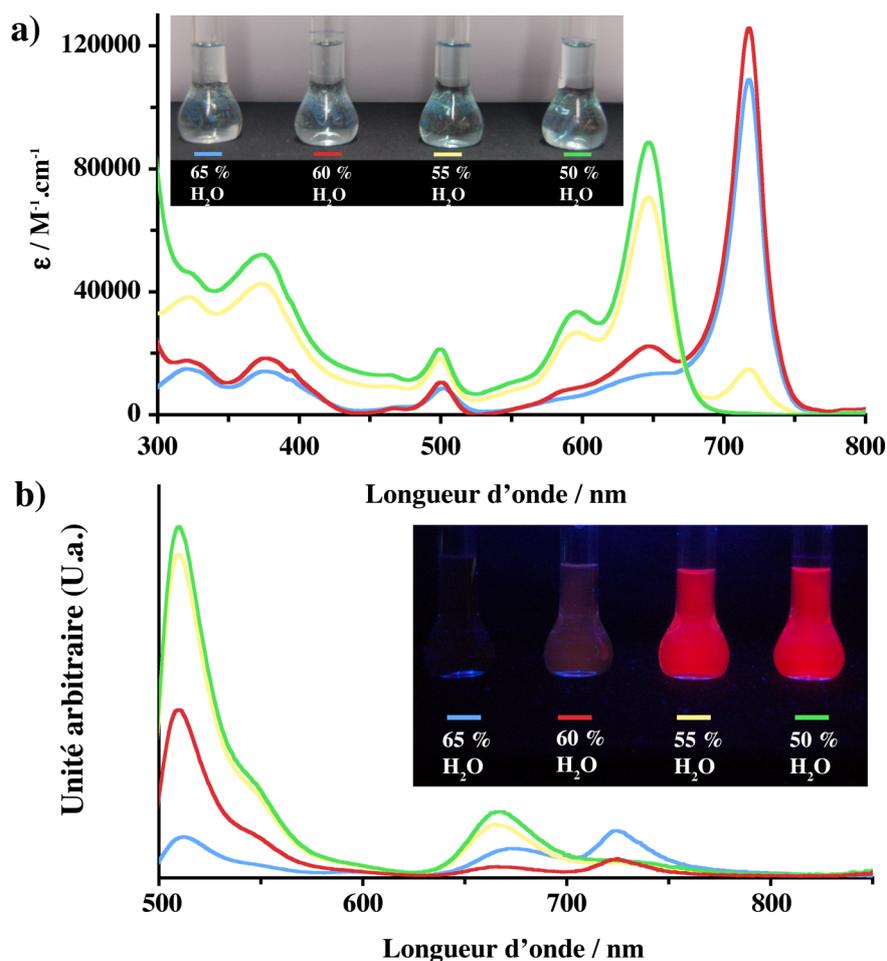


Figure 16 : a) Spectres d'absorption de **4-agg** ($c \approx 2.7 \times 10^{-6}$ M) dopé à 20 mol% de **5** dans différentes solutions de THF contenant 65%, 60%, 55% et 50% d'eau. b) Spectres d'émission correspondants ($\lambda_{exc} = 490$ nm). Dans les deux cas, l'encart représente les solutions analysées sous irradiation d'une lampe UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm).

Ce phénomène de démantèlement de **4-agg** s'accompagne naturellement de la restitution du colorant **5** dans la solution comme le démontre la présence des deux bandes d'émission à 669 nm ($\Phi_f = 38\%$) et à 510 nm ($\Phi_f = 68\%$) caractéristiques des espèces monomériques de **4** et de **5**

respectivement. D'autre part, l'observation de cette double fluorescence atteste qu'aucun transfert d'énergie n'est possible en l'absence de **4-agg**. Il est intéressant de constater que ce phénomène de décapsulation est réversible. En effet, une fois le chromophore jaune **5** libéré, il est possible de le réencapsuler dans la matrice nanométrique en ramenant la proportion volumétrique d'eau à 65% par rapport au THF.

5. Conclusion

L'incorporation de chaînes hydrocarbonées et d'une tête polaire au sein d'une même architecture moléculaire fluorescente a rendu possible l'élaboration d'un nouveau Bodipy lipidique capable de s'auto-assembler en nanoparticules fluorescentes lors d'ajout d'eau à une solution de THF. La tête ammonium a permis, par répulsion électrostatique, de contraindre les noyaux boradiaza-s-indacène de s'agencer spatialement afin de former des agrégats de type J émettant dans le proche infrarouge à 743 nm. Ces nanoparticules, dont la taille déterminée par TEM et par DSL n'excède pas 1.5 nm, s'avèrent stables durant des semaines. Ces structures nanométriques ont permis d'accueillir un deuxième chromophore organique ayant des propriétés optiques différentes et de prouver un transfert d'énergie de la nouvelle sonde fluorescente **5** encapsulée vers la matrice d'accueil formée par **4-agg**. De plus, en augmentant le taux de dopage, la formation d'une nouvelle entité moléculaire émettant à 677 nm a été détectée et provient d'un agrégat de **5** induit par la matrice nanométrique. Il s'avère que la matrice nanométrique est sélective quant à l'encapsulation d'entité moléculaire, ceci étant prouvé par son inaptitude à incorporer le chromophore **6** qui lui ne présente pas de chaînes hydrocarbonées. Enfin, la libération du chromophore encapsulé a été réalisée par un simple jeu de dilution et prouvée par la restitution complète de la luminescence attribuée au composé **5**. L'ensemble des résultats ouvre une nouvelle voie de synthèse de nanoparticules purement organiques, bien structurées, émettant dans le proche-infrarouge qui est de bon augure pour l'étude de milieux biologiques.

Références bibliographiques

- 1) Liong, M.; Angelos, S.; Choi, E.; Patel, K.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I., *J. Mater. Chem* **2009**, *19*, 6233.
- 2) Mulder, W. J. M.; Srijkers, G. J.; Van Tilborg, G. A. F.; Cormode, D. P.; Fayad, Z. A.; Klaas, N., *Acc. Chem. Research* **2009**, *42*, 904.
- 3) Nalwa, H. S.; Rohwer, L. S., *Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices*, American Scientific Publishers: Stevenson Ranch, CA, **2003**.
- 4) Landfester, K.; Montenegro, R.; Scherf, U.; Güntner, R.; Asawapirom, U.; Patil, S.; Neher, D.; Kietzke, T. S., *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 651.
- 5) Kim, S.; Ohulchansky, T. Y.; Pudavar, H. E.; Pandey, R. K.; Prasad, P. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2669.
- 6) Zanarini, S.; Rampazzo, E.; Bonacchi, S.; Juris, R.; Marcaccio, M.; Montalti, M.; Paolucci, F.; Prodi, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14208.
- 7) Nishiyabu, R.; Aimé, C.; Gondo, R.; Noguchi, T.; Kimizuka, N., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9465.
- 8) Muddana, H. S.; Morgan, T. T.; Adair, J. H.; Butler, P. J., *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1559.
- 9) Wang, F.; Han, M.-Y.; Mya, K. Y.; Wang, Y.; Lai, Y.-H., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10350.
- 10) Yao, J. H.; Mya, K. Y.; Shen, L.; He, B. P.; Li, L.; Li, Z. H.; Chen, Z.-K.; Li, X.; Loh, K. P., *Macromolecules* **2008**, *41*, 1438.
- 11) Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijier, E. W.; Schenning, A. P. H. J., *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.
- 12) Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd Edition, Springer, Heidelberg, **2006**.
- 13) Chen, J.; Law, C. C. W.; Lam, J. W. Y.; Dong, Y.; Lo, S. M. F.; Williams, I. D.; Zhu, D.; Tang, B. Z., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1535.
- 14) An, B.-K.; Kwon, S.-K.; Jung, S.-D.; Park, S. Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410.
- 15) Jeley, E. E., *Nature* **1936**, *138*, 1009.
- 16) Scheibe, G., *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563.
- 17) Bonardi, L.; Kanaan, H.; Camerel, F.; Jolinat, P.; Retailleau, P.; Ziessel, R., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 401.

- 18) Bergström, F.; Mikhalyov, I.; Hägglöf, P.; Wortman, R.; Ny, T.; Johansson, L. B.-Å., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 196.
- 19) Mikhalyov, I.; Gretskeya, N.; Bergström, F.; Johansson, L. B.-Å., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5663.
- 20) Tookoro, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y., *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3451.
- 21) Ziessel, R.; Bura, T.; Olivier, J.-H., *Synlett* **2010**, 2304.
- 22) Harriman, A.; Mallon, J.; Goeb, S.; Ziessel, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5199.
- 23) Harriman, A.; Mallon, L. J.; Elliot, K. J.; Haeefe, A.; Ulrich, G.; Ziessel, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13375.
- 24) Harriman, A.; Mallon, L. J.; Ziessel, R., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11461.

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur l'élaboration de matériaux fonctionnels et leurs applications dans des domaines variés comme l'étude de transfert d'énergie photoinduit, l'extraction de sels métalliques, les cristaux liquides ioniques fluorescents et les nanoparticules organiques fluorescentes. Différents aspects de la chimie organique ont été explorés permettant la construction de telles structures moléculaires.

Dans un premier temps, nous nous sommes proposés de développer de nouveaux ligands bidentates basés sur une architecture moléculaire de type β -dicétone. La méthodologie consistant à substituer la position 3 de l'acétylacétone a permis l'insertion d'un iodure d'aryle sur la structure de la β -dicétone. Grâce à la présence de l'halogénure aromatique, le dérivé 2,4-pentanedione a pu être introduit sur différents Bodipys portant une fonction éthynyle terminale. L'extension de la méthodologie par insertion directe d'une fonction acétylénique terminale sur la 3-(4-iodophényl)-2,4-pentanedione a permis la fonctionnalisation de Bodipys préalablement impossible en raison d'une polymérisation des précurseurs acétyléniques correspondants. La présence du fragment chélatant sur les sondes fluorescentes a rendu possible la fonctionnalisation de poudre de TiO_2 . L'absence de luminescence des poudres obtenues témoigne de l'injection d'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Cette observation laisse suggérer l'application potentielle de ces sondes fluorescentes comme photosensibilisateur dans des cellules photovoltaïques.

Par la suite, la méthodologie de fonctionnalisation a permis l'élaboration de systèmes multichromophoriques composés d'un fragment fluorescent connecté à une sous-unité métallique par le biais du ligand β -dicétone. Dans un premier temps, une dyade composée d'un complexe de Pt(II) orthométallé et d'une sonde fluorescente Bodipy distyryle a été mise au point. Un transfert d'énergie du centre métallique vers le chromophore organique a été mis à jour en solution. La présence de longues chaînes hydrocarbonées sur les modules styryles permet à la dyade de former des films minces luminescents et un transfert d'énergie de la sous-unité Pt vers le cœur boradiaza-s-indacène a été mis à jour à l'état solide.

Pour clôturer ce projet, l'élaboration d'un nouveau métallo-synthone d'iridium a permis, par un couplage de type Sonogashira avec différentes plates-formes organiques fluorescentes, la conception de nouvelles dyades. Les résultats préliminaires de l'étude photophysique réalisée en collaboration avec le Pr. Castellano démontre un transfert d'énergie de l'état excité triplet du centre métallique vers la sous-unité organique offrant ainsi la possibilité de peupler et d'étudier la phosphorescence des plates-formes polyaromatiques.

Dans un deuxième projet, nous nous sommes intéressés à un tout autre domaine : les liquides ioniques (LI). Le but de ce projet était de développer de nouveaux liquides ioniques permettant de

complexer des sels métalliques présents en solution aqueuse. Dans ce contexte, une première série de LIs constituée d'un système ionique d'imidazolium fonctionnalisé par un groupement complexant terpyridine a été développée. La grande modification moléculaire du fragment ionique imidazolium a permis d'accéder au LI le plus fluide à température ambiante en modifiant la longueur de la chaîne hydrocarbonée ainsi que la nature de l'anion. L'utilisation du matériau ionique en extraction liquide-liquide de sel de fer contenu en solution aqueuse a été un succès se justifiant par un taux d'extraction supérieur à 99%. De plus, le liquide ionique sous sa forme complexée peut être recyclé et réutilisé démontrant l'application potentielle de tels systèmes.

Par la suite, le fragment chélatant terpyridine fut remplacé par un module trifluoro β -dicétone connu pour sa capacité à complexer les lanthanes, notamment l'euporium. Comme précédemment, la modification de la structure chimique du cation imidazolium a permis d'élaborer le LI le plus fluide à température ambiante. Des essais d'extraction liquide-liquide de sels d'euporium ont été tentés, mais ne se sont pas révélés aussi prometteurs que dans le cas du fragment terpyridine. Pour palier à ce problème, des particules de silice ont été fonctionnalisées par les sels d'imidazolium grâce à des interactions ioniques et des liaisons hydrogène. L'apparition d'une forte luminescence provenant du matériau hybride témoigne de l'extraction des sels d'euporium de la solution aqueuse. De plus, des taux d'extraction supérieurs à 99% confirment la validité du procédé.

Un autre volet de cette thèse a été consacré à l'élaboration d'architectures mésogènes fluorescentes basées sur des systèmes ioniques. Dans ce contexte, nous nous sommes proposés d'organiser des plates-formes fluorescentes polychargées en mésophase colonnaire de symétrie hexagonale. Des composés dianioniques de Bodipys et d'anthracène disulfonates ont été sélectionnés en raison de leurs propriétés de luminescence. Par la méthode d'auto-assemblage ionique, des cations d'imidazolium mésogènes ont pu être introduits sur la structure moléculaire dianionique des deux sondes fluorescentes. L'étude par DSC, POM et XRD a démontré que les nouveaux systèmes ioniques s'organisent en mésophase colonnaire sur une large gamme de températures. Dans le cas des mésogènes anthracènes, l'étude des propriétés de luminescence à l'état solide démontre que la mésophase Col_h induit la formation de différents agrégats émettant à des longueurs d'ondes différentes. Cette observation confirme le caractère conjugué des systèmes aromatiques dianioniques formant le centre des colonnes de la mésophase. Dans le cas, du composé mésomorphe Bodipy, la luminescence est également maintenue dans la mésophase. Il est constaté que l'émission à l'état solide des dérivés Bodipys, en comparaison à l'émission en solution, est plus nettement déplacée vers les plus faibles énergies que dans le cas des mésogènes d'anthracène. Cette observation suggère une agrégation plus étoffée des cœurs boradiaza-s-indacènes que dans le cas des dérivés acènes. Par la suite, l'introduction de fonctions polymérisables sur la structure

moléculaire du cation mésogène suivi de son auto-assemblage ionique avec la sonde fluorescente dianionique de Bodipy a permis d'élaborer un monomère ionique fluorescent. Le film obtenu par polymérisation présente une forte luminescence et différentes zones de longueurs d'onde d'émission différentes sont observées témoignant la présence d'agrégats de structures différentes.

Il apparaît que l'auto-assemblage ionique de modules mésogènes et de plates-formes fluorescentes polychargées permet l'accès rapide à des architectures moléculaires ioniques thermotropes préservant la luminescence dans l'organisation colonnaire de symétrie hexagonale.

Une des perspectives de ce travail repose sur le dopage des mésophases Col_h. Le caractère conjugué des colonnes ayant été mis à jour par la présence d'agrégats émissifs, il serait intéressant d'étudier le dopage de la mésophase avec une structure moléculaire fluorescente capable de concentrer l'énergie des différents agrégats et de la restituer en émettant à plus basse énergie.

Pour clôturer les travaux réalisés aux cours de cette thèse, la conception de nanoparticules organiques fluorescentes (NOF) a été réalisée. Dans ce contexte, une nouvelle sonde fluorescente Bodipy a été développée présentant d'une part des chaînes hydrocarbonées et d'autre part un cation ammonium. La dualité hydrophobe-hydrophile qu'offre le chromophore organique a permis son auto-assemblage en nanoparticules, d'une taille moyenne de 1.4 nm, par la méthode dite de réprécipitation. Les répulsions électrostatiques induites par la tête cationique contraignent les cœurs boradiaza-s-indacènes à opérer une rotation l'un par rapport. Cette géométrie imposée favorise la formation d'agrégats émissifs de type J expliquant l'émission des structures nanométriques dans le proche infrarouge.

La deuxième partie de ce projet était de prouver la capacité des NOFs à encapsuler un édifice moléculaire. Dans cette optique, les nanoparticules ont été dopées avec une sonde luminescente et un transfert d'énergie vers la matrice d'accueil a été mis à jour. Par la suite, un simple jeu de dilution a permis de libérer le chromophore encapsulé et le mécanisme d'encapsulation-décapsulation s'est révélé parfaitement réversible.

Ces résultats préliminaires offrent différentes perspectives dont sans doute la plus prometteuse serait l'utilisation de ces nanoparticules en biologie. En raison de leur taille, de leur stabilité et de leur luminescence dans le proche infrarouge, ces matériaux pourraient pénétrer facilement les parois cellulaires permettant de réaliser de l'imagerie médicale. De plus, la modification de la structure moléculaire amphiphile permettrait de contrôler la taille de la nanoparticule. Il serait alors possible d'encapsuler des entités moléculaires plus volumineuses telles des acides aminés ou des composés biologiquement actifs.

Experimental section

General methods

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Mass Spectrometry, Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry, Chromatography

The 300 (^1H), 400 (^1H) and 75.5 MHz (^{13}C) NMR spectra were recorded at room temperature using perdeuterated solvents as internal standards. Mass spectra were measured with a JEOL JMS- T100 LO Acc TOF (ESI-MS). Trace metal analyses were performed using an Agilent 7500ce ICP-MS, equipped with a Peltier cooled Scott spray chamber and a Shield Torch System. The nebulizer was a MicroMist system (0.1 mL min⁻¹, Glass Expansion) and the optimized operating conditions were RF Power:1550 W; Carrier gas: 0.9 Lmin⁻¹; Make-up gas: 0.21 L min⁻¹; Spray chamber temperature: 2°C; Detector mode: Pulse Counting and Integration time: 0.3s. Microwave irradiation experiments were performed using a multi-mode MARS System from CEM Corporation using standard teflon vessels (capacity 50 mL). The temperature profiles for microwave experiments were recorded using a fiber-optic probe protected by a sapphire immersion well inserted directly into the reaction mixture. Chromatographic purification was conducted using 40-63 μm silica gel or 63-200 μm for the purification of the β -diketones derivatives. Thin layer chromatography (TLC) was performed on silica gel plates coated with fluorescent indicator.

Infra-red and UV-Visible Spectroscopy

FT-IR spectra were recorded using a Perkin-Elmer “spectrum one” spectrometer equipped with a ATR diamond apparatus. UV-vis spectra were recorded using a Shimadzu UV-3600 dual-beam grating spectrophotometer with a 1 cm quartz cell.

Luminescence Measurements

Fluorescence spectra were recorded on a HORIBA Jobin-Yvon fluoromax 4P spectrofluorimeter with a 1 cm quartz cell for solutions or an optical fiber for solids. Temperature-dependent luminescence measurements were performed on thin films thank to the HORIBA Jobin-Yvon fluoromax 4P spectrofluorimeter equipped with an optical fiber and a heating stage (Linkam LTS350 hot-stage and a Linkam TMS94 central processor). All fluorescence spectra were corrected. The fluorescence quantum yield (Φ_{exp}) was calculated from eq (1). Here, F denotes the integral of the corrected fluorescence spectrum, A is the absorbance at the excitation wavelength,

and n is the refractive index of the medium. The reference system used was rhodamine 6G in methanol ($\phi_{ref} = 0.78$, $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$)¹, quinine bisulphate ($\Phi_{em} = 0.55$ in 1M H₂SO₄), cresyl violet ($\Phi_{em} = 0.53$ in CH₃OH).

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

Luminescence lifetimes were measured on an Edinburgh instrumentsspectrofluorimeter equipped with a R928 photomultiplier and a PicoQuant PDL 800-D pulsed diode connected to a GwInstect GFG-8015G delay generator. No filter was used for the excitation. Emission wavelengths were selected by a monochromator. Lifetimes were deconvoluted with FS-900 software using light scattering solution (LUDOX) for instrument response.

Differential Scanning Calorimetry, polarized light optical microscopy and XRD patterns

Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed on a Netzsch DSC 200 PC/1/M/H Phox[®] instrument equipped with an intracooler, allowing measurements from $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ up to $450 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 ($156.6 \text{ }^\circ\text{C}$). Phase behavior 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. The XRD patterns were obtained with a pinhole camera (Anton-Paar) operating with a point-focussed Ni-filtered Cu-K_α beam. The samples were held in Lindemann glass capillaries (0.9 mm diameter) and heated, when necessary, with a variable-temperature oven. The patterns were collected on flat photographic film perpendicular to the X-ray beam. Spacings were obtained via Bragg's law.

Reagents

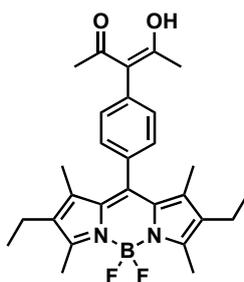
Trimethylsilylacetylene, *L*-proline, Copper Iodide, 1,4-diiodobenzene, dimethylamino propyne, BF₃.OEt₂, *p*-TsOH (PTSA), triethylamine, potassium fluoride, tetrabutylammonium fluoride, piperidine, 3-butyn-2-ol, *t*-BuOK, tetrabutylammonium iodide, sodium hydride (60% in grease), imidazole, ethyl trifluoroacetate, LiNTf₂, N-Octyl Bromide, N-Dodecyl Bromide, N-Hexadecyl Bromide, K₂CO₃, SOCl₂, LiAlH₄, 1-methylimidazolium, potassium hexafluorophosphate, sodium tetrafluoroborate, Na₂SO₄, MgSO₄, MeI, benzene were obtained from commercial sources and used without further purification.

DMSO, acetylacetone, tetrahydrofuran, toluene, dichloromethane, were dried over suitable reagents and distilled under argon atmosphere immediately prior to using and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]^2$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]^3$ were prepared and purified according to literature procedure.

CHAPTER II

Materials. Compounds **1a** and **1b**⁴, **4**⁵, **6** and **7**⁶, **8**⁷, **18**⁸, **19**⁹, **20**¹⁰, $[(\text{ppyPtCl})_2]^1$, 3,4,5-tridodecylalkoxybenzaldehyde¹², $[\{(\text{ppy})_2\text{IrCl}\}_2]^13$, 5-ethynyl-2,2'-bipyridine and 1-ethynylpyrene¹⁴, 1-ethynylperylene¹⁵, ethynyl derivatives **36**¹⁶ and **37**⁷ were prepared and purified according to literature procedures.

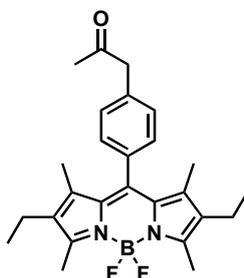
Part A



Compound 2: To an argon-degassed solution of **1a** (100 mg, 0.19 mmol), distilled acetylacetone (101 μL , 0.98 mmol), potassium carbonate (126 mg, 0.98 mmol) and *L*-proline (4.60 mg, 0.04 mmol) in distilled DMSO (10 mL) was added CuI (4 mg, 0.02 mmol) and the resulting mixture was heated at 90°C during 18 hours. The solution was poured into aqueous HCl 1M (5 mL) and extracted with EtOAc (3 x 20 ml). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (50:47:3 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by recrystallization ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$) afforded **2** as a red solid (23 mg, 0.052 mmol, 25 %).

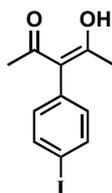
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.37-7.30 (m, 4H), 2.54 (s, 6H), 2.30 (q, 4H, $^3J = 7.53$ Hz), 1.93 (s, 6H), 1.34 (s, 6H), 0.98 (t, 6H, $^3J = 7.53$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 190.71, 154.10, 139.63, 138.09, 137.98, 135.50, 133.14, 132.04, 130.85, 129.20, 114.79, 24.15, 20,23, 17.24, 14.73, 12.66, 11.73; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3619.20, 2964.21, 2931.82, 2871.37, 2376.44, 2359.93, 2346.44, 2332.59, 2322.11, 2120.01, 1712.89, 1610.67, 1539.41, 1476.40, 1405.83, 1389.79, 1374.20, 1320.45, 1274.23, 1259.26, 1191.12, 1161.72, 1115.59, 1068.00, 1049.43, 977.81, 913.93, 865.60, 839.68,

808.93, 766.81, 717.98, 667.92; UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹) 237 (24600), 286 (13700), 377 (7300), 525 (71000); EI-MS m/z (nature of the peak) 478.1 ([M], 100); Anal. Calcd for C₂₈H₃₃BF₂N₂O₂: C, 70.30; H, 6.95; N, 5.86 Found: C, 70.14; H, 6.77; N, 5.72.



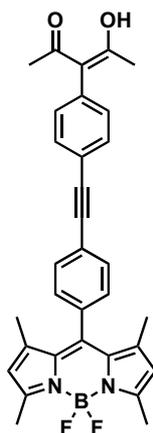
Compound 3: To an argon-degassed solution of **1a** (100 mg, 0.19 mmol), acetylacetone (101 μ L, 0.98 mmol), potassium carbonate (126 mg, 0.98mmol) and *L*-proline (4.60 mg, 0.04 mmol) in distilled DMSO (10 mL) was added CuI (4 mg, 0.02mmol) and the resulting mixture was heated at 90°C during 18 hours. The solution was poured into aqueous HCl 1M (5 mL) and extracted with EtOAc (3 x 20 ml). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (50:47:3 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by recrystallization (CH₂Cl₂/EtOH) afforded **3** as a red solid (10 mg, 13 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.29 (AB quartet, 4H, ^{AB}J = 7.9 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 19.88 Hz), 3.78 (s, 2H), 2.53 (s, 6H), 2.29 (q, 4H, ³J = 7.35 Hz), 2.17 (s, 3H), 1.29 (s, 6H), 0.98 (t, 6H, ³J = 7.53 Hz); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 205.88, 153.92, 139.85, 138.44, 135.29, 134.83, 132.95, 130.27, 128.87, 50.97, 29.29, 17.21, 14.73, 12.63, 11.82; IR (ATR, cm⁻¹): ν 3619.17, 2962.62, 2929.07, 2871.37, 2362.03, 2332.34, 2160.36, 2023.87, 1725.35, 1709.26, 1684.13, 1653.72, 1538.86, 1476.42, 1406.04, 1374.31, 1363.11, 1320.80, 1273.51, 1190.57, 1160.83, 1115.86, 977.48, 925.56, 872.46, 839.60, 807.74, 766.72, 744.38, 717.68, 680.28, 668.54; UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹) 235 (22800), 335 (5100), 377 (7300), 525 (71150); EI-MS m/z (nature of the peak) 436.1 ([M], 100); Anal. Calcd for C₂₆H₃₁BF₂N₂O: C, 71.57; H, 7.16; N, 6.42 Found: C, 71.35; H, 6.83; N, 6.39.



Compound 5: To an argon-degassed solution of 1,4-diiodobenzene (10.50 g, 32 mmol), acetylacetone (720 μ L, 8 mmol), potassium carbonate (1.26 g, 9.31 mmol) and *L*-proline (184 mg, 1.6 mmol) in 60 mL of distilled DMSO was added CuI (158 mg, 0.80 mmol) and the solution was allowed to stirred at 90°C during 18 hours. The reaction mixture was poured into aqueous HCl 1M (50 mL) and extracted with EtOAc (3 x 60 ml). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (10:87:3 to 20:77:3 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) afforded **5** as a pale yellow solid (1.57 g, 5.22 mmol, 65 %)

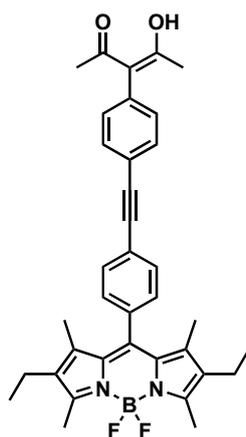
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.43 (AB quartet, 4H, $^{AB}J = 8.1$ Hz, $\nu\delta_{AB} = 139.6$ Hz), 1.88 (s, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 190.88, 138.20, 136.65, 133.22, 114.35, 93.46, 24.30; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3846.95, 3774.00, 3696.11, 3662.95, 3069.11, 3011.53, 2911.39, 2855.69, 2369.34, 2117.90, 1991.50, 1894.26, 1706.74, 1674.26, 1595.50, 1580.13, 1480.45, 1409.57, 1357.86, 1342.69, 1332.64, 1271.91, 1262.03, 1231.46, 1158.13, 1095.46, 1059.90, 1012.82, 995.44, 976.61, 953.16, 940.73, 914.40, 818.58, 763.76, 753.72, 720.73, 663.76; EI-MS m/z (nature of the peak) 301.9 ($[M]$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{IO}_2$: C, 43.73; H, 3.67; Found: C, 43.50; H, 3.42;



Compound 9: To an argon-degassed solution of 4,4-Difluoro-8-(4-ethynylphenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene **6** (50 mg, 0.14 mmol) and **5** (43 mg, 0.14 mmol) in benzene/triethylamine (10/2 mL) was added $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (10 mg, 0.008 mmol) and the reaction mixture was heated at 60°C during 18 hours. The solution was then poured into saturated NH_4Cl solution (5 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3 x 15 ml). The organic phase was washed with water

and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (20:77:3 to 50:47:3 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by recrystallization (CH₂Cl₂/EtOH) afforded **9** as a red solid (56 mg, 0.107 mmol, 77 %).

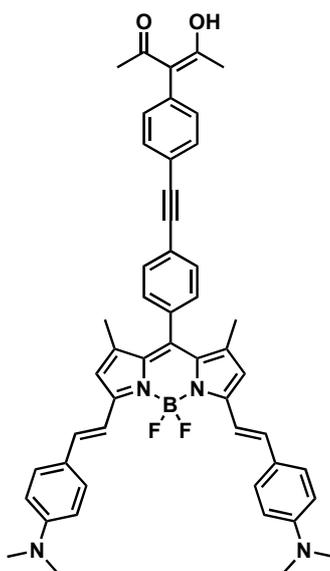
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.44 (AB quartet, 4H, ^{AB}J = 8.1 Hz, νδ_{AB} = 84.2 Hz), 7.43 (AB quartet, 4H, ^{AB}J = 8.1 Hz, νδ_{AB} = 142.4 Hz), 5.99 (s, 2H), 2.56 (s, 6H), 1.90 (s, 6H), 1.44 (s, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 190.92, 155.95, 143.10, 137.55, 135.27, 132.50, 132.23, 131.44, 128.50, 128.42, 124.07, 122.24, 121.55, 121.52, 114.80, 90.38, 89.37, 24.31, 14.74; IR (ATR, cm⁻¹): ν 3027.84, 2965.94, 2925.63, 2383.56, 2217.72, 2084.54, 1929.21, 1603.92, 1542.02, 1509.04, 1468.37, 1438.61, 1407.63, 1364.16, 1307.09, 1276.02, 1260.87, 1190.84, 1156.16, 1120.89, 1083.13, 1051.04, 1020.18, 977.57, 915.41, 895.22, 833.32, 778.93, 750.48, 706.89, 664.66; UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹.cm⁻¹) 225 (27000), 288 (37000), 350 (10000), 473 (19000), 502 (76000); EI-MS m/z (nature of the peak) 522.3 ([M], 100); Anal. Calcd for C₃₂H₂₉BF₂N₂O₂: C, 73.57; H, 5.60; N, 5.36; Found: C, 73.45; H, 5.41; N, 5.18.



Compound 10: To an argon-degassed solution of 4,4-Difluoro-8-(4-ethynylphenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene **7** (33 mg, 0.08 mmol) and **5** (24 mg, 0.08 mmol) in benzene/triethylamine (10/2 mL) was added [Pd(PPh₃)₄] (6 mg, 0.005 mmol) and the resulting solution was heated at 60°C during 18 hours. The reaction mixture was poured into saturated NH₄Cl solution (5 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 ml). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (20:77:3 to 30:67:3 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by recrystallization (CH₂Cl₂/EtOH) afforded **10** as a red solid (35 mg, 0.060 mmol, 75 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.44 (AB quartet, 4H, ^{AB}J = 7.4 Hz, νδ_{AB} = 86.78 Hz), 7.43 (AB quartet, 4H, ^{AB}J = 8.1 Hz, νδ_{AB} = 139.5 Hz), 2.53 (s, 6H), 2.31 (q, 4H, ³J = 7.6 Hz), 1.93 (s, 6H),

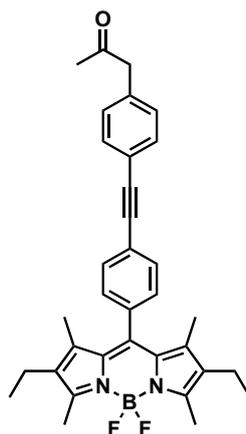
1.34 (s, 6H), 0.99 (t, 6H, $^3J = 7.6$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 190.79, 154.37, 138.205, 137.37, 136.01, 133.01, 132.22, 132.08, 131.29, 123.66, 122.15, 90.06, 89.40, 24.10, 17.06, 14.59, 11.88; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3662.94, 2962.76, 2928.20, 2870.63, 1918.47, 1719.38, 1602.31, 1537.78, 1474.67, 1404.77, 1389.29, 1373.95, 1363.18, 1319.35, 1273.74, 1188.39, 1161.41, 1115.22, 1072.60, 1052.84, 1020.49, 977.54, 924.10, 865.73, 838.01, 805.80, 762.25, 739.05, 707.90, 662.13; UV-vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 289 (46000), 356 (12000), 495 (24000), 524 (75000); EI-MS m/z (nature of the peak) 578.3 ($[\text{M}]$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_2$: C, 74.74; H, 6.45; N, 4.84; Found: C, 75.04; H, 6.64; N, 4.98.



Compound 11: To an argon-degassed solution of 4,4-Difluoro-8-(4-ethynylphenyl)-1,7-tetramethyl-3,5-[(4-dimethylaminophenyl)ethenyl]-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene **8** (54 mg, 0.09 mmol) and **5** (27 mg, 0.09 mmol) in benzene/triethylamine (10/2 mL) was added $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (6 mg, 0.005 mmol) and the resulting solution was heated at 60°C during 18 hours. The reaction mixture was poured into saturated NH_4Cl solution (5 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3 x 15 mL). The organic layer was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (50:40:10 to 70:20:10 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by recrystallization ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) afforded **11** as a dark solid (48 mg, 0.06 mmol, 70 %).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 7.50 (AB quartet, 4H, $^{AB}J = 8.1$ Hz, $\nu\delta_{\text{AB}} = 93.8$ Hz), 7.60-7.52 (m, 8H), 7.22-7.17 (m, 4H), 6.71 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz), 6.61 (s, 2H), 3.03 (s, 12H), 1.92 (s, 6H), 1.48 (s, 6H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 190.97, 153.19, 153.17, 151.06, 140.81, 137.44, 136.74, 136.12, 135.34, 132.24, 131.42, 129.29, 126.15, 125.30, 125.23, 123.69, 122.39, 117.52, 115.05, 114.85, 112.25, 90.15, 89.67, 40.42, 24.33, 14.98; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3006.17, 2989.59, 2917.50,

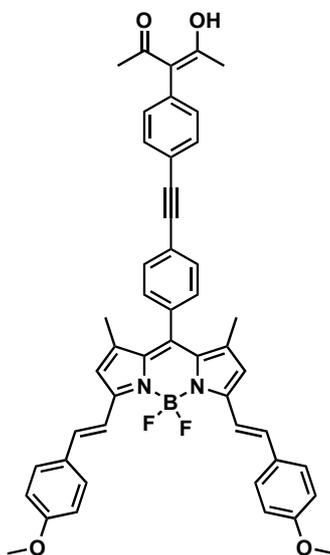
2856.67, 2803.24, 2319.30, 2117.29, 2001.25, 1807.66, 1711.69, 1671.76, 1588.20, 1520.83, 1478.64, 1456.47, 1417.66, 1385.55, 1360.16, 1330.13, 1315.61, 1276.05, 1261.13, 1223.87, 1201.77, 1180.80, 1160.19, 1105.81, 1061.30, 987.71, 947.27, 901.79, 878.32, 853.30, 835.01, 810.92, 764.74, 750.13, 724.56, 710.07, 689.69, 663.05; UV-vis (THF): λ nm (ϵ , $M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 289 (42000), 332 (52000), 430 (54000), 500 (27000), 705 (103000); EI-MS m/z (nature of the peak) 784.2 ($[M]$, 100); Anal. Calcd for $C_{50}H_{47}BF_2N_4O_2$: C, 74.81; H, 6.15; N, 6.98; Found: C, 74.64; H, 5.84; N, 6.72.



Compound 14: To an argon-degassed solution of **12** (72 mg, 0.265 mmol), 4,4-Difluoro-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene **1a** (134 mg, 0.265 mmol), sodium hydroxide (53 mg, 1.325 mmol) and triethylbenzylammonium chloride in benzene/water (10/10 mL) was added $[Pd(PPh_3)_4]$ (18 mg, 0.016 mmol) and this solution was heated at 60°C during 18 hours. The resulting mixture was then poured into saturated NH_4Cl aqueous solution (5 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3 x 15 ml). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (20:77:3 to 40:57:3 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by recrystallization ($CH_2Cl_2/MeOH$) afforded **14** as a red solid (99 mg, 0.185 mmol, 72 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.44 (AB quartet, 4H, $^{AB}J = 8.1$ Hz, $\nu\delta_{AB} = 130.5$ Hz), 7.40 (AB quartet, 4H, $^{AB}J = 7.9$ Hz, $\nu\delta_{AB} = 73.8$ Hz), 3.73 (s, 2H), 2.53 (s, 6H) 2.31 (q, 4H, $^3J = 7.6$ Hz), 2,18 (s, 3H), 1.33 (s, 6H), 0.98 (t, 6H, $^3J = 7.6$ Hz); ^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ 205.70, 154.14, 139.40, 138.35, 135.96, 134.91, 133.06, 132.33, 132.09, 130.69, 129.70, 128.66, 123.97, 121.83, 90.42, 89.18, 50,86, 29.56, 17.19, 14.71, 12.64, 12.01; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3027.84, 2963.46, 2928.53, 2870.19, 2729.53, 2325.90, 2217.34, 2116.18, 1992.59, 1912.93, 1713.12, 1604.24, 1537.37, 1519.60, 1474.09, 1404.66, 1389.07, 1372.73, 1362.11, 1313.06, 1274.28, 1266.53,

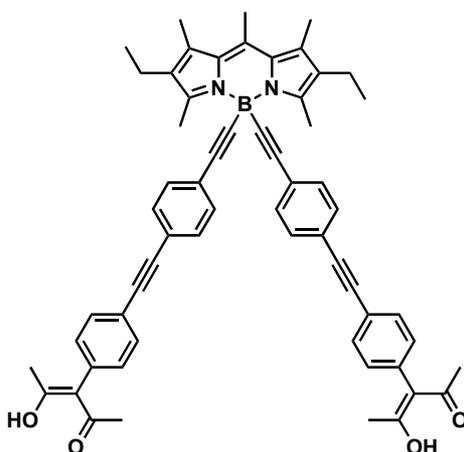
1225.97, 1184.01, 1158.66, 1114.68, 1051.17, 1019.37, 974.34, 925.19, 837.48, 802.77, 761.70, 704.10, 660.79; UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹) 288 (33000), 356 (10000), 493 (21000), 526 (68000); EI-MS m/z (nature of the peak) 536.4 ([M], 100); Anal. Calcd for C₃₄H₃₅BF₂N₂O : C, 76.12; H, 6.58; N, 5.22; Found: C, 76.20; H, 6.40; N, 5.30.



Compound 17: A solution of **5** (53 mg, 0.175 mmol) in benzene/triethylamine (10/2 mL) was degassed with acetylene during 1 hour. [Pd(PPh₃)₄] (12 mg, 0.010 mmol) and CuI (3 mg, 0.010 mmol) were added and the solution was heated at 60°C during 18 hours. After cooling to room temperature, the solution was degassed with a flow of Argon during 1 hour to remove the excess of acetylene dissolved in the reactive medium. The corresponding 4,4-Difluoro-8-(4-iodophenyl)-1,7-tetramethyl-3,5-[(4-methoxyphenyl)ethenyl]-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene **4** (120 mg, 0.175 mmol) and [Pd(PPh₃)₄] (12 mg, 0.010 mmol) was added and the resulting mixture was heated at 60°C during 18 hours. The resulting mixture was then poured into NH₄Cl saturated solution (5 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 15 ml). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (40:57:3 to 60:37:3 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by recrystallization (CH₂Cl₂/EtOH) afforded **17** as a dark solid (86 mg, 0.113 mmol, 65 %).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.70-7.57 (m, 10H), 7.35 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz), 7.20 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 6.93 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 6.63 (s, 2H), 3.85 (s, 6H), 1.92 (s, 6H) 1.45 (s, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 191.05, 160.71, 153.20, 141.77, 137.63, 137.26, 136.25, 135.75, 133.18, 132.46, 132.34, 131.54, 129.76, 129.33, 129.12, 124.07, 122.40, 117.90, 117.42, 114.92, 114.53, 90.44, 89.61, 55.63, 24.42, 15.10; IR (ATR, cm⁻¹): ν 3005.58, 2989.63, 2926.94, 2845.56, 2326.40,

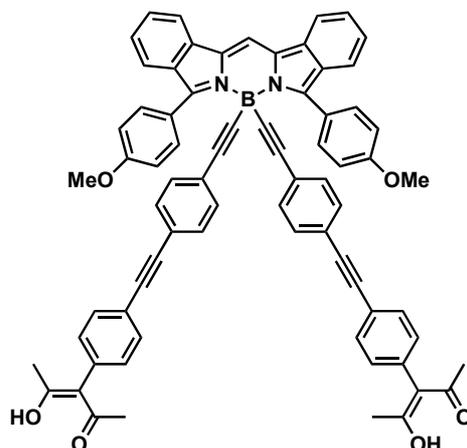
2086.84, 1599.43, 1573.40, 1538.42, 1511.30, 1487.95, 1460.92, 1416.01, 1385.90, 1370.11, 1311.00, 1296.48, 1275.64, 1260.41, 1199.70, 1162.39, 1107.49, 1076.19, 1029.23, 900.00, 859.81, 823.21, 764.63, 750.20, 724.54, 712.35, 663.75; UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹) 287 (44000), 309 (48000), 372 (88000), 593 (45000), 645 (131000); EI-MS m/z (nature of the peak) 758.2 ([M], 100); Anal. Calcd for C₄₈H₄₁BF₂N₂O₄: C, 75.99; H, 5.45; N, 3.69; Found: C, 75.64; H, 5.32; N, 3.52.



Compound 21: A solution of **5** (76 mg, 0.252 mmol) in benzene/triethylamine (10/2 mL) was degassed with acetylene during 1 hour. Pd(PPh₃)₄ (17 mg, 0.015 mmol) and CuI (5 mg, 0.025 mmol) were added and the solution was heated at 60°C during 18 hours. After cooling to room temperature, the residue was degassed with a flow of Argon during 1 hour to remove the excess of acetylene dissolved in the reactive medium. The corresponding bis-iodophenylethynylbodipy **18** (93 mg, 0.126 mmol) and [Pd(PPh₃)₄] (17 mg, 0.015 mmol) were added and the resulting mixture was heated at 60°C during 18 hours. The resulted mixture was then poured into saturated NH₄Cl solution (5 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 15 ml). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (40:57:3 to 70:27:3 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by recrystallization (CH₂Cl₂/MeOH) afforded **21** as a red solid (60 mg, 0.068 mmol, 55%).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.34 (AB quartet, 8H, ^{AB}J = 8.1 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 79.5 Hz), 7.51-7.32 (m, 8H), 2.83 (s, 6H), 2.65 (s, 3H), 2.44 (q, 4H, ³J = 7.80 Hz), 2.39 (s, 6H), 1.89 (s, 12H), 1.10 (t, 6H, ³J = 7.80 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 190.95, 151.99, 139.92, 137.11, 134.77, 132.74, 132.13, 131.65, 131.61, 131.32, 130.26, 129.60, 125.78, 122.67, 121.54, 114.87, 94.98, 90.26, 90.07, 24.31, 17.61, 17.44, 15.20, 14.84, 14.09; IR (ATR, cm⁻¹): ν 2960.53, 2866.98, 2653.70, 2380.79, 2346.05, 2293.89, 2115.25, 1996.35, 1870.21, 1773.08, 1751.30, 1734.38, 1718.08, 1699.53, 1556.46,

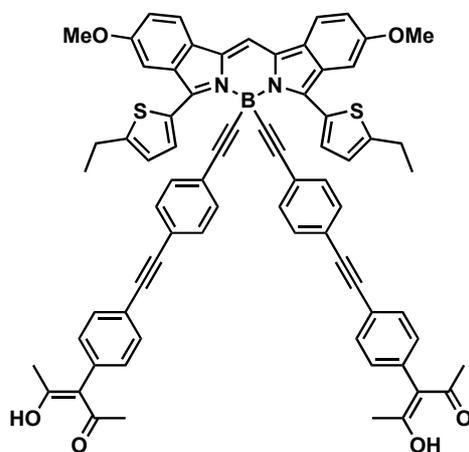
1537.50, 1511.89, 1503.95, 1477.42, 1400.30, 1387.54, 1359.56, 1323.02, 1263.12, 1237.55, 1183.48, 1122.81, 1101.34, 1060.97, 1018.92, 976.48, 935.67, 835.91, 765.67, 737.42, 714.65; UV-vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 310 (103000), 329 (95000), 359 (20000), 482 (20000), 515 (73000); EI-MS m/z (nature of the peak) 878.3 ($[\text{M}]$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{55}\text{BN}_2\text{O}_4$: C, 81.99; H, 6.31; N, 3.19; Found: C, 82.18; H, 6.57; N, 3.42.



Compound 22: A solution of **5** (60 mg, 0.200 mmol) in benzene/triethylamine (10/2 mL) was degassed with acetylene during 1 hour. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (14 mg, 0.012 mmol) and CuI (4 mg, 0.020 mmol) were added and the solution was heated at 60°C during 18 hours. After cooling to room temperature, the solution was degassed with a flow of Argon during 1 hour to remove the excess of acetylene dissolved in the reactive medium. The corresponding bis-iodophenylethynylbodipy **19** (90 mg, 0.097 mmol) and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (13 mg, 0.011 mmol) were added and the resulting mixture was heated at 60°C during 18 hours. The resulting mixture was then poured into saturated NH_4Cl solution (5 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3 x 15 ml). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (40:57:3 to 70:27:3 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by recrystallization ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$) afforded **22** as a violet dark solid (70 mg, 0.065 mmol, 67 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.09 (d, 2H, $^3\text{J} = 9.0$ Hz), 7.96-7.93 (m, 3H), 7.62 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.4$ Hz), 7.53-7.46 (m, 6H), 7.31-7.22 (m, 6H), 7.15 (d, 4H, $^3\text{J} = 9.0$ Hz), 7.03 (d, 4H, $^3\text{J} = 8.7$ Hz), 6.91 (d, 4H, $^3\text{J} = 8.1$ Hz), 3.82 (s, 6H), 1.89 (s, 12H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 190.95, 160.42, 151.22, 137.16, 133.90, 132.63, 132.12, 131.55, 131.36, 131.33, 131.02, 128.38, 126.14, 125.06, 124.95, 124.79, 123.31, 122.62, 121.64, 118.55, 115.19, 114.85, 113.59, 98.62, 90.18, 90.14, 55.51, 24.30; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3055.29, 2962.02, 2931.64, 2835.25, 1711.51, 1615.94, 1593.40, 1553.05, 1514.82, 1493.15, 1458.78, 1439.67, 1414.76, 1382.74, 1358.79, 1325.00, 1311.27, 1289.60,

1276.96, 1238.89, 1213.26, 1176.91, 1146.84, 1092.41, 1030.83, 1010.66, 966.52, 917.97, 883.61, 835.45, 813.83, 789.54, 750.89, 725.25, 713.10, 664.80; UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹) 311 (103000), 330 (93000), 359 (23000), 643 (75000); EI-MS m/z (nature of the peak) 1064.2 ([M], 100); Anal. Calcd for C₇₃H₅₃BN₂O₆: C, 82.83; H, 5.02; N, 2.63; Found: C, 82.17; H, 4.69; N, 2.54.

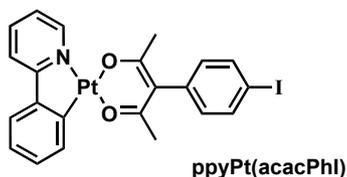


Compound 23 A solution of **5** (41 mg, 0.134 mmol) in benzene/triethylamine (10/2 mL) was degassed with acetylene during 1 hour. [Pd(PPh₃)₄] (9 mg, 0.008 mmol) and CuI (2.5 mg, 0.013 mmol) were added and the solution was heated at 60°C during 18 hours. After cooling to room temperature, the solution was degassed with a flow of Argon during 1 hour to remove the excess of acetylene dissolved in the reactive medium. The corresponding bis-iodophenylethynylbodipy **20** (62 mg, 0.067 mmol) and [Pd(PPh₃)₄] (9 mg, 0.008 mmol) were added and the resulting mixture was heated at 60°C during 18 hours. The resulting mixture was then poured into saturated NH₄Cl solution (5 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 15 ml). The organic phase was washed with water, brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (40:57:3 to 70:27:3 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by recrystallization (CH₂Cl₂/MeOH) afforded **23** as a green solid (43 mg, 57%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (d, 2H, ³J = 4.0 Hz), 7.76 (d, 2H, ³J = 8.8 Hz), 7.63 (s, 1H), 7.51 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz), 7.34-7.30 (m, 6H), 7.14 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz), 7.08-7.04 (m, 6H), 7.00 (d, 2H, ³J = 4.4 Hz), 3.88 (s, 6H), 2.96 (q, 4H, ³J = 7.6 Hz), 1.89 (s, 12H), 1.38 (t, 6H, ³J = 7.6 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 190.88, 158.40, 151.02, 142.98, 137.10, 133.20, 132.24, 132.07, 131.57, 131.27, 131.06, 130.30, 128.52, 125.29, 124.72, 122.57, 121.53, 120.25, 114.80, 102.72, 98.30, 90.18, 90.07, 55.68, 24.27, 23.70, 15.86; IR (ATR, cm⁻¹) ν 2965.95, 2932.62, 2834.51, 2115.26, 1911.50, 1712.24, 1624.53, 1591.12, 1555.84, 1513.68, 1486.66, 1434.70, 1385.26, 13335.59, 1287.77, 1227.79, 1196.55, 1135.45, 1104.48, 1026.92, 994.50, 971.06, 935.60, 872.40, 835.26, 808.69, 766.52, 753.20, 737.82, 719.05, 692.30, 675.02; UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹

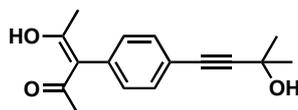
$^1\text{.cm}^{-1}$) 300 (123000), 311 (132000), 330 (127000), 386 (29000), 709 (87000); EI-MS m/z (nature of the peak) 1132.2 ($[M]$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{73}\text{H}_{57}\text{BN}_2\text{O}_6\text{S}_2$: C, 77.37; H, 5.07; N, 2.47; Found: C, 77.37; H, 5.02; N, 2.63.

Part B



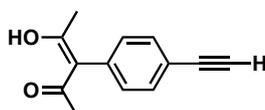
Compound 24 : To a solution of 3-[4-iodophenyl]-2,4-pentanedione **5** (125 mg, 0.41 mmol) and Ag_2O (89 mg, 0.39 mmol) in 30 mL of distilled THF was added the platinum dichloride bridged dimer (159 mg, 0.20 mmol). The resulting solution was heated at 80°C under argon overnight. After cooling to room temperature, the solution was filtered over a pad of celite and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was dissolved in 100 mL of CH_2Cl_2 and washed with water (2 x 50 mL) and brine (1 x 50 mL). The organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . The solution was filtered and the solvents were removed under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica gel (70:30 CH_2Cl_2 :Petroleum Ether) to yield **24** as a yellow powder (187 mg, 0.29 mmol, 70%).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ 9.01 (d, 1H, $^3\text{J} = 6.4$ Hz), 8.27 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 7.36 (dt, 1H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, $^4\text{J} = 1$ Hz), 7.24 (dd, 1H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 7.12 (m, 1H, partially hide by the pick of the C_6D_6), 6.89 (AB quartet, 4H, $^{AB}\text{J} = 7.2$ Hz, $\nu\delta_{\text{AB}} = 411.93$ Hz), 6.86 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 6.79 (dt, 1H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, $^4\text{J} = 1.2$ Hz), 6.21 (dt, 1H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, $^4\text{J} = 1.0$ Hz), 1.56 (s, 3H), 1.51 (s, 3H); ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6): 183.9, 182.7, 169.1, 147.1, 145.3, 141.3, 141.0, 138.2, 137.6, 134.2, 134.2, 134.1, 131.8, 129.6, 123.8, 123.4, 120.6, 118.3, 116.5, 92.7, 29.3, 28.5; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3043.03 (w), 2997 (w), 1696 (m), 1608 (m), 1560 (s), 1481 (m), 1418 (s), 1362 (m), 1297 (m), 1153 (m), 1112 (w), 1094 (w), 1059 (m), 998 (s), 968 (s), 920 (w), 814 (s), 796 (w), 753 (vs), 729 (s); 680 (s), 650 (s); UV-vis (THF): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) 251 (25300), 280 (21529), 315 (9846), 329 (8979), 402 (2800); MALDI-TOF m/z (nature of the peak, relative intensity) 651.4 ($[M+\text{H}^+]$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{INO}_2\text{Pt}$: C, 40.63; H, 2.79; N, 2.15 Found: C, 40.78; H, 2.72; N, 2.44.



Compound 25 : To an argon-degassed solution of 3-[4-iodophenyl]-2,4-pentanedione **5** (500 mg, 1.65 mmol) and 2-methyl-3-butyn-2-ol (278 mg, 3.31 mmol) in benzene/triethylamine (50/10 mL) were added [PdCl₂(PPh₃)₂] (34 mg, 0.05 mmol), CuI (9 mg, 0.05 mmol) and the resulting mixture was stirred at room temperature overnight. The solution was poured into H₂O (50 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 50 ml). The organic extracts were washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (50:47:3 to 50:30:10 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) afforded compound **25** as a white solid (298 mg, 1.15 mmol, 70 %).

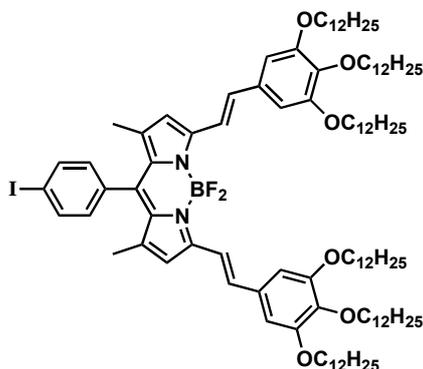
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.28 (AB quartet, 4H, ^{AB}J = 7.4 Hz, νδ_{AB} = 63.97 Hz), 1.87 (s, 6H), 1.63 (s, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 190.9, 141.1, 135.2, 132.2, 131.2, 130.6, 128.3, 128.1, 122.16, 114.8, 94.6, 88.7, 65.7, 31.6, 24.26; IR (ATR, cm⁻¹): 3068 (w), 2970 (w), 2966 (w), 2055 (w), 1674 (m), 1590 (m), 1480 (w), 1405 (m), 1275 (m), 1270 (m), 1228 (m), 1157 (s), 1068 (m), 1011 (m), 993 (s), 978 (s), 952 (m), 913 (s), 817 (s), 765 (s), 750 (s), 719 (m); EI-MS m/z (nature of the peak) 258.1 ([M], 100); Anal. Calcd for C₁₆H₁₈O₃: C, 74.39; H, 7.02; Found: C, 74.64; H, 6.87.



Compound 13 : To a solution of **25** (400 mg, 1.54 mmol) in 50 ml of distilled toluene was added dried NaOH in one portion (616 mg, 15.4 mmol) and the resulting mixture was stirred at 140°C during 30 minutes in a sealed Schlenk flask under argon. After cooling to room temperature, the solution was quickly poured into a cold saturated NH₄Cl solution (50 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 50 ml). The organic phase was washed with water (2 x 50 mL) and brine (2 x 50mL) and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum to afford the terminal alkyne **13** as a white powder (305 mg, 1.50 mmol, 97 %).

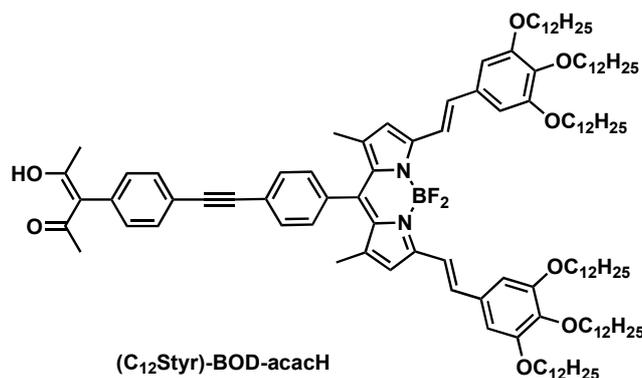
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 11.90 (s, 1H), 7.33 (AB quartet, 4H, ^{AB}J = 8.1 Hz, νδ_{AB} = 74.66 Hz), 3.11 (s, 1H), 1.93 (s, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 190.7, 140.2, 135.6, 131.9, 131.0, 130.5, 128.4, 128.3, 122.4, 114.6, 91.2, 78.4, 24.3; IR (ATR, cm⁻¹): ν 3105 (w), 2995 (w), 2970 (w), 2055 (w), 1669 (m), 1585 (m), 1473 (w), 1409 (m), 1287 (m), 1255 (m), 1220 (m), 1154 (s), 1026 (m), 1001 (m), 980 (s), 978 (s), 962 (m), 899 (s), 812 (s), 761 (s), 749 (s), 712 (m); EI-MS m/z

(nature of the peak) 200.1 ([M], 100); Anal. Calcd for C₁₃H₁₂O₂ : C, 77.98; H, 6.04; Found: 77.34; H, 65.84.



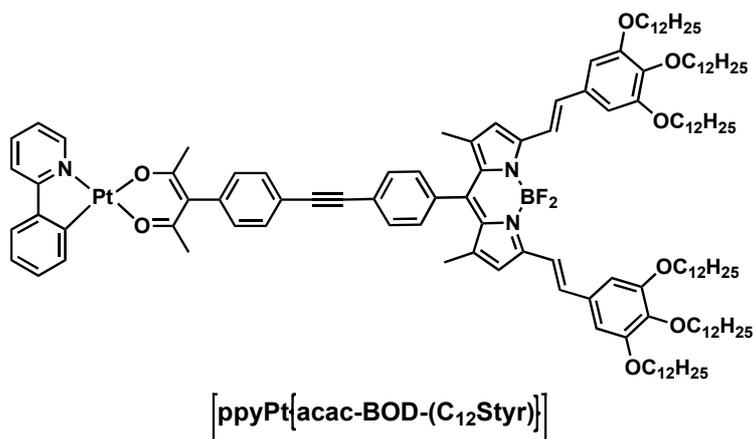
Compound 26 : To a round bottom flask equipped with a dean stark apparatus, **1b** (200 mg, 0.44 mmol), 3,4,5-tridodecylalkoxybenzaldehyde (1.2 g, 1.82 mmol) and PTSA (5 mg, 0.03 mmol) were dissolved in 25 mL of toluene and 1 mL of piperidine; the resulting solution was heated at 140°C until all the solvents were collected by the dean stark apparatus. To the solid reaction medium was added 25 mL of toluene and 1 mL of piperidine and the dryness protocol was repeated 4 times. Purification by chromatography on silica gel (50:50 to 100:0 dichloromethane:petroleum ether) followed by precipitation (CH₂Cl₂/EtOH), afforded **26** as a dark blue solid (400 mg, 0.23 mmol, 53 %).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 7.88 (d, 2H, ³J = 15.9 Hz), 7.11 (d, 2H, ³J = 15.9 Hz), 7.04 (AB quartet, 4H, ^{AB}J = 8.1 Hz, νδ_{AB} = 286.08 Hz), 6.75 (s, 4H), 6.38 (s, 2H), 4.05 (t, 4H, ³J = 6.3 Hz), 3.78 (t, 8H, ³J = 6.30 Hz), 1.81-1.25 (m, 124H), 0.87 (t, 18H, 6.3 Hz); ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 153.8, 153.4, 141.2, 140.5, 138.2, 137.5, 136.9, 135.2, 133.3, 132.1, 130.9, 118.7, 118.3, 106.8, 94.2, 73.4, 69.1, 32.3, 30.2, 30.1, 30.0, 29.8, 26.7, 23.1, 14.4; IR (ATR, cm⁻¹): ν 3071 (w), 2920 (s), 2850 (s), 1615 (m), 1578 (m), 1537 (s), 1485 (s), 1466 (m), 1431 (s), 1417 (m), 1385 (m), 1331 (m), 1300 (m), 1229 (m), 1198 (m), 1160 (s), 1113 (s), 1061 (m), 950 (s), 916 (m), 766 (m), 694 (m); UV-vis (THF): λ nm (ε, M⁻¹.cm⁻¹) 319 (31400), 377 (49200), 598 (50500), 648 (121500); EI-MS m/z (nature of the peak) 1731.19 ([M], 100); Anal. Calcd for C₁₀₅H₁₇₀BF₂IN₂O₆ : C, 72.80; H, 9.89; N, 1.62; Found: C, 73.06; H, 9.79; N, 1.42.



Compound 27 : To an argon-degassed solution of 3-[4-ethynylphenyl]-2,4-pentanedione **13** (31 mg, 0.15 mmol) and bodipy **26** (251 mg, 0.145 mmol) in benzene/triethylamine (50/10 mL) was added [Pd(PPh₃)₄] (10 mg, 0.008 mmol) and the resulting mixture was stirred at 60°C during 48 hours. The solution was poured into H₂O (50 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 50 ml). The organic extracts were washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (60:37:3 to 60:30:10 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by precipitation by adding EtOH to a solution of **27** in CH₂Cl₂ afforded **(C₁₂Styr)-BOD-acacH** as a dark blue solid (183 mg, 0.101 mmol, 70 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 8.39 (d, 2H, ³J = 16.0 Hz), 7.47(4) (d, 2H, ³J = 8 Hz), 7.47(1) (d, 2H, ³J = 8 Hz), 7.33 (d, 2H, ³J = 16.0 Hz), 6.99 (s, 4H), 6.657 (d, 2H, ³J = 8 Hz), 6.652 (d, 2H, ³J = 8 Hz), 6.47 (s, 2H), 4.30 (t, 4H, ³J = 6.8 Hz), 3.82 (t, 8H, ³J = 6.4 Hz), 2.01-1.95 (m, 4H), 1.78-1.66 (m, 12H), 1.63 (s, 6H), 1.52-1.30 (m, 110H), 0.87 (t, 18H, 6.3 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆): δ 190.7, 154.1, 153.6, 141.7, 140.8, 138.1, 137.9, 135.9, 133.9, 133.7, 132.4, 132.2, 131.6, 129.4, 124.2, 122.5, 119.1, 118.6, 114.7, 107.0, 90.9, 90.0, 73.7, 69.2, 32.4, 30.4, 30.2, 30.1, 29.9, 26.7, 23.1, 14.4; IR (ATR, cm⁻¹): ν 2916 (s), 2849 (s), 2115 (w), 1613 (m), 1574 (m), 1540 (m), 1485 (s), 1431 (m), 1367 (m), 1331 (m), 1298 (m), 1196 (s), 1161 (s), 1105 (s), 1067 (s), 985 (s), 652 (m), 832 (m), 817 (m), 766 (m), 750 (s), 694 (m); UV-vis (THF): λ nm (ε, M⁻¹.cm⁻¹) 327 (50700), 381 (61000), 598 (43500), 648 (12500); EI-MS m/z (nature of the peak) 1803.1 ([M], 100); Anal. Calcd for C₁₁₈H₁₈₁BF₂N₂O₈ : 78.54; H, 10.11; N, 1.55; Found: C, 78.37; H, 9.82; N, 1.37.

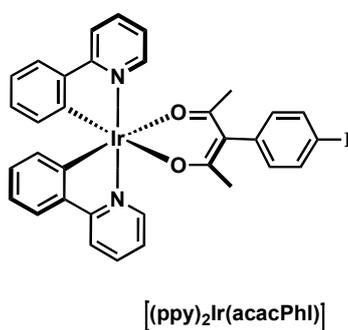


Compound 28 : A solution of (C₁₂Styr)-BOD-acacH (150 mg, 0.083 mmol) in 30 mL of THF was cooled to 0°C and *t*-BuOK (10 mg, 0.089 mmol) was added in one portion. The reaction mixture was stirred during 2 hours and warmed up to room temperature. The platinum dichloride bridged dimer (30 mg, 0.038 mmol) was added and the resulting solution was heated at 60°C during 18 hours. After cooling to room temperature, the reactive medium was poured into 50 mL of saturated NH₄Cl solution (20 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 20 ml). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (60:47:3 to 60:30:10 dichloromethane:petroleum ether:ethyl acetate) followed by precipitation (EtOH/CH₂Cl₂) afforded **[ppyPt{acac-BOD-(C₁₂Styr)}]** as a blue dark solid (55 mg, 0.026 mmol, 32 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 9.05 (d, 1H, ³J = 5.6 Hz), 8.40 (d, 2H, ³J = 16.0 Hz), 8.33 (d, 1H, ³J = 16.0 Hz), 7.54 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 7.47 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz), 7.36 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 7.25 (1H, ³J = 8.0 Hz) 7.03-6.96 (m, 5H), 6.87 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 6.81-6.77 (m, 3H), 6.65 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz), 6.47 (s, 2H), 6.22 (dd, 1H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 4.30 (t, 4H, ³J = 6.8 Hz), 3.82 (t, 8H, ³J = 7.2 Hz), 2.01-1.95 (m, 4H), 1.78-1.66 (m, 12H), 1.67 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.52-1.30 (m, 110H), 0.87 (t, 18H, 6.3 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆): δ 205.72, 153.52, 153.19, 141.76, 140.02, 137.51, 137.49, 137.38, 137.30, 136.20, 133.24, 132.59, 132.51, 132.44, 132.46, 132.27, 132.19, 132.15, 132.02, 131.99, 130.53, 129.74, 129.1, 128.93, 126.20, 123.77, 118.23, 106.99, 89.97, 89.15, 73.78, 69.50, 53.55, 32.1, 30.56, 29.91, 29.95, 29.65, 29.54, 26.40, 26.31, 22.85, 14.26; IR (ATR, cm⁻¹): ν 2920 (s), 2851 (s), 1689 (m), 1611 (m), 1566 (m), 1538 (s), 1485 (m), 1465 (m), 1429 (m), 1417 (m), 1366 (m), 1331 (m), 1275 (m), 1198 (s), 1161 (m), 1111 (s), 989 (s), 951 (m), 815 (m), 764 (m), 751 (m), 731 (m), 704 (m); UV-vis (THF): λ nm (ε, M⁻¹.cm⁻¹) 321 (62100), 381 (66650), 598 (42560), 648 (122900); EI-MS m/z (nature of the peak) 2153.3 ([M], 100); Anal. Calcd for C₁₂₉H₁₈₈BF₂N₃O₈Pt: C, 71.97; H, 8.80; N, 1.95; Found: C, 71.67; H, 8.64; N, 1.72.

Part C

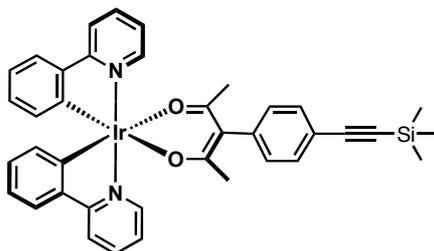
General procedure 1 for the Sonogashira cross coupling reaction : a Schlenk flask was charged with $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$, the appropriate ethynyl derivative, benzene and triethylamine. The mixture was argon-degassed for 30 min then copper(I) iodide and $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ were introduced and the reaction mixture was stirred at room temperature for 18 h. The solvents were evaporated and the residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, saturated brine and dried over Na_2SO_4 . After rotary evaporation, the residue was purified by column chromatography on aluminium oxyde.



Complex 30: A solution of 3-[4-iodophenyl]-2,4-pentanedione (500 mg, 1.650 mmol) in 50 mL of distilled dichloromethane was cooled to $0^\circ C$ and *t*-BuOK (192 mg, 1.700 mmol) was added in one portion. The reaction mixture was stirred during 2 hours. The iridium dichloride bridged dimer (884 mg, 0.825 mmol) was added and the solution allowed to warm up to room temperature and stirred 2 hours more. Then, the solution was poured into 50 mL of saturated NH_4Cl solution and extracted with CH_2Cl_2 (3 x 40 ml). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on aluminium oxyde (40:60 ethyle acetate:petroleum ether) afforded $[(ppy)_2Ir(acac-PhI)]$ as a yellow solid (1.136 g, 86 %).

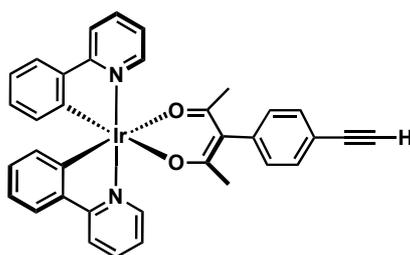
1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.62 (dd, 2H, $^3J = 6.4$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz), 7.92 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.83 (dt, 2H, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.60 (dd, 2H, $^3J = 6.4$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.29 (AB quartet, 4H, $^4J = 8.4$ Hz, $\nu\delta_{AB} = 304.3$ Hz), 7.26 (dt, 2H, $^3J = 6.4$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 6.85 (dt, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 6.69 (dt, 2H, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 6.24 (dd, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 1.57 (s, 6H); ^{13}C NMR (50 MHz, $CD_2Cl_2:CCl_4/4:1$): 184.1, 169.2, 148.8, 148.3, 145.6, 143.4, 138.5, 137.9, 135.1, 133.9, 129.7, 124.7, 122.4, 121.5, 119.3, 115.4, 92.6, 30.5; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3055 (w), 2997 (w), 1606 (m), 1578 (s), 1570 (s), 1476 (s), 1413 (m), 1343 (m), 1295 (m), 1331 (m), 1275 (m), 1198 (s), 1060 (m), 1030 (s), 788 (s), 726 (s); UV-vis (THF): λ nm (ϵ , $M^{-1}.cm^{-1}$) 240 (17800),

265 (21250), 343 (4450), 414 (1780); EI-MS m/z (nature of the peak) 802.0 ($[M]$, 100). Anal. Calcd for $C_{33}H_{26}IrN_2O_2$: C, 49.44; H, 3.27; N, 3.49; Found: C, 49.28; H, 3.04; N, 3.19.



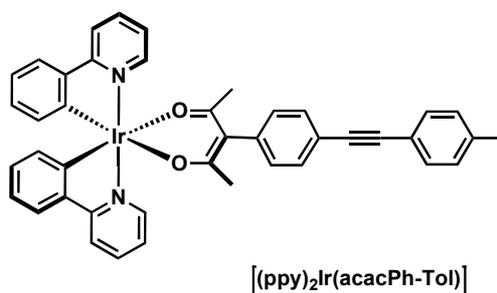
Complex 31: The general procedure 1 was followed using $[(ppy)_2Ir(acacPhI)]$ (120 mg, 0.150 mmol), trimethylsilylacetylene (32 mg, 47 μ L, 0.300 mmol), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (6 mg, 0.009 mmol), CuI (3.0 mg, 0.015 mmol). Purification by chromatography on aluminium oxide (60:40 dichloromethane:petroleum ether) give the iridium complex **31** as a yellow solid (93 mg, 0.120 mmol, 80%).

1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.63 (d, 2H, $^3J = 6.1$ Hz), 7.90 (d, 2H, $^3J = 8.2$ Hz), 7.81 (dt, 2H, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.62 (d, 2H, $^3J = 7.6$ Hz), 7.41 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.31 (dt, 2H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz), 7.21 (AB quartet, 4H, $^{AB}J = 8.2$ Hz, $\nu\delta_{AB} = 96.56$ Hz), 6.81 (dt, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 6.24 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.62 (s, 6H), 0.21 (s, 9H); ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): 183.8, 168.4, 148.6, 148.1, 144.2, 139.2, 137.9, 134.5, 132.9, 132.9, 129.5, 124.6, 122.1, 121.8, 120.55, 119.0, 115.68, 89.8, 83.03, 29.50, 1.52; EI-MS m/z (nature of the peak) 772.3 ($[M]$, 100); Anal. Calcd for $C_{38}H_{35}IrN_2O_2Si$: C, 59.12; H, 4.57; N, 3.63; Found: C, 59.44; H, 4.22; N, 3.25.



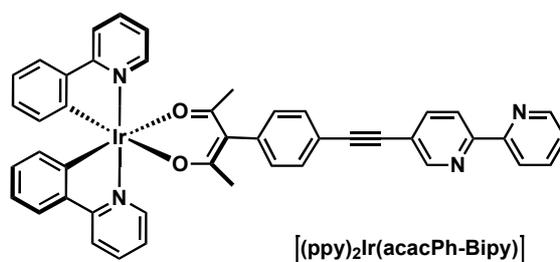
Complex 32: To a solution of **31** (50 mg, 0.06 mmol) in 5 mL of THF was added of an aqueous solution of NaOH 1M (200 μ L, 0.2 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 15 min. The reaction mixture was poured into 10 mL of H_2O and extracted with dichloromethane (3 x 10mL). The organic extracts were washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on aluminium oxide (60:40 dichloromethane:petroleum ether) give the iridium complex **32** as a yellow solid (35 mg, 0.050 mmol, 83%).

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.61 (d, 2H, $^3\text{J} = 6.4$ Hz), 7.92 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 7.79 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.1$ Hz, $^4\text{J} = 0.8$ Hz), 7.59 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 7.39 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.7$ Hz), 7.31 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, $^4\text{J} = 0.8$ Hz), 7.21 (AB quartet, 4H, $^{AB}\text{J} = 8.2$ Hz, $\nu\delta_{AB} = 96.56$ Hz), 6.81 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, $^4\text{J} = 0.9$ Hz), 6.23 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 3.01 (s, 1H), 1.65 (s, 6H); ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): 183.7, 168.3, 149.1, 148.7, 143.9, 138.1, 137.8, 135.1, 132.4, 132.2, 129.4, 125.7, 123.4, 122.8, 120.1, 119.4, 116.2, 92.9, 89.8, 29.50; IR (ATR, cm^{-1}): ν 2913 (s), 2821 (s), 166 (m), 1565 (m), 1541 (s), 1495 (m), 1472 (m), 1452 (m), 1421 (m), 1414 (m), 1374 (m), 1354 (m), 1321 (m), 1247 (m), 1121 (s), 1105 (m), 979 (s), 961 (m), 842 (m), 789 (m), 761 (m), 712 (m), 704 (m); EI-MS m/z (nature of the peak) 700.5 ([M], 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{IrN}_2\text{O}_2$: C, 60.07; H, 3.89; N, 4.00; Found: C, 60.43; H, 4.17; N, 3.81.



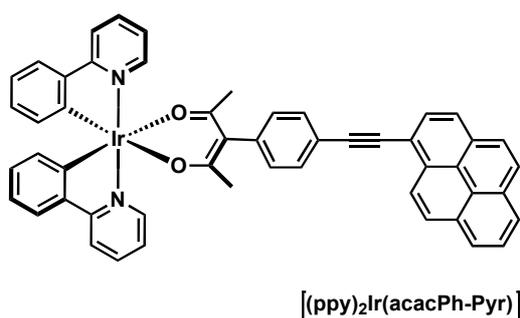
Compound 37 : The general procedure 1 was followed using $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPhI})]$ (87 mg, 0.109 mmol), 4-ethynyltoluene (38 mg, 41 μL , 0.327 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (4.5 mg, 6.54×10^{-3} mmol), CuI (2.0 mg, 10.9×10^{-3} mmol). Purification by chromatography on aluminium oxyde (60:40 dichloromethane:petroleum ether) followed by crystallization by slow diffusion of cyclohexane in CH_2Cl_2 solution give $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acacPh-Tol})]$ as yellow solid (50 mg, 0.063 mmol, 58%).

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.64 (d, 2H, $^3\text{J} = 5.5$ Hz), 7.95-7.79 (m, 4H), 7.60 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.50 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.42 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.28 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, $^4\text{J} = 1.2$ Hz), 7.20-7.13 (m, 4H), 6.86 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, $^4\text{J} = 1.2$ Hz), 6.69 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, $^4\text{J} = 1.2$ Hz), 6.25 (d, 2H, $^3\text{J} = 6.7$ Hz), 2.37 (s, 3H), 1.56 (s, 6H); ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6): 183.9, 168.6, 148.6, 148.1, 145.4, 143.6, 139.0, 137.7, 133.6, 132.8, 132.1, 131.7, 129.5, 129.2, 124.3, 122.2, 121.8, 121.14, 120.55, 119.0, 115.68, 89.8, 89.03, 29.50, 21.60; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3491 (w), 3039 (w), 1605 (m), 1568 (s), 1515 (w), 1475 (m), 1437 (m), 1373 (s), 1347 (m), 1295 (m), 1265 (m), 1215 (m), 1157 (m), 1060 (m), 1030 (m), 1006 (s), 831 (m), 752 (s), 728 (s); UV-vis (THF): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 274 (36500), 308 (26750), 345 (7300), 412 (2372); EI-MS m/z (nature of the peak) 790.3 ([M], 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{IrN}_2\text{O}_2$: C, 63.86; H, 4.21; N, 3.55; Found: C, 64.24; H, 4.45; N, 3.79.



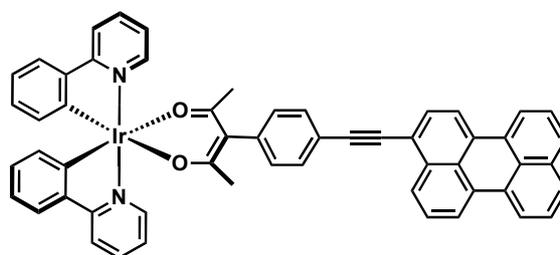
Compound 38 : The general procedure 1 was followed using [(ppy)₂Ir(acacPhI)] (90 mg, 0.112 mmol), 5-ethynyl-2,2'-Bipyridine (23 mg, 0.123 mmol), [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (5 mg, 7.12 x 10⁻³ mmol), CuI (2.0 mg, 10.9 x 10⁻³ mmol). Purification by chromatography on aluminium oxyde (60:40 AcOEt:petroleum ether) followed by crystallization by slow diffusion of Et₂O in CH₂Cl₂ solution give [(ppy)₂Ir(acacPh-Bipy)] as a yellow solid (48 mg, 0.056 mmol, 50%).

¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.81 (d, 2H, ³J = 5.2 Hz), 8.68-8.63 (m, 3H), 8.44 (d, 2H, ³J = 7.6 Hz), 7.96-7.81 (m, 7H), 7.62-7.54 (m, 4H), 7.35-7.17 (m, 6H), 6.86 (dt, 2H, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 6.68 (dt, 2H, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 6.24 (d, 2H, ³J = 7.2 Hz), 1.57 (s, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): 184.1, 168.9, 156.0, 155.4, 152.1, 149.9, 148.8, 145.7, 144.6, 139.8, 137.9, 137.5, 133.7, 133.2, 132.5, 124.5, 122.4, 121.3, 120.7, 119.2, 115.8, 98.0, 86.9, 29.7; IR (ATR, cm⁻¹): ν 3049 (w), 2924 (w), 1605 (m), 1569 (m), 1476 (m), 1456 (w), 1414 (w), 1375 (s), 1347 (m), 1295 (m), 1266 (w), 1225 (w), 1157 (w), 1061 (m), 1030 (w), 970 (w), 921 (w), 835 (m), 795 (w), 750 (s), 728 (s); UV-vis (THF): λ nm (ε, M⁻¹.cm⁻¹) 263 (29800), 316 (29550), 341 (23119), 412 (2400); EI-MS m/z (nature of the peak) 854.2 ([M], 100); Anal. Calcd for C₄₅H₃₃IrN₄O₂: C, 63.29; H, 3.89; N, 6.56; Found: C, 63.04; H, 3.62; N, 6.22.



Compound 39 : The general procedure 1 was followed using [(ppy)₂Ir(acacPhI)] (80 mg, 0.099 mmol), 1-ethynyl-pyrene (27 mg, 0.118 mmol), [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (4 mg, 5.69 x 10⁻³ mmol), CuI (1.8 mg, 9.9 x 10⁻³ mmol). Purification by chromatography on aluminium oxyde (50:50 CH₂Cl₂:petroleum ether) followed by crystallization by slow diffusion of Et₂O in CH₂Cl₂ solution give [(ppy)₂Ir(acacPh-Pyr)] as a yellow solid (45 mg, 0.050 mmol, 50%).

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.71-8.67 (m, 3H), 8.28-8.10 (m, 8H), 8.06-7.80 (m, 4H), 7.72 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.0$ Hz), 7.62 (d, 2H $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 7.34-7.23 (m, 4H), 6.87 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.1$ Hz, $^4\text{J} = 1.2$ Hz), 6.70 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, $^4\text{J} = 1.2$ Hz), 6.26 (d, 2H $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 1.61 (s, 6H); ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): 183.9, 168.7, 148.6, 148.1, 145.5, 144.0, 137.7, 133.5, 133.0, 132.3, 132.2, 131.7, 131.5, 130.0, 129.2, 128.8, 128.6, 127.6, 126.8, 126.1, 125.8, 125.0, 124.8, 124.6, 124.3, 122.3, 121.8, 121.2, 119.0, 118.2, 115.7, 95.7, 88.8, 29.5; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3035 (w), 1605 (m), 1572 (m), 1477 (m), 1415 (m), 1375 (s), 1340 (m), 1297 (w), 1158 (w), 1060 (m), 1029 (w), 1006 (m), 970 (w), 843 (s), 822 (m), 794 (w), 754 (s), 734 (w), 714 (w); UV-vis (THF): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 235 (35150), 246 (34550), 282 (32200), 295 (32800), 346 (18300), 364 (27850), 385 (26971), 450 (1400); EI-MS m/z (nature of the peak) 900.2 ([M], 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{IrN}_2\text{O}_2$: C, 68.06; H, 3.92; N, 3.11; Found: C, 67.70; H, 3.72; N, 2.79.

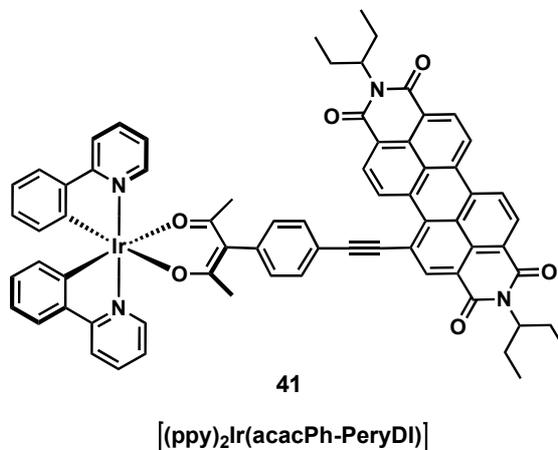


[(ppy)₂Ir(acacPh-Pery)]

Compound 40 : The general procedure 1 was followed using [(ppy)₂Ir(acacPhI)] (70 mg, 0.087 mmol), 1-ethynyl-perylene (57 mg, 0.204 mmol), [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (3 mg, 4.27 x 10⁻³ mmol), CuI (1.8 mg, 9.9 x 10⁻³ mmol). Purification by chromatography on aluminium oxyde (60:40 CH₂Cl₂:petroleum ether) followed by crystallization by slow diffusion of Et₂O in CH₂Cl₂ solution give [(ppy)₂Ir(acacPh-Pery)] as a red powder (38 mg, 0.041 mmol, 48%).

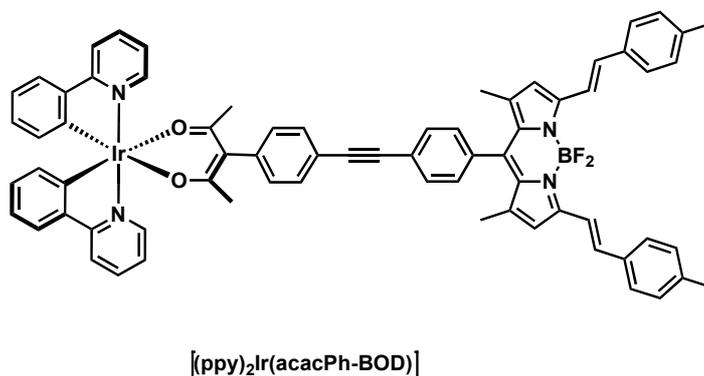
^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.66 (dd, 2H, $^3\text{J} = 6$ Hz, $^4\text{J} = 1$ Hz), 8.34-8.19 (m, 5H), 7.94 (d, 2H, $^3\text{J} = 8$ Hz), 7.85 (dt, 2H, $3\text{J} = 7.6$ Hz, $^4\text{J} = 1.2$ Hz), 7.73 (t, 1H, $3\text{J} = 8$ Hz), 7.66-7.60 (m, 4H), 7.55-7.51 (m, 3H), 7.50 (AB quartet, 4H, $^{AB}\text{J} = 8.2$ Hz, $\nu\delta_{AB} = 221.3$ Hz), 7.30 (dt, 2H, $^3\text{J} = 6$ Hz, $^1\text{J} = 1.6$ Hz), 6.86 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, $^1\text{J} = 1.2$ Hz), 6.70 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, $^4\text{J} = 1.6$ Hz), 6.26 (dd, 2H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, $^4\text{J} = 1$ Hz), 1.60 (s, 6H) ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): 183.6, 168.4, 149.1, 148.4, 145.2, 144.5, 138.7, 133.2, 132.8, 132.7, 132.2, 132.1, 131.7, 131.5, 130.0, 129.4, 129.1, 128.7, 128.6, 128.2, 126.3, 126.1, 125.8, 125.0, 124.8, 124.6, 124.3, 122.3, 121.8, 121.6, 118.4, 118.2, 115.7, 94.9, 88.2, 29.7; IR (ATR, cm^{-1}): ν 3047 (w), 1605 (m), 1570 (m), 1476 (m), 1414 (m), 1373 (m), 1345 (w), 1298 (w), 1266 (w), 1265 (w), 1149 (m), 1123 (m), 1100 (m), 1061 (s), 1030 (m), 1006 (s), 832 (m), 809 (s), 752 (s), 725 (s), 670 (m); UV-vis (THF): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 260 (35150), 303

(12400), 331 (9370), 414 (8400), 440 (15000), 467 (17709); EI-MS m/z (nature of the peak) 950.2 ($[M]$, 100); Anal. Calcd for $C_{55}H_{37}IrN_2O_2$: C, 69.53; H, 3.93; N, 2.95; Found: C, 69.44; H, 3.70; N, 2.70.



Compound 41: The general procedure 1 was followed using [(ppy)₂Ir(acacPhI)] (40 mg, 0.050 mmol), ethynyl derivative **35** (33 mg, 0.060 mmol), [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (1.5 mg, 2.6 × 10⁻³ mmol), CuI (1.0 mg, 5.1 × 10⁻³ mmol). The solution was filtered and the solid was washed with benzene (3 × 50 mL) and dried under vacuum. [(ppy)₂Ir(acacPh-PeryDI)] was obtained as a dark red solid (20 mg, 0.016 mmol, 33%).

IR (ATR, cm⁻¹): ν 2962 (m), 2931 (m), 2875 (w), 1699 (s), 1653 (s), 1590 (s), 1458 (m), 1406 (s), 1329 (s), 1248 (s), 1200 (s), 1160 (m), 1088 (m), 1031 (m), 985 (w), 925 (m), 850 (m), 809 (s), 788 (m), 689 (m); EI-MS m/z (nature of the peak) 1228.3 ($[M]$, 100); Anal. Calcd for $C_{69}H_{55}IrN_4O_6$: C, 67.46; H, 4.51; N, 4.56; Found: C, 67.29; H, 4.19; N, 4.28.



Compound 42 : The general procedure 1 was followed using [(ppy)₂Ir(acacPhI)] (70 mg, 0.087 mmol), ethynyl derivatives **36** (58 mg, 0.104 mmol), [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (3 mg, 4.27 × 10⁻³ mmol), CuI (1.8 mg, 9.9 × 10⁻³ mmol). Purification by chromatography on aluminium oxide (60:40

CH₂Cl₂:petroleum ether) followed by crystallization by slow diffusion of MeOH in CH₂Cl₂ solution give **[(ppy)₂Ir(acacPh-BOD)]** as a dark solid (57 mg, 0.046 mmol, 54%).

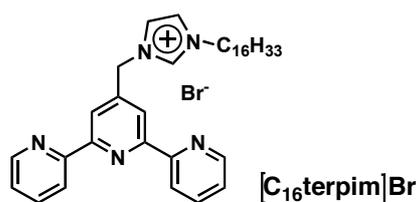
¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): 8.66 (d, 2H, ³J = 5.8 Hz), 7.96-7.86 (m, 4H), 7.73-7.53 (m, 12H), 7.41-7.17 (m, 12H), 6.87 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz), 6.74-6.67 (m, 4H), 6.26 (d, 2H, ³J = 7.3 Hz), 2.40 (s, 6H), 1.57 (s, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): 183.9, 168.7, 153.1, 148.6, 148.0, 145.5, 144.1, 142.6, 140.0, 137.7, 136.8, 135.4, 134.2, 133.6, 133.9, 132.6, 132.3, 130.0, 129.2, 127.8, 124.6, 124.3, 122.2, 121.1, 119.0, 118.3, 115.6, 91.0, 89.0, 29.53, 21.57, 15.0; IR (ATR, cm⁻¹): ν 3043 (w), 2921 (s), 2851 (w), 2039 (w), 1604 (m), 1570 (ms), 1534 (s), 1513 (m), 1478 (s), 1438 (s), 1412 (s), 1312 (s), 1293 (s), 1266 (m), 1197 (s), 1158 (m), 1101 (m), 1030 (s), 1015 (s), 956 (s), 750 (m), 727 (s); EI-MS m/z (nature of the peak) 1226.2 ([M], 100); Anal. Calcd for C, 68.56; H, 4.60; N, 4.57; Found: C, 68.12; H, 4.47; N, 4.44.

CHAPTER III

Materials. 4'-(trifluoromethanesulfonyl)-2,2':6',2''-terpyridine¹⁷, 4'-(methyl)-2,2':6', 2''-terpyridine¹⁸ (**1**), 4'-(Bromomethyl)-2,2':6', 2''-terpyridine¹⁹ (**2**), alkyl-imidazol²⁰ (n= 4, 6, 8, 12, 16) and 12-Bromo-2-dodecanone²¹ (**5**) were synthesized as previously described.

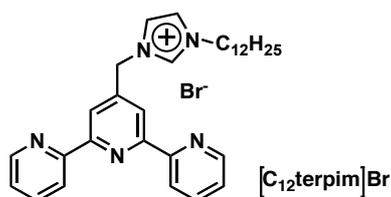
General procedure for the synthesis of terpyridine imidazolium bromide salt [C_nterpim]Br:

To a solution of 4'-(Bromomethyl)-2,2':6',2''-terpyridine (40 mg, 0.12 mmol) dissolved in 10 mL of THF were added two equivalents of the corresponding N-alkyl-imidazol (0.24 mmol). The mixture was subsequently heating under microwave irradiations at 130°C (1200W) during 1 hour in a 50 mL Teflon reactor Vial (4-5 bars). The solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting oil was purified by repetitive precipitation from CH₂Cl₂/Et₂O mixtures. The resulting solid was centrifuged and dried under vacuum.



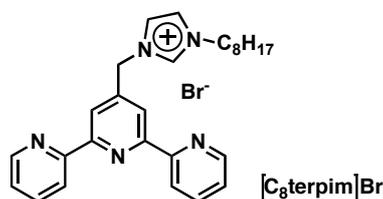
N-Hexadecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide : The general procedure was followed using N-hexadecyl-imidazol (70 mg, 0.24 mmol). The product was obtained as a white solid (61 mg, 0.10 mmol, 83 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.06 (s, 1H), 8.67 (d, 2H, ³J = 4.13 Hz), 8.59 (d, 2H, ³J = 7.92 Hz), 8.40 (s, 2H), 7.86 (dt, 2H, ³J = 9.51 Hz, ⁴J = 1.68 Hz), 7.35 (ddd, 2H, ³J = 7.53 Hz, ³J = 4.89 Hz, ⁴J = 1.85 Hz), 7.28 (d, 2H), 5.89 (s, 2H), 4.35 (t, 2H, ³J = 7.53 Hz), 1.96 (q, 2H, ³J = 6.21 Hz), 1.36-1.18 (m, 26H), 0.87 (t, 3H, ³J = 6.21 Hz) ; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.38, 154.98, 149.20, 143.43, 138.68, 137.11, 124.38, 121.84, 121.63, 121.53, 120.01, 52.68, 50.56, 31.90, 30.13, 29.66, 29.56, 29.47, 29.34, 28.95, 26.29, 22.67, 14.09; EI-MS m/z (nature of peak, relative intensity): 538.3 ([M]⁺, 100); Anal. Calcd for C₃₅H₄₈N₅Br: C, 67.95; H, 7.82, N, 11.32. Found C, 67.75; H, 7.60; N, 11.09.



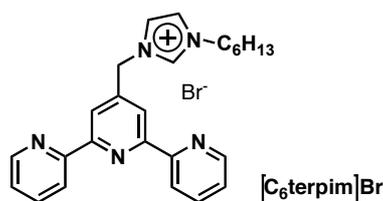
N-dodecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide : The general procedure was followed using N-dodecyl-imidazol (57 mg, 0.24 mmol). The product was obtained as a white solid (57 mg, 0.10 mmol, 85 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 10.71 (s, 1H), 8.60 (d, 2H, $^3\text{J} = 4.32$ Hz), 8.50 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.92$ Hz), 8.30 (s, 2H), 7.80 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.49$ Hz, $^4\text{J} = 1.72$ Hz), 7.48 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.29 (ddd, 2H, $^3\text{J} = 7.53$ Hz, $^3\text{J} = 4.89$ Hz, $^4\text{J} = 1.85$ Hz), 5.84 (s, 2H), 4.29 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.53$ Hz), 1.90 (q, 2H, $^3\text{J} = 7.35$ Hz), 1.27-1.17 (m, 18H), 0.87 (t, 3H, $^3\text{J} = 6.42$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 156.50, 154.89, 149.05, 143.76, 137.70, 136.96, 124.23, 122.51, 122.07, 121.38, 119.75, 52.33, 50.37, 31.79, 30.06, 29.55, 29.47, 29.39, 29.25, 29.22, 28.88, 26.18, 22.57, 14.01; EI-MS m/z (nature of peak, relative intensity): 482.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{Br}$: C, 66.18; H, 7.17, N, 12.45. Found C, 65.92; H, 7.04; N, 12.22.



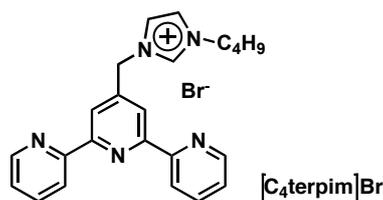
N-octyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide : The general procedure was followed using N-octyl-imidazol (43 mg, 0.24 mmol). The product was obtained as a white solid (52 mg, 0.10 mmol, 83 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 10.81 (s, 1H), 8.62 (d, 2H, $^3\text{J} = 4.89$ Hz), 8.54 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.92$ Hz), 8.34 (s, 2H), 7.45-7.43 (m, 3H), 7.38 (s, 1H), 7.31 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.53$ Hz, $^4\text{J} = 1.86$ Hz), 5.86 (s, 2H), 4.31 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.38$ Hz), 1.92 (q, 2H, $^3\text{J} = 7.27$ Hz), 1.31-1.20 (m, 10H), 0.85 (t, 3H, $^3\text{J} = 6.39$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 156.46, 154.79, 149.02, 143.75, 137.88, 137.14, 124.32, 122.39, 122.01, 121.51, 119.89, 52.38, 50.47, 31.58, 30.08, 28.92, 28.85, 26.20, 22.48, 13.97; EI-MS m/z (nature of peak, relative intensity): 426.1 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{Br}$: C, 64.03; H, 6.37, N, 13.83. Found C, 63.81; H, 6.20; N, 13.69.



N-hexyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide: The general procedure was followed using N-hexyl-imidazol (36 mg, 0.24 mmol). The product was obtained as a white solid (50 mg, 0.10 mmol, 83 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 11.07 (s, 1H), 8.66 (d, 2H, $^3\text{J} = 4.17$ Hz), 8.59 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.92$ Hz), 8.40 (s, 2H), 7.86 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.74$ Hz, $^4\text{J} = 1.89$ Hz), 7.35 (ddd, 2H, $^3\text{J} = 7.49$ Hz, $^3\text{J} = 4.91$ Hz, $^4\text{J} = 1.83$ Hz), 7.30 (s, 2H), 5.89 (s, 2H), 4.34 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.38$ Hz), 1.96 (q, 2H, $^3\text{J} = 7.32$ Hz), 1.41-1.25 (m, 6H), 0.85 (t, 3H, $^3\text{J} = 6.42$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 156.67, 154.87, 149.11, 143.60, 138.43, 137.18, 124.38, 122.02, 121.81, 121.57, 121.04, 52.57, 50.51, 31.02, 30.05, 25.92, 22.32, 13.87; EI-MS m/z (nature of peak, relative intensity): 398.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{Br}$: C, 62.76; H, 5.90, N, 14.64. Found C, 62.59; H, 5.69; N, 14.38.

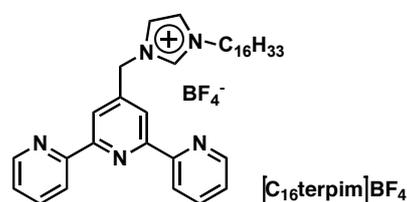


N-butyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide: The general procedure was followed using N-butyl-imidazol (30 mg, 0.24 mmol). The product was obtained as a white solid (49 mg, 0.11 mmol, 92 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 11.10 (s, 1H), 8.69 (d, 2H, $^3\text{J} = 4.14$ Hz), 8.62 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.92$ Hz), 8.41 (s, 2H), 7.89 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7.71$ Hz, $^4\text{J} = 1.71$ Hz), 7.37 (ddd, 2H, $^3\text{J} = 7.49$ Hz, $^3\text{J} = 4.71$ Hz, $^4\text{J} = 1.03$ Hz), 7.35-7.31 (m, 2H), 5.89 (s, 2H), 4.36 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.35$ Hz), 2.13-1.95 (m, 2H), 1.46 (s, 2H, $^3\text{J} = 7.53$ Hz), 1.00 (t, 3H, $^3\text{J} = 6.42$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 156.67, 154.87, 149.11, 143.60, 138.52, 137.19, 124.39, 122.05, 121.79, 121.56, 119.99, 52.58, 50.26, 31.97, 19.53, 13.42; EI-MS m/z (nature of peak, relative intensity): 370.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{Br}$: C, 61.34; H, 5.37; N, 15.55. Found C, 61.22; H, 5.17; N, 15.27.

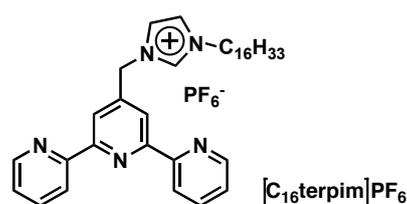
General procedure for the anions metathesis: To a solution of N-alkyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide (0.15 mmol) dissolved in 5 mL of Acetone or water/acetone was added two equivalent of the corresponding salt (0.30 mmol). The mixture was stirred at room

temperature during 2 hours. 10 mL of CH_2Cl_2 was added and the organic layers were extracted with CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). The solvents were removed under vacuum. Product purified by repetitive precipitation from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ mixtures. The resulting solid was centrifuged and dried under vacuum.



N-Hexadecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium tetrafluoroborate: The general procedure was followed using N-Hexadecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide (93 mg, 0.15 mmol) and sodium tetrafluoroborate (33 mg, 0.30 mmol). The product was obtained as a white sticky solid (87 mg, 0.14 mmol, 93 %).

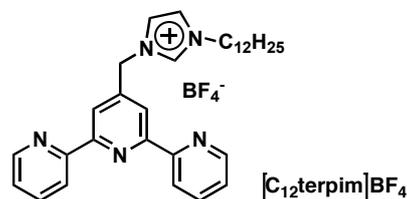
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.41 (s, 1H), 8.65 (d, 2H, $^3J = 3.24$ Hz), 8.60 (d, 2H, $^3J = 5.85$ Hz), 8.39 (s, 2H), 7.89 (dt, 2H, $^3J = 8.53$ Hz, $^4J = 1.32$ Hz), 7.39-7.35 (m, 2H), 7.27-7.25 (m, 2H), 5.61 (s, 2H), 4.23 (t, 2H, $^3J = 5.55$ Hz), 1.92 (q, 2H, $^3J = 6.21$ Hz), 1.33-1.33 (m, 26H), 0.87 (t, 3H, $^3J = 6.21$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 156.26, 154.26, 148.80, 143.72, 137.73, 137.25, 124.62, 122.32, 122.20, 121.82, 120.33, 52.55, 50.59, 31.91, 29.92, 29.69, 29.67, 29.64, 29.63, 29.57, 29.48, 29.35, 29.32, 29.13, 28.92, 26.24, 22.67, 14.10; Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_5\text{BF}_4$: C, 67.20; H, 7.73, N, 11.19. Found C, 66.92; H, 7.49; N, 10.83.



N-Hexadecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium hexafluoro phosphate: The general procedure was followed using N-Hexadecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide (93 mg, 0.15 mmol) and potassium hexafluorophosphate (55 mg, 0.30 mmol). The product was obtained as a white solid (95 mg, 0.14 mmol, 93 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.00 (s, 1H), 8.68 (d, 2H, $^3J = 4.14$ Hz), 8.60 (d, 2H, $^3J = 7.92$ Hz), 8.36 (s, 2H), 7.89 (dt, 2H, $^3J = 7.71$ Hz, $^4J = 1.50$ Hz), 7.40-7.36 (m, 2H), 7.30-7.27 (m, 2H), 5.55 (s, 2H), 4.22 (t, 2H, $^3J = 7.53$ Hz), 1.92 (q, 2H, $^3J = 5.58$ Hz), 1.33-1.22 (m, 26H), 0.87 (t, 3H, $^3J = 6.19$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 156.66, 154.67, 149.20, 144.13, 138.14, 137.66, 125.03,

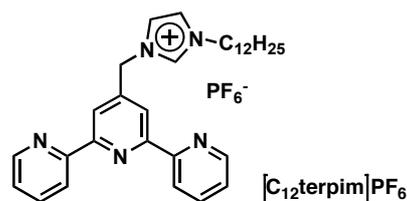
122.56, 122.30, 122.08, 121.59, 52.64, 50.60, 31.91, 29.82, 29.67, 29.64, 29.63, 29.60, 29.58, 29.48, 29.35, 29.34, 29.30, 28.89, 26.20, 22.67, 14.10; Anal. Calcd for $C_{35}H_{48}N_5PF_6$: C, 61.48; H, 7.08, N, 10.24. Found C, 61.25; H, 6.79; N, 10.04.



N-dodecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium tetrafluoroborate

($[C_{12}terpim]BF_4$): The general procedure was followed using N-dodecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide (84 mg, 0.15 mmol) and sodium tetrafluoroborate (33 mg, 0.30 mmol). The product was obtained as a white solid (78 mg, 0.14 mmol, 93 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 9.27 (s, 1H), 8.60 (d, 2H, $^3J = 3.96$ Hz), 8.49 (d, 2H, $^3J = 7.92$ Hz), 8.25 (s, 2H), 7.80 (dt, 2H, $^3J = 7.71$ Hz, $^4J = 1.86$ Hz), 7.40-7.39 (m, 1H), 7.34-7.32 (m, 1H), (ddd, 2H, $^3J = 7.49$ Hz, $^3J = 4.71$ Hz, $^4J = 1.03$ Hz), 5.54 (s, 2H), 4.19 (t, 2H, $^3J = 7.35$ Hz), 1.88-1.83 (m, 2H), 1.26-1.17 (m, 18H), 0.99 (t, 3H, $^3J = 6.39$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 156.55, 154.83, 149.07, 143.59, 137.00, 136.69, 124.29, 122.79, 122.31, 121.38, 119.66, 52.35, 50.39, 31.83, 29.87, 29.64, 29.52, 29.44, 29.26, 28.88, 26.14, 22.61, 14.05; Anal. Calcd for $C_{31}H_{40}N_5BF_4$: C, 65.38; H, 7.08; N, 12.30. Found C, 65.41; H, 7.27; N, 12.50.

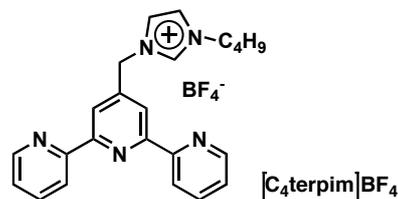


N-dodecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium hexafluorophosphate

($[C_{12}terpim]PF_6$): The general procedure was followed using N-dodecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide (84 mg, 0.15 mmol) and potassium hexafluorophosphate (55 mg, 0.30 mmol). The product was obtained as a white solid (88 mg, 0.14 mmol, 93 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 9.33 (s, 1H), 8.67 (d, 2H, $^3J = 4.14$ Hz), 8.58 (d, 2H, $^3J = 8.07$ Hz), 8.25 (s, 2H), 7.87 (dt, 2H, $^3J = 7.92$ Hz, $^4J = 1.71$ Hz), 7.38-7.29 (m, 4H), 5.60 (s, 2H), 4.24 (t, 2H, $^3J = 7.53$ Hz), 1.97-1.87 (m, 2H), 1.32-1.22 (m, 18H), 0.87 (t, 3H, $^3J = 6.57$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 156.50, 154.62, 148.98, 143.50, 137.43, 137.22, 124.49, 122.38, 122.15, 121.64,

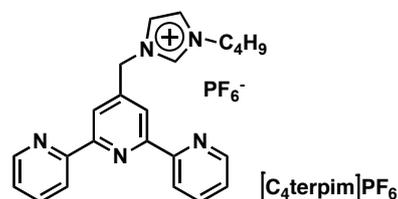
120.08, 52.62, 50.59, 31.87, 29.90, 29.64, 29.56, 29.47, 29.31, 29.10, 28.91, 26.24, 22.66, 14.08; Anal. Calcd for $C_{31}H_{40}N_5PF_6$: C, 59.32; H, 6.42; N, 11.16. Found C, 59.28; H, 6.44; N, 10.89.



N-butyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium tetrafluoroborate ($[C_4terpim]BF_4$):

The general procedure was followed using N-butyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide (68 mg, 0.15 mmol) and sodium tetrafluoroborate (33 mg, 0.30 mmol). The product was obtained as a white solid (64 mg, 0.14 mmol, 93 %).

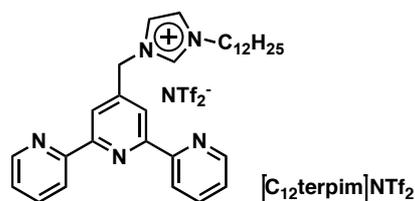
1H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ 9.44 (s, 1H), 8.76-8.74 (m, 2H), 8.56 (d, 2H, $^3J = 7.92$ Hz), 8.36 (s, 2H), 8.09-8.03 (m, 3H), 7.97 (t, 1H, $^3J = 1.86$ Hz), 7.57-7.52 (m, 2H), 5.94 (s, 2H), 4.50 (t, 2H, $^3J = 7.14$ Hz), 2.12-1.97 (m, 2H), 1.46 (st, 2H, $^3J = 7.35$ Hz), 0.99 (t, 3H, $^3J = 7.35$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, Me_2CO): δ 157.02, 155.65, 149.88, 146.10, 138.08, 137.60, 125.28, 124.04, 121.79, 120.55, 120.14, 52.76, 50.43, 32.43, 19.79, 13.46; Anal. Calcd for $C_{23}H_{24}N_5BF_4$: C, 60.41; H, 5.29; N, 15.32. Found C, 60.12; H, 4.99; N, 15.04.



N-butyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium hexafluorophosphate ($[C_4terpim]PF_6$):

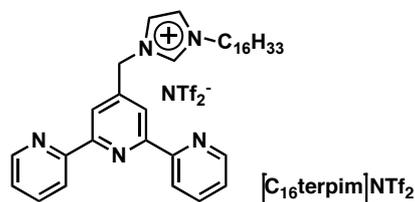
The general procedure was followed using N-butyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide (66 mg, 0.15 mmol) and potassium hexafluorophosphate (55 mg, 0.30 mmol). The product was obtained as a white solid (72 mg, 0.14 mmol, 93 %).

1H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ 9.44 (s, 1H), 8.75-8.72 (m, 4H), 8.54 (s, 2H), 8.10-8.04 (m, 3H), 7.96 (t, 1H, $^3J = 1.79$ Hz), 7.53-7.49 (m, 2H), 5.90 (s, 2H), 4.46 (t, 2H, $^3J = 7.14$ Hz), 2.08-1.94 (m, 2H), 1.42 (st, 2H, $^3J = 7.71$ Hz), 0.95 (t, 3H, $^3J = 7.35$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ 157.00, 155.61, 149.83, 146.02, 138.11, 137.53, 125.29, 124.07, 124.01, 121.80, 120.56, 52.79, 50.44, 32.40, 19.77, 13.44. Anal. Calcd for $C_{23}H_{24}N_5PF_6$: C, 53.59; H, 4.69; N, 13.59. Found C, 53.64; H, 4.84; N, 13.75.



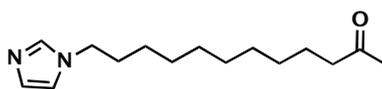
N-dodecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl) imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([C₁₂terpim]NTf₂): The general procedure was followed using N-dodecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide (84 mg, 0.15 mmol) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (86 mg, 0.30 mmol). The product was obtained as a brown oil (107 mg, 0.14 mmol, 93 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.10 (s, 1H), 8.63 (d, 2H, ³J = 4.89 Hz), 8.56 (d, 2H, ³J = 8.17 Hz), 8.33 (s, 2H), 7.85 (dt, 2H, ³J = 7.74 Hz, ⁴J = 1.68 Hz), 7.376-7.31 (m, 4H), 5.57 (s, 2H), 4.24 (t, 2H, ³J = 7.53 Hz), 1.93-1.89 (m, 2H), 1.32-1.23 (m, 18H), 0.86 (t, 3H, ³J = 7.42 Hz); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.87, 154.77, 149.16, 143.07, 137.11, 136.37, 124.44, 122.75, 122.33, 121.89, 121.43, 119.75, 117.64, 52.67, 50.56, 31.85, 29.95, 29.52, 29.41, 29.28, 29.23, 28.83, 26.11, 22.63, 14.07; Anal. Calcd for C₃₃H₄₀F₆N₆O₄S₂: C, 51.96; H, 5.29; N, 11.02. Found C, 52.17; H, 5.48; N, 11.39.



N-hexadecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([C₁₆terpim]NTf₂): The general procedure was followed using N-hexadecyl-N'-(4'-(methyl)-2,2':6',2''-terpyridyl)imidazolium bromide (93 mg, 0.15 mmol) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (86 mg, 0.30 mmol). The product was obtained as brown oil (114 mg, 0.14 mmol, 93 %).

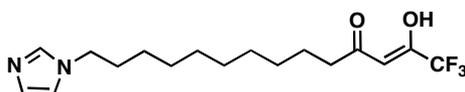
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.08 (s, 1H), 8.65-8.63 (m, 2H), 8.55 (d, 2H, ³J = 7.92 Hz), 8.30 (s, 2H), 7.84 (dt, 2H, ³J = 7.74 Hz, ⁴J = 1.89 Hz), 7.37-7.29 (m, 4H), 5.50 (s, 2H), 4.20 (t, 2H, ³J = 7.53 Hz), 1.89-1.85 (m, 2H), 1.32-1.23 (m, 26H), 0.86 (t, 3H, ³J = 7.42 Hz); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.79, 154.74, 149.10, 143.06, 137.11, 136.22, 126.14, 124.41, 122.89, 122.34, 121.88, 121.41, 119.69, 117.62, 113.36; 52.58, 50.51, 31.87, 29.93, 29.63, 29.60, 29.52, 29.42, 29.31, 29.23, 28.82, 26.08, 22.64, 14.06; Anal. Calcd for C₃₇H₄₈F₆N₆O₄S₂: C, 54.27; H, 5.91; N, 10.26. Found C, 54.44; H, 6.19; N, 10.52.



6

N-imidazol-dodecan-2-one (6): Imidazol (825 mg, 12.11 mmol) was added in small portion during 20 minutes to a solution of dried THF and sodium hydride (60 % in oil, 721 mg, 18.05 mmol). After 1 hour stirring, tetrabutylammonium iodide (223 mg, 0.605 mmol) and 12-Bromo-2-dodecanone (3.2 g, 12.03 mmol) were dissolved in 10 ml of dried THF and added dropwise at room temperature. After 48 hours, the solution was filtered through celite and solvent was removed under reduced pressure. The resulting oil was dissolved in CH_2Cl_2 and washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. The product was purified by chromatography on silica gel (95:5 dichloromethane:methanol) to give **6** as a yellow oil (1.92 g, 7.70 mmol, 64%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.45 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 3.89, (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 2.38 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz), 2.10 (s, 3H), 1.73 (bt, 2H, $^3J = 6.8$ Hz), 1.52 (bt, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.23 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 209.39, 137.15, 129.36, 118.90, 47.19, 43.89, 31.17, 29.97, 29.53, 29.45, 29.43, 29.40, 29.29, 29.24, 29.14, 26.65, 23.94. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 251.20 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for C, 71.95; H, 10.47; N, 11.19; Found: C, 72.26; H, 10.22; N, 10.80.



7

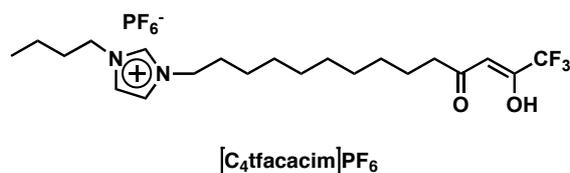
1,1,1-trifluoro-14-N-imidazol-2-hydroxy-tetradec-2-en-4-one (7): To a solution of 12-N-imidazol-dodecan-2-one (2.35 g, 9.38 mmol) in 60 ml of dried THF was added 2 eq. of NaOMe in 10 ml of MeOH (475 mg of Na in MeOH). After 2 hours stirring, methyl trifluoroacetate (2.84 ml, 28.14 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was heated at 40 °C during 18 hours. The pH was carefully adjusted to 6 by adding dropwise a solution of HCl 1M. The organic phase was extracted with CH_2Cl_2 and washed 4 times with distilled water and dried over Na_2SO_4 . The solvents were removed under vacuum to give **7** as a white solid (3.15 g, 9.09 mmol).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.45 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 3.89, (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 2.44 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.84 (bs, 2H), 1.67 (bs, 2H), 1.24 (bs, 12H). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ 198.75, 175.37 (q, $^2J = 36$ Hz), 135.29, 124.79, 117.56 (q, $^1J = 280$ Hz, $-\text{CF}_3$), 50.42, 47.12, 31.46, 29.97, 29.63, 29.52, 29.41, 29.40, 29.19, 29.13, 26.63. ESI-MS positive mode

(nature of the peak) 347.43 ($[M+H]^+$, 100); Anal. Calcd for $C_{17}H_{25}F_3N_2O_2$: C, 58.95; H, 7.27; N, 8.09 Found: C, 59.32; H, 6.02; N, 7.94.

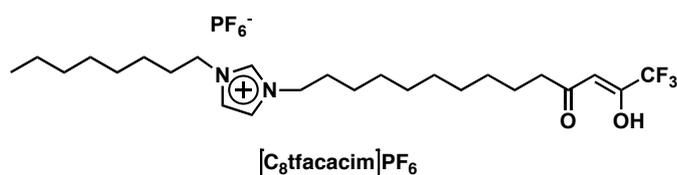
General Procedure for the synthesis of N-alkyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate ($[C_n\text{tfacacim}]PF_6$) (n = 4, 8, 12, 16)

To a solution of 1,1,1-trifluoro-14-N-imidazol-2-hydroxy-tetradec-2-en-4-one **7** (250 mg, 0.72 mmol) dissolved in 10 mL of THF were added two equivalents of the corresponding bromoalkane (1.44 mmol). The mixture was heated under microwave irradiations at 130°C (1200W) during 90 minutes in a 50 mL Teflon reactor Vial (4-5 bars). The solvent was evaporated under reduced pressure. The crude material was dissolved in a THF/water mixture (5/1) and 25 eq. of KPF_6 (18 mmol, 3.26 g) were added and the mixture was stirred. After 1 hour, the organic phase was extracted with CH_2Cl_2 and washed 4 times with distilled water. The product was purified by chromatography on silica gel (89:10:1 dichloromethane:methanol:formic acid). Solvents were removed under reduced pressure and the compound was dried under vacuum at 70°C overnight.



N-butyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate ($[C_4\text{tfacacim}]PF_6$): The general procedure was followed using 1-bromobutane (195 mg, 1.42 mmol). The product was obtained as a yellow oil (280 mg, 0.51 mmol, 72 %).

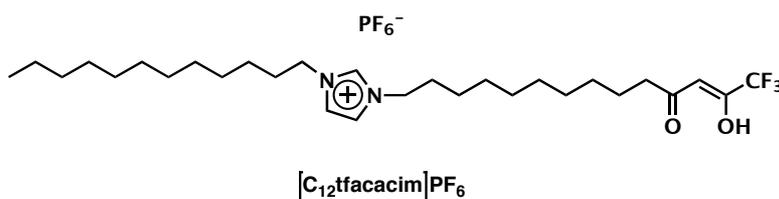
1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.51 (s, 1H), 7.33 (s, 2H), 5.98 (s, 1H), 4.16 (s, 4H), 2.44 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.86 (bs, 4H), 1.63 (bs, 2H), 1.29 (bs, 14H), 0.95 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ 198.75, 175.37 (q, $^2J = 36$ Hz), 135.29, 122.79, 117.56 (q, $^1J = 280$ Hz, $-CF_3$), 96.21, 50.59, 50.32, 38.75, 32.15, 30.26, 29.53, 29.44, 29.29, 29.15, 28.92, 26.42, 25.76, 23.24, 19.68, 13.38. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 403.2 ($[M]^+$, 100); Anal. Calcd for $C_{21}H_{34}F_9N_2O_2P$, H_2O : C, 44.52; H, 6.41; N, 4.95 Found: C, 44.17; H, 6.18; N, 4.67.



N-octyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate

($[\text{C}_8\text{tfacacim}]\text{PF}_6$): The general procedure was followed using 1-bromooctane (274 mg, 1.42 mmol). The product was obtained as a yellow oil (274 mg, 0.45 mmol, 64 %).

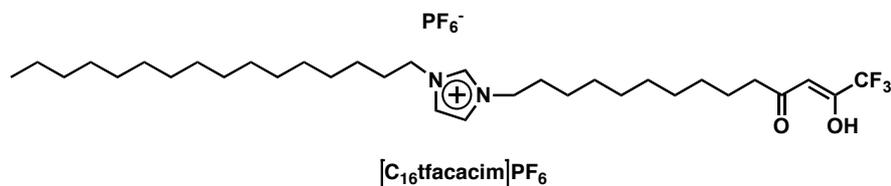
^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.54 (s, 1H), 7.28 (s, 2H), 5.95 (s, 1H), 4.16, (t, 4H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz), 2.44 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 1.91-1.86 (m, 4H), 1.63 (bs, 2H), 1.33-1.27 (bs, 22H), 0.95 (t, 3H, $^3\text{J} = 6.9$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ 198.23, 175.23 (q, $^2\text{J} = 35.3$ Hz), 135.15, 122.79, 117.27 (q, $^1\text{J} = 281.2$ Hz, $-\text{CF}_3$), 96.01, 50.44, 50.38, 38.41, 38.41, 31.65, 31.64, 29.93, 29.19, 29.18, 29.10, 28.96, 28.82, 28.81, 26.12, 26.11, 25.41, 22.57, 13.82. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 459.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$, H_2O : C, 48.23; H, 7.12; N, 4.50 Found: C, 47.97; H, 6.92; N, 4.34.



N-dodecyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate ($[\text{C}_{12}\text{tfacacim}]\text{PF}_6$):

The general procedure was followed using bromododecane (353 mg, 1.42 mmol). The product was obtained as a yellow oil (318 mg, 0.48 mmol, 68 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.67 (s, 1H), 7.26 (s, 2H), 5.95 (s, 1H), 4.18, (t, 4H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz), 2.44 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 1.90-1.86 (m, 4H), 1.63 (bs, 2H), 1.33-1.27 (bs, 30H), 0.95 (t, 3H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ 198.23, 175.23 (q, $^2\text{J} = 36.0$ Hz), 135.25, 122.39, 117.16 (q, $^1\text{J} = 282.8$ Hz, $-\text{CF}_3$), 95.93, 50.30, 38.35, 31.65, 31.92, 29.97, 29.62, 29.50, 29.35, 29.20, 29.15, 28.97, 28.78, 28.52, 26.19, 25.44, 22.75, 13.90. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 515.3 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$: C, 52.72; H, 7.63; N, 4.24 Found: C, 52.59; H, 7.44; N, 4.02.



N-hexadecyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium

hexafluorophosphate ($[\text{C}_{16}\text{facacim}]\text{PF}_6$): The general procedure was followed using bromohexadecane (433 mg, 1.42 mmol). The product was obtained as a yellow powder (381 mg, 0.53 mmol, 73 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.53 (s, 1H), 7.29 (s, 2H), 5.95 (s, 1H), 4.16 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz), 2.44 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 1.87 (bs, 4H), 1.64 (t, 2H, $^3\text{J} = 6.8$ Hz), 1.32-1.25 (bs, 38H), 0.88 (t, 3H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ 197.80, 174.63 (q, $^2\text{J} = 36.0$ Hz), 134.61, 121.85, 117.5 (q, $^1\text{J} = 280.63$ Hz, $-\text{CF}_3$), 95.39, 50.12, 37.99, 31.50, 29.52, 29.27, 29.23, 29.19, 29.08, 28.93, 28.76, 28.67, 28.68, 28.53, 28.48, 28.38, 25.73, 25.68, 24.98, 22.21, 13.43. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 571.3 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{58}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$: C, 55.30; H, 8.16; N, 3.91 Found: C, 54.95; H, 8.03; N, 3.77.

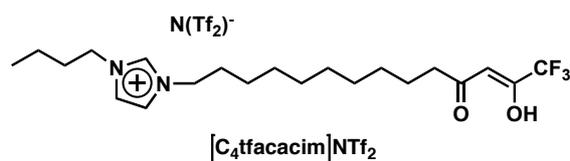
General procedure for the anions metathesis: To a solution of N-alkyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate ($[\text{C}_n\text{tfacacim}]\text{PF}_6$) (0.28-0.36 mmol) dissolved in 5 mL of THF or water/acetone were added 10 equivalents of sodium tetrafluoroborate or lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide. The mixture was stirred at room temperature during 2 hours. 10 mL of CH_2Cl_2 were added and the phases were separated. The organic phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) and washed 4 times with distilled water. The organic phases were gathered and the solvent was removed under reduced pressure and dried at 80°C under vacuum overnight.



N-butyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium tetrafluoroborate

($[\text{C}_4\text{facacim}]\text{BF}_4$): The general procedure was followed using N-butyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate (200 mg, 0.36 mmol) and sodium tetrafluoroborate (395 mg, 3.60 mmol). The product was obtained as a yellow oil (174 mg, 0.35 mmol, 99 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.66 (s, 1H), 7.31 (s, 2H), 5.95 (s, 1H), 4.20-4.14, (m, 4H), 2.44 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 1.88-1.81 (m, 4H), 1.64 (bs, 2H), 1.29 (bs, 14H), 0.96 (t, 3H, $^3\text{J} = 6.9$ Hz). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ 198.73, 175.39 (q, $^1\text{J} = 36$ Hz), 136.17, 122.75, 122.71, 118.05 (q, $^1\text{J} = 382$ Hz, $-\text{CF}_3$), 96.19, 50.74, 50.48, 38.79, 32.29, 30.39, 29.57, 29.48, 29.33, 29.21, 26.15, 25.78, 19.77, 13.47. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 403.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BF}_7\text{N}_2\text{O}_2$, H_2O : C, 49.62; H, 7.14; N, 5.51 Found: C, 49.50; H, 6.82; N, 5.23.



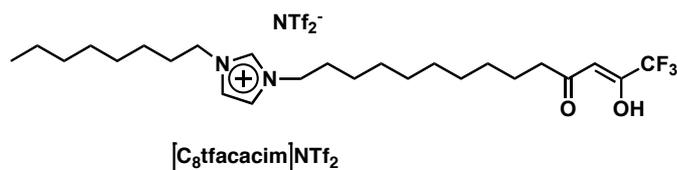
N-butyl-N'-(14-trifluoro-11,13-tetradecyldiketone) imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ($[\text{C}_4\text{tfacacim}]\text{NTf}_2$): The general procedure was followed using N-butyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate (200 mg, 0.36 mmol) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (1.03 g, 3.60 mmol). The product was obtained as a yellow oil (240 mg, 0.35 mmol, 97 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.67 (s, 1H), 7.32 (s, 2H), 5.96 (s, 1H), 4.20-4.15, (m, 4H), 2.45 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 1.88-1.81 (m, 4H), 1.64 (bs, 2H), 1.43-1.30 (m, 14H), 0.97 (t, 3H, $^3\text{J} = 6.2$ Hz). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ 198.68, 175.49 (q, $^2\text{J} = 35.7$ Hz), 135.57, 122.79, 122.70, 120.33 (q, $^1\text{J} = 319$ Hz), 117.63 (q, $^1\text{J} = 281$ Hz, $-\text{CF}_3$), 96.22, 50.74, 50.49, 38.84, 32.35, 30.44, 29.58, 29.51, 29.37, 29.20, 26.49, 25.84, 19.78, 13.42. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 403.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$: C, 38.38; H, 5.32; N, 5.84 Found: C, 38.24; H, 4.93; N, 5.71.



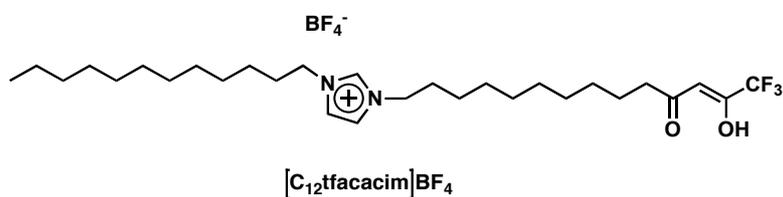
N-octyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium tetrafluoroborate ($[\text{C}_8\text{tfacacim}]\text{BF}_4$): The general procedure was followed using N-octyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate (200 mg, 0.33 mmol) and sodium tetrafluoroborate (363 mg, 3.31 mmol). The product was obtained as a yellow oil (173 mg, 0.32 mmol, 96 %).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.66 (s, 1H), 7.29 (s, 2H), 5.94 (s, 1H), 4.17, (t, 4H, $^3\text{J} = 7.4$ Hz), 2.44 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 1.91-1.86 (m, 4H), 1.63 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 1.33-1.27 (bs, 22H), 0.87 (t, 3H, $^3\text{J} = 6.9$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ 198.63, 175.39 (q, $^2\text{J} = 36.0$ Hz), 135.76, 122.60, 117.60 (q, $^1\text{J} = 281.1$ Hz), 96.18, 50.69, 38.84, 32.05, 30.36, 29.59, 29.51, 29.37, 29.23, 29.15, 28.75, 27.23, 26.52, 25.80, 22.98, 14.20. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 459.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{BF}_7\text{N}_2\text{O}_2$, H_2O : C, 53.20; H, 7.86; N, 4.96 Found: C, 53.03; H, 7.56; N, 4.77.



N-octyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ($[\text{C}_8\text{tfacacim}]\text{NTf}_2$): The general procedure was followed using N-octyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate (200 mg, 0.33 mmol) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (950 mg, 3.31 mmol). The product was obtained as a yellow oil (240 mg, 0.32 mmol, 98%).

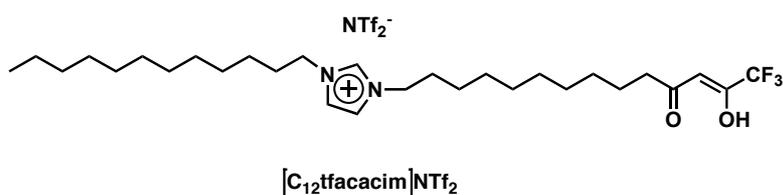
^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.67 (s, 1H), 7.32 (s, 2H), 5.96 (s, 1H), 4.20-4.15, (m, 4H), 2.45 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 1.88-1.81 (m, 4H), 1.64 (bs, 2H), 1.43-1.30 (m, 22H), 0.97 (t, 3H, $^3\text{J} = 6.2$ Hz). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ 198.68, 175.49 (q, $^3\text{J} = 35.7$ Hz), 135.57, 122.79, 120.30 (q, $^1\text{J} = 319$ Hz), 117.60 (q, $^1\text{J} = 285$ Hz), 96.22, 50.69, 38.80, 32.03, 30.40, 29.82, , 29.65, 29.54, 29.40, 29.75, 29.49, 29.34, 29.19, 26.47, 25.81, 22.95, 14.17. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 459.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$: C, 41.80; H, 5.98; N, 5.42 Found: C, 41.75; H, 5.98; N, 5.42.



N-dodecyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium tetrafluoroborate ($[\text{C}_{12}\text{facacim}]\text{BF}_4$): The general procedure was followed using N-dodecyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate (200 mg, 0.30 mmol) and

sodium tetrafluoroborate (331 mg, 3.02 mmol). The product was obtained as a yellow oil (178 mg, 0.29 mmol, 98 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.68 (s, 1H), 7.26 (s, 2H), 5.94 (s, 1H), 4.18 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz), 2.44 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 1.90-1.86 (m, 4H), 1.64 (bs, 2H), 1.33-1.27 (bs, 30H), 0.95 (t, 3H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ 198.21, 175.23 (q, $^2\text{J} = 35.7$ Hz), 135.34, 121.30, 117.13 (q, $^1\text{J} = 282.6$ Hz), 95.78, 50.30, 38.02, 31.91, 29.97, 29.61, 29.50, 29.35, 29.20, 29.12, 28.97, 28.91, 28.83, 26.15, 25.41, 22.68, 13.87. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 515.3 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{BF}_7\text{N}_2\text{O}_2$: C, 57.81; H, 8.36; N, 4.65 Found: C, 57.50; H, 8.18; N, 4.37.



N-dodecyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium tetrafluoroborate ($[\text{C}_{12}\text{tfacacim}]\text{NTf}_2$): The general procedure was followed using N-dodecyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate (200 mg, 0.30 mmol) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (866 mg, 3.02 mmol). The product was obtained as a yellow oil (233 mg, 0.29 mmol, 97 %).

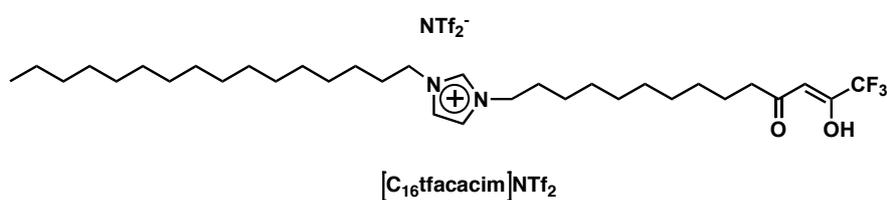
^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.68 (s, 1H), 7.29 (s, 2H), 5.95 (s, 1H), 4.17 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz), 2.44 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 1.91-1.86 (m, 4H), 1.64 (t, 2H, $^3\text{J} = 6.9$ Hz), 1.33-1.25 (bs, 30H), 0.95 (t, 3H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ 197.80, 174.65 (q, $^2\text{J} = 34.8$ Hz), 134.98, 121.30, 119.45 (q, $^1\text{J} = 319.15$ Hz), 116.7 (q, $^1\text{J} = 280.85$ Hz), 95.42, 50.12, 37.99, 31.47, 29.71, 29.26, 29.03, 28.89, 28.75, 28.67, 28.53, 28.43, 28.36, 25.68, 25.65, 24.98, 22.24, 13.87. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 515.3 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2, \text{H}_2\text{O}$: C, 45.75; H, 6.44; N, 5.16 Found: C, 45.64; H, 6.29; N, 4.83.



N-hexadecyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium tetrafluoroborate ($[\text{C}_{16}\text{tfacacim}]\text{BF}_4$): The general procedure was followed using N-hexadecyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate (200 mg,

0.28 mmol) and sodium tetrafluoroborate (307 mg, 2.81 mmol). The product was obtained as a yellow powder (174 mg, 0.26 mmol, 94 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.78 (s, 1H), 7.27 (s, 2H), 5.92 (s, 1H), 4.18 (t, 4H, $^3\text{J} = 6.9$ Hz), 2.43 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 1.87 (bs, 4H), 1.62 (t, 2H, $^3\text{J} = 6.8$ Hz), 1.32-1.25 (bs, 38H), 0.88 (t, 3H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 198.80, 174.63 (q, $^3\text{J} = 34.2$ Hz, $\text{C}(=\text{O})\text{-CF}_3$), 135.41, 122.16, 117.18 (q, $^1\text{J} = 280.80$ Hz, $-\text{CF}_3$), 95.80, 50.32, 38.42, 31.93, 31.14, 30.05, 29.98, 29.70, 29.52, 29.36, 29.20, 29.12, 29.98, 28.92, 28.83, 27.41, 27.31, 26.17, 26.13, 25.41, 22.69, 13.88. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 571.3 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{58}\text{BF}_7\text{N}_2\text{O}_2$: C, 60.18; H, 8.88; N, 4.25 Found: C, 59.64; H, 8.75; N, 3.92.



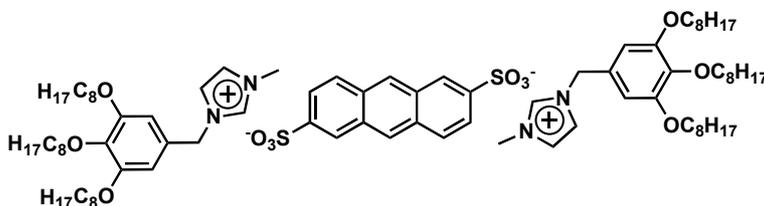
N-hexadecyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium tetrafluoroborate ($[\text{C}_{16}\text{facacim}]\text{NTf}_2$): The general procedure was followed using N-hexadecyl-N'-(14-trifluoro-13-hydroxy-tetradec-13-en-11-one) imidazolium hexafluorophosphate (200 mg, 0.28 mmol) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (809 mg, 2.82 mmol). The product was obtained as a yellow oil (235 mg, 0.27 mmol, 94 %).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 8.78 (s, 1H), 7.31 (s, 2H), 5.95 (s, 1H), 4.18 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz), 2.44 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 1.87 (bs, 4H), 1.62 (t, 2H, $^3\text{J} = 6.8$ Hz), 1.32-1.26 (bs, 38H), 0.88 (t, 3H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 197.82, 174.64 (q, $^3\text{J} = 36.0$ Hz), 119.44 (q, $^1\text{J} = 319.3$ Hz), 116.78 (q, $^1\text{J} = 280.70$ Hz), 95.34, 49.87, 38.03, 32.46, 31.51, 29.62, 29.27, 29.18, 29.06, 28.93, 28.75, 28.68, 28.54, 28.45, 28.36, 25.68, 25.00, 22.26, 13.44. ESI-MS positive mode (nature of the peak) 571.3 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$, H_2O : C, 48.32; H, 6.95; N, 4.83 Found: C, 48.17; H, 6.90; N, 4.77.

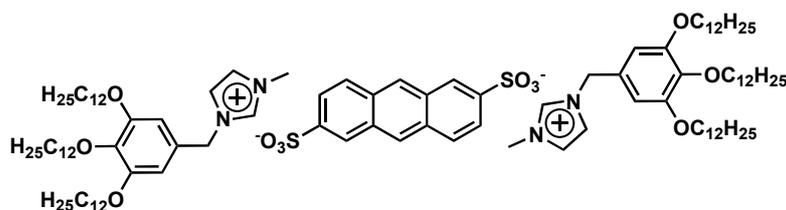
CHAPTER IV

Materials. Potassium Anthracene-2,6-disulfonate (ADS-K)²² 1-methyl-3-[3,4,5-tris(alcoxy)benzyl]imidazolium chloride²³ (C_n BenzylCl, $n = 8, 12, 16$), Methyl 4-dodecyloxy-3,5-dihydroxybenzoate²⁴ (**6**), 4,4'-sulfonato-3,3',5,5'-tetramethyl-2,2'-pyrromethene-1,1'-BF₂ (BODDS-K)²⁵, 3-{3,4,5-Tris(11-acryloyloxyundecyloxy)benzoyloxyethyl}-1-methylimidazolium tetrafluoroborate (P₁₂GallBF₄)²⁶ were synthesized as previously described.

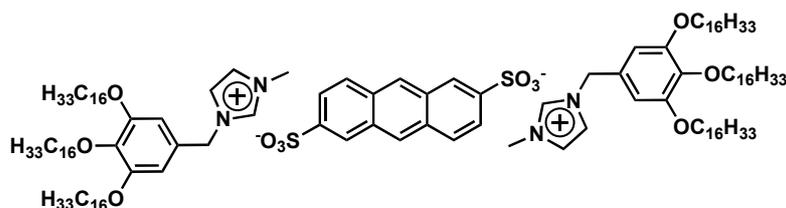
General procedure 1 for the synthesis of [ADS-C_nBenzyl] complexes (n = 8, 12, 16): The sulfonate salt (1 equiv.) was dissolved in DMF (2 mg/mL) and the C_n BenzylCl (1 equiv. per negative charge) was added. The mixture was stirred at 60 °C overnight. After cooling, water was added and the precipitate was washed with water and dried under vacuum. ADS-C₁₂Benzyl and ADS-C₁₆Benzyl were recrystallized in hot DMSO and ADS-C₈Benzyl was recrystallized in a CH₂Cl₂/AcOEt mixture by slow evaporation of dichloromethane.



ADS-C₈Benzyl: The general procedure 1 was followed using ADS-K (56 mg, 0.135 mmol) and C₈BenzylCl (161 mg, 0.27 mmol). ADS-C₈Benzyl was isolated as a white solid (89 mg, 0.061 mmol, 45 %). ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) : 0.82-0.86 (m, 18H), 1.24-1.42 (m, 60H), 1.55-1.73 (m, 12H), 3.78-3.83 (m, 10H), 3.92 (t, ³J = 6.0 Hz, 8H), 5.24 (s, 4H), 6.78 (s, 4H), 7.66-7.69 (m, 4H), 7.80 (s, 2H), 8.01 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H), 8.27 (s, 2H), 8.59 (s, 2H), 9.15 (s, 2H); IR (ATR) $\nu =$ 2952 (w) ($\nu_{as}CH_3$), 2924 (vs) ($\nu_{as}CH_2$), 2867 (w) (ν_sCH_3), 2852 (vs) (ν_sCH_2), 1588 (m), 1564 (w), 1504 (m), 1469 (m), 1453 (m), 1442 (m), 1382 (w), 1363 (w), 1334 (m), 1224 (s), 1189 (s), 1113 (s), 1086 (s), 1023 (s), 965 (w), 952 (m), 930 (w), 907 (m), 873 (w), 833 (w), 816 (w); Anal. Calcd for C₈₄H₁₃₀N₄O₁₂S₂: C, 69.48; H, 9.02; N, 3.86. Found: C, 69.64; H, 9.02; N, 3.86.



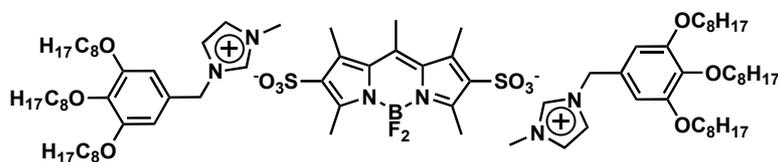
ADS-C₁₂Benzyl: The general procedure 1 was followed using **ADS-K** (34 mg, 0.082 mmol) and **C₁₂BenzylCl** (124 mg, 0.164 mmol). **ADS-C₁₂Benzyl** was isolated as a white solid (104 mg, 0.058 mmol, 70 %). ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) : 0.80-0.86 (m, 18H), 1.12-1.71 (m, 120H), 3.76-3.83 (m, 10H), 3.92 (t, ³J = 6.4 Hz, 8H), 5.23 (s, 4H), 6.77 (s, 4H), 7.66-7.69 (m, 4H), 7.80 (s, 2H), 8.01 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 8.26 (s, 2H), 8.60 (s, 2H), 9.14 (s, 2H); IR (ATR) ν = 2957 (w) (ν_{as} CH₃), 2919 (vs) (ν_{as} CH₂), 2864 (w) (ν_s CH₃), 2850 (vs) (ν_s CH₂), 1587 (m), 1562 (w), 1504 (m), 1465 (m), 1453 (m), 1441 (m), 1384 (w), 1363 (w), 1335 (m), 1223 (s), 1190 (s), 1115 (s), 1086 (s), 1023 (s), 965 (w), 952 (m), 930 (w), 907 (m), 873 (w), 833 (w), 816 (w); Anal. Calcd for C₁₀₇H₁₇₈N₄O₁₂S₂: C, 72.52; H, 10.03; N, 3.13. Found: C, 72.84; H, 10.37; N, 3.52.



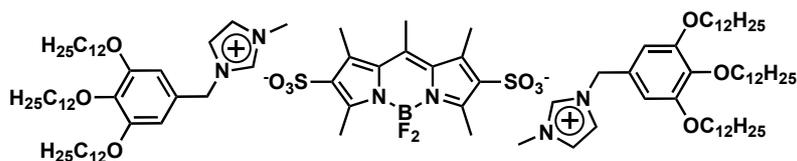
ADS-C₁₆Benzyl: The general procedure 1 was followed using **ADS-K** (20 mg, 0.049 mmol) and **C₁₆BenzylCl** (91 mg, 0.098 mmol). **ADS-C₁₆Benzyl** was isolated as a white solid (69 mg, 0.032 mmol, 65%). ¹H NMR (DMSO, 300 MHz, 60°C) : 0.84-0.87 (m, 18H), 1.25-1.47 (m, 156H), 1.60-1.74 (m, 12H), 3.83-3.87 (m, 10H), 3.95 (t, ³J = 6.4 Hz, 8H), 5.25 (s, 4H), 6.74 (s, 4H), 7.65-7.66 (m, 2H), 7.71 (d, ³J = 8.4Hz, 2H), 7.73-7.75 (m, 2H), 7.99 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 8.28 (s, 2H), 8.54 (s, 2H), 9.10 (s, 2H); IR (ATR) ν = 2957 (w) (ν_{as} CH₃), 2915 (vs) (ν_{as} CH₂), 2862 (w) (ν_s CH₃), 2850 (vs) (ν_s CH₂), 1587 (m), 1504 (m), 1469 (m), 1456 (m), 1441 (m), 1382 (w), 1364 (w), 1334 (m), 1223 (s), 1183 (s), 1113 (s), 1095 (s), 1085 (s), 1024 (s), 992 (m), 968 (w), 922 (m), 873 (w), 837 (w), 817 (w); Anal. Calcd for C₁₃₂H₂₂₆N₄O₁₂S₂: C, 74.60; H, 10.72; N, 2.64. Found: C, 74.92; H, 11.05; N, 3.09.

General procedure 2 for the synthesis of [BODDS-C_nBenzyl] complexes (n = 8, 12, 16), [BODDS-P₁₂Gall]: The Bodipy disulfonate salt (1 equiv.) was dissolved in DMF (2 mg/mL) and the C_nbenzyl or P₁₂Gall (1 equiv. per negative charge) was added. The mixture was stirred at 60 °C for one night. After cooling, water was added and the precipitate was washed with water and dried

under vacuum. **BODDS-C₁₂Benzyl** and **BODDS-C₁₆Benzyl** were recrystallized in hot DMSO, **BODDS-C₈Benzyl** was recrystallized in a CH₂Cl₂/AcOEt mixture by slow evaporation of dichloromethane and **BODDS-P₁₂Gall** was recrystallized in hot cyclohexane.

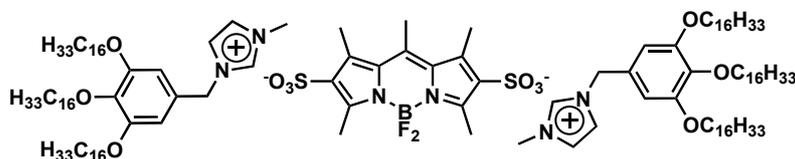


BODDS-C₈benzyl: The general procedure 1 was followed using **BODDS-K** (39 mg, 0.083 mmol) and **C₈BenzylCl** (98 mg, 0.166 mmol). **BODDS-C₈benzyl** was isolated as a red solid (68 mg, 0.044 mmol, 53 %). ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) : δ 9.15 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.68 (s, 2H), 6.78 (s, 4H), 5.23 (s, 4H), 3.93 (t, 8H, ³J = 6.3 Hz), 3.83-3.79 (m, 10H), 2.66 (s, 3H), 2.62 (s, 6H), 2.59 (s, 6H), 1.72-1.58 (m, 12H), 1.41-1.25 (m, 60H), 0.83 (t, 18H, ³J = 6.3 Hz); IR (ATR) ν = 3426 (w), 3152 (w), 3105 (w), 2924 (s), 2853 (s), 2165 (w), 1708 (w), 1594 (w), 1578 (w), 1537 (s), 1508 (w), 1464 (m), 1440 (s), 1389 (m), 1358 (w), 1337 (w), 1306 (m), 1195 (s), 1147 (m), 1126 (m), 1119 (s), 1086 (s), 1018 (s), 997 (vs), 951 (w), 891 (w), 840 (w), 811 (w), 751 (w), 728 (w), 697 (w), 657 (s), 620 (m); UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹.cm⁻¹) 279 (7100), 314 (7000), 365 (8200), 507 (73400); Anal. Calcd for C₈₄H₁₃₇BF₂N₆O₁₂S₂: C, 65.64; H, 9.05; N, 5.47. Found: C, 65.95; H, 9.38; N, 5.69.

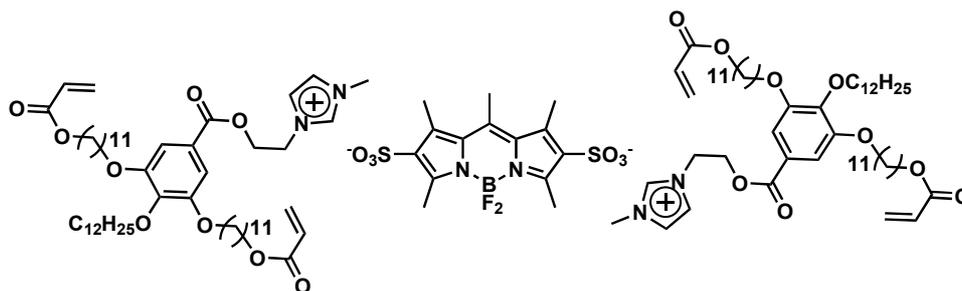


BODDS-C₁₂Benzyl : The general procedure 1 was followed using **BODDS-K** (25 mg, 0.054 mmol) and **C₁₂BenzylCl** (83 mg, 0.109 mmol). **BODDS-C₁₂benzyl** was isolated as a red solid (76 mg, 0.040 mmol, 73 %). ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) : δ 9.14 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.67 (s, 2H), 6.77 (s, 4H), 5.23 (s, 4H), 3.93 (t, 8H, ³J = 6.0 Hz), 3.83-3.78 (m, 10H), 2.66 (s, 3H), 2.62 (s, 6H), 2.59 (s, 6H), 1.73-1.58 (m, 12H), 1.41-1.25 (m, 108H), 0.83 (t, 18H, ³J = 6.1 Hz); IR (ATR) ν = 3457 (w), 3153 (w), 3107 (w), 2945 (m), 2918 (s), 2850 (s), 1592 (m), 1536 (m), 1506 (m), 1466 (s), 1442 (m), 1411 (w), 1390 (w), 1358 (w), 1335 (w), 1307 (w) 1227 (m), 1194 (s), 1116 (s), 1087

(s), 1019 (s), 996 (vs), 894 (w), 836 (w), 751 (w), 727 (w), 697 (w), 655 (vs), 623 (w); UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹) 278 (7400), 312 (6700), 363 (7600), 507 (85200); Anal. Calcd for C₁₀₈H₁₈₅BF₂N₆O₁₂S₂: C, 69.23; H, 10.01; N, 4.49. Found: C, 69.59; H, 10.35; N, 4.78.



BODDS-C₁₆Benzyl: The general procedure 1 was followed using **BODDS-K** (23 mg, 0.050 mmol) and **C₁₆BenzylCl** (93 mg, 0.100 mmol). **BODDS-C₁₆Benzyl** was isolated as a red solid (79 mg, 0.036 mmol, 72 %). ¹H NMR (DMSO, 400 MHz, 60°C) : δ 9.09 (s, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.66 (s, 2H), 6.75 (s, 4H), 5.21 (s, 4H), 3.91 (t, 8H, ³J = 6.2 Hz), 3.83-3.78 (m, 10H), 2.66 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 1.73-1.58 (m, 12H), 1.41-1.25 (m, 156H), 0.83 (t, 18H, ³J = 6.4 Hz); IR (ATR) ν = 3459 (w), 3149 (w), 3105 (w), 2949 (m), 2915 (s), 2847 (s), 1599 (m), 1540 (m), 1510 (m), 1465 (s), 1442 (m), 1412 (w), 1380 (w), 1360 (w), 1340 (w), 1302 (w) 1221 (m), 1187 (s), 1123 (s), 1090 (s), 1020 (s), 1000 (vs), 890 (w), 820 (w), 751 (w), 727 (w), 697 (w), 655 (vs), 623 (w); UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹) 276 (8600), 306 (7000), 364 (7000), 507 (68000); Anal. Calcd for C₁₃₂H₂₃₄BF₂N₆O₁₂S₂: C, 71.73; H, 10.67; N, 3.80. Found: C, 72.15; H, 11.19; N, 4.29.



BODDS-P₁₂Gall: The general procedure 1 was followed using **BODDS-K** (17 mg, 0.036 mmol) and **P₁₂GallBF₄** (71 mg, 0.072 mmol). **BODDS-P₁₂Gall** was isolated as a red solid (64 mg, 0.029 mmol, 81 %). ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) : δ 9.21 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.13 (s, 4H), 6.29 (dd, 4H, ³J = 17.2 Hz, ³J = 1.9 Hz), 6.14 (dd, 4H, ³J = 17.4 Hz, ³J = 10.2 Hz), 5.91 (dd, 4H, ³J = 9.9 Hz, ³J = 1.4 Hz), 4.58 (s, 8H), 4.07 (t, 8H, ³J = 6.9 Hz), 3.97 (t, 8H, ³J = 6.0 Hz), 3.90 (t, 4H, ³J = 6.3 Hz), 3.84 (s, 6H), 2.66 (s, 3H), 2.61 (s, 6H), 2.59 (s, 6H), 1.74-1.54 (m, 24H), 1.45-1.22 (m,

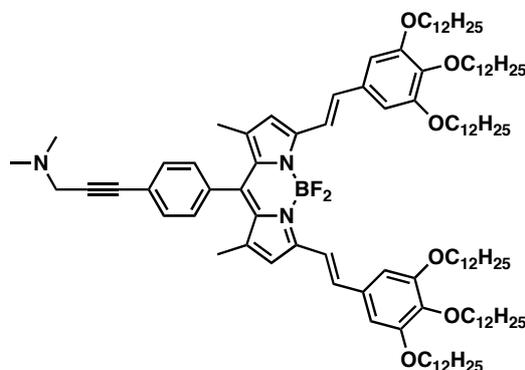
88H), 0.83 (t, 6H, $^3J = 6.3$ Hz); IR (ATR) $\nu = 3410$ (w), 3147 (w), 3100 (w), 2920 (vs), 2851 (vs), 2666 (w), 2342 (w), 2118 (w), 1992 (vw), 1726 (vs), 1636 (vw), 1586 (m), 1536 (m), 1500 (m), 1467 (m), 1429 (m), 1408 (m), 1382 (w), 1334 (m), 1309 (m), 1296 (w), 1271 (w), 1195 (vs), 1115 (s), 1087 (m), 1064 (w), 1044 (w), 1021 (m), 1000 (vs), 891 (w), 853 (w), 809 (m), 762 (m), 731 (w), 718 (w), 656 (vs); UV-vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 275 (20300), 359 (10000), 507 (76000); Anal. Calcd for $\text{C}_{120}\text{H}_{189}\text{BF}_2\text{N}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$: C, 65.14; H, 8.61; N, 3.80. Found: C, 65.46; H, 8.99; N, 4.02.

Polymerisation of BODDS- P_{12} Gall

The photopolymerizable sample was prepared by dissolving monomer **BODDS- P_{12} Gall** and 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (10 wt % to the monomer) as the photoinitiator in a solution of CH_2Cl_2 . The solution was added dropwise on a glass plate (evaporation of CH_2Cl_2) to led a thin red film. This resulting photopolymerizable sample was heated to an anisotropic state at 65 °C and then cooled to room temperature. Photopolymerization of the films was carried out at 30 °C for 60 min under the exposure to UV light (Lightening Cure LC8 HAMAMATSU, 365 nm, 5 mW/cm²).

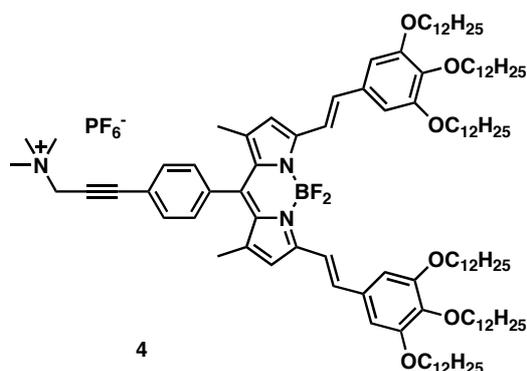
Chapter V

Materials. Compound **1**⁴ and 3,4,5-tridodecylalkoxybenzaldehyde¹² were synthesized according to the respective references.



Compound 3 : To an argon-degassed solution of **3** (100 mg, 0.06 mmol) and 1-dimethylamino-2-propyne (20 μ L, 0.18 mmol) in benzene/triethylamine (10/2 mL) were added $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (2.5 mg, 0.004 mmol), CuI (1.1 mg, 0.006 mmol) and the reaction mixture was heated at 60°C during 48 hours. The solution was then poured into H_2O (10 mL) and extract with CH_2Cl_2 (3 x 15 mL). The organic phase was washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (99:1 to 99:5 dichloromethane:methanol) afforded **3** as a dark blue solid (83 mg, 82 %).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 8.37 (d, 2H, $^3J = 16.2$ Hz), 7.39 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz), 7.30 (d, 2H, $^3J = 16.2$ Hz), 6.97 (s, 4H), 6.63 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 6.38 (s, 2H), 4.29 (t, 4H, $^3J = 5.7$ Hz), 3.81 (t, 8H, $^3J = 6.3$ Hz), 3.34 (s, 2H), 2.24 (s, 6H), 2.02-1.92 (m, 4H), 1.78-1.64 (m, 12H), 1.53-1.33 (m, 80H), 0.93 (t, 18H, 6.3 Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 154.1, 153.5; 141.7, 140.8, 138.2, 137.7, 135.3, 133.7, 132.4, 132.3, 124.5, 119.1, 118.5, 107.1, 87.1, 85.0, 73.6, 69.2, 48.7, 44.2, 32.35, 31.09, 30.31, 30.30, 30.25, 30.21, 30.17, 30.01, 29.85, 29.68, 29.66, 26.76, 26.68, 23.11, 14.35; UV-vis (THF): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 329 (30353), 381 (49777), 602 (39107), 648 (119500); EI-MS m/z (nature of the peak) 1686.25 ($[\text{M}]$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{110}\text{H}_{178}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}_6$: C, 78.30; H, 10.63; N, 2.49; O, 5.69; Found: C, 78.62; H, 10.30; N, 2.20



Compound 4 : To a solution of **3** (70 mg, 0.04 mmol) in 5 mL of distilled THF was added iodomethane (10 μ L, 0.15 mmol). The solution was stirred at 20°C during 3 hours and then poured into 20 mL of an aqueous solution of KPF₆ (368 mg, 2 mmol). The organic phase was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) and washed with water and brine and dried over sodium sulfate. The solvents were removed under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (99:3 to 99:15 dichloromethane:methanol) afforded **4** as a dark blue sticky solid (55 mg, 75 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.66 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 7.53 (d, 2H, ³J = 16.2 Hz), 7.40 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz), 7.17 (d, 2H, ³J = 15.9 Hz), 6.78 (s, 4H,), 6.62 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 6.38 (s, 2H), 4.43 (s, 2H), 4.05-3.97 (m, 12H), 3.35 (s, 9H), 2.10-1.99 (m, 12H), 1.82-1.51 (m, 108H), 0.93 (t, 18H, 6.3 Hz); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 153.32, 152.87, 141.70, 139.85, 139.12, 137.52, 134.92, 133.11, 132.30, 131.73, 131.63, 128.62, 124.03, 117.99, 106.42, 86.30, 84.58, 73.59, 69.27, 53.175, 48.62, 44.38, 31.92, 31.89, 31.85, 30.35, 29.75, 29.72, 29.69, 29.63, 29.54, 29.48, 29.44, 29.37, 29.31, 26.20, 26.13, 26.10, 22.63, 14;91, 14.08; UV-vis (THF): λ nm (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹) 334 (34322), 382 (54200), 604 (49612), 651 (125690); EI-MS m/z (nature of the peak) 1702.33 ([M]⁺, 100); Anal. Calcd for C₁₁₁H₁₈₁BF₈N₃O₆P: C, 72.17; H, 9.88; N, 2.27; Found: C, 72;40; H, 10.12; N, 2.04

- **Preparation of 4-agg**

To a solution of **4** in 3.5 mL of THF ($c \approx 5 \times 10^{-6}$ M) was added 6.5 mL of H₂O. The resulting solution was left at ambient temperature during one night.

- **Reversibility**

Mother solution : S₀

In a 25mL volumetric flask, 1.250 mL of **4** in THF (8.83×10^{-5} M) + 2.170 mL of **5** in THF (1.017×10^{-5} M⁻¹, 20 mol% compared to **4**) + 5.330 mL of THF + 16.250 mL of H₂O was added. The resulting solution was left at ambient temperature overnight.

65% H₂O : 3 mL of S₀ is added in a 5 mL volumetric flask and 0.70 mL of THF and 1.30 mL of H₂O was added.

60% H₂O : 3 mL of S₀ is added in a 5 mL volumetric flask and 0.95 mL of THF and 1.05 mL of H₂O was added.

55% H₂O : 3 mL of S₀ is added in a 5 mL volumetric flask and 1.20 mL of THF and 0.8 mL of H₂O was added.

50% H₂O : 3 mL of S₀ is added in a 5 mL volumetric flask and 1.45 mL of THF and 0.55 mL of H₂O was added.

This new solution was left at ambient temperature overnight after what the absorption and emission spectrum (Figure 4) were recorded.

Bibliographical references

- 1) Olmsted, J., *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581.
- 2) Coulson, D. R., *Inorg. Chem.* **1972**, *13*, 121.
- 3) Dangles, O.; Guibe, F.; Balavoine, G., *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4984.
- 4) Coskun, A.; Akkaya, E. U., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14474
- 5) Mula, S.; Ulrich, G.; Ziessele, R., *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6383.
- 6) Wan, C. W.; Burghart, A.; Chen, J.; Bergström, F.; Johansson, L. B. Å.; Wolford, M. F.; Kim, T. G.; Topp, M. R.; Hochstrasser, R. M.; Burgess, K., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4441.
- 7) Diring, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Campagna, S.; Ziessele, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6108.
- 8) Harriman, A.; Mallon, L.; Ziessele, R., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11461.
- 9) Haefele, A.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziessele, R., *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3716.
- 10) Goeb, S.; Ziessele, R., *Org. Lett.* **2007**, *9*, 737.
- 11) Thomas, S. W.; Venkatesan, K.; Müller, P.; Swager, T. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16641.
- 12) Adronov, A.; Cheng, F., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5053.
- 13) King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431.
- 14) Hissler, M.; Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessele, R., *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3366.
- 15) Inouye, M.; Hyodo, Y.; Nakazumi, H., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2704.
- 16) Rachford, A. A.; Goeb, S. b.; Castellano, F. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2766.
- 17) Potts, K. T.; Konwar, D. J., *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4815.
- 18) Collin, J.-P.; Harriman, A.; Heitz, V.; Odobel, F.; Sauvage, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5679.
- 19) Camerel, F.; Donnio, B.; Bourgoigne, C.; Schmutz, M.; Guillon, D.; Davidson, P.; Ziessele, R., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4261.
- 20) Tosoni, M.; Lashat, S.; Baro, A., *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 2742.
- 21) Jiang, J.; Jiang, C.; Yang, W.; Zhen, H.; Huang, F.; Cao, Y., *Macromolecules* **2005**, *38*, 4072.
- 22) Acquavella, M. F.; Evans, M. E.; Farragher, S. W.; Nevoret, C. J.; Abelt, C. J., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2894.
- 23) Yoshio, M.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994.
- 24) Ishi-i, T.; Kuwahara, R.; Takata, A.; Jeong, Y.; Sakurai, K.; Mataka, S., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 776.

- 25) Boyer, J. H.; Haag, A. M.; Sathyamoorthi, G.; Soong, M.-L.; Thangaraj, K.; Pavlopoulos, T. G., *Heteroatom chem.* **1993**, *4*, 39.
- 26) Yoshio, M.; Kagata, T.; Hoshino, K.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5570.

Annexes

A . Calorimétrie différentielle à balayage

1. Introduction

La calorimétrie différentielle à balayage est une des trois méthodes utilisées lors de la caractérisation de cristaux liquides. Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité d'énergie (chaleur) est échangée avec l'échantillon. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut transmettre de la chaleur au système ; le processus est alors exothermique (cristallisation).

En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses ou le passage d'un mésogène d'un état solide à un état cristal liquide.

Il existe deux techniques de calorimétrie différentielle à balayage qui utilisent des principes de mesure différents : la première est dite méthode par compensation et la seconde est la méthode des flux de chaleur. Elles reposent toutes deux sur le principe d'absorption ou de dégagement d'énergie entre un échantillon et le système environnant lors d'une transition de phase. La technique utilisée dans ce manuscrit est la calorimétrie différentielle à balayage par flux de chaleur et sera donc la méthode expliquée ci-dessous.

1.1. Méthode de flux de chaleur

L'échantillon et la référence sont placés dans un même four mais dans deux récipients différents, dans notre cas des capsules en aluminium. Chaque capsule est reliée à un thermocouple lui-même connecté à un ordinateur (Figure 1). Une résistance électrique apporte de l'énergie au système (chaleur) de telle manière à faire varier linéairement la température de la référence, on parle de vitesse de balayage. Lors d'une transition de phase d'un composé, le passage d'un état solide à un état liquide par exemple, la température des deux capsules ne sera plus identique. Cette différence de température est convertie en flux de chaleur par l'ordinateur et permet de déceler les événements endo- ou exothermiques dont l'échantillon est le siège.

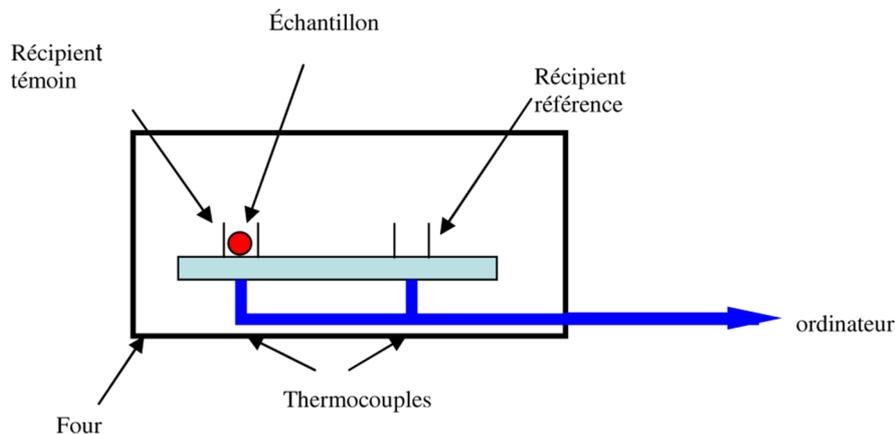


Figure 1 : Schématisation du dispositif utilisé pour les flux de chaleur.

La cristallisation et la fusion

La **fusion** est une transition de premier ordre qui a lieu à une température relativement bien définie. Par contre, la **cristallisation** dépend de la cinétique d'arrangement des chaînes moléculaires. La structure cristalline correspond à l'état thermodynamiquement le plus stable. Quand un liquide atteint la bonne température, il possède assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés : les cristaux. Lors de cette transformation une restitution de chaleur avec le système est observable par DSC. La température au point le plus haut est appelée Température de cristallisation : T_c . On obtient donc la courbe représentée Figure 2.

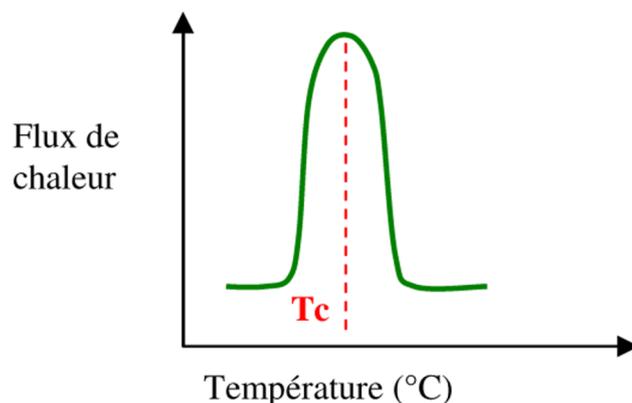


Figure 2 : Courbe caractéristique de transition cristalline permettant la détermination de la température de cristallisation.

La mesure de l'aire du " pic " permet d'accéder à la variation d'entropie ΔH (J/g ou cal/g) qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du liquide considéré. Cette transition est qualifiée d'exothermique car s'accompagnant d'une restitution d'énergie avec le système.

Quand la température de fusion T_f est atteinte, les cristaux commencent à s'écrouler, ils fusionnent passant ainsi de nouveau à l'état liquide. Les chaînes des molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement. Pour que les cristaux fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur. Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du composé analysé ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'auront pas fondu. Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur la courbe de DSC.

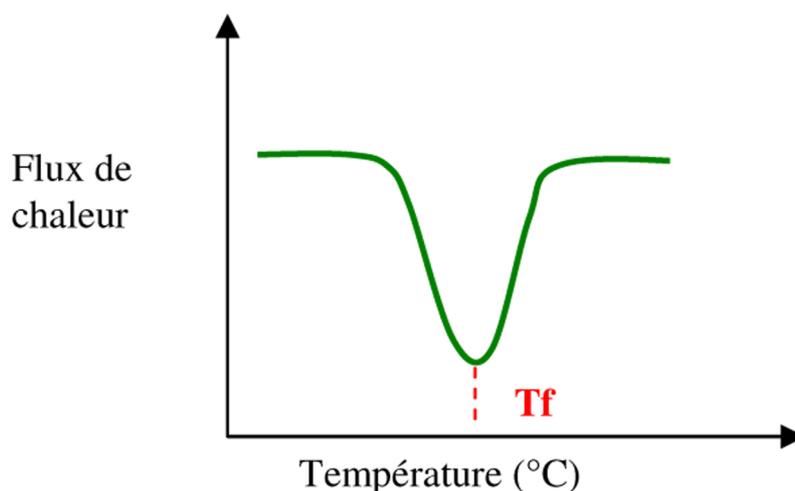


Figure 3 : Courbe caractéristique de fusion et détermination de la (T_f).

En mesurant l'aire de ce creux on mesure la variation d'enthalpie ΔH (J/g ou cal/g) du système qui est dans ce cas la chaleur latente de fusion. La température la plus basse du creux est appelée température de fusion, T_f . Puisque de l'énergie est absorbée par le composé pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique.

Néanmoins le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour des composés qui peuvent former des cristaux. Les cristaux liquides thermotropes tels que certains tensioactifs sont également des matériaux qui peuvent présenter différentes transitions de phase successives. Un cristal liquide thermotrope modèle présentera lors de la chauffe au moins deux pics de fusion. Le pic à basse température sera associé à une transition d'un état cristallin vers une phase intermédiaire (mésophase) dite phase cristal liquide, cette température est appelée point de fusion. Le pic de fusion à plus haute température sera lui associé à la fonte de la phase cristal liquide en une phase totalement désorganisée, dite phase isotrope. Cette température est appelée point d'isotropisation. Il peut y avoir plusieurs pics de fusion entre ces deux extrêmes correspondant alors à différentes transitions cristal liquide/cristal liquide. Ces processus de fusion du premier ordre sont réversibles et les transitions inverses sont observées lors du refroidissement.

B . Microscopie en lumière polarisée

Cette méthode est un moyen visuel de caractérisation des transitions de phase et permet d'obtenir des informations sur l'organisation du matériau observé. La technique fait appel à l'utilisation d'un système polariseur-analyseur croisés, c'est à dire constitué de deux polariseurs dont les plans de polarisation sont disposés perpendiculairement l'un à l'autre. En conditions normales, aucune lumière n'émerge du système car la lumière polarisée transmise par le premier polariseur est complètement éteinte par le second. L'insertion d'un matériau isotrope entre les polariseurs n'aura aucune influence puisque la polarisation de la lumière est inchangée lors de la traversée d'un tel milieu. Par contre, si un milieu anisotrope est traversé par le faisceau entre les deux polariseurs, il modifie la polarisation de ce dernier et de la lumière émerge du second polariseur.

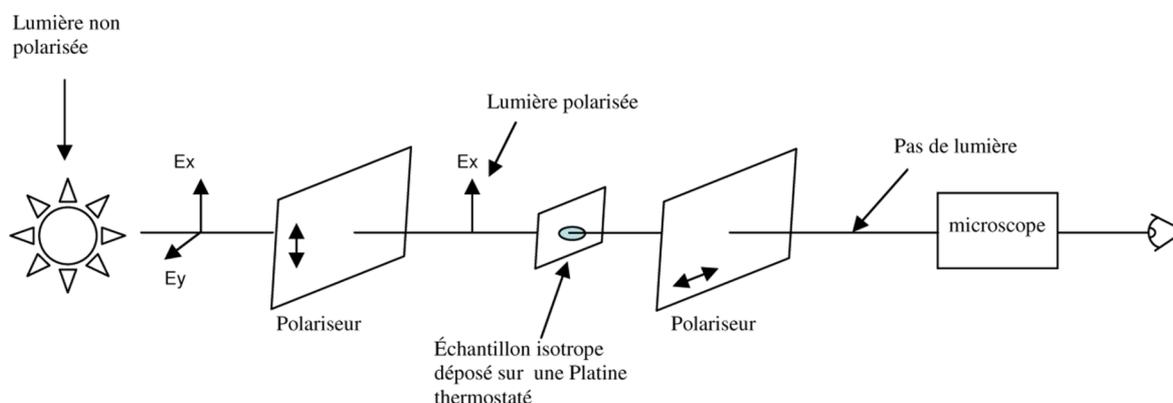


Figure 4 : Représentation schématique d'un microscope à lumière polarisée.

On décrit par le terme de texture, l'aspect d'un matériau à l'échelle macroscopique. L'étude de la texture d'un matériau peut être effectuée en lumière polarisée. Lorsqu'un cristal liquide présentant un domaine cristallin homogène (c'est à dire non constitué de plusieurs microdomaines présentant des orientations différentes) est placé entre un polariseur et un analyseur, on observe une texture uniforme, claire ou sombre selon l'orientation du domaine par rapport aux polariseurs. La texture observée résulte ainsi de l'existence de défauts topologiques dans les mésophases, défauts qui se traduisent par la présence de plusieurs domaines qui possèdent des orientations différentes au sein du matériau. L'analyse des textures et plus particulièrement des défauts (lignes de déclinaison, conique focale) donne des informations sur la symétrie de la phase dans laquelle se trouve le matériau.

C . Diffraction des rayons X

1. Introduction

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ ("deux-thêta") du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme» (scan).

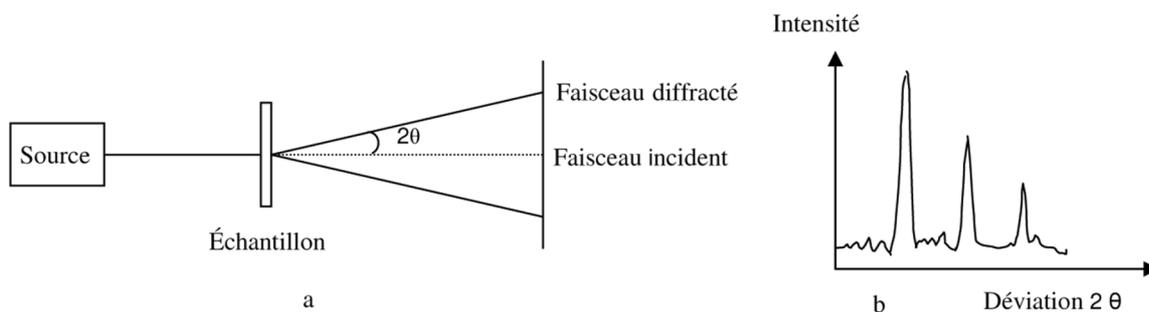


Figure 5 : Représentation schématique du comportement des rayons X diffractés par un échantillon (a). Le diffractogramme représente l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de déviation 2θ (b).

Si l'on calcule les directions dans lesquelles des signaux sont détectés, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou «distance interréticulaire»), alors les interférences sont constructrices si

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X. C'est la loi de Bragg (Figure 6).

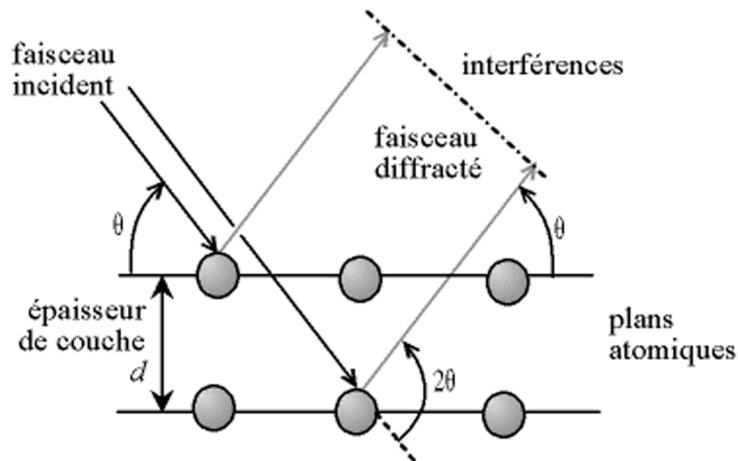


Figure 6 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

2. Chambres de Debye-Scherrer

L'échantillon est une poudre homogène isotrope, ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; on parle de fait de «méthode des poudres». La source de rayons X est un tube sous vide, ou «tube de Coolidge», muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) ; on travaille en monochromatique. Plusieurs méthodes permettent l'analyse des rayons X diffractés, celle utilisée lors de cette thèse, est la méthode Debye-Scherrer.

Cette chambre (Figure 7) est la plus simple dans le principe. L'échantillon se présente sous forme d'un tube de verre, ou «capillaire», rempli de poudre. Il est éclairé par une source fixe de rayons X. Il est au centre d'un cercle qui est un support pour un film photographique. Les rayons X diffractés forment des cônes, donc en impressionnant le film, cela donne des cercles, ou «anneaux de Debye».

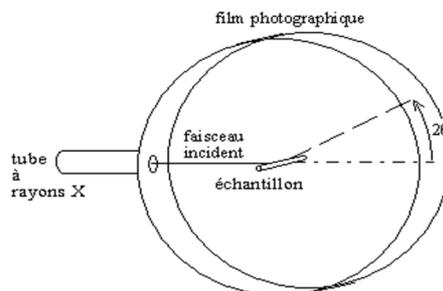


Figure 7 : Chambre de Debye-Scherrer

On peut ensuite obtenir un tracé comme celui de la Figure 5 en traçant le niveau de noir en fonction de l'angle de déviation.

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics.

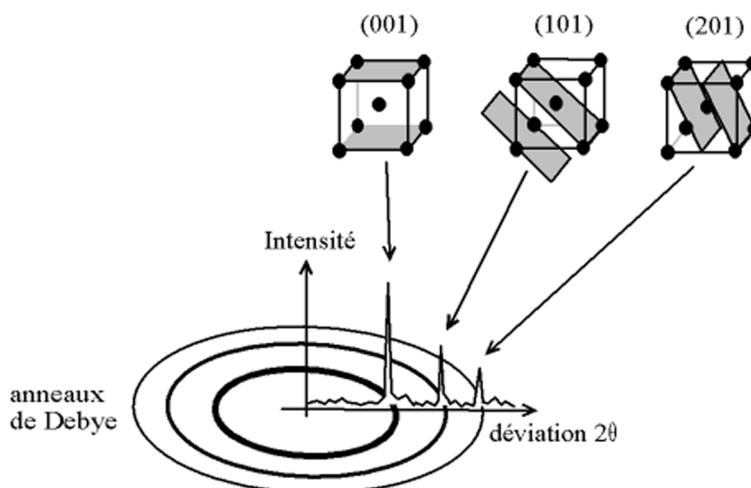


Figure 8 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).

3. Caractérisation d'une mésophase Col_h par diffraction des rayons X

Une mésophase colonnaire hexagonale est considérée comme formée de colonnes de dimension infinie selon \vec{c} et s'agencent mutuellement de manière hexagonale selon \vec{a} et \vec{b} (Figure 9a). On parle alors de phase hexagonale 2D. Si on reprend la relation entre d_{hkl} et a , b , c pour une phase hexagonale on obtient donc :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk)$$

Avec l considéré comme infini, les différentes valeurs pouvant être prises pour les indices h et k en fonction de a sont les suivantes :

$$d_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2} a, \quad d_{11} = \frac{a}{2}, \quad d_{20} = \frac{\sqrt{3}}{4} a, \quad d_{21} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}} a \dots\dots$$

ce qui signifie que sur le diagramme de diffraction nous aurons des pics dans des rapports :

$$\frac{d_{(10)}}{d_{(10)}} = 1, \frac{d_{(10)}}{d_{(11)}} = \sqrt{3}, \frac{d_{(10)}}{d_{(20)}} = 2, \frac{d_{(10)}}{d_{(21)}} = \sqrt{7} \dots\dots$$

Donc, si on observe sur le diffractogramme une série de pics pour des valeurs de 2θ qui suivent la série $1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7} \dots$ par rapport au pic de plus grande distance interréticulaire (d_{10}), nous serons en présence d'une phase hexagonale 2D. Dans le cas d'une telle phase, la distance interréticulaire d_{10} ne donne pas directement le paramètre de la maille. Ce dernier est calculé par l'équation suivante :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{10}$$

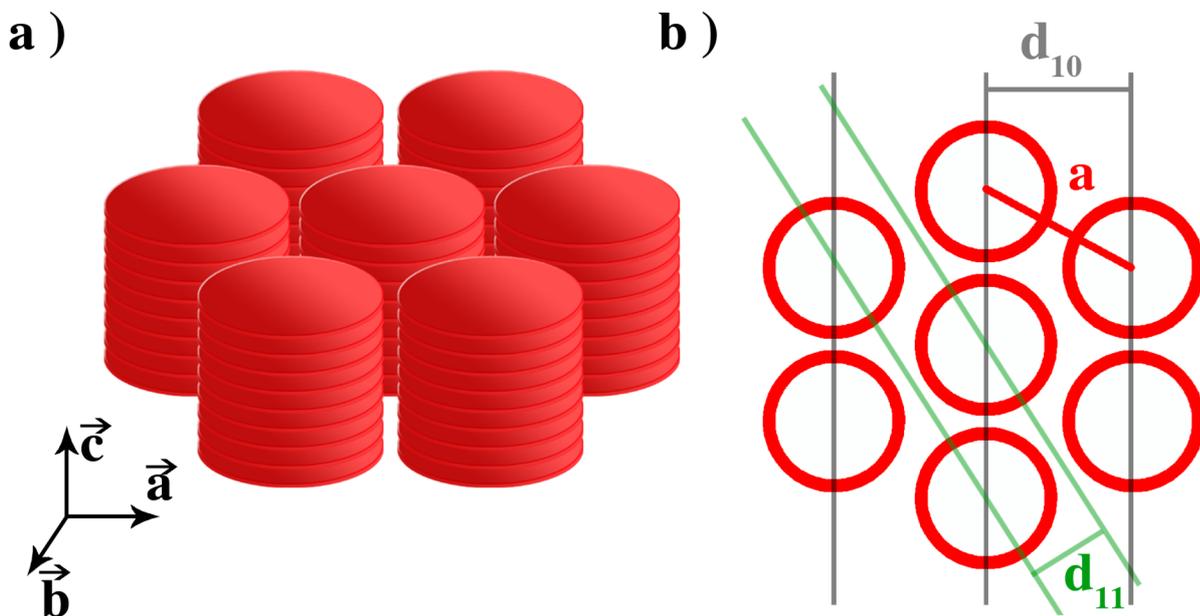


Figure 9 : a) Représentation schématique d'une mésophase colonnaire hexagonale, infini selon l'axe \vec{c} ; b) indexation d'une mésophase colonnaire hexagonale.

D . Rhéologie

1. Mouvements laminaires de cisaillement, contraintes de cisaillement

1.1. Mouvements laminaires de cisaillement

Un matériau soumis à un ensemble de forces est susceptible de se déformer, les mouvements des différents points du matériau dépendent alors de la répartition et de l'intensité des forces appliquées.

Un *mouvement laminaire de cisaillement* est un mouvement au cours duquel le matériau présente une structure en lamelles, en couches adjacentes, d'épaisseurs infiniment minces. La déformation du matériau s'effectue par un glissement relatif de ces différentes couches les unes sur les autres, sans qu'il y ait de transfert de matière d'une couche à l'autre. Ce mouvement est strictement ordonné et stratifié et se produit sans brassage du matériau et sans variation de son volume.

La forme des couches dépend, bien entendu, de la géométrie du problème et donc des conditions expérimentales.

1.2. Contraintes de cisaillements (Shear stress)

Au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement, deux couches successives, au contact l'une de l'autre, se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre et il en résulte l'apparition de forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche.

Ces forces tangentielles sont appelées *forces de cisaillement*.

Considérons deux éléments de surface infinitésimale appartenant à des couches successives **1** et **2** de vitesses parallèles \vec{v}_1 et \vec{v}_2 (Figure 10). Si l'on suppose que $|\vec{v}_1| > |\vec{v}_2|$, il apparaît que la couche **1** exerce alors sur la couche **2** une force de cisaillement $d\vec{F}$ parallèle au mouvement qui tend à accélérer la couche **2**. Réciproquement, la couche **2** exerce sur la couche **1** une force de cisaillement $-d\vec{F}$ tendant à la freiner.

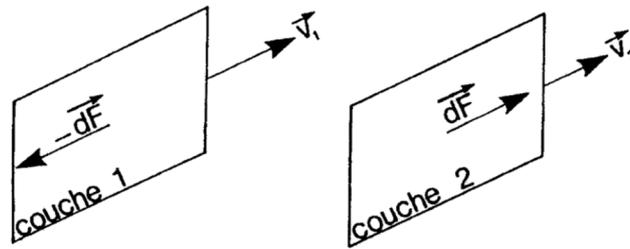


Figure 10 : Force de cisaillement entre deux couches voisines.

Il est commode de rapporter ces forces de cisaillement à l'unité de surface sur laquelle elles s'exercent; on définit ainsi ce qu'on appelle la contrainte de cisaillement τ :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad \text{où } dF \text{ représente la projection algébrique de } d\vec{F} \text{ sur un axe orienté parallèlement au mouvement.}$$

τ est une force par unité de surface qui s'exprime en pascals ou en newton.m^{-2} dans le système MKSA, et en dynes.cm^{-2} dans le système CGS.

La contrainte de cisaillement τ est une fonction définie en tout point du matériau et varie en général d'une couche à l'autre. Le plus souvent, par raison de symétrie, τ demeure le même en tout point d'une même couche.

La contrainte de cisaillement τ est la *grandeur dynamique fondamentale* de la rhéologie.

1.3. Exemples de mouvements laminaires de cisaillement. Hypothèse de la couche limite

Les mouvements de cisaillement, ainsi que les contraintes de cisaillement que nous venons de définir, sont engendrés à l'aide d'appareils qui servent à étudier les propriétés rhéologiques des substances : *les rhéomètres*.

Nous n'exposerons ici que le principe de fonctionnement d'une classe très importante de rhéomètre : *les rhéomètres de type Couette*.

Dans ce type de rhéomètre, la substance est emprisonnée entre deux surfaces solides, l'une mobile, l'autre immobile (Figure 11).

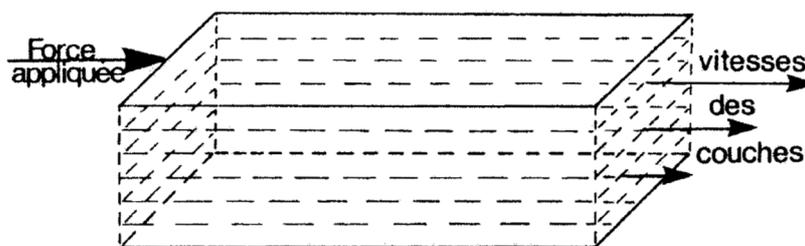


Figure 11 : Schématisation du comportement du liquide analysé entre les deux surfaces du rhéomètre.

On suppose que la couche de matériau immédiatement en contact avec une surface solide est solidaire de cette surface, et se déplace donc à la même vitesse. C'est l'hypothèse de la *couche limite*, elle est toujours supposée vérifiée.

Il va donc apparaître deux couches limites à la frontière du matériau : l'une solidaire de la surface mobile et l'autre solidaire de la surface immobile. Entre ces deux couches se forment une infinité de couches de vitesses différentes, variant continûment dans l'intervalle défini par les vitesses des couches limites (gradient de vitesse). Au contact de deux couches adjacentes prennent naissance des contraintes de cisaillement.

2. Déformations et vitesse de cisaillement

De façon générale, en mécanique, on distingue parmi les grandeurs physiques :

- les grandeurs physiques dynamiques : force, couple ... ce qui donne naissance au mouvement;

- les grandeurs physiques cinématiques : vitesse, accélération ... qui décrivent géométriquement le mouvement.

Nous avons défini la grandeur fondamentale de la rhéologie, la contrainte de cisaillement τ responsable du mouvement laminaire de cisaillement. Nous allons maintenant définir les deux grandeurs cinématiques fondamentales, la déformation et la vitesse de cisaillement qui décrivent le mouvement du matériau dans l'espace au cours du temps indépendamment des contraintes qui lui ont donné naissance.

2.1. Déformation de cisaillement ε (shear strain)

Pour définir la contrainte de cisaillement il est souhaitable d'envisager le cas particulier d'un mouvement laminaire de cisaillement présentant la symétrie plane où le matériau est cisailé entre deux plans parallèles, l'un mobile et l'autre immobile (Figure 12).

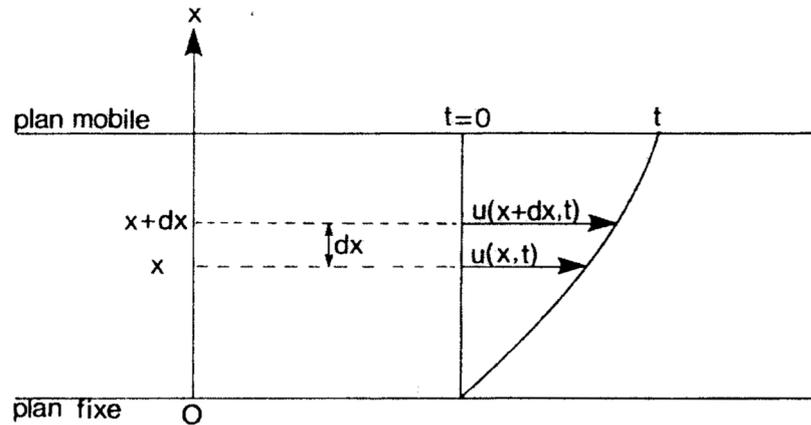


Figure 12 : Représentation schématique de la déformation de cisaillement (ε).

Considérons les particules de matière qui se trouvent au temps origine ($t = 0$) dans une certaine section de droite. A un instant t postérieur, chaque particule de matière aura parcouru la distance $u(x, t)$ où x , représentant la distance séparant la particule de matière du plan solide inférieur, permet de repérer les différentes couches planes du matériau.

On définit la déformation de cisaillement ε dans le cas de symétrie plane par la relation :

$$\varepsilon(x, t) = \frac{du(x, t)}{dx}$$

ε est une grandeur sans dimension.

On constate que cette grandeur ne dépend pas du déplacement $u(x, t)$ lui-même, mais de la variation de ce déplacement lorsqu'on passe d'une couche à une couche infiniment voisine. C'est en effet cette variation qui caractérise un mouvement de cisaillement pour lequel les différentes couches ont des déplacements relatifs les uns par rapport aux autres.

La déformation de cisaillement $\varepsilon(x,t)$ ainsi définie est susceptible d'une interprétation géométrique simple, en effet :

$$\varepsilon(x,t) = \operatorname{tg} \alpha(x,t)$$

où α représente l'angle que fait la tangente en x à la courbe joignant les extrémités des vecteurs de déplacement $u(x,t)$ et l'axe des x (Figure 13).

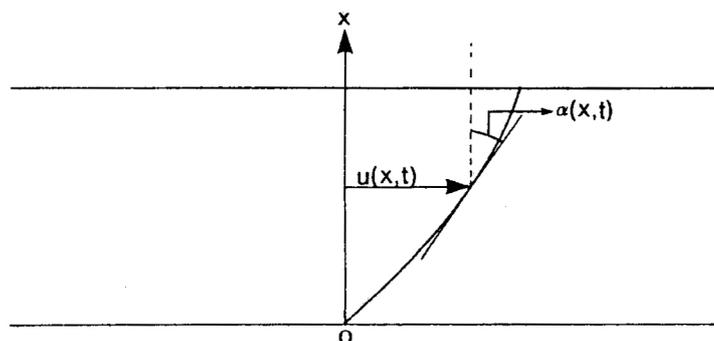


Figure 13 : Détermination de la tangente α .

Il est clair que $\varepsilon(x,t)$ dépend du temps t mais également de x , c'est à dire de la couche considérée.

Il existe un cas particulier important, où la courbe joignant les extrémités des vecteurs de déplacement $u(x,t)$ est un segment de droite (Figure 14).

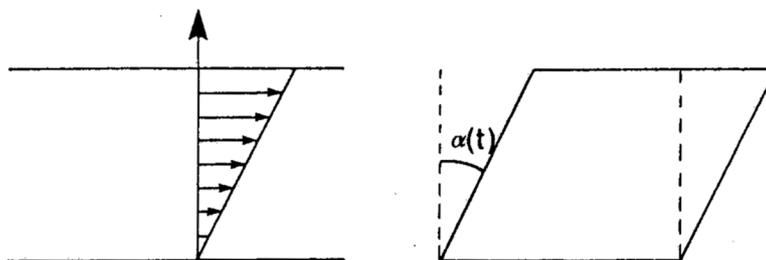


Figure 14 : Cas particulier des vecteurs de déplacements.

On a alors $\varepsilon = \operatorname{tg} \alpha$ où α représente l'angle que forment ce segment de droite et l'axe des x . ε ne dépend pas de la couche considérée mais seulement du temps t . si en outre, les déplacements demeurent petits, on pourra écrire que $\varepsilon(t) = \alpha(t)$.

2.2. Vitesse de cisaillement $\dot{\varepsilon}$ (shear rate)

Par définition la *vitesse de cisaillement* $\dot{\varepsilon}$ est la dérivée par rapport au temps de la déformation

$$\dot{\varepsilon} = tg\alpha$$

$\dot{\varepsilon}$ a par conséquent les dimensions de l'inverse d'un temps et s'exprime en s^{-1} .

Si l'on se ramène au cas de la symétrie plane envisagée précédemment, il vient :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d}{dt} \frac{du}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{du}{dt}$$

et puisque $du(x,t)/dt$ représente la vitesse $v(x,t)$ de la couche x à l'instant t , on peut encore écrire, dans le cas de la géométrie plane :

$$\dot{\varepsilon}(x,t) = \frac{dv(x,t)}{dx}$$

ce qui explique que la vitesse de cisaillement est souvent désignée par la lettre D et appelée gradient de vitesse.

Les liquides visqueux newtonien

L'équation rhéologique du liquide visqueux newtonien est l'équation de Newton :

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{\tau(t)}{\eta} \quad \text{avec } \eta \text{ la viscosité absolue (fonction de la température et de la pression extérieure).}$$

Tenant compte des conditions initiales :

$$t < 0 ; \tau(t) = 0 ; \varepsilon(t) = 0,$$

l'équation s'intègre immédiatement :

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{\eta} \int_0^t \tau(t') dt'$$

on remarque que :

- le liquide visqueux newtonien se "souvient" de toutes les contraintes qui lui ont été imposées dans le passé : l'expression de $\varepsilon(t)$ dépend de toutes les valeurs prises par la contrainte de 0 à t.
- si la contrainte est ramenée à zéro à un certain instant, la déformation demeure constante et égale à la valeur qu'elle possédait au même instant ; la déformation est irrécupérable.
- le comportement est bien un comportement liquide, qui soumis à une contrainte constante τ_0 , subit une déformation qui croît linéairement avec le temps. Le matériau coule indéfiniment.

$$\left(\varepsilon(t) = \frac{\tau_0}{\eta} t \right)$$

Le liquide visqueux newtonien est symbolisé en rhéologie par un amortisseur de coefficient de viscosité η .

La courbe représentative de l'équation de Newton est une droite passant par l'origine de pente égale à la viscosité η (Figure 15).

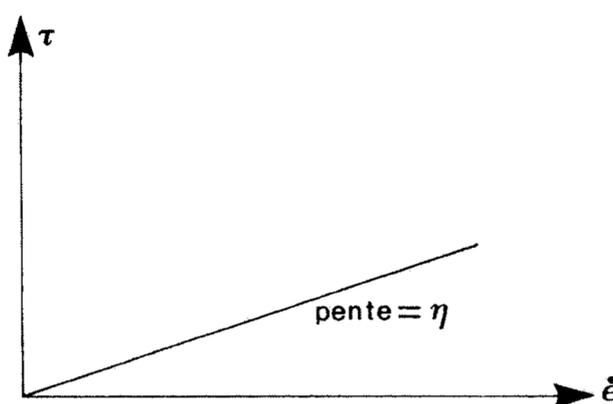


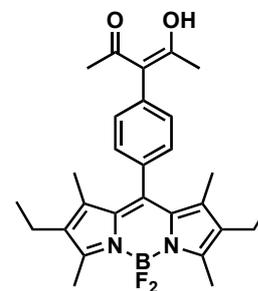
Figure 15 : Rhéogramme d'un liquide newtonien.

Les systèmes que nous étudions se situent entre ces deux cas limites. On parle alors de corps viscoélastiques puisque leur comportement est intermédiaire entre le comportement d'un solide élastique parfait et d'un liquide visqueux newtonien.

Le comportement viscoélastique linéaire peut être défini en construisant un modèle constitué d'un assemblage de ressorts et d'amortisseurs. Tout matériau sera représenté par une association éventuellement fort complexe de ressorts et d'amortisseurs en série ou en parallèle (liquide de Maxwell; solide de Kelvin-Voigt). Autrement dit, l'équation rhéologique du matériau sera obtenue en utilisant les équations rhéologiques des constituants élémentaires (ressort : solide élastique parfait; amortisseur : liquide visqueux newtonien) et en respectant les lois d'association en série et en parallèle des différents éléments.

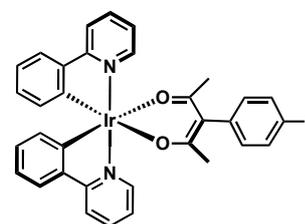
E . Données cristallographiques

Empirical formula	C84 H98 B3 F6 N6 O6
Formula Weight	1434.11
Temperature	293(2)
Wavelength (Å)	0.71069
Crystal System	Monoclinic
Space group	C _{2/c}
Unit cell dimensions (Å)	a = 13.764(2) b = 25.510(5) c = 22.807(4)
(°)	$\alpha = 90.00$ $\beta = 95.428(5)$ $\gamma = 90.00$
Volume (Å ³)	7972(2)
Z	4
Density (calculated) (g/cm ³)	1.195
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.084
F(000)	3044
Crystal size (nm)	0.60 x 0.15 x 0.04
θ range for data collection	0.407 to 20.816
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13$ $-25 \leq k \leq 25$ $-22 \leq l \leq 22$
Reflections collected	27618 / 4254 [R(int) = 0.0242]
Completeness to $\theta = 21.02$	98.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equi
Max. and min. transmission	0.82 and 0.99
Refinement method	Full-matrix least squares on F ²
Data / restraints / parameters	4252/13/490
Goodness-of-fit on F ²	1.014
Final R indices[I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0558 wR2 = 0.1377
R indices (all data)	R1 = 0.0994 wR2 = 0.1635
Largest diff. Peak and hole (e. Å ⁻³)	0.148 and -0.156



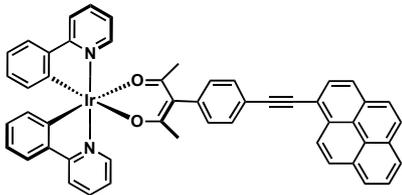
Compound 2
Chapter 2

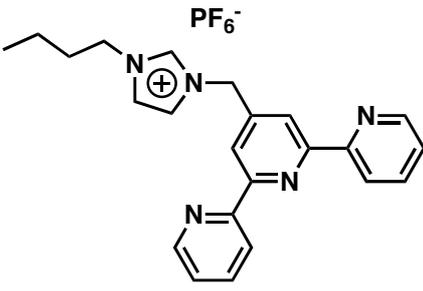
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₂ I Ir N ₄ O ₂
Formula Weight	883.77
Temperature	293(2)
Wavelength (Å)	0.71070
Crystal System	triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions (Å)	a = 10.124(4) b = 13.335(5) c = 13.893(5)
(°)	α = 110.81(2) β = 100.08(2) γ = 93.96(1)
Volume (Å ³)	1708.5(11)
Z	2
Density (calculated) (g/cm ³)	4.848
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.037
F(000)	856
Crystal size (nm)	0.30 x 0.10 x 0.08
θ range for data collection	0.407 to 26.373
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 14 -25 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	39770 / 6972 [R(int) = 0.0380]
Completeness to θ = 26.36	99.7%
Absorption correction	Semi-empirical from equi
Min. and max. transmission	0.474 and 0.679
Refinement method	Full-matrix least squares on F ²
Data / restraints / parameters	6972/ 3/410
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices[I > 2σ(I)]	R1 = 0.0747 wR2 = 0.0359
R indices (all data)	R1 = 0.0826 wR2 = 0.0568
Largest diff. Peak and hole (e. Å ⁻³)	0.702 and -0.897



[Ir(ppy)₂(acacPhI)]

Compound **30**
Chapter 2

Empirical formula	C ₅₉ H ₅₅ Ir N ₂ O ₄	 <p style="text-align: center;">[(ppy)₂Ir(acacPh-Pyr)]</p> <p style="text-align: center;">Compound 40 Chapter 2</p>
Formula Weight	1048.25	
Temperature	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71070	
Crystal System	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions (Å)	a = 9.516(4) b = 11.742(6) c = 20.778(12)	
(°)	α = 105.31(5) β = 90.39(4) γ = 91.63(4)	
Volume (Å ³)	2238(2)	
Z	2	
Density (calculated) (g/cm ³)	1.555	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.037	
F(000)	1064	
Crystal size (nm)	0.50 x 0.30 x 0.20	
θ range for data collection	0.998 to 26.373	
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 14 -25 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	11918 / 7966 [R(int) = 0.0326]	
Completeness to θ = 26.41	86.6%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.43 and 0.54	
Refinement method	Full-matrix least squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7964/160/507	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
Final R indices[I > 2σ(I)]	R1 = 0.0482 wR2 = 0.1111	
R indices (all data)	R1 = 0.0663 wR2 = 0.1181	
Largest diff. Peak and hole (e. Å ⁻³)	0.901 and -1.474	

Empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ F ₆ N ₅ P	 <p>[C₄terpim]PF₆ Chapter 3</p>
Formula Weight	515.44	
Temperature	293(2)	
Wavelength (Å)	0.71070	
Crystal System	monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions (Å)	a = 9.441(2) b = 9.001(2) c = 29.937(5)	
(°)	α = 90.00 β = 106.36(2) γ = 90.00	
Volume (Å ³)	2441.0(9)	
Z	4	
Density (calculated) (g/cm ³)	1.403	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.180	
F(000)	1064	
Crystal size (nm)	1.16 x 0.49 x 0.18	
θ range for data collection	1.00 to 22.46	
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10 -9 ≤ k ≤ 8 -32 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	11765 / 3185 [R(int) = 0.0326]	
Completeness to θ = 22.57	98.8%	
Absorption correction	Semi-empirical from equi	
Max. and min. transmission	0.84 and 0.97	
Refinement method	Full-matrix least squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3183/305/372	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Final R indices[I > 2σ(I)]	R1 = 0.0553 wR2 = 0.1405	
R indices (all data)	R1 = 0.0822 wR2 = 0.1597	
Largest diff. Peak and hole (e. Å ⁻³)	0.236 and -201	

Publications élaborées au cours de la thèse :

- [1] Microwave-promoted Hydrogenation and Alkynylation Reactions with Palladium-loaded Multi-walled Carbon Nanotubes
Olivier Jean-Hubert; Camerel, Franck; Ziessel, Raymond; Retailleau, Pascal; Amadou, Julien ; Cuong, Pham-Huu
New. J. Chem., **2008**, 32, 920-924
- [2] Terpyridine-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids.
Olivier Jean-Hubert; Camerel, Franck; Selb, Joseph, Retailleau Pascal ; Ziessel, Raymond
Chem. Commun., **2009**, 9, 1133-1135
- [3] Ionic Liquid Crystals Formed by Self-Assembly around an Anionic Anthracene Core
Olivier Jean-Hubert; Camerel, Franck; Barbera, Joaquín; Ziessel, Raymond
Chem. Eur. J., **2009**, 15, 8163-8174
- [4] Luminescent Ionic-Liquid Crystals from Self-Assembled BODIPY Disulfonate and Imidazolium Frameworks.
Olivier Jean-Hubert; Camerel, Franck; Ulrich, Gilles; Barbera, Joaquín ; Ziessel, Raymond
Chem. Eur. J., **2010**, 16, 7134-7132
- [5] Borondipyromethene Dyes with Pentane-2,4-dione Anchors.
Olivier Jean-Hubert; Haeefe, Alexandre; Retailleau, Pascal; Ziessel, Raymond
Org. Lett., **2010**, 12, 408-411
- [6] Hybrid Complexes: Pt(II)-Terpyridine linked to Various Acetylide-bodipy Subunits.
Nastasi, Francesco; Puntoriero, Fausto ; Campagna, Sebastiano ; Olivier Jean-Hubert ; Ziessel, Raymond
Phys. Chem. Chem. Phys., **2010**, 12, 7392-7402
- [7] Elaborating Boron Dypyromethene Dyes with Conjugated Polyaromatic Framework.
Ziessel Raymond; Bura Thomas; Olivier Jean-Hubert
Synlett., **2010**, 15, 2304-2311
- [8] Carborane-Bodipy Scaffolds for Through Space Energy Transfer.
Ziessel Raymond; Ulrich, Gilles; Bura Thomas; Olivier Jean-Hubert
Chem. Comm., **2010**, 46, 7978-7980.