UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

EDSC Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7515

THÈSE

présentée par

Thomas BURA

soutenue le : **03 Juillet 2013**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline : CHIMIE

Construction de nouveaux Bodipys solubles pour la concentration d'énergie et les cellules photovoltaïques

THÈSE dirigée par :

M. ZIESSEL Raymond — Directeur de thèse, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. BLANCHARD Philippe — Directeur de recherche, université d'Angers

M. CONSTABLE Edwin — Professeur, université de Bâle

MEMBRE DU JURY :

M. GIUSEPPONE Nicolas — Professeur, université de Strasbourg

Table des matières

Chapitre I

Introduction générale. ... 1

1 La luminescence ... 1

1 Quelques définitions ... 2

1.1 La fluorescence moléculaire ... 4

1.2 Conversion interne ... 6

1.3 Fluorescence ... 6

1.4 Passage intersystème ... 7

1.5 Phosphorescence ... 7

1.6 Temps de vie et rendement quantique d'une molécule fluorescente ... 7

1.7 Spectres d'excitation ... 9

2 Bodipys historique et synthèse. ... 9

2.1 Synthèse ... 11

2.2 Fonctionnalisations du pyrrole. ... 12

2.3 Post-fonctionnalisation du cœur indacène. ... 13

2.3.1 Position méso. ... 14

2.3.2 Position 3,5. ... 17

2.3.3 Position 2,6. ... 22

2.3.4 Position 4 : Substitution de l'atome de bore. ... 23

3 Objectifs du travail de thèse ... 25

3.1 Sonde fluorescente hydrosoluble. ... 25

3.2 Multifonctionnalisation ... 25

3.3 Transfert et concentration d'énergie. ... 26

3.4 Utilisation de Bodipy dans le photovoltaïque organique. ... 26

Références Bibliographiques ... 28

Chapitre II

Synthèse de Bodipys Hydrosolubles et multifonctionnalisés. ... 31

1ère partie : Hydrosolubilisation. ... 31

1 Introduction ... 31

2 Objectifs ... 32

3 État de l'art ... 32

3.1 Groupement sulfonate. 33
3.2 Groupement polyéthylène glycol (PEG). 34
3.3 Groupement polypeptide sulfoné. 35
3.4 Groupement sulfobétaïne. 36
4 Choix du groupement solubilisant et Molécules Cibles. 37
4.1 Groupement solubilisant. 37
4.2 Molécules Cibles. 38
5 Synthèse 39
5.1 Synthèse des précurseurs 39
5.1.1 Synthèse du composé PEG 1 39
5.1.2 Synthèse du composé PEG 2 39
5.1.3 Synthèse du composé PEG 3 40
5.1.4 Synthèse du groupement solubilisant 40
5.2 Synthèse des molécules cibles. 41
5.2.1 Sondes fluorescentes émettant entre 500 et 530 nm. 41
5.2.2 Sondes fluorescentes émettant entre 600 et 650 nm. 43
6 Propriétés physico-chimiques 46
6.1 Caractérisation RMN 46
6.2 Comportement photophysique 48
7 Conclusion. 51
2nde partie : Fonctionnalisation des positions 1, 3, 5 et 7. 52
1 Introduction. 52
2 La détection d'analyte. 52
2.1 Sonde de pH. 52
2.2 Détection de cations 53
2.3 Sonde pour les anions 54
3 Objectifs 55
4 Molécule cible A 56
4.1 Synthèse. 56
5 Propriétés Physico-chimiques 57
5.1 Caractérisation RMN ^{1}H. 57
5.2 Comportement photophysique. 59

6 Molécules Cibles B et C 63
6.1 Synthèse de la molécule cible B 63
6.2 Caractérisation RMN ^{1}H 64
7 Synthèse de la molécule cible C. 66
7.1 Caractérisation par RMN ^{1}H. 67
8 Propriétés photo-physiques des molécules cibles B et C. 68
9 Conclusion. 70
Références Bibliographiques 72

Chapitre III

Synthèse d'édifices multichromophoriques à base de Bodipys. 75
1 Introduction 75
2 Mécanisme de Dexter 76
3 Mécanisme de Förster 76
4 Etat de l'art en la matière 78
4.1 Configuration D-A. 79
4.2 Configuration D-Esp-A 80
4.3 Configuration D-Esp-A dont l'espaceur participe au transfert d'énergie 82
1ère partie : Concentrateur d'énergie 83
1 Synthèse 83
2 Caractérisation RMN ^{1}H. 86
3 Structure Cristallographique 87
4 Propriétés photo-physiques. 88
5 Conclusion 93
2nde partie : Synthèse d'une triade selon le modèle D-Esp-A dont l'espaceur participe au transfert d'énergie. 93
1 Synthèse de la plateforme fluorène. 94
1.1 Synthèse du donneur D et accepteur d'énergie A. 94
1.2 Synthèse des molécules cibles FDA et FDA'. 95
2 Caractérisation RMN ^{1}H. 97
3 Mesures Photo-physiques. 97
3.1 Étude du transfert d'énergie en présence d'acide 105
4 Conclusion 110

3ème partie : Synthèse d'une triade selon le modèle D-Esp-A dont l'espaceur ne participe pas au transfert d'énergie. 110

1 Synthèse de la plateforme triptycène. 111

2 Synthèse des fragments accepteurs et donneurs. 112

3 Synthèse de la molécule cible TABC. 113

4 Caractérisation RMN ^{1}H. 115

5 Caractérisations Photophysiques. 117

6 Conclusion 126

Références bibliographiques 128

Chapitre IV

Synthèse de colorants pour les cellules photovoltaïques organiques. 131

A. Introduction 131

1 Fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques 132

1.1 Nature de l'interface Donneur/Accepteur d'électrons. 133

1.2 Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque. 134

2 Etat de l'art des composés organiques pour les dispositifs PV. 138

2.1 Phtalocyanine et subphtalocyanine. 138

2.2 Iso-indigo. 139

2.3 Squaraines. 140

2.4 Mérocyanines. 141

3 Objectif. 142

B. Première génération. 143

1 Synthèse 143

2 Caractérisations. 143

2.1 Propriétés photophysiques. 143

2.2 Propriétés électrochimiques 145

2.3 Cellules Photovoltaïques. 148

2.3.1 Cellules solaires à base de donneurs multiples 151

C. Deuxième Génération. 153

1 Synthèse du groupement aromatique. 153

2 Synthèse des dérivés Bodipys. 154

3 Caractérisation. 155

3.1 Propriétés photophysiques 155
3.2 Propriétés électrochimiques. 157
4 Cellules photovoltaïques. 159
4.1 Composés 11 et 12. 159
4.2 Composés 13 et 14. 160
D. Troisième génération. 162
1 Synthèse des aldéhydes. 163
2 Synthèse des Bodipys. 163
3 Caractérisations. 164
3.1 Propriétés photophysiques. 164
3.2 Propriétés électrochimiques. 167
4 Cellules Photovoltaïques 169
4.1 Composé 28 169
4.2 Composé 29 171
4.3 Composé 26. 172
4.4 Composé 27 177
4.5 Composé 30 et 31 178
E. Quatrième génération. 180
1 Synthèse de la plateforme TAT. 181
2 Synthèse des composés cibles. 182
3 Caractérisations. 183
3.1 Propriétés photophysiques. 183
3.2 Propriétés électrochimiques. 185
4 Cellules photovoltaïques. 186
4.1 Composé 36 186
4.2 Composé 38 187
F. Dikétopyrrolopyrrole DPP. 189
1 Synthèse. 191
2 Caractérisation 194
2.1 Propriétés photophysiques. 194
2.2 Propriétés électrochimiques. 196
3 Cellules photovoltaïques 199

4 Conclusion..... 204
Références bibliographiques 205
Conclusion générale 210
Experimental section 212
General methods..... 212
Chapitre II 218
Chapitre III 232
Chapitre IV 247
Additionnal references 262

Chapitre I

Introduction générale.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont axés sur la conception de fluorophore en vue de diverses applications en fluorescence ou dispositifs de conversion d'énergie. Parmi les nombreux fluorophores existant notre choix s'est porté sur l'utilisation de composés de la famille des boradiazaindacène ou Bodipy. Une introduction sur cette molécule axée sur sa synthèse ainsi que les nombreuses possibilités de transformation post-synthétiques seront décrites dans la première partie de ce chapitre. Parallèlement les propriétés photophysiques qui ont fait de ce composé sa renommé seront décrites en fonction des modifications structurales. Une sélection d'applications sera discutée. Une méthodologie de synthèse sera développée dans le chapitre II afin de rendre ces composés hydrosolubles et leurs propriétés optiques seront discutées. Le phénomène de fluorescence étant sensible à son environnement (polarité, viscosité, pH….) nous synthétiserons des dérivés de Bodipys répondant à cette sensibilité et leurs propriétés spectroscopiques seront interprétées. La synthèse d'édifice multichromophorique servant de support à l'étude de transfert d'énergie entre les différents modules sera l'objet du troisième chapitre. Finalement des dérivés de Bodipys seront synthétisés et utilisés dans le domaine du photovoltaïque organique ayant une forte absorption au-delà de 600 nm.

Dans cette introduction générale nous détaillerons les différents concepts de base liés à la photophysique des luminophores en général et des Bodipys en particulier.

1 La luminescence

Ce terme désigne l'émission de lumière ou plus exactement d'un rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge d'une espèce donnée depuis un de ses états excités.[1-2] Les phénomènes de luminescence sont classés en fonction du mode d'excitation de cette espèce (voir Tableau 1).

Tableau 1 - Divers types de luminescence[1]

Types de luminescence	Mode d'excitation
Photoluminescence (fluorescence, phosphorescence)	Photons (UV, visible)
Radioluminescence	RX, rayonnements α, β, γ
Cathodoluminescence	Electrons accélérés
Electroluminescence	Champ électrique
Chimiluminescence	Réaction chimique
Bioluminescence	Réaction enzymatique
Triboluminescence	Frottement, rupture, déformation
Sonoluminescence	Ultrasons
Thermoluminescence	Elévation de température

Nous nous intéresserons dans ce travail de thèse à la photoluminescence dont l'excitation s'effectue par absorption de photon(s) et qui se divise en deux types, la fluorescence et la phosphorescence.

1 Quelques définitions

L'absorption d'un photon d'énergie appropriée fait passer une molécule de l'état fondamental à un état électronique excité. Une telle transition correspond à la promotion d'un électron dans une orbitale inoccupée d'énergie supérieure. Selon la structure de la molécule plusieurs transitions électroniques sont possibles dont leur ordre énergétique est en général le suivant.[1-2]

$$n\rightarrow\pi^* < \pi\rightarrow\pi^* < n\rightarrow\sigma^* < \sigma\rightarrow\pi^* < \sigma\rightarrow\sigma^*$$

En prenant comme exemple la molécule de formaldéhyde (méthanal) ces transitions peuvent être représentées selon la Figure 1.

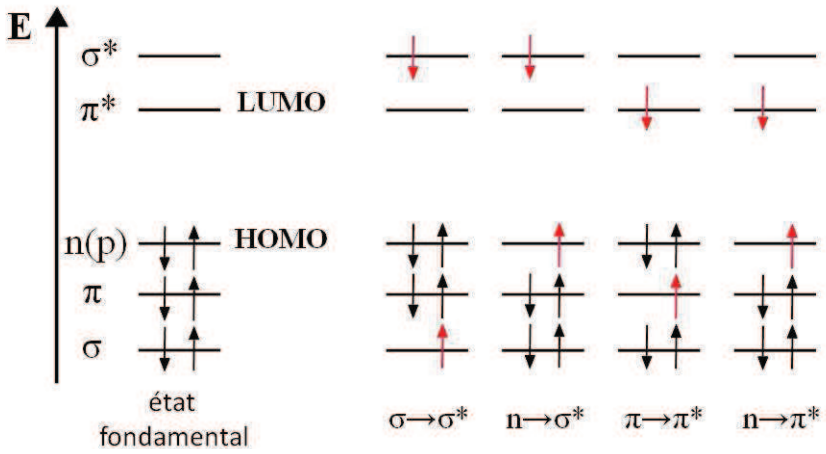


Figure 1- Niveaux énergétiques des orbitales moléculaires du formaldéhyde.[1]

En spectroscopie d'absorption et de fluorescence, deux types importants d'orbitales sont à considérer : les orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie (HOMO : *Highest Occupied Molecular Orbitals*) et les orbitales moléculaires inoccupées de plus basse énergie (LUMO : *Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*). Quand, au sein d'une molécule à l'état fondamental, un des deux électrons de spins opposés d'une orbitale moléculaire est promu dans une orbitale moléculaire d'énergie plus élevée, son spin est en principe inchangé de telle sorte que le nombre quantique totale de spin ($S = \Sigma s_i$, avec $s_i = +1/2$ ou $-1/2$) reste égal à zéro. Les multiplicités des états fondamentaux et excités ($M = 2S+1$) étant égales à 1, ces deux états sont appelés état singulet. Habituellement notés S_0 pour l'état fondamental, et S_1, S_2,….. pour les divers états excités (Figure 2). La transition correspondante est appelée transition singulet-singulet.

Une molécule dans un état singulet peut subir une conversion vers un état dans lequel le spin de l'électron impliqué a changé. Dans ces conditions, il y a deux électrons ayant leurs spins parallèles, le nombre quantique total de spin est égal à 1 et la multiplicité est de 3. Un tel état est dit état triplet parce qu'il correspond à trois états d'égale énergie.

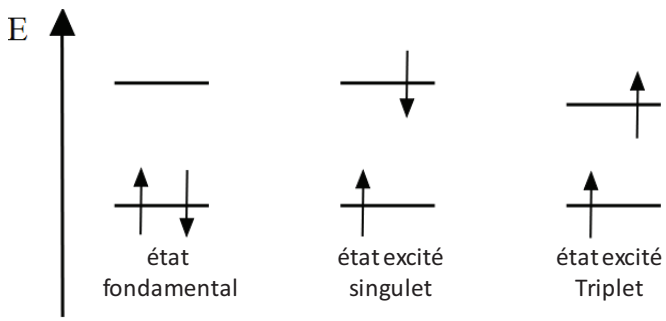


Figure 2 - Représentation des différents états électroniques.

Expérimentalement, l'efficacité avec laquelle la lumière est absorbée à la longueur d'onde λ par un milieu absorbant est caractérisée par l'**absorbance** A(λ) ou la **transmittance** T(λ) définies par l'équation 1:

$$A(\lambda) = log\frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = -\log T(\lambda) \;\; ; \;\; T(\lambda) = \frac{I_\lambda}{I_\lambda^0} \quad \text{(Équation 1)}$$

Où I_λ^0 et I_λ sont les intensités lumineuses des faisceaux incidents et transmis respectivement. Dans de nombreux cas, l'absorbance suit la **loi de Beer-Lambert** :

$$A(\lambda) = log\frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = \varepsilon(\lambda) l c$$

Où $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire en ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ou $M^{-1}.cm^{-1}$) c est la concentration (en $mol.l^{-1}$) de l'espèce absorbante et l l'épaisseur du milieu absorbant (en cm et généralement fixé à 1 cm). À une longueur d'onde donnée, l'absorbance varie linéairement avec la concentration. Si cela n'est pas le cas la formation d'agrégats ou la présence d'autres espèces absorbantes peuvent être envisagées.

Le coefficient d'absorption molaire $\varepsilon(\lambda)$ est défini pour une longueur d'onde, un solvant et une température donnés et représente une caractéristique importante pour définir l'absorption d'un composé.

1.1 La fluorescence moléculaire

Une fois qu'une molécule est portée dans un état excité par absorption d'un photon, celle-ci peut retourner à l'état fondamental selon des voies diverses comme représentées ci-dessous.

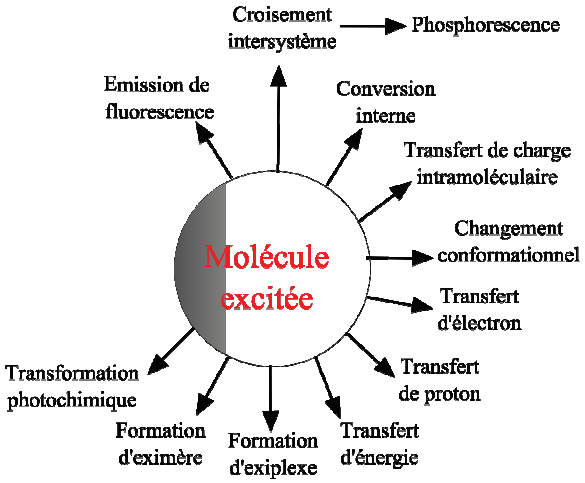
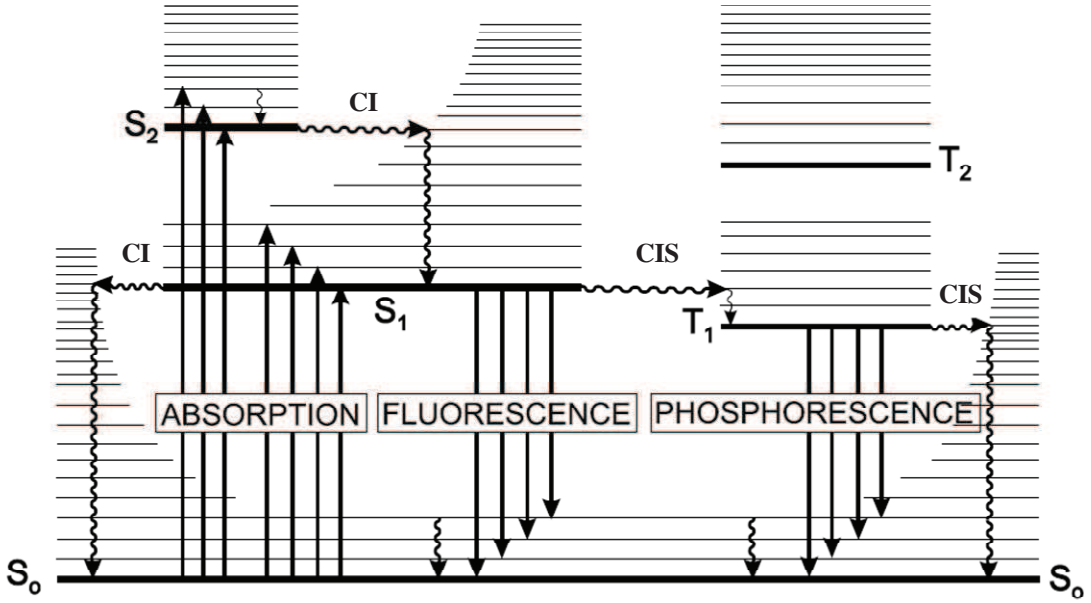


Figure 3 - Divers modes de désexcitation d'une molécule.[1]

Si cette relaxation s'accompagne d'une émission de lumière on parle alors de *transition radiative* et dans le cas contraire on parle de *transition non-radiative* ou *thermique*. Le diagramme de Perrin-Jablonski est un des meilleurs moyens pour visualiser les différents processus mis en jeu (Figure 4). Ces divers processus sont :

- Absorption d'un photon
- Relaxation vibrationnelle
- Conversion interne
- Fluorescence
- Passage intersystème
- Phosphorescence
- Fluorescence retardée
- Transitions triplet-triplet



Temps caractéristiques

- Absorption : 10^{-15} s
- Relaxation vibrationnelle : $10^{-10} – 10^{-8}$ s
- Durée de vie de l'état excité S_1 : $10^{-10} – 10^{-7}$ s → fluorescence
- Croisement intersystème (*CIS*) : $10^{-10} – 10^{-8}$ s
- Conversion interne (*CI*) : $10^{-11} – 10^{-9}$ s
- Durée de vie de l'état excité T_1 : 10^{-6} – 1 s → phosphorescence

Figure 4 - Diagramme de Perrin-Jablonski avec les temps caractéristiques des divers processus.

1.2 Conversion interne

La conversion interne *CI* est une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin. En solution, ce processus est suivi d'une relaxation vibrationnelle vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique final soit S_0. Cette énergie est transmise aux molécules de solvant environnante de l'espèce excité.

1.3 Fluorescence

Cette transition radiative est une relaxation du premier état excité vers l'état fondamental soit $S_1 \rightarrow S_0$. Il est très rare d'observer une telle transition à partir du second état excité S_2 car la vitesse de relaxation par conversion interne est de l'ordre de 10^{-11}-10^{-9} s alors que celle de la fluorescence est de l'ordre de 10^{-10}-10^{-7} s. Pour une espèce unique l'émission de fluorescence ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation à condition qu'une seule espèce soit présente en solution. Le spectre de fluorescence se trouve toujours à des longueurs d'onde plus grandes que le spectre d'absorption et ceci est dû à la perte d'énergie par relaxation vibrationnelle dans l'état excité. Cette différence d'énergie entre les maxima d'absorption et d'émission est appelée déplacement de Stokes et est exprimé en nombre d'onde (noté $\Delta s/cm^{-1}$ Figure 1.5).

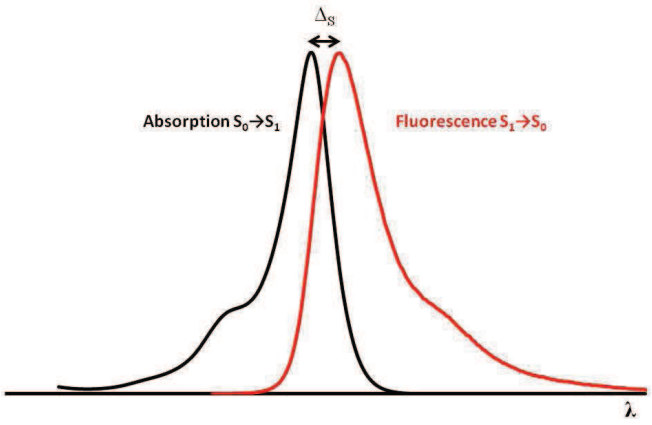


Figure 5 - Détermination de la valeur du déplacement de Stokes

Comme on peut le remarquer sur la Figure 5 le spectre de fluorescence est l'image miroir du spectre d'absorption. Ceci s'explique par le fait que les différences d'énergie entre les états vibrationnels de l'état fondamental et de l'état excité sont similaires. Un faible déplacement de Stokes est la conséquence d'une géométrie similaire dans l'état fondamental et dans l'état excité et d'une très faible polarisation de l'état excité. Le phénomène de fluorescence de type singulet se caractérise par des temps de vie courts de l'ordre de la nano seconde.

1.4 Passage intersystème

Le passage intersystème ou croisement intersystème *CIS* est une transition non radiative entre deux niveaux vibrationnels appartenant à des états électroniques de multiplicités différentes. Cette transition est assez rapide pour pouvoir rentrer en compétition avec les autres voies de désexcitations à partir de S_1 (fluorescence et conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$). Ce passage est en principe interdit, mais le couplage spin-orbite peut-être suffisamment important pour le rendre possible dû à la présence d'atomes lourd tels que les halogènes ou les métaux de transitions.

1.5 Phosphorescence

Le phénomène de phosphorescence est dû à une transition radiative du premier état excité triplet vers l'état fondamental et est noté $T_1 \rightarrow S_0$. En solution à température ordinaire la phosphorescence est peu observée car la désexcitation non radiative l'emporte sur la désexcitation radiative. Ceci s'explique par le fait que cette transition est théoriquement interdite et se traduit par une constante de vitesse radiative beaucoup plus faible que pour une transition $S_1 \rightarrow S_0$. Lors d'un processus aussi lent, les nombreuses collisions avec les molécules de solvant favorisent le passage intersystème et la relaxation vibrationnelle au niveau S_0. Par contre, à basse température et/ou dans une matrice rigide ces collisions sont inhibées et une émission de phosphorescence peut être observée. Le niveau vibrationnel de l'état triplet T_1 étant plus bas en énergie que le niveau S_1 le spectre de phosphorescence se situe à des longueurs d'ondes plus élevées. La durée de vie de l'état triplet est beaucoup plus longue que pour un état émissif singulet et peut couvrir une échelle de temps allant de la nanoseconde à la seconde.

1.6 Temps de vie et rendement quantique d'une molécule fluorescente

Deux grandeurs physiques caractérisent une molécule fluorescente, le temps de vie de son état excité τ et le rendement quantique de fluorescence ϕ_F. Les constantes de vitesse des divers processus seront notées selon la Figure 6.

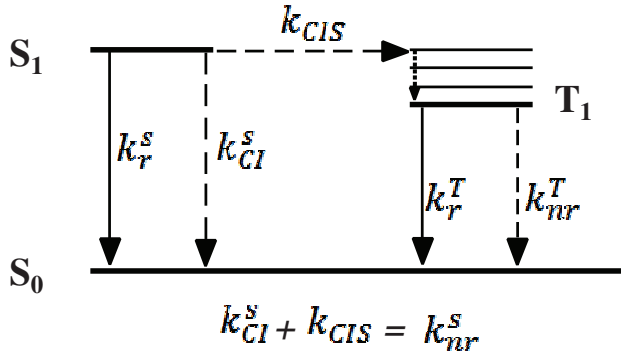


Figure 6 - Constantes de vitesses des divers processus radiatifs et non radiatifs.

- k_r^s : constante de vitesse pour la désexcitation radiative $S_1 \rightarrow S_0$ avec émission de fluorescence.
- k_{CI}^s: constante de vitesse pour la conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$.
- k_{CIS} : constante de vitesse pour le passage intersystème.
- k_r^T : constante de vitesse pour la désexcitation radiative $T_1 \rightarrow S_0$ avec émission de phosphorescence.
- k_{nr}^T : constante de vitesse pour la désexcitation non radiative $T_1 \rightarrow S_0$.

Le temps de vie τ correspond à la fenêtre de temps d'observation des phénomènes dynamiques (transitions radiative et non radiative). Pour les molécules fluorescentes l'intensité décroit en suivant une courbe mono-exponentielle, si une seul espèce émissive est présente, et est décrite par l'équation 2:

$$I_F(t) = I_F^0 \exp(-\frac{t}{\tau}) \text{ (Équation 2)}$$

Où $I_F(t)$ correspond à l'intensité lumineuse au temps *t* et I_F^0 est l'intensité de luminescence initiale. Le temps de vie peut également s'écrire comme l'inverse de la somme de toutes les constantes de vitesse selon l'équation 3:

$$\tau = \frac{1}{k_r^s + k_{nr}^s} \text{ (Équation 3)}$$

Le rendement quantique d'émission ϕ est le rapport du nombre de photon émis pendant toute la durée du déclin de fluorescence divisé par le nombre de photons absorbés initialement. Il est donné par l'équation 4:

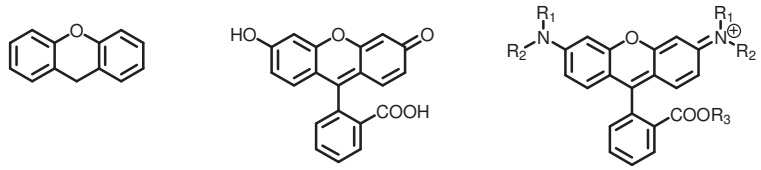
$$\phi = \frac{k_r^s}{k_r^s + k_{nr}^s} = k_r^s \tau \text{ (Équation 4)}$$

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

1.7 Spectres d'excitation

Ce spectre représente la variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation, pour une longueur d'onde d'émission donnée. Si une seule espèce émissive est présente en solution le spectre d'excitation se superpose parfaitement au spectre d'absorption. Cette comparaison peut souvent apporter des informations intéressantes sur la nature et le nombre de modules participants à l'émission de lumière.

La famille des composés photoluminescents peut se diviser en trois groupes comprenant les composés inorganiques, organo-métalliques et organiques. Dans cette dernière famille il existe un grand nombre de composés de natures très différentes. Nous pouvons citer par exemple les hydrocarbures polycycliques tels que le naphtalène, l'anthracène le tétracène ou encore le pentacène.[3] Certains composés hétérocycliques aromatiques possèdent aussi des propriétés optiques intéressantes et nous pouvons citer en exemple les dérivés du xanthène soit la fluorescéine et la rhodamine (Figure 7). Ces composés ont été largement utilisés dans la recherche biomédicale dû à leurs bonnes propriétés spectroscopiques pouvant être modulées en fonction des groupements fonctionnels insérés sur ces composés.[4]



Xanthène Fluorescéine Rhodamine

Figure 7 - Structure des dérivés du xanthène.

2 Bodipys historique et synthèse.

BODIPY, ce nom regroupe les dérivés du 4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène ou **BO**ro**DIPY**rrométhène. La Figure 8 représente la structure générale d'un Bodipy avec la numérotation des positions en analogie avec la molécule d'indacène.

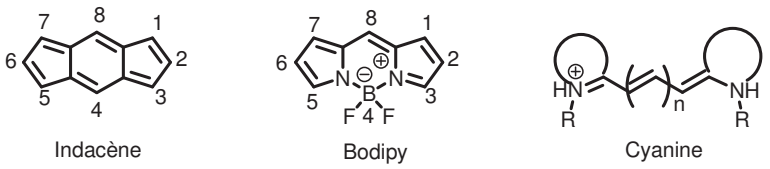


Figure 8 - Représentation de la structure générale d'un indacène d'un Bodipy et d'une cyanine.

Ces molécules font partie de la famille des cyanines et sont considérés comme des composés monométhines complexés par un groupement BF_2 (Figure 8). Comme les cyanines les Bodipys possèdent de forts coefficients d'absorption molaire et présentent des propriétés de fluorescence marquées. Dans le cas des Bodipys la présence de l'atome de bore complexant rigidifie la molécule et permet ainsi d'obtenir des rendements quantiques de fluorescence ϕ_F élevé. En effet, les cyanines ont des ϕ_F plus faibles due à leurs flexibilité qui privilégie une désexcitation non radiative par des processus essentiellement vibrationnels.[5]

La première synthèse de dérivés de Bodipys remonte en 1968 et fut décrit par Treibs et Kreuzer (Schéma 1).[6] Ce produit a été obtenu par une acétylation du 2,4-diméthylepyrrole dans de l'anhydride acétique à reflux en présence de $BF_3.Et_2O$ utilisé comme acide de Lewis. Dans ces conditions le Bodipy D hautement fluorescent a pu être isolé au lieu du composé B désiré. Ce dernier forme durant la réaction le dipyrométhène C qui après complexation avec le $BF_3.Et_2O$ forme le composé D.

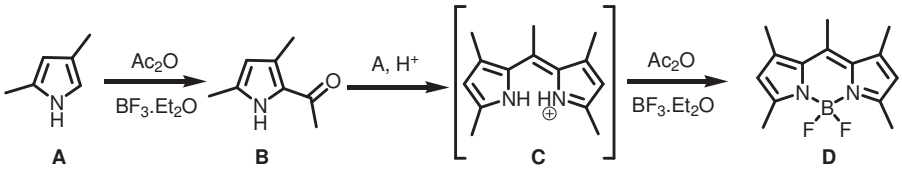


Schéma 1 - Synthèse du premier Bodipy obtenu par Treibs et Kreuzer.

Dans la partie qui va suivre nous allons détailler les principales voies de synthèses permettant de modifier sa structure et par la même occasion traduire les modifications des propriétés photo-physiques que cela apporte.

2.1 Synthèse

Le schéma général de synthèse de Bodipys peut être résumé comme représenté ci-dessous.

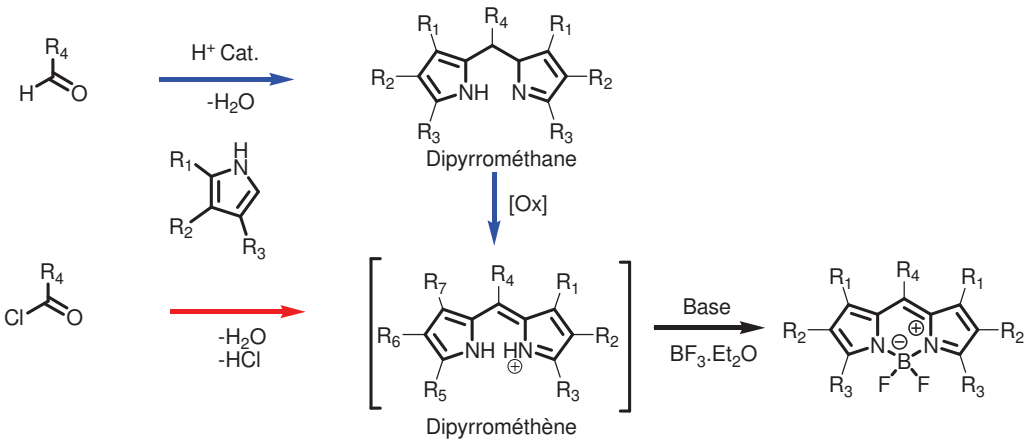


Schéma 2 - Schéma général de synthèse de Bodipys.

La première voie de synthèse présentée utilise une condensation pyrrolique entre un aldéhyde et deux équivalents de pyrroles fonctionnalisés en présence d'une quantité catalytique d'acide (acide trifluoroacétique par exemple). Le composé dipyrrométhane ainsi formé est ensuite traité par un agent oxydant pour former le dérivé de dipyrrométhène. Les agents oxydant généralement utilisés sont des dérivés de quinone comme le DDQ ou le chloranyle. Cet intermédiaire est ensuite complexé en présence de base et de $BF_3.Et_2O$ pour donner le Bodipy désiré.

La seconde voie de synthèse remplace l'aldéhyde par un chlorure d'acyle ce qui permet d'obtenir directement l'intermédiaire dipyrrométhène. L'étape de complexation s'opère dans les mêmes conditions que précédemment.

Le groupe du Prof. Burgess[7] a reporté en 2008 une nouvelle voie de synthèse (Schéma 3) permettant d'obtenir des dérivés de Bodipys avec une amélioration des rendements de synthèses observée pour certains cas.

Notons que cette stratégie ne permet pas d'obtenir de substituant en position méso contrairement aux deux précédentes voies de synthèse.

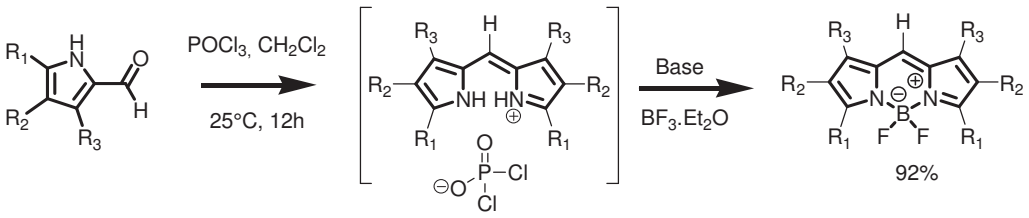


Schéma 3 - Synthèse de Bodipys élaborée par Burgess et coll.[7]

De ces principales voies de synthèse l'introduction de groupements fonctionnels pouvant modifier les propriétés chimiques et photophysiques du cœur indacène peuvent s'entreprendre de deux façons. La première consiste en l'introduction des fonctions désirées sur le pyrrole de base ou bien sur le dérivé aldéhyde ou chlorure d'acyle. Une seconde approche est la post-fonctionnalisation des Bodipys.[8] Dans la partie qui va suivre quelques exemples vont être présentés.

2.2 Fonctionnalisations du pyrrole.

L'obtention de pyrroles fonctionnalisés peut se faire au moyen de synthèses dites de Knorr, de Paal-Knorr ou bien de Hantzsch (Schéma 4). Les schémas retrosynthètiques de pyrroles obtenus selon ces réactions permettent de connaître les fonctions ou groupements devant se trouver sur les composés intermédiaires.

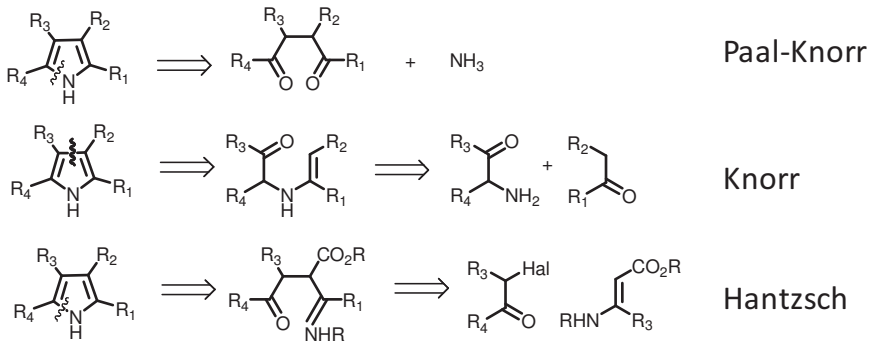


Schéma 4 - Schémas rétrosynthétiques des différentes réactions permettant d'obtenir un pyrrole substitué.

La synthèse de pyrroles substitués peut se faire au moyen d'une réaction de Trofimov[9] dont le schéma général est représenté ci-dessous.

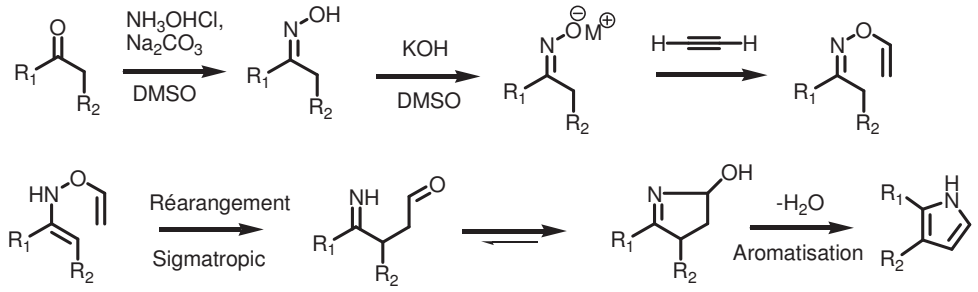


Schéma 5 - Schéma de synthèse de pyrrole fonctionnalisé selon la réaction de Trofimov.[9]

Le mécanisme probable de cette réaction est proposé Schéma 5. Une fois l'oxime obtenue celle-ci peut être déprotonée en présence d'une base alcaline dans du DMSO comme solvant. L'oximate ainsi formé s'additionne sur l'acétylène pour former l'intermédiaire O-vinyl. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 110°C pendant plusieurs heures permettant dans un premiers temps une prototropie puis un réarrangement [3,3] sigmatropique. L'imino-aldéhyde formé subit ensuite une condensation de Paal-Knorr puis après déshydratation et aromatisation le pyrrole souhaité est obtenu. Ainsi cette méthode permet d'obtenir des dérivés de pyrrole possédant des substituants R_1 et R_2 variés. Plusieurs exemples décrits dans la littérature mentionnent cette synthèse pour l'obtention de Bodipys comprenant donc en position 3,5 des fonctions aromatiques variées tel que des groupements adamantanyl,[10] benzothiényl[11] (A), phénantryl (B), naphtalyl (C), pyrényl (D)[12].

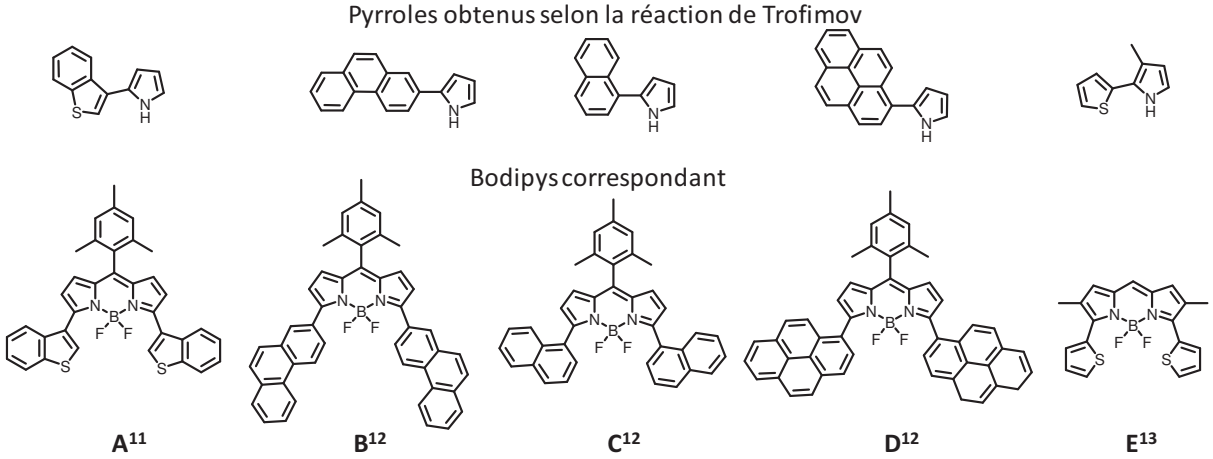


Figure 9 - Représentation de pyrroles obtenus en utilisant la réaction de Trofimov et les Bodipys correspondants.

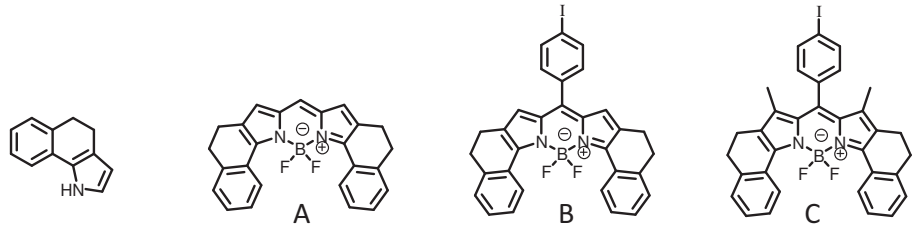
Plus récemment notre laboratoire a aussi utilisé la réaction de Trofimov pour préparer des pyrroles-thiényle dont les Bodipys correspondant ont été utilisés par la suite afin d'obtenir des dimères de Bodipys.[13]

2.3 Post-fonctionnalisation du cœur indacène.

Les modifications post-synthétiques du Bodipy sont nombreuses et variées. En fonction des substituants présents sur les fragments pyrroles constituant le cœur indacène plusieurs réactions peuvent prendre place. Ainsi dans la suite de cette partie nous allons décrire les principales réactions faisant intervenir ces positions ou substituant.

2.3.1 Position méso.

Plusieurs groupements aromatiques fonctionnalisés peuvent être introduit sur cette position via la synthèse d'un Bodipy décrite selon le Schéma 2. Les groupements présents sur cette position modifient légèrement les valeurs maximums d'absorption mais peuvent influencer grandement les caractéristiques de fluorescence de ces composés. Pour exemple le composé A (Figure 10) synthétisé par Burgess et coll.[14] présente des longueurs d'onde maximums d'absorption et d'émission respectivement à 629 et 637 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 78%.



Absorption	629 nm	634 nm	619 nm
Émission	637 nm	647 nm	629 nm
ε $M^{-1}.cm^{-1}$	161500	126250	145750
ϕ_F	78%	38%	72%

Figure 10 - Représentation de Bodipys synthétisé par Burgess et coll.[14]

Le composé B présente un léger déplacement bathochrome de 5 nm et son rendement quantique de fluorescence chute à 38%. Cette diminution est due à une désexcitation non-radiative favorisé par la rotation du cycle phényle en position méso. Les méthyles en position 1,7 du composé C occasionnent une gêne stérique ce qui a pour conséquence de limiter cette libre rotation. De plus l'absence de libre rotation limite l'interaction électronique.[15] Ainsi le composé C possède un rendement quantique de fluorescence de 72% similaire à celui mesuré pour A. Notons que le pyrrole utilisé pour obtenir les Bodipys A, B et C a été synthétisé selon la réaction de Trofimov.[9]

Comme le décrit le Prof. Nagano[16] on peut conceptuellement diviser la structure du Bodipy en deux partie, une comprenant le cœur indacène et la seconde le groupement fonctionnel en position méso (Figure 11). Cette particularité permet de moduler les propriétés émissives du chromophore en faisant intervenir par exemple un processus de transfert d'électron photoinduit (*PET pour Photoinduced Electron Transfert*) qui aura pour conséquence une diminution ou extinction de la fluorescence.

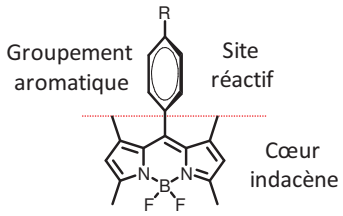


Figure 11 - Structure du Bodipy divisée en deux parties.[16]

La synthèse de Bodipy selon le Schéma 2 permet donc d'introduire divers groupement fonctionnels en vue d'application bien spécifiques. Ainsi nous trouvons plusieurs exemples décrit dans la littérature utilisant cette position pour diverses applications dont une des plus répandue est la détection d'analytes se basant sur un processus de PET décrit ci-dessous.[8]

Lors de l'excitation du fluorophore un des électrons présent sur l'orbitale moléculaire HOMO est promu vers son niveau LUMO. Selon les énergies relatives des orbitales moléculaires des entités (fluorophore et ligand) deux cas de figure peuvent se présenter.

Dans le cas a) Figure 12 le positionnement relatif des orbitales frontières autorise un transfert d'électron entre les orbitales HOMO du groupement en méso vers celle du corps du Bodipy. Le fluorophore est réduit dans son état excité on parle alors de PET réducteur. Ainsi on aboutit à un état à charges séparées qui se recombine pour redonner l'état fondamental du fluorophore sans émission de lumière.

Dans le cas b) Figure 12 le positionnement relatif des orbitales frontières autorise un transfert d'électron entre les orbitales LUMO du Bodipy vers celle du groupement accepteur. Le fluorophore est oxydé dans son état excité on parle alors de PET oxydant. Comme précédemment la recombinaison des charges séparées aboutit à l'état fondamental du fluorophore sans émission de lumière.

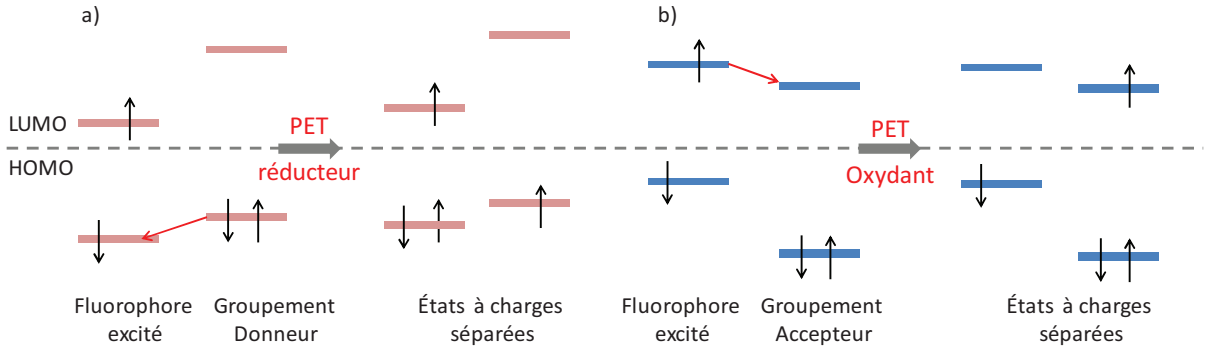


Figure 12 - Représentation schématiques des processus de transfert d'électron photoinduit.

La force motrice d'un tel transfert d'électron peut se déterminer à l'aide de la combinaison des données électrochimiques, photophysiques et en utilisant l'équation de Rehm-Weller[17]

$$\Delta G = E^{OX}_{Donneur} - E^{Red}_{Accepteur} - \Delta E_{00} - C \quad \text{(Équation 5)}$$

Avec $E^{OX}_{Donneur}$ le potentiel d'oxydation du donneur d'électrons, $E^{Red}_{Accepteur}$, le potentiel de réduction de l'accepteur d'électrons et ΔE_{00} est l'énergie de passage à l'état excité déterminée en traçant la tangente à la bande d'absorption du côté des basses énergies. *C* est un terme se référant aux interactions électrostatiques.

Différents Bodipys synthétisés au laboratoire présentant des fonctions nitro sur le cycle phényle substitué en position méso (Figure 13) possèdent de faibles rendements quantiques de fluorescence de l'ordre de 1%.[18] Les différentes mesures photophysiques et électrochimiques réalisées sur ce composé ont permis de déterminer une valeur de ΔG_{eT} de - 270 mV. Un transfert d'électron photoinduit oxydant est donc responsable de ce faible rendement quantique de fluorescence.

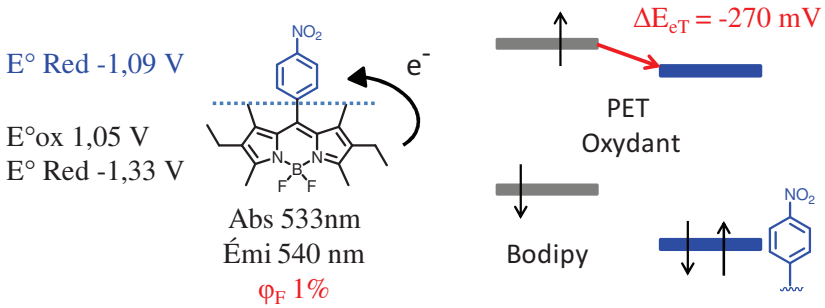


Figure 13 - Représentation schématique du processus de PET oxydant sur un dérivé de Bodipy.

Nagano et coll.[19] ont utilisé ces processus pour la détection spécifique de monoxyde d'azote NO. Les dérivés DAMBO synthétisés possèdent en position méso un groupement ortho-diamino-phényle favorisant une PET réducteur responsable du faible rendement quantique de fluorescence mesuré à 1% (Figure 14). En présence de NO le groupement en position méso réagit pour donner un motif triazine (DAMBO-T) possédant un potentiel d'oxydation plus élevé. Ainsi un transfert d'électron de l'orbital HOMO du motif triazine vers celle du Bodipy n'est plus énergétiquement favorable et la fluorescence est restaurée.

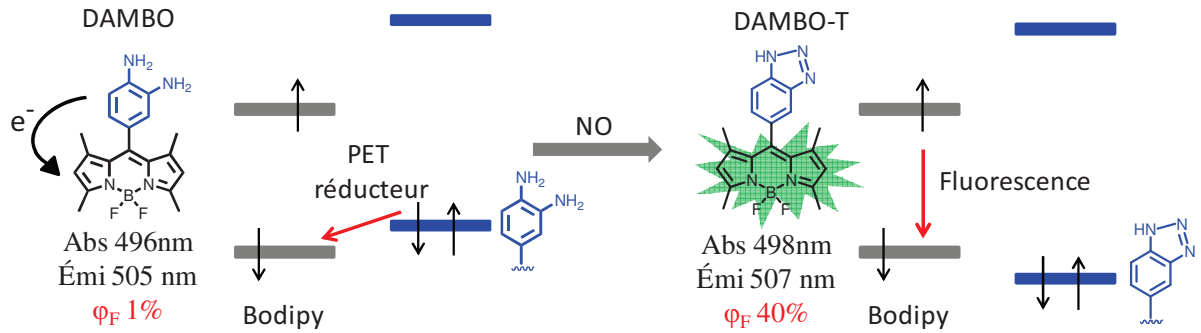


Figure 14 - Sondes pour la détection de monoxyde d'azote synthétisé par Nagano et coll.

Dans le cas présenté ci-dessus l'analyte inhibe donc un phénomène de PET existant, on parle alors d'une détection « off-on ». Dans le cas ou la présence d'un analyte engendre un phénomène de PET on parle de détection « on-off ». La détermination de la présence d'un analyte basée sur ces processus est un mode de détection par fluorescence autorisant la détection de faibles concentrations dû à la haute sensibilité des techniques utilisées. Notons aussi que ces processus ne permettent pas de déterminer la concentration de l'espèce perturbante.

2.3.2 Position 3,5.

La réactivité de ces positions est très utilisée pour la post-fonctionnalisation du Bodipy. Cela est dû au fait d'une part qu'il existe plusieurs techniques de synthèse pouvant les modifier et d'autre part elles permettent de moduler les propriétés photophysiques du cœur indacène.[8]

En fonction du pyrrole de base utilisé les groupements fonctionnels peuvent être insérés selon différentes réactions. Une méthode mise au point et largement utilisée par les Professeurs Boens[20] et Dehaen[21] consiste à insérer un halogène sur le dipyrrométhane intermédiaire avant l'étape d'oxydation et de complexation aboutissant au Bodipy (Schéma 6). Ces dérivés chlorés ainsi obtenus peuvent subir une substitution nucléophile aromatique.[22] De plus, il est possible de contrôler le degré de substitution en fonction de la température du milieu réactionnel et de la quantité de nucléophile engagée. Ainsi à température ambiante et en présence de deux équivalents de nucléophile le composé mono sera favorisé alors que pour des températures plus élevées (généralement à reflux) avec quatre équivalents de nucléophile le composé di-substitué sera obtenu.[22]

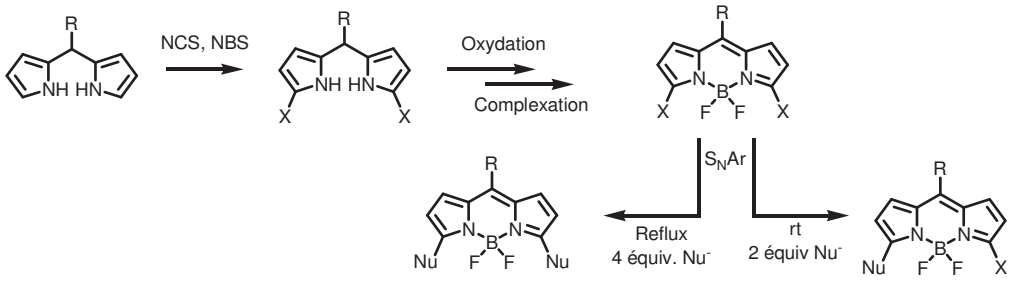


Schéma 6 - Schéma général de substitution des positions 3,5.

En fonction de la nature du nucléophile utilisé les propriétés photophysiques du Bodipy seront plus ou moins perturbées. Par exemple Dehaen et coll.[23] ont substitué ces positions en utilisant comme nucléophile les éléments de la famille de chalcogènes (Figure 15). Ainsi en fonction de la diminution de l'électronégativité des éléments nous observons un déplacement bathochrome des maxima d'absorption et d'émission.

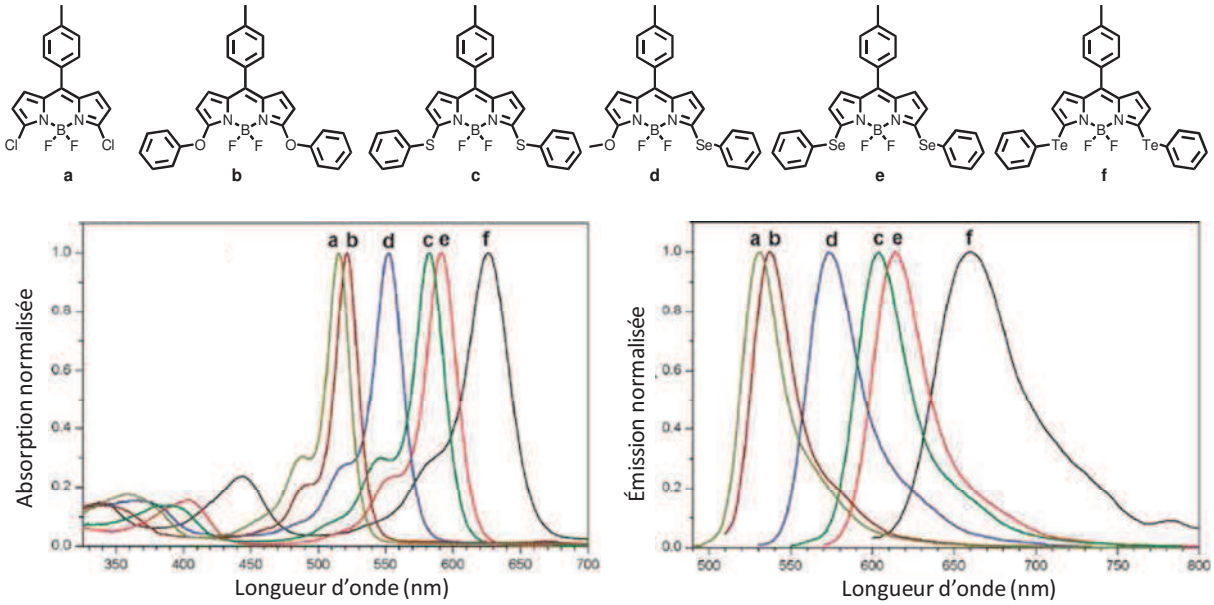
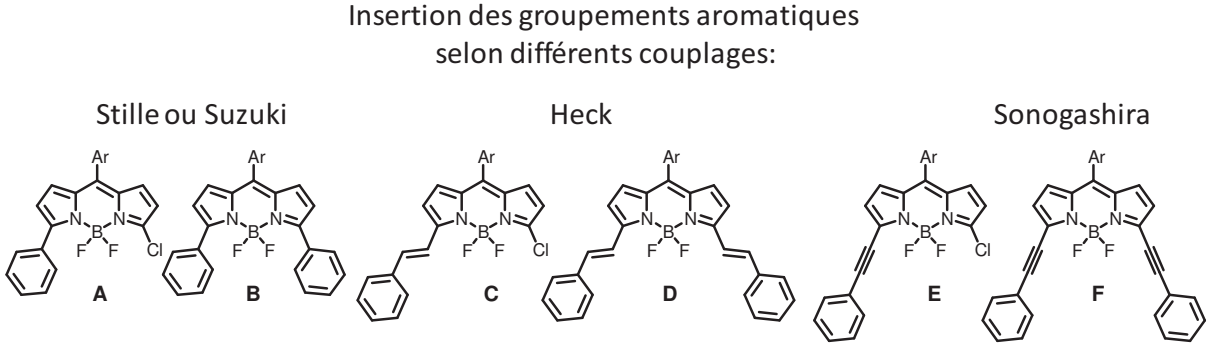


Figure 15 - Représentation des composés synthétisés par Dehaen et coll. avec leurs propriétés photophysiques mesurées dans du toluène.

Une seconde méthode consiste à introduire des groupements fonctionnels par le biais de couplage croisé catalysé par des métaux de transitions. Dans la majorité des cas des couplages de type Sonogashira, Suzuki, Stille ou Heck sont utilisés pour introduire des groupements fonctionnels (Figure 16). La nature et le nombre de groupements aromatiques influencent grandement les propriétés photophysiques du Bodipy dû à une augmentation de la densité électronique sur le cœur indacène apportées par les groupements fonctionnels. Ces propriétés sont aussi influencées en fonction de la nature de la liaison connectant ces deux entités. Ainsi

Boens et Dehaen ont inséré en position 3,5 un groupement phényle selon plusieurs modes de couplage et les caractéristiques photophysiques de ces composés ont été étudiées.[24]

Les composés A et B possèdent des longueurs d'ondes maximum d'absorption mesurées à 530 et 553 nm respectivement alors que leurs homologues respectifs C, E et D, F ont un déplacement bathochrome plus prononcé de 30 nm environ. Cette différence observée, malgré un groupe fonctionnel identique peut être attribué à configuration non-plane du cycle phényle pour les composés A et B occasionné par une gêne stérique ce qui diminue la délocalisation électronique vers le cœur indacène. Notons que malgré l'absence de groupements encombrants en position 1,7 des rendements quantiques importants ont été obtenus.



	A	B	C	D	E	F
Absorption (nm)	530	553	569	626	564	615
Émission (nm)	553	585	581	639	575	626
ϕ_F (%)	8	31	72	96	100	100

Figure 16 - Représentation des composés synthétisés par Boens et coll. avec leurs caractéristiques photophysiques mesurées dans du cyclohexane.[24]

Divers groupements peuvent également être introduits sur des dérivés de Bodipys possédant des méthyles en positions 3,5. Les protons de ces methyles sont relativement acides ce qui permet par condensation avec un aldéhyde de former une double liaison de configuration *trans* selon une condensation de type Knoevenagel[25] donnant ainsi un motif styryle (Schéma 7). Cette réaction a lieu en milieu basique et nécessite l'utilisation d'un Dean-Stark afin de retirer l'eau formée durant la réaction par le biais d'un mélange azéotropiques avec le solvant utilisé et ainsi déplacer l'équilibre réactionnel. Cette réaction est très rependue comme méthode de post-fonctionnalisation du fait d'une mise en œuvre aisée, d'une large gamme d'aldéhyde disponible et bien sûr dues aux modifications des propriétés photophysiques qu'elle apporte.[26]

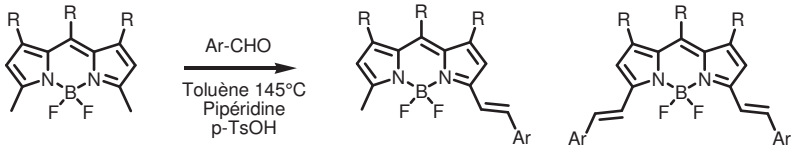


Schéma 7 - Schéma de synthèse général d'une condensation de type Knoevenagel sur des composés Bodipys.

La Figure 17 montre les modifications des propriétés optiques occasionnées par une condensation de type Knoevenagel entre le Bodipy **A** et le 4-méthoxybenzaldéhyde. Le composé de départ possède une longueur d'onde maximum d'absorption à 501 nm avec un coefficient d'absorption molaire de 66000 $M^{-1}.cm^{-1}$. Une mono-condensation provoque un déplacement bathochrome et hyperchrome du maximum d'absorption de 71 nm et se situe donc à 572 nm. L'insertion d'un deuxième groupement aromatique augmente ces déplacements donnant ainsi une absorption centrée à 646 nm avec un ε = 127000 $M^{-1}.cm^{-1}$.

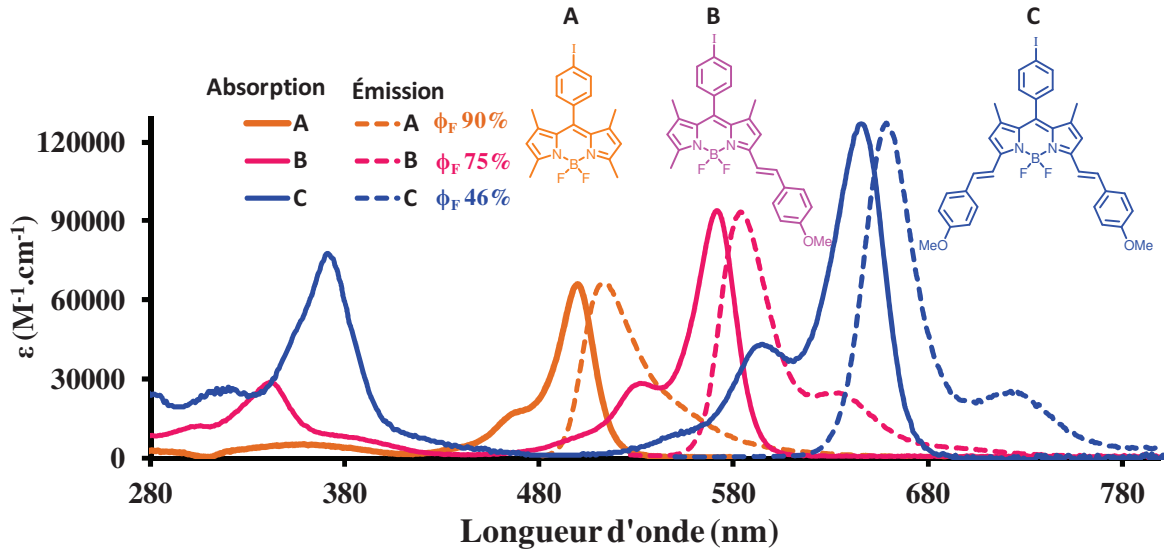


Figure 17 - Spectres d'absorptions et d'émissions de dérivés de Bodipy en fonction du degré de substitution des positions 3,5.

Les spectres d'émission de ces composés représentés en pointillé sont les images miroirs de leurs spectres d'absorption. Ceci s'explique par le fait que les différences d'énergie entre les niveaux vibrationnels de l'état fondamental et de l'état excité sont similaires. Ces spectres d'émissions sont aussi caractérisés par de faibles déplacements de Stokes, conséquence d'une géométrie similaire dans l'état fondamental et dans l'état excité. Une diminution du rendement quantique de fluorescence corrélée avec le déplacement des maxima d'émissions

peut être observée. De manière générale le rapprochement des niveaux S_0 et S_1 favorise une désexcitation non radiative plutôt qu'une émission de fluorescence.

Comme pour la position méso il est possible d'introduire des groupements fonctionnels ayant des interactions spécifiques qui auront pour conséquence des perturbations des propriétés photophysiques. Par exemple la molécule synthétisée par le groupe de recherche du Dr Wing-Wah Yam possède une fonction styryle avec en *para* un groupement éther couronne (Figure 18).[27] Ce fluorophore possédant un groupement donneur d'électrons dû à l'amine tertiaire conjugué au Bodipy (faisant office d'accepteur d'électrons) présente un état de transfert de charge intramoléculaire (*ICT pour Internal Charge Transfert*). Cet ICT peut être perturbé par la présence d'acide ou de cations par exemple.

En présence d'acide le doublet non-liant présent sur l'azote est protoné ce qui a pour conséquence une diminution du caractère donneur d'électron de l'amine tertiaire. Ainsi la fluorescence du Bodipy à partir de son premier état excité S_1 est restauré, mis en évidence par un déplacement hypsochrome des longueurs d'ondes d'absorption (Figure 18a) et d'émission (Figure 18b).

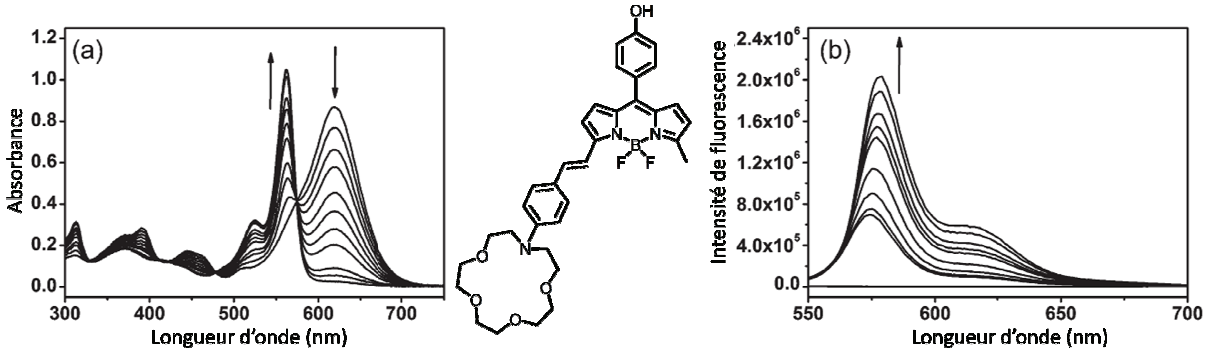


Figure 18 - Évolution des propriétés spectrales du composé synthétisé par Yam et coll. en présence d'acide.

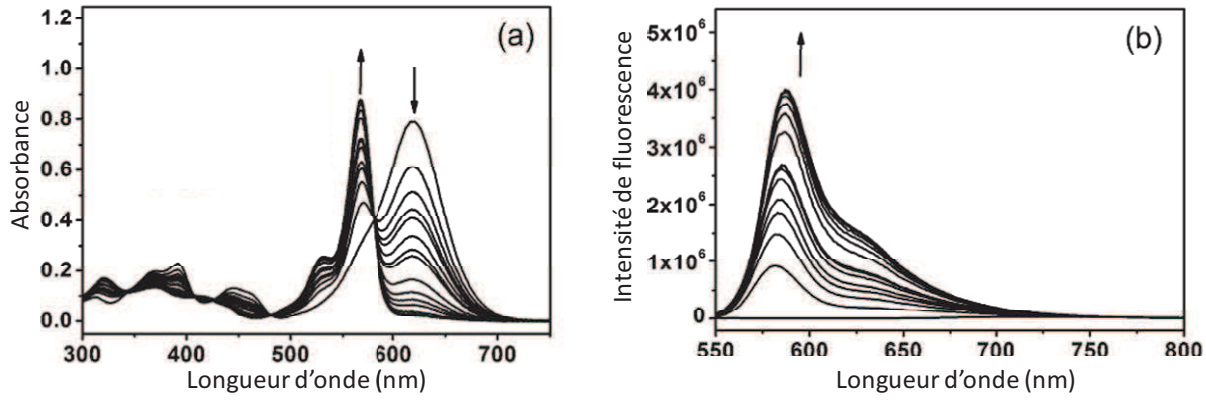


Figure 19 - Évolution des propriétés spectrales du composé synthétisé par Yam et coll. en présence d'ion Mg^{2+}.

En présence de différents cations l'état de transfert de charge est aussi inhibé dû à la participation du doublet non-liant de l'azote dans la complexation. La Figure 19 représente l'évolution des propriétés spectrales de ce composé en présence d'ion Mg^{2+} dans de l'acétonitrile.

Une autre méthodologie de fonctionnalisation de ces positions a été mise en place par le Dr Alexandre Haefele lors de son doctorat au sein du laboratoire.[28] Les dérivés de Bodipys dont les positions 2,6 sont substituées, peuvent subir en présence de N-Bromosuccinimide (NBS) une substitution électrophile et ainsi former une fonction bromure de méthyle comme représenté sur le Schéma 8.

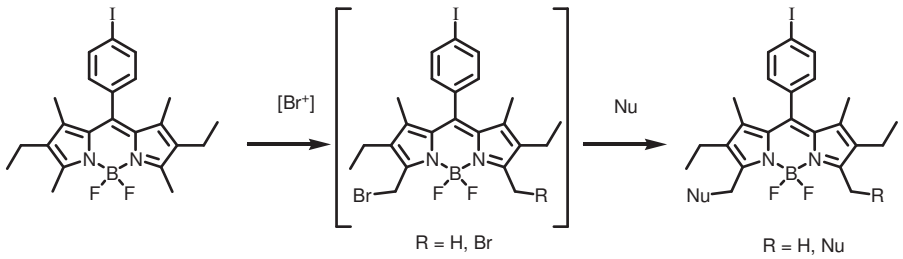


Schéma 8 - Fonctionnalisation en position 3,5 mise en place par le Dr A. Haefele.[28]

Cependant par manque de stabilité des composés bromés intermédiaires ces composés n'ont pu être isolés mais le suivie de la réaction par RMN du proton a mis en évidence la formation de cette nouvelle fonction. Les atomes de bromes ont ensuite été substitués par une grande variété de nucléophile comme des alcools, des thiols, des amines, des azotures et des dérivés phosphorés. Une fois substitués ces composés sont stables et ont pu donc être isolés et caractérisés. Les études photophysiques entreprises sur ces composés ont montré une légère modification des longueurs d'onde maximum d'absorption et d'émission pour les dérivés substitués avec des atomes d'oxygène et d'azote. Cependant pour les dérivés azotés une extinction de la fluorescence par un transfert d'électron photo induit a pu être mise en évidence.

2.3.3 Position 2,6.

Ces positions β-pyrroliques lorsqu'elles ne sont pas substituées peuvent subir une substitution électrophile aromatique (Schéma 9) et le contrôle des conditions de réactions permet d'obtenir les dérivés mono et/ou di-substitués.[29] De ce fait des halogénures peuvent être introduits et permettre par la suite plusieurs modifications comme par exemple des couplages catalysés

avec des métaux de transition. Pour exemple le traitement du composé **A** par du N-IodoSuccinimide (NIS) conduit au dérivé di-iodé correspondant **B** qui par la suite a été utilisé pour la synthèse de polymères[30,31] dont l'utilisation a été évaluée dans le domaine du photovoltaïque organique.[32]

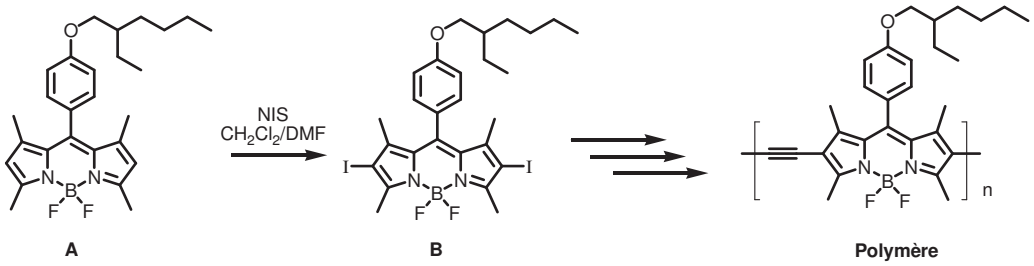


Schéma 9 - Fonctionnalisation des positions 2,6.[30]

2.3.4 Position 4 : Substitution de l'atome de bore.

Les premières substitutions des atomes de fluors ont fait l'objet d'un dépôt de brevet par Murase et Coll. en 2002 dans lequel il substitue les atomes de fluors par différents dérivés aromatiques.[33] Cette stratégie a été suivie au laboratoire afin d'insérer des groupements aryles ou alcynes par le biais de réactifs de Grignard ou de dérivés lithiens (Schéma 10).

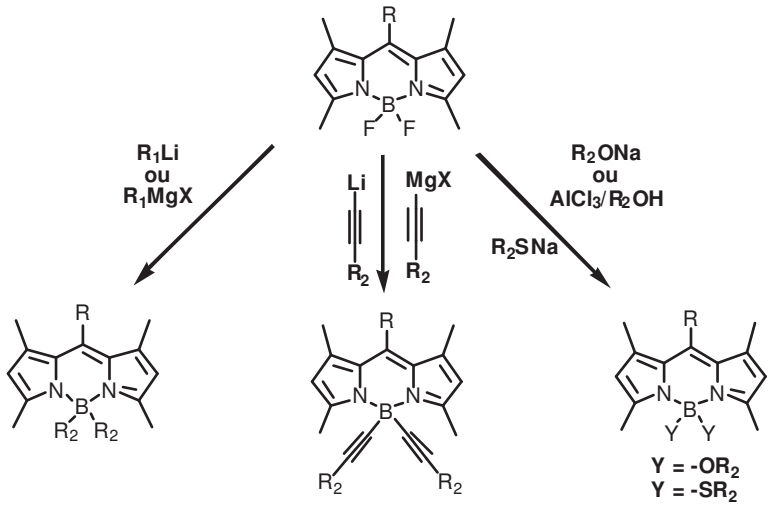
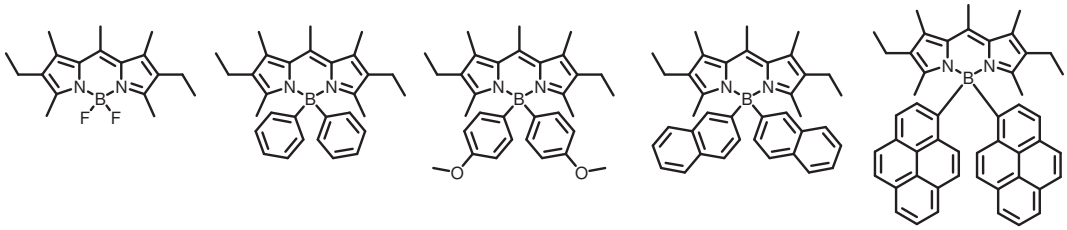


Schéma 10 - Représentation des différentes possibilités de substitution des atomes de fluors

Les propriétés photophysiques du cœur indacène sont très peu perturbées par ces modifications comme en témoignent les différents composés étudiés ci-dessous.[34] Cela est dû à la configuration tétraédrique de l'atome de bore empêchant ainsi une délocalisation électronique vers le cœur indacène. Cependant nous constatons une diminution du rendement quantique de fluorescence sur le dérivé pyrényle. Cette chute a été attribuée à une gêne

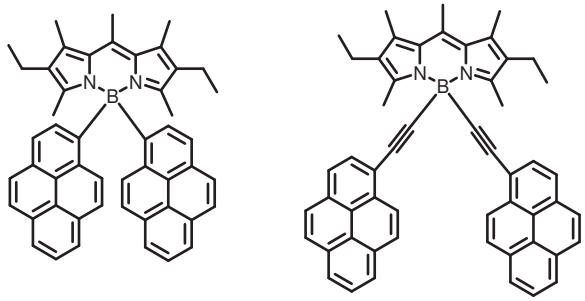
stérique occasionnée par les groupes aromatiques entrainant une perte de la planarité du cœur indacène. [35]



Absorption	517 nm	513 nm	513 nm	516 nm	526 nm
Émission	538 nm	548 nm	536 nm	532 nm	562 nm
ϕ_F	83%	90%	76%	80%	19%

Figure 20 - Propriétés photophysiques du cœur indacène en fonction des groupements insérés sur l'atome de bore.[34]

L'introduction d'un espaceur alcyne entre l'atome de bore et les groupements pyrényles diminue cet encombrement stérique ce qui à pour effet d'augmenter le rendement quantique de fluorescence (Figure 21).



Absorption	526 nm	516 nm
Émission	562 nm	535 nm
ϕ_F	19%	94%

Figure 21 - Comparaison du rendement quantique de fluorescence en fonction du mode de connection

En 2006 le Professeur Nagano[19b] a montré qu'il était possible de substitué les atomes de fluors par des alcoolates avec un contrôle du degré de substitution en fonction des conditions de réaction. Parallèlement le groupe de recherche du Professeur Marcel Hibert[36] a inséré des groupements alkoxy par le biais d'une activation des liaisons B-F par un acide de Lewis ($AlCl_3$).

3 Objectifs du travail de thèse

3.1 Sonde fluorescente hydrosoluble.

L'un des problèmes majeurs des marqueurs biologiques réside dans leur solubilité en milieu physiologique tout en conservant leurs propriétés optiques. Dans ce contexte le but de notre premier chapitre était de synthétiser divers Bodipy solubles et fluorescents en milieu aqueux. Parmi les groupements hydrosolubles disponibles notre choix s'est porté sur des dérivés phosphorés. En fonction du Bodipy utilisé ces groupements fonctionnels ont été insérés sur différentes positions. Ainsi nous avons pu obtenir quatre fluorophores solubles en milieux aqueux possédant des propriétés optiques s'étalant sur une large gamme du spectre UV-Visible.

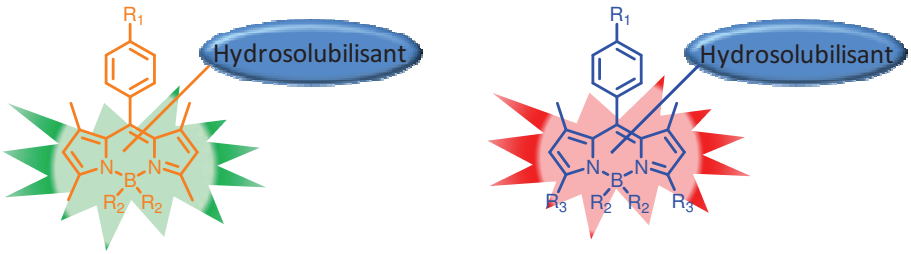


Figure 22 - Représentation schématique de Bodipys hydrosoluble.

3.2 Multifonctionnalisation

Dans la seconde partie nous nous sommes attachés à la synthèse d'un Bodipy hautement fonctionnalisé sur les positions 1, 3, 5 et 7 par le biais d'une condensation de type Knoevenagel. La comparaison des caractéristiques photophysiques de ces composés en fonction du nombre et de la nature des substituants a été réalisée. L'insertion de fonctions adéquates à permis d'obtenir une sonde dont les caractéristiques optiques ont été modulées en présence d'un analyte.

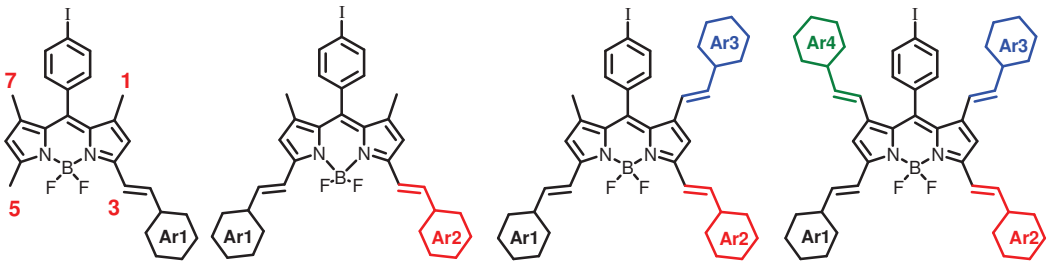


Figure 23 - Représentation de Bodipys hautement substitués.

3.3 Transfert et concentration d'énergie.

Notre second objectif a été la conception d'édifices multichromophoriques capables de capter les photons sur une large gamme spectrale, de les concentrer par transfert énergétique et d'en déterminer les cinétiques de transfert. Différentes architectures et modes de connection ont été envisagés. Une méthodologie de synthèse a été mise en place dans la première partie afin de construire un concentrateur d'énergie basé sur les différentes réactivités du cœur indacène (Structure A). Dans les parties suivantes différents chromophores ont été synthétisés et connectés sur diverses plateformes structurantes : le fluorène (Structure B) et le triptycène (Structure C). Des études photophysiques ont permis de déterminer les mécanismes de transfert d'énergie ainsi que leurs efficacités.

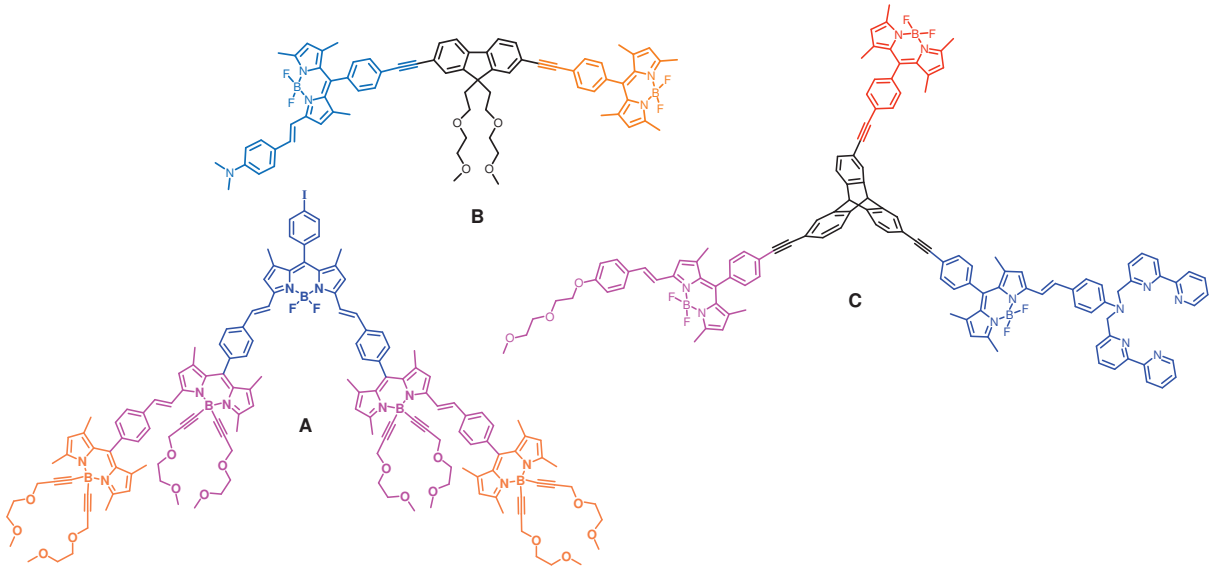


Figure 24 - Représentation des molécules cibles étudiées au chapitre II.

3.4 Utilisation de Bodipy dans le photovoltaïque organique.

Ces dernières années nous avons constaté un intérêt grandissant dans le domaine du photovoltaïque organique et de nombreuses familles de colorant ont été utilisées pour cette application. Un intérêt particulier a été porté sur des colorants absorbant dans la fourchette de 600 à 900 nm. Ainsi notre dernier objectif était d'utiliser des Bodipys dans des dispositifs de conversion d'énergie. L'efficacité d'une cellule solaire dépend de plusieurs paramètres dont la nature du colorant utilisé. Ce travail en collaboration avec deux groupes de recherches spécialisés dans ce domaine nous ont permis de synthétiser plusieurs Bodipys possédant des caractéristiques adéquates donnant ainsi des résultats de photoconversion prometteurs se

situant entre 4,7 et 5,3%. L'influence des modifications structurales sur cette efficacité sera discutée au travers de diverses propriétés physiques mesurées sur ces composés.

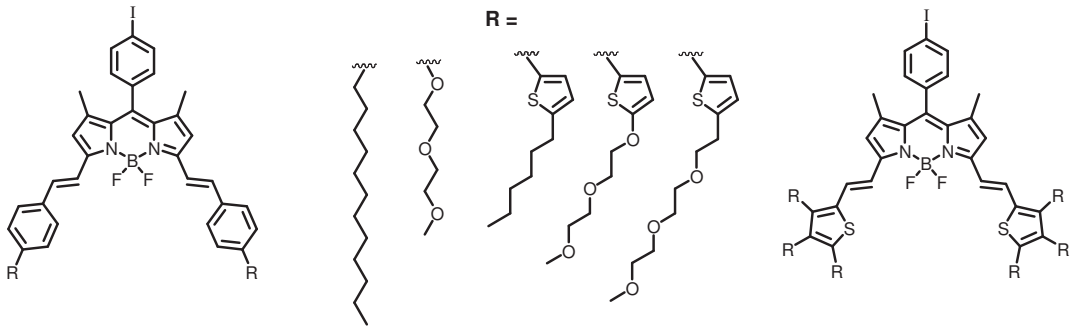


Figure 25 - Représentation des Bodipys utilisés dans des dispositifs photovoltaïques.

Références Bibliographiques.

1) Valeur, B *Molecular Fluorescence : Principles and applications* ; Wiley-VCH : Weinheim, 2002.

2) Lackowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscpy* ; Springer, 2006.

3) Dabestani, R. ; Ivanov, I. N. *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 10-34.

4) Zheng, H. ; Zhan, Z.-Q. ; Bian, Q.-N. ; Zhang, X.-J. *Chem. Commun.,* **2013**, *49*, 429-447.

5) a) Soper, S. A. ; Mattingly, Q. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3744-3752. b) Sanchez-Galvez, A. ; Hunt, P. ; Robb, M. A. ; Olivucci, M. ; Vreven, T. ; Schegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122,* 2911-2924.

6) Treibs, A. ; Kreuzer, F.-H. *Justus Liebigs Ann. Chem*. **1968**, *718*, 208.

7) Wu, L. ; Burgess, K. *Chem. Commun.*, **2008**, *40*, 4933-4935.

8) a) Loudet, A. ; Burgess, K. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891-4932. b) Ulrich, G. ; Ziessel, R. ; Harriman, A. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 1184-1201. c) Boens, N. ; Leen, V. ; Dehaen, W. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1130-1172.

9) Trofimov, B. A. ; Mikaleva, A. I. *Khim. Geterotsikl. Soedin*. **1980**, *10*, 1299-1312.

10) Trofimov, B. A. ; Schmidt, E. Y. ; Zorina, N. V. ; Senotrusova, E. Y. ; Protsuk, N. I. ; Ushakov, I. A. ; Mikhaleva, A. I. ; Méallet-Renault, R. ; Clavier, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4362-4365.

11) Schmidt, E. Y. ; Trofimov, B. A. ; Mikhaleva, A. b. I. ; Zorina, N. V. ; Protzuk, N. I.; Petrushenko, K. B. ; Ushakov, I. A. ; Dvorko, M. Y. ; Méallet-Renault, R. ; Clavier, G. ; Vu, T. T.; Tran, H. T. T. ; Pansu, R. B. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5823-5830.

12) Yu. Schmidt, E. ; Zorina, N. V. ; Yu. Dvorko, M. ; Protsuk, N. I. ; Belyaeva, K. V. ; Clavier, G. ; Méallet-Renault, R. ; Vu, T. T. ; Mikhaleva, A. I. ; Trofimov, B. A. *Chem. Eur. J* **2011**, *17*, 3069-3073.

13) Poirel, A. ; De Nicola, A. ; Retailleau, P. ; Ziessel, R., *J. Org. Chem*. **2012**, *77*, 7512-7525. b) Poirel, A. ; De Nicola, A. ; Ziessel, R. *Org. Lett*. **2012**, *14*, 5696-5699.

14) Chen, J. ; Burghart, A. ; Derecskei-Kovacs, A. ; Burgess, K. *J. Org. Chem*., **2000**, *65*, 2900-2906.

15) a) Li, F. ; Yang, S. I. ; Ciringh, Y. ; Seth, J. ; Martin III, C. H. ; Singh, D. L. ; Kim, D. ; Birge, R. R. ; Bocian, D. F. ; Holten, D. ; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc*., **1998**, *120*, 10001-

10017. b) Burghart, A. ; Kim, H. ; Welch, M. B. ; Thoresen, L. H. ; Reibenspies, J. ; Burgess, K. *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 7813-7819. c) Sunahara, H. ; Urano, Y. ; Kojima, H. ; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007,** *128*, 5597-5604.

16) a) Ueno, T. ; Urano, Y. ; Kojima, H. ; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 10640-10641. b) Sunahara, H. ; Urano, Y. ; Kojima, H. ; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007,** *128*, 5597-5604.

17) a) Rehm, D. ; Weller, A. *Isr. J. Chem*. **1970**, *8*, 259-271. b) Rehm, D. ; Weller, A. Ber. *Bunsenges. Phys. Chem*. **1969**, *73*, 834.

18) a) Bonardi, L. Thèse de doctorat, Université de strasbourg, 2007. b) Ziessel, R. ; Bonardi, L. ; Retailleau, P. Ulrich, G., *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3093-3102.

19) Gabe, Y. ; Urano, Y. ; Kikuchi, K. ; Kojima, H. ; Nagano, T., *J. Am. Chem. Soc*., **2004**, *126*, 3357-3367.b) Gabe, Y. ; Urano, T. U. ; Kojima, H. ; Nagano, T., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *386*, 621-626.

20) Baruah, M. ; Qin, W. ; Basaric, M. ; De Borggraeve W. M. ; Boens, N., *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4152-4157.

21) Baruah, M. ; Qin, W. ; Valée, R. A. L. ; Beljonne, D. ; Rohand, T. ; Dehaen, W. ; Boens, N. *Org. Lett*., **2005**, *7*, 4377-4380.

22) a) Rohand, T. ; Baruah, M. ; Qin, W. ; Boens, N. ; Dehaen, W., *Chem. Commun*., **2006**, *42*, 266-268. b) Qin, W. ; Rohand, T. ; Baruah, M. ; Stefan, A. ; Van der Auweraer, M. ; Dehaen, W. ; Boens, N., *Chemical Physic Letters*, **2006**, *420*, 562-568.

23) Fron, E. ; Coutino-Gonzalez, E. ; Pandey, L. ; Sliwa, M. ; Van der Auweraer, M. ; De Schryver, R. C. ; Thomas, J. ; Dong, Z. ; Leen, V. ; Smet, M. ; Dehaen, W. ; Vosch, T. *New J. Chem*., **2009**, *33*, 1490-1496.

24) a) Rohand, T. ; Qin, W. ; Boens, N. ; Dehaen, W., *Eur. J. Org. Chem.,* **2006**, 4658-4663. b) Qin, W. ; Rohand, T. ; Dehaen, W. ; Clifford, J. N. ; Driesen, K. ; Beljonne, D. ; Van Averbeke, B. ; Van der Auweraer, M. ; Boens, N., *J. Phys. Chem. A,* **2007**, *111*, 8588-8597.

25) Knoevenagel E. *Ber. Deut. Chem. Gesell*. **1898**, *31*, 2596-2619.

26) a) Rurack, K. ; Kollmannsberger, M. ; Daub, J. ; *New J. Chem*., **2001**, 25, 289-292. b) Rurack, K. ; Kollmannsberger, M. ; Daub, J., *Angew. Chem., Int. Ed.,* **2001**, *40*, 385-387. c) Coskun, A. ; Akkaya, E., *Tetrahedron Lett*., **2004**, *45*, 4947-4949. d) Ziessel, R. ; Bura, T. ; Olivier, J. H. *Synlett,* **2010**, 2304-2310.

27) Yin, Z. ; Yiu-Yan Tam, A. ; Man-Chung Wong, K. ; Tao, C.-H. ; Li, B. ; Poon, C.-T. ; Wu, L. ; Wing-Wah Yam, V., *Dalton Trans*., **2012**, *41*, 11340–11350

28) Ulrich, G. ; Ziessel, R. ; Haefele, A., *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4298–4311.

29) a) Shah, M. ; Thangaraj, K. ; Soong, M.-L. ; Wolford, L. T. ; Boyer, J; H. ; Politzer, I. R. ; Pavlopoulos, T. G. *Heteroat. Chem*. **1990**, 1, 389-399. b) Boyer, J. H. ; Haag, A. M. ; Sathyamoorthi, G. ; Soong, M.-L. ; Thangaraj, K. ; Pavlopoulos, T. G. *Heteroat. Chem.* **1993**, 4, 39-49. c) Li, L. ; Han, J. ; Nguyen, B. ; Burgess, K. *J. Org. Chem*. **2008**, 73, 1963-1970.

30) Popere, B. C. ; Della Pelle, A. M. ; Thayumanavan, S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4767-4776.

31) Donuru, V. R. ; Vegesna, G. K. ; Velayudham, S. ; Green, S. ; Liu, H. *Chem. Mater.* **2009,** *21,* 2130–2138.

32) Kim, B. ; Ma, B. ; Donuru, V. K. ; Liu, H. ; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun*., **2010**, *46*, 4148-4150.

33) Murase, S. ; Tominaga, T. ; Kohana, A. Eur Patent EP 1253151, **2002**.

34) Goze, C. ; Ulrich, G. ; Mallon, L. J. ; Allen, B. D. ; Harriman, A. ; Ziessel, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10231-10239.

35) Kee, H. L. ; Kirmaier, C. ; Yu, L. ; Thamyongkit, P. ; Youngblood, W. J. ; Calder, M. E. ; Ramos, L. ; Noll, B. C. ; Bocian, D. F. ; Scheidt, W. R. ; Birge, R. R. ; Holten, D. *J. Phys. Chem*. *B* **2005**, *109*, 20433-20443.

36) Tahtaoui, C. ; Thomas, C. ; Rohmer, F. ; Klotz, P. ; Duportail, G. ; Mely, Y. ; Bonnet, D. ; Hibert, M., *J. Org. Chem*. **2007**, *72*, 269-272.

Chapitre II

Synthèse de Bodipys Hydrosolubles et multifonctionnalisés.

1ère partie : Hydrosolubilisation.

1 Introduction

L'imagerie médicale permet de visualiser indirectement l'anatomie, la physiologie ou le métabolisme du corps humain. Cette technique est développée comme outil diagnostique mais est aussi largement utilisée dans la recherche biomédicale pour mieux comprendre le fonctionnement de l'organisme. Cette technique utilise plusieurs phénomènes physiques comme l'absorption des rayons X, la radioactivité, la résonance magnétique nucléaire, la réflexion d'ondes ultrasons ou la spectroscopie de fluorescence. Cette dernière a été largement employée ces dix dernières années dans la recherche biomédicale et nécessite l'utilisation d'une sonde fluorescente. Cette sonde est souvent greffée sur l'objet à visualiser par une liaison covalente. Il existe de nombreuses sondes fluorescentes telle que les rhodamines, la fluorescéine, les cyanines, xanthènes…. Il suffit de se référer au catalogue « Invitrogen[1] » pour s'en convaincre. Pour qu'un fluorophore puisse être utilisé comme marqueur il doit répondre à un cahier des charges bien spécifique. Ces spécifications sont, un rendement quantique de fluorescence et un coefficient d'absorption molaire élevés, un temps de vie de l'état excité relativement long, une haute photo-stabilité, une bonne solubilité dans les conditions physiologiques et la présence d'un groupement fonctionnel compatible avec la bioconjugaison. Enfin, la sonde doit présenter un déplacement de Stokes assez grand pour s'affranchir de la réabsorption de la lumière émise (ce qui nécessite l'utilisation de filtres spécifiques) et couvrir une gamme spectrale allant de 600 à 900 nm. En effet, cette fenêtre correspond à une gamme spectrale dans laquelle l'autofluorescence des tissus et des différentes protéines est de faible intensité.[2] Pour exemple, le Tableau 1 regroupe quelques molécules présentes dans le corps humain avec leurs caractéristiques photophysiques.[3]

Cette autofluorescence conduit donc à des signaux parasites qui augmentent le bruit de fond au détriment du signal spécifique du marqueur. Ce problème peut être contourné en utilisant

une sonde pouvant être excité à une longueur d'onde supérieure à 500 nm qui ne correspond pas aux longueurs d'onde d'excitation du milieu biologique.

Tableau 1 - Caractéristiques photophysiques des principaux fluorophores cellulaires.

Composés	**Absorption**		**Fluorescence**		
	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{max} (nm)	ϕ_F	τ (ns)
Tryptophane	280	5600	348	0,20	11
Tyrosine	274	1400	303	0,14	2
Phénylalanine	257	200	282	0,04	0,08
Adénine	260	13400	321	$2,6.10^{-4}$	0,032
Guanine	275	8100	329	3.10^{-4}	0,024
Cytosine	267	6100	313	$0,8.10^{-4}$	0,005
Uracile	260	9500	308	$0,4.10^{-4}$	0,004
NADH	340	6200	470	0,019	1,2

2 Objectifs

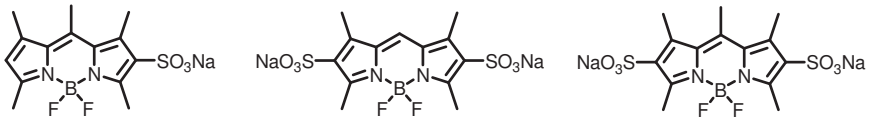
Le but de ce travail est de synthétiser une molécule capable de répondre à toutes les contraintes énumérées précédemment. Plusieurs années de recherche sur les Bodipys au sein de notre laboratoire nous laissent à penser que ces molécules pourraient être des sondes fluorophores de choix. Dans la suite de ce chapitre, nous allons détailler la mise en place de méthodologies de synthèse mettant en jeu un groupement hydrosolubilisant, le groupement phosphonate, afin d'obtenir cinq marqueurs différents. Deux de ces marqueurs émettront entre 500-530 nm (**SV1** et **SV2**) et trois dans une gamme de 650 à 670 nm (**SR1**, **SR2** et **SR3**). Les propriétés physicochimiques de ces composés ont été étudiées en milieu aqueux et comparées à celles mesurées dans des solvants organiques.

3 État de l'art

Depuis leur découverte en 1968 par Treibs et Kreuzer,[4] peu d'articles sur l'hydrosolubilisation des Bodipys ont été publiés malgré la grande quantité d'articles parus d'une manière générale à leur sujet. Les groupes de recherche qui se sont intéressés à ce domaine ont utilisé plusieurs stratégies de synthèses et groupements solubilisants. Voyons quelques exemples publiés ces dernières années.

3.1 Groupement sulfonate.

La première utilisation du groupement sulfonate a été reportée par le groupe de recherche du Professeur Boyer[5-6] en 1990 puis repris par l'équipe du professeur Burgess[7] en 2007. Ces deux équipes ont inséré des groupes sulfonates en position 2 et/ou 6 sur différents dérivés en bénéficiant du caractère nucléophile de ces positions par l'intermédiaire de l'acide chlorosulfurique. Trois exemples de molécules obtenues sont représentés dans la Figure 1.



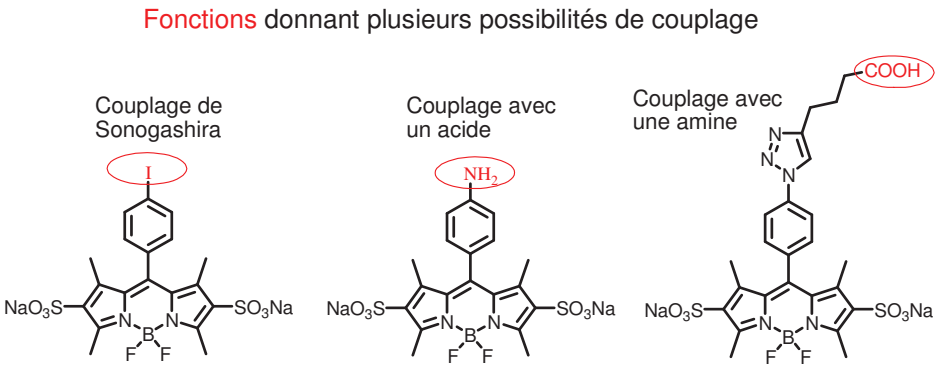
λ_{abs} 495 nm
λ_{emi} 515 nm
ϕ_F 0.85 (H_2O)

λ_{abs} 491 nm
λ_{emi} 510 nm
ϕ_F 0.85 (H_2O)

λ_{abs} 492 nm
λ_{emi} 533 nm
ϕ_F 0.73 (H_2O)

Figure 1 - Molécules synthétisées par Boyer et co-auteurs.[5-6]

Ces molécules présentent de très bonnes propriétés optiques en milieu aqueux mais ne possèdent pas de fonction de greffage pour une éventuelle application en tant que marqueur biologique. Burgess et co-auteurs[7] ont remédié à ce problème en synthétisant des précurseurs avec un groupement phényle en position 8. Ce phényle, substitué en *para* ouvre la porte à plusieurs voies de greffage du fait de la grande variété de fonctions présentes sur cette position. Ces molécules sont représentées dans la Figure 2.



λ_{abs} 498 nm
λ_{emi} 509 nm
ϕ_F 0.34

λ_{abs} 496 nm
λ_{emi} 511 nm
ϕ_F 0.001

λ_{abs} 498 nm
λ_{emi} 511 nm
ϕ_F 0.49

Figure 2 - Molécules synthétisées par Burgess et co-auteurs.[7]

Ces molécules sont solubles dans l'eau et présentent aussi de bonnes propriétés optiques. Ces travaux montrent qu'il est possible d'obtenir différent Bodipys et d'effectuer des transformations post-synthétiques une fois le groupement sulfonate inséré. Malheureusement cette stratégie n'a pas été étendue pour des sondes émettant dans le rouge.

3.2 Groupement polyéthylène glycol (PEG).

Les chaines PEG sont connues pour leur pouvoir solubilisant dans la plupart des solvants organiques mais également en milieu aqueux. Cette propriété a été mise à contribution par deux groupes de recherche. Citons en premier le groupe de recherche du professeur E. Akkaya[8,9] qui utilise ces chaînes PEG greffées sur plusieurs positions. Ainsi, trois chaînes se trouvent greffées sur le cycle phényle central et 6 autres sur les phényles des bras styryles (Figure 3 A). Cette stratégie a été reproduite pour la détection de cations Zn^{2+} (Figure 3 B).

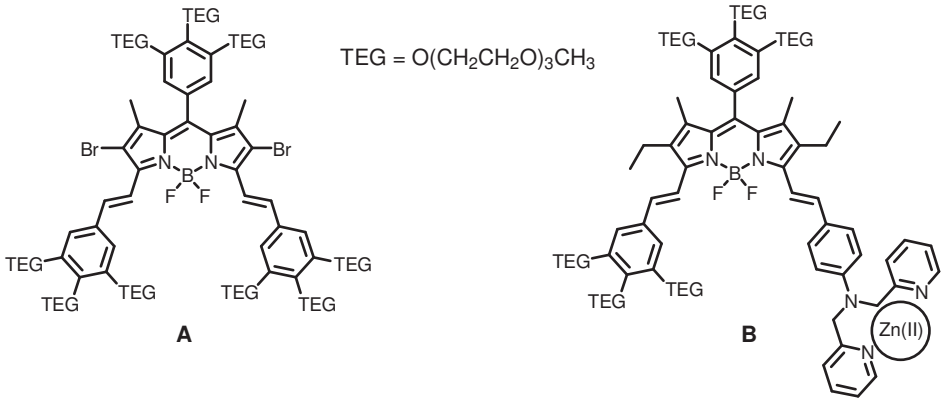


Figure 3 - Molécules synthétisées par Akkaya et co-auteurs.

Le groupe de Liu[10] a greffé différents PEG sur de nombreuses positions du Bodipy et sur plusieurs dérivés leur permettant ainsi de balayer une large gamme du spectre visible de 490 à 660 nm (Figure 4).

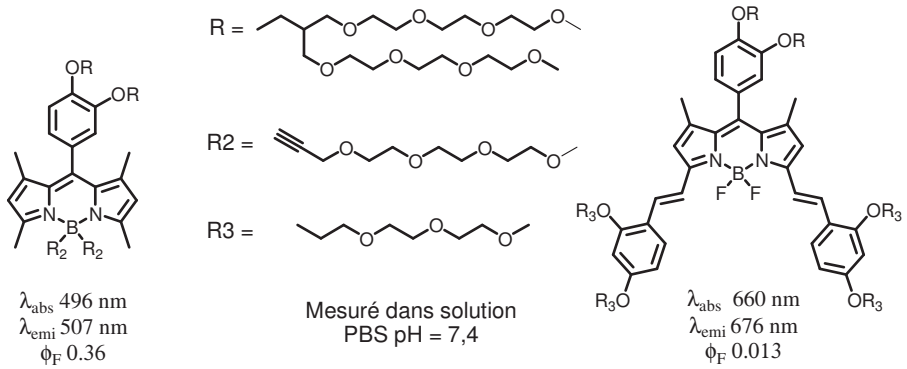


Figure 4 - Exemple de molécules synthétisés par Liu et co-auteurs.

Liu[11] a repris cette méthodologie pour la synthèse de polymère de Bodipy en y insérant d'abord un groupement iodo en position 2-6. Puis par polycondensation de Sonogashira, avec un co-monomère dérivé du fluorène, il obtient un polymère de Bodipy soluble dans l'eau avec un rendement quantique de fluorescence de 2% (Figure 5).

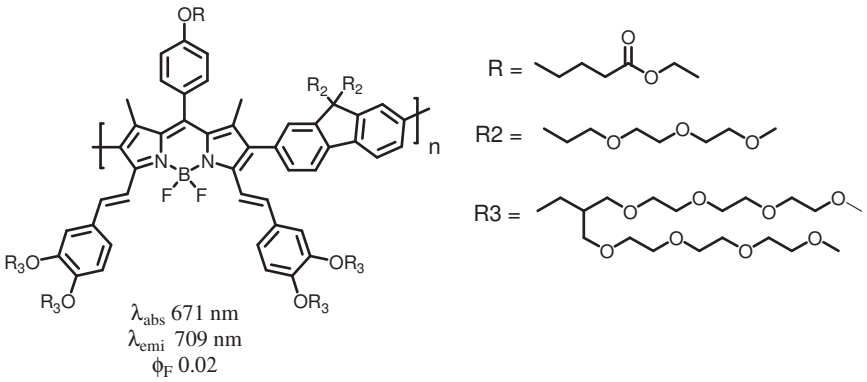


Figure 5 - Exemple d'un polymère de Bodipy synthétisé par Liu et co-auteurs

3.3 Groupement polypeptide sulfoné.

Notre laboratoire le LCOSA en collaboration avec le laboratoire COBRA de l'université de Rouen a aussi mis en place une méthodologie de synthèse pour l'hydrosolubilisation des Bodipy. Ces polypeptides sulfonés ont été synthétisés par l'équipe COBRA et utilisés pour solubiliser en milieux aqueux des fluorophores comme la cyanine dye Cy 5.5 et la Rhodamine R6G.[12] Ces bons résultats ont encouragé l'utilisation de groupements polypeptides sulfonés pour l'hydrosolubilisation des dérivés de Bodipy[13] (Figure 6).

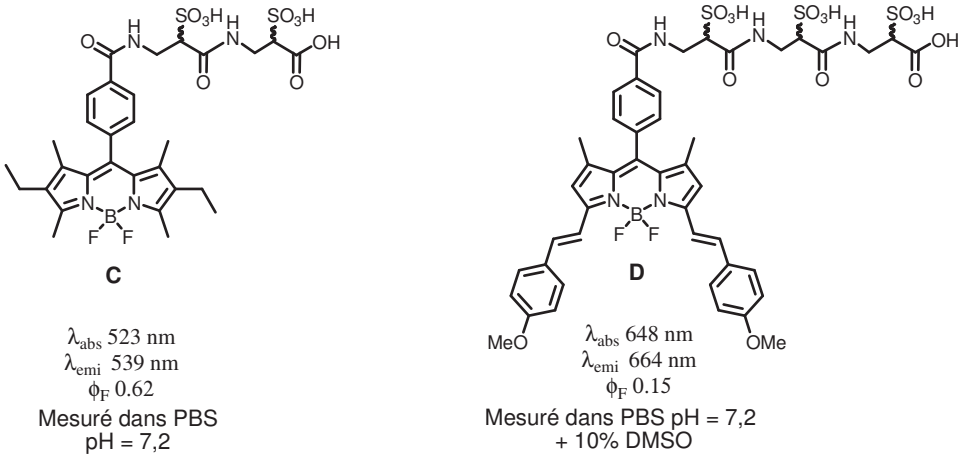


Figure 6 - Molécules synthétisées par les groupes LCOSA et COBRA.

La molécule C est parfaitement soluble dans une solution tampon PBS (0,1 M) et ses propriétés optiques sont similaires à celles retrouvées dans les solvants organiques usuels. Par contre la molécule D ne présente malheureusement aucune des caractéristiques recherchées dans le tampon PBS. En effet, cette molécule n'est plus fluorescente et son spectre d'absorption montre la formation d'agrégats. L'ajout de 10% de DMSO comme co-solvant permet de retrouver une fluorescence et empêche la formation d'agrégats.

3.4 Groupement sulfobétaïne.

Notre laboratoire le LCOSA a synthétisé des dérivés de Bodipys avec des groupements sulfobétaïnes comme solubilisant. Ces zwitterions peuvent être directement greffés en position 2,6 à l'aide d'un couplage de Sonogashira, ou bien en position 4,4' faisant intervenir un réactif de Grignard pour substituer les atomes de fluor sur le bore suivi d'une alkylation de l'amine tertiaire avec la 1,3-propanesultone pour générer le zwitterion (Figure 7).

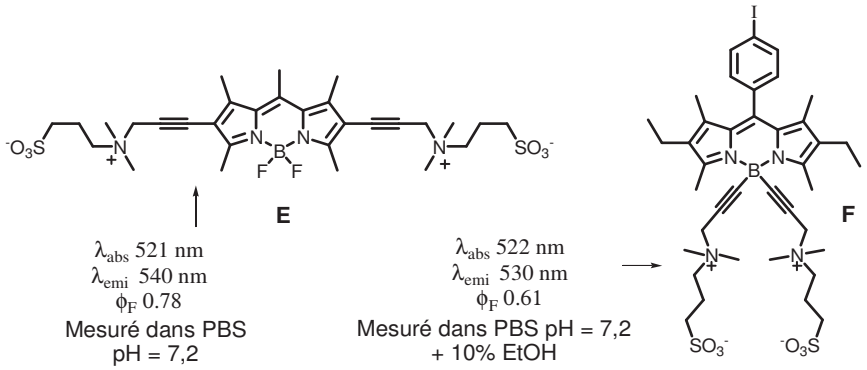


Figure 7 - Molécules synthétisées par les groupes LCOSA et COBRA.

La molécule E présente de bonnes propriétés optiques que ce soit dans les solvants organiques ou en milieu tampon (PBS 0,1 M pH = 7,2). La molécule F nécessite quant à elle l'ajout d'un co-solvant, de l'éthanol, pour avoir un spectre d'absorption/émission bien défini et un rendement quantique de fluorescence de l'ordre de 60%. De plus cet ajout empêche la formation d'agrégats comme constater précédemment avec la molécule D de la Figure 6.

Afin d'obtenir une sonde fluorescente émettant dans le rouge sans ajout de co-solvant il est possible de coupler sur un même chromophore un groupement sulfobétaïne et un polypeptide sulfoné. Cette possibilité a été mise en place par le laboratoire toujours en partenariat avec le groupe de recherche COBRA.[14-15] Le groupement sulfobétaïne se trouve en position 3-5 et le polypeptide sulfoné en position méso (Figure 8).

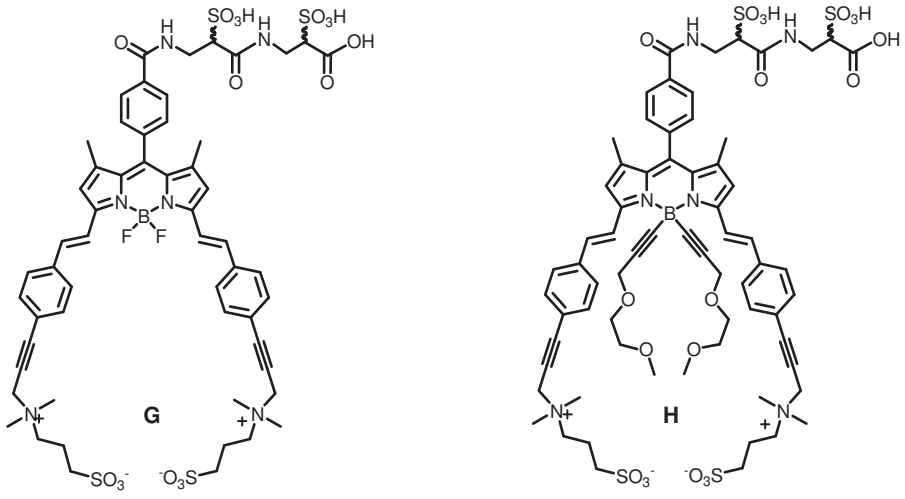


Figure 8 - Molécules synthétisées par les groupes LCOSA et COBRA.

Malgré la combinaison de ces deux groupements solubilisants, le spectre d'absorption de la molécule G montre la présence d'agrégats non émissifs. Ces agrégats sont en revanche absents dans le cas de la molécule H du fait de la substitution des atomes de fluors par deux chaines éthylène glycol.

On retrouve dans la littérature encore quelques exemples de Bodipys hydrosolubles avec différents groupements solubilisants. On peut citer par exemple l'utilisation de fonction carboxylates[16-17], bétaïnes[18], nucléotides[19] ou α-galactosyceramides.[20] Il existe d'autres fonctions solubilisantes encore non employées et celles que nous proposons d'étudier dans la suite de ce manuscrit en fait partie.

4 Choix du groupement solubilisant et Molécules Cibles.

4.1 Groupement solubilisant.

Comme nous avons pu le voir précédemment de nombreux groupements solubilisants ont été greffés sur des dérivés de Bodipy. Par souci d'originalité et de diversité, nous nous sommes posés la question de savoir quelle nouvelle fonction pourrait nous permettre d'obtenir d'excellentes propriétés de fluorescence en milieu aqueux ou salin. La réponse pourrait être dans la nature. En effet, l'exemple du corps humain est un exemple de choix car constitué de plus de 60% d'eau. Le groupement phosphonate présent dans l'adénosine triphosphate (ATP) permet de fournir l'énergie nécessaire aux réactions chimiques des cellules et permet aussi sa

solubilisation dans le sérum physiologique humain. Pour cette raison le groupe de recherche du Professeur J. S. Lindsey a utilisé avec succès des fonctions acides phosphoniques pour hydrosolubiliser un dérivé de Chlorine[21] (Figure 9).

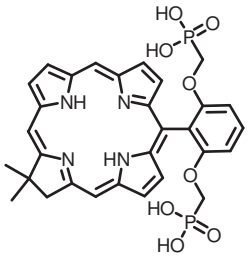


Figure 9 - Chlorine hydrosoluble synthétisé par J.S Lyndsey et co-auteurs.

Fort de ce résultat nous avons décidé d'essayer d'insérer des résidus phosphonate sur plusieurs dérivés de Bodipys et de vérifier son pouvoir hydrosolubilisant.

4.2 Molécules Cibles.

Les composés **SV1** et **SV2** (Figure 10) seront obtenus en insérant le groupement solubilisant sur les positions 4,4' car rappelons le, la modification de ces positions n'influence pas les propriétés optiques du Bodipy.[22] Cette stratégie sera aussi utilisée pour la synthèse du composé **SR1** une fois le composé di-styryle correspondant obtenu. Une seconde approche consiste à insérer le groupement solubilisant en position 3,5 ce qui nous permettra d'obtenir les composés **SR2** et **SR3**. On s'attend alors à une probable évolution des propriétés optiques des matériaux finaux en raison de l'influence de la densité électronique sur la délocalisation.

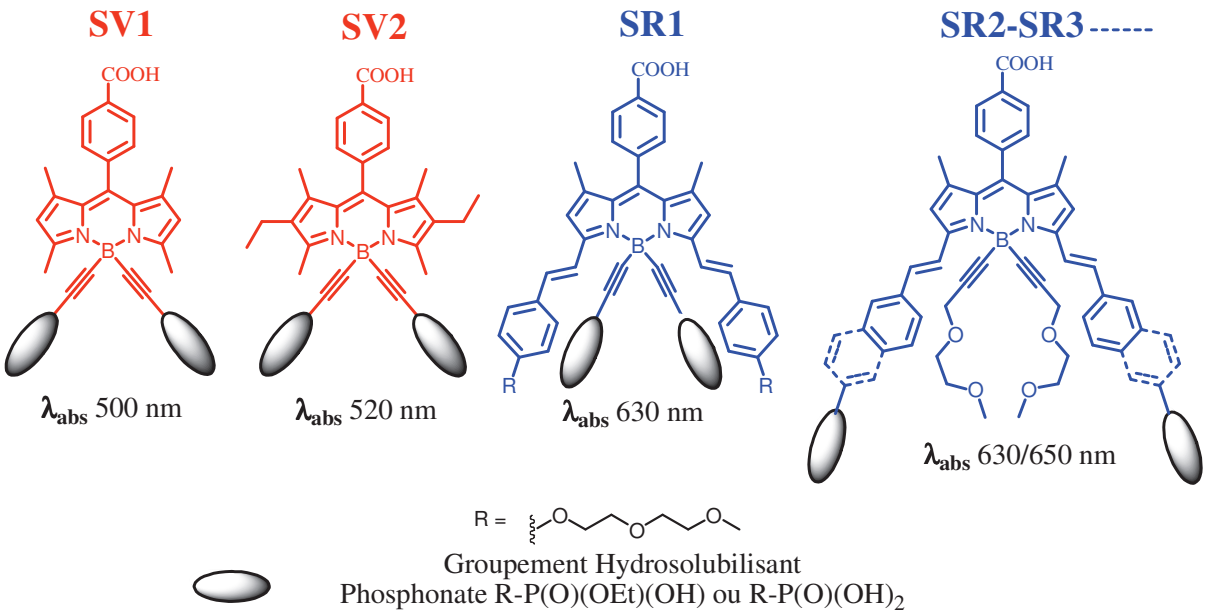


Figure 10 - Molécules cibles.

5 Synthèse

5.1 Synthèse des précurseurs

Nous avons vu précédemment l'intérêt de l'utilisation des groupements PEG pour hydrosolubiliser des dérivés de Bodipys. Dans nos molécules cibles ces fonctions sont présentes pour nous assurer une meilleure solubilité, une facilité de purification due à leur polarité et vont jouer le rôle de support réactif pour le greffage de la fonction phosphonate. Nous utiliserons lors des synthèses trois chaînes PEG différentes représentées dans la Figure 11.

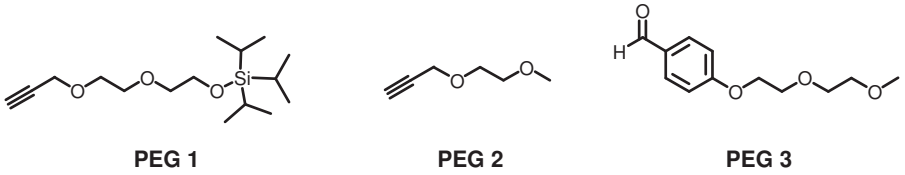


Figure 11 – Représentation des différents PEG utilisés lors de ce travail.

5.1.1 Synthèse du composé PEG 1

Le PEG 1 est préparé en deux étapes à partir du diéthylène glycol disponible commercialement. La première étape est une mono-protection d'un des deux alcools primaires par un groupement protecteur le triisopropylsilyle. Cette mono-protection s'effectue dans du CH_2Cl_2 anhydre en présence d'un équivalent de chlorure de triisopropylsilyle (TIPSCl), d'imidazole utilisé comme base et d'un large excès de diethyléne glycol (5 équiv.) pour favoriser la mono-protection.[23] Après purification par chromatographie nous obtenons un rendement de 83% du composé **1**. La deuxième étape consiste à insérer une fonction alcyne. Pour cela nous faisons réagir l'alcoolate correspondant avec du bromure de propargylique.[24] Après purification nous obtenons le composé **PEG 1** avec un rendement de 62%.

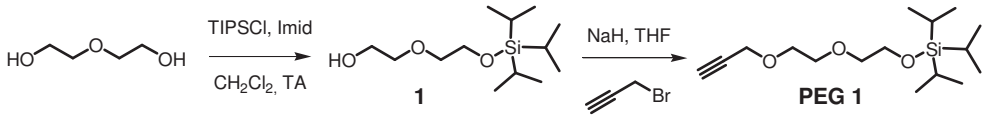


Schéma 1 – Synthèse du composé PEG 1.

5.1.2 Synthèse du composé PEG 2

Ce composé est synthétisé à partir du 2-méthoxyéthanol est du bromure de propargylique dans les mêmes conditions que pour l'obtention du composé PEG 1. Après traitement de la réaction le produit souhaité, **PEG 2**, est purifié par distillation sous pression réduite et obtenu avec un rendement de 67%.

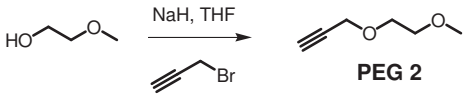


Schéma 2 - Synthèse du composé PEG 2.

5.1.3 Synthèse du composé PEG 3

Cet aldéhyde qui sera utilisé comme réactif pour une condensation de type Knoevenagel sur les positions 3,5 est obtenu en deux étapes. Afin d'obtenir le composé désiré via une SN_2 nous décidons de greffer le groupement *p*-toluène sulfonique (tosylate) connu pour être un bon groupe partant,[25] sur le diéthyléneglycol monométhyléther. Le composé **2** ainsi obtenu est mis à réagir avec le 4-hydroxybenzaldehyde en milieux basique pour obtenir le composé **3** avec un rendement de 90%. Des meilleurs résultats sont obtenus en utilisant des réactifs recristallisés selon les méthodes décrites dans la littérature.[26]

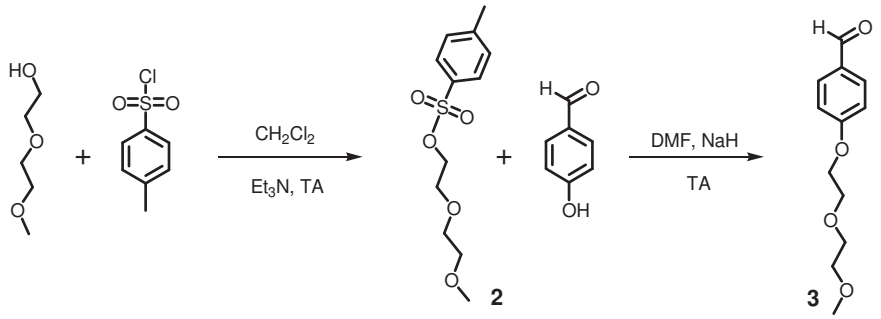


Schéma 3 - Synthèse du composé PEG 3.

5.1.4 Synthèse du groupement solubilisant

Cet intermédiaire clé est rapidement synthétisé en une étape comme décrit par Xu[27] et co-auteurs. Le diéthyl hydroxyméthylphosphonate commercial est traité avec de l'anhydride triflique pour obtenir après deux heures de réaction le composé **4** avec un rendement quasi-quantitatif. Ce produit peut être utilisé directement après traitement de la réaction sans plus ample purification.

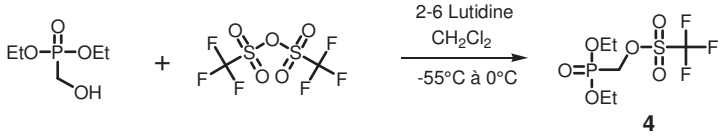


Schéma 4 – Synthèse du composé 4.

5.2 Synthèse des molécules cibles.

5.2.1 Sondes fluorescentes émettant entre 500 et 530 nm.

Les sondes **SV1**, **SV2** et **SR1** sont obtenues en six étapes en comptant la synthèse des composés **5a**, **5b** et **5c** (Schéma 5). La première étape est la substitution des atomes de fluors portés par le bore par un réactif de Grignard obtenu selon une méthode mise au point au laboratoire.[28] Le réactif de Grignard est préparé à partir d'un dérivé acétylénique (ici le PEG 1) avec une solution d'EtMgBr 1M dans des conditions anhydres (THF comme solvant). On comprend maintenant l'intérêt de protéger une des fonctions alcools du précurseur du PEG 1. Après deux heures de réaction à 60°C le réactif peut être canulé dans une solution de THF contenant le dérivé de Bodipy. La réaction est ensuite laissée sous agitation toute une nuit à 60°C. Après purification nous obtenons un rendement quasi quantitatif (90 à 95%) et ce pour les trois dérivés de Bodipys (composés **6a**, **6b** et **6c**).

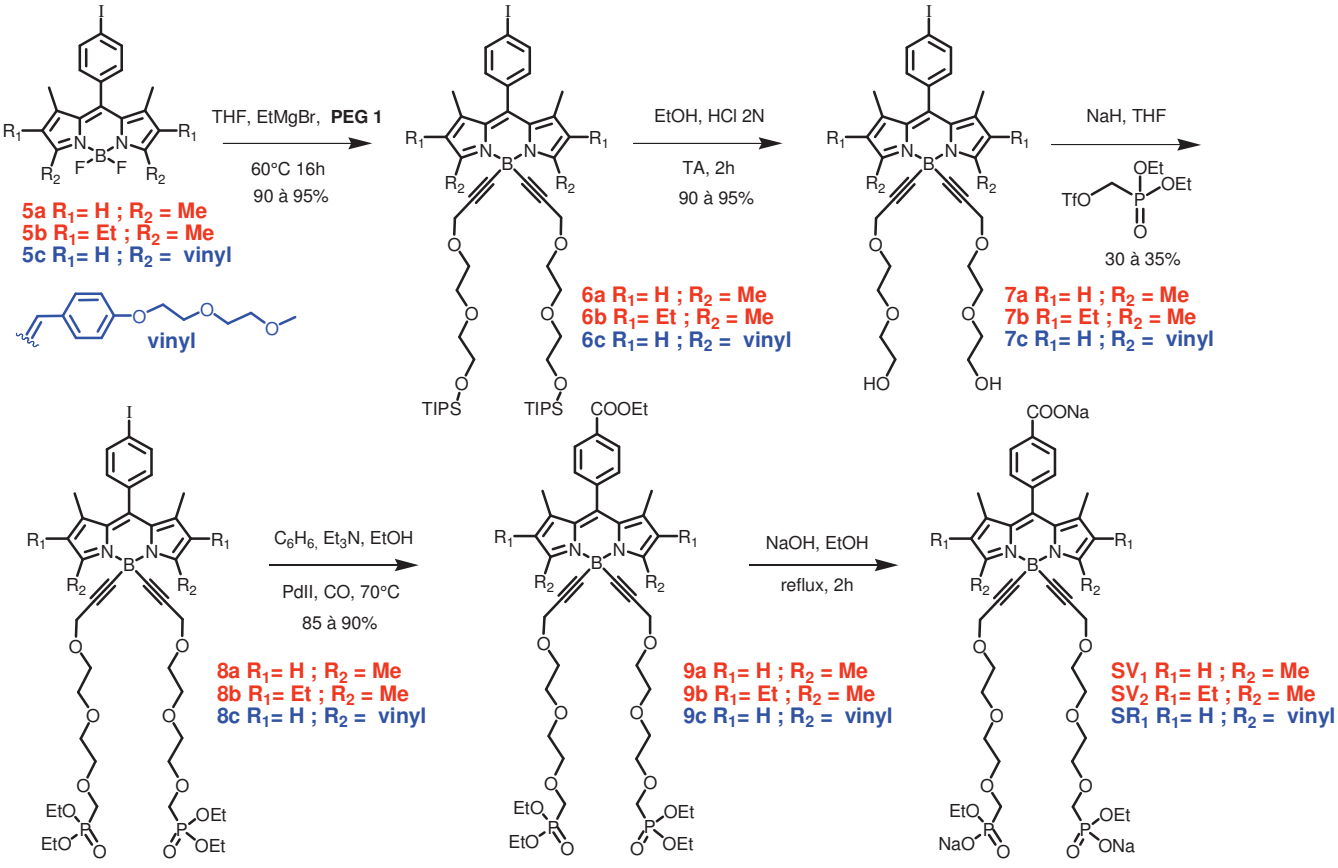


Schéma 5 – Synthèse des composés **SV1, SV2** et **SR1.**

En second lieu nous déprotégeons l'alcool dans de l'éthanol avec une solution d'acide chlorhydrique 1M.[29] Là aussi le rendement est quasi quantitatif et une simple filtration sur

silice nous permet d'isoler les intermédiaires **7a**, **7b**, et **7c**. Cette fonction alcool étant maintenant disponible nous allons pouvoir la faire réagir avec le groupement solubilisant via une SN_2. À ce stade nous avons rencontré quelques difficultés pour obtenir des rendements satisfaisants. En effet, malgré plusieurs essais dans différentes conditions basiques nous n'avons jamais réussi à obtenir un rendement de conversion en dérivé di-substitués satisfaisant. Durant la réaction on peut observer une dégradation (apparition d'une tâche sombre sur plaque CCM sur la ligne de base) et donc n'isoler seulement que 30 à 35% des produits di-substitués souhaités. L'avant dernière étape est une carboalkoxylation pallado-catalysée sous un flux de monoxyde de carbone permettant de transformer la fonction iodo en ester. La dernière étape est une saponification des groupements esters de la molécule. Dans un premier temps nous avons essayé d'obtenir l'acide phosphonique correspondant en utilisant les mêmes conditions que l'équipe du Prof. J.S Lindsey.[21] À savoir l'utilisation du bromure de triméthylsillyle (TMSBr). Malheureusement cette méthodologie ne nous donne pas le résultat escompté. Lors de l'ajout du réactif (TMSBr) il y a une dégradation rapide du Bodipy et aucun produit ne peut être isolé. Une solution consiste à traiter les molécules avec de la soude dans de l'éthanol à reflux. Ces conditions ne nous permettent pas d'obtenir l'acide phosphonique mais nous permettent d'obtenir le phosphonate correspondant ainsi que la fonction carboxylate en position méso. L'évolution de la réaction est suivi par CCM sur phase inverse (THF/H_2O, 50/50, v/v +1% acide formique). Un produit majoritaire apparait clairement. La purification peut se faire par chromatographie sur phase inverse mais nous n'étions pas équipé à l'époque et de plus cette purification est assez coûteuse. Pour isoler nos produits nous avons mis en place une recristallisation directement sur le brut réactionnel par diffusion d'éther. Cette méthode s'est révélée efficace car les rendements après recristallisation sont de l'ordre de 45 à 50% et les spectres RMN ^1H ne présentent aucune impureté notoire (*vide infra* Figure 12).

Si cette méthodologie s'est révélée efficace pour les composés **SV1** et **SV2**, ce n'est pas tout à fait le cas pour **SR1** car nous avons rencontré un problème lors de la dernière étape. Durant la saponification, que nous suivons par CCM sur phase inverse, nous observons l'apparition d'un produit de dégradation de couleur rose avec un rapport frontal *rf* quasi identique au composé cible **SR1** (Schéma 6). Cette couleur nous laisse penser qu'une des doubles liaisons du bras styryle a subi une transformation chimique. En effet un dérivé mono-styryle de Bodipy présente la même couleur que ce produit de dégradation.

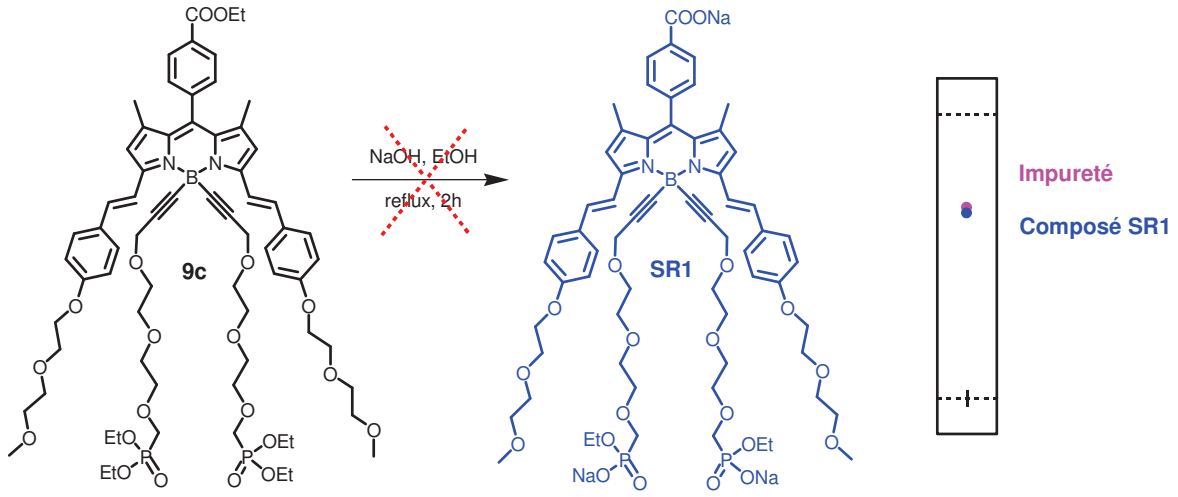


Schéma 6 - Tentative de saponification des fonctions ester

Malgré plusieurs tentatives de recristallisation nous n'avons pas réussi à isoler le composé cible. C'est pourquoi nous avons élaboré une seconde méthodologie qui est présentée ci-dessous.

5.2.2 Sondes fluorescentes émettant entre 600 et 650 nm.

Les composés **SR2** et **SR3** sont synthétisés à partir du Bodipy **5a**. La première étape est une condensation de type Knoevenagel faisant intervenir les aldéhydes **10** et **11** donnant ainsi les composés intermédiaires **12**, **12b** et **17**, **17b** (Schéma 7). Cette étape nous donne un assez faible rendement de conversion de 25 à 30% en dérivé di-styryle. Il est à noter que cette réaction nous permet aussi d'isoler les dérivés mono-styryles avec des rendements de l'ordre de 20 à 25% et que nous récupérons également le produit de départ (**5a**) n'ayant pas réagi (environ 30%). Le groupement protecteur présent sur ces intermédiaires a une double utilité. La première étant bien sûr de protéger les fonctions alcools en vue de la réaction de substitution des fluors via un réactif de Grignard. La seconde permet une bonne solubilité des composés et rend la molécule « apolaire ». En effet, lors d'une condensation de Knoevenagel le composé di-styryle formé a de manière général un *rf* inférieur, voir quasi identique à celui du dérivé mono-styryle. Ce groupement a la particularité d'inverser cette tendance et d'avoir des *rf* facilitant leurs séparations par chromatographie sur silice.

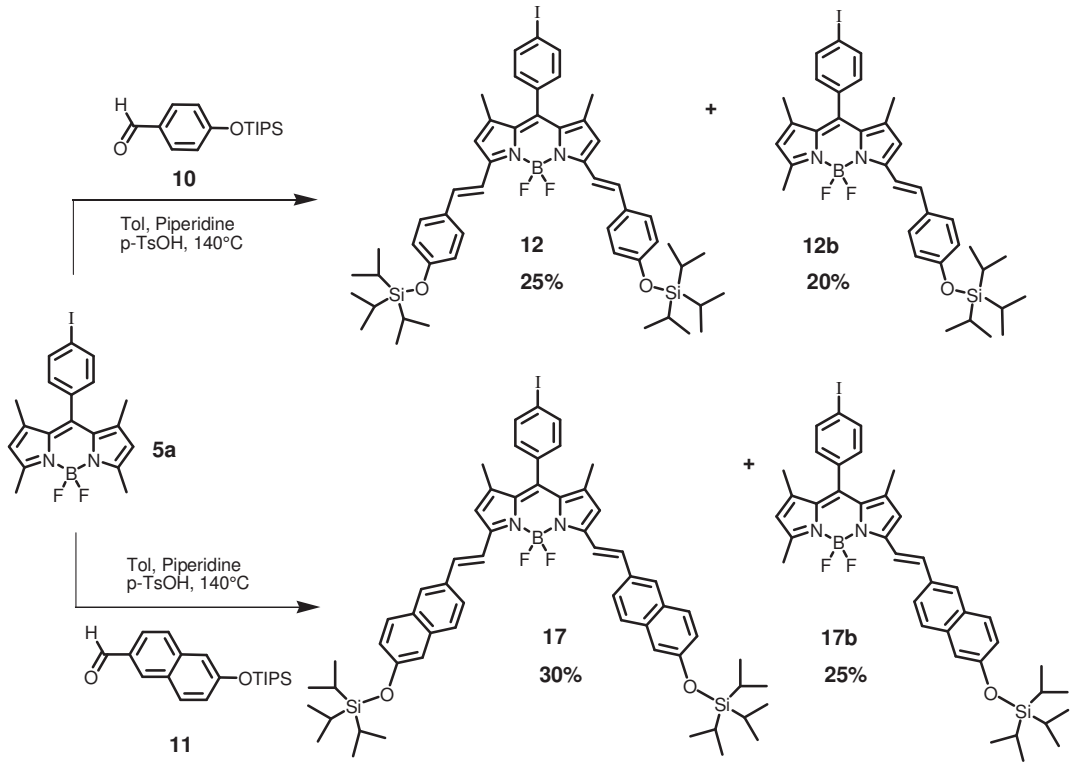


Schéma 7 - Synthèse des composés **12, 12b**, **17** et **17b**.

À partir de ces intermédiaires les synthèses des produits finaux divergent légèrement pour des raisons de solubilité et de compatibilité chimique.

Le composé **SR2** est obtenu en 6 étapes, la première étant une condensation de type Knoevenagel. Pour les cinq dernières étapes nous utilisons les mêmes réactions que pour les dérivés **SV1** et **SV2** à savoir (Schéma 8):

- La substitution des atomes de fluors sur le bore a l'aide du PEG 2,
- La déprotection des groupements TIPS en milieu basique,
- La substitution nucléophile pour insérer la fonction solubilisante,
- Une carboalkoxylation,
- Une saponification.

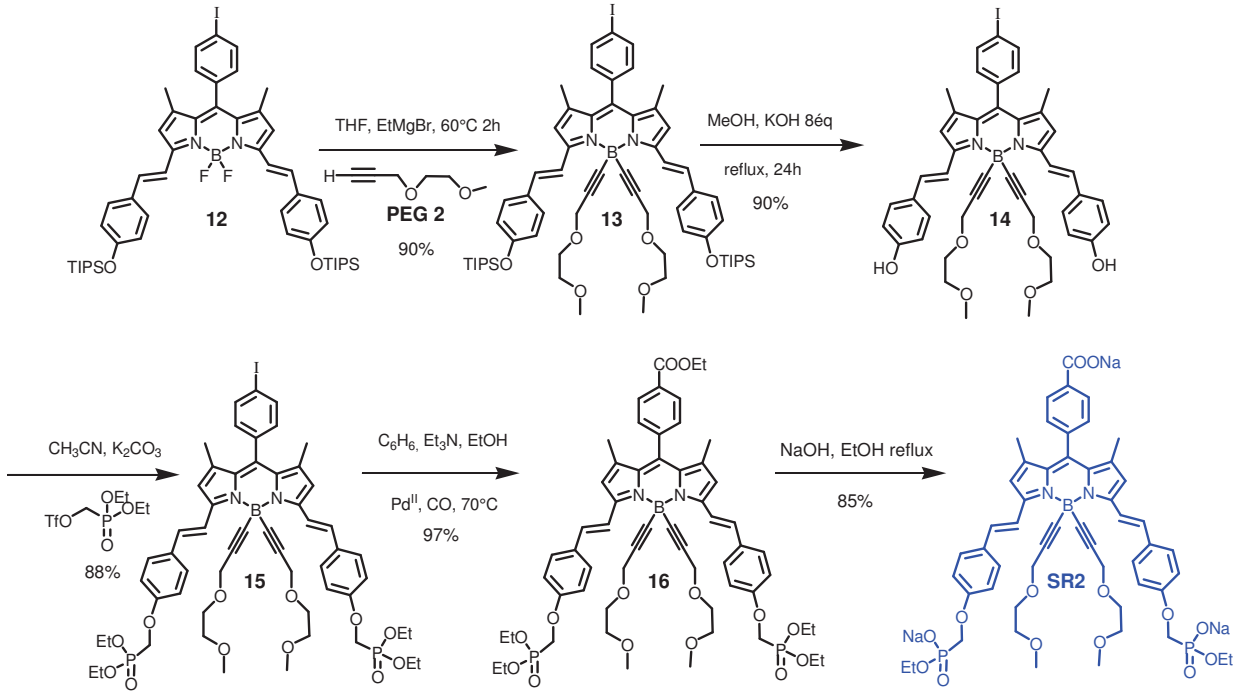


Schéma 8 - Synthèse du composé **SR2.**

Comme nous pouvons le remarquer Schéma 8 chaque intermédiaire, ainsi que le produit final, sont obtenus suite à des purifications aisées avec d'excellents rendements (≥ 85%). Durant la saponification des fonctions esters du composé **16** le produit final souhaité, **SR2** précipite dans le milieu réactionnel et quelques lavages à l'éthanol suffisent pour l'isoler avec un très bon degré de pureté.

Le composé **SR3** est obtenu en utilisant des réactions similaires mais en modifiant leur ordre (Schéma 9). Les conditions utilisées pour la déprotection des groupements TIPS sont aussi des conditions permettant la saponification de l'ester en méso du Bodipy. L'alkylation du groupement naphtol se fait simultanément avec l'estérification de l'acide carboxylique pour donner le composé **21**. La caractérisation de ce composé par RMN ^{31}P montre clairement deux signaux à 18,9 et 19,1 ppm. Une analyse IR présente également une bande à 1700 cm^{-1} caractéristique d'un groupement ester. Là encore le produit final précipite durant l'étape de saponification et est facilement isolé avec un rendement de 80%.

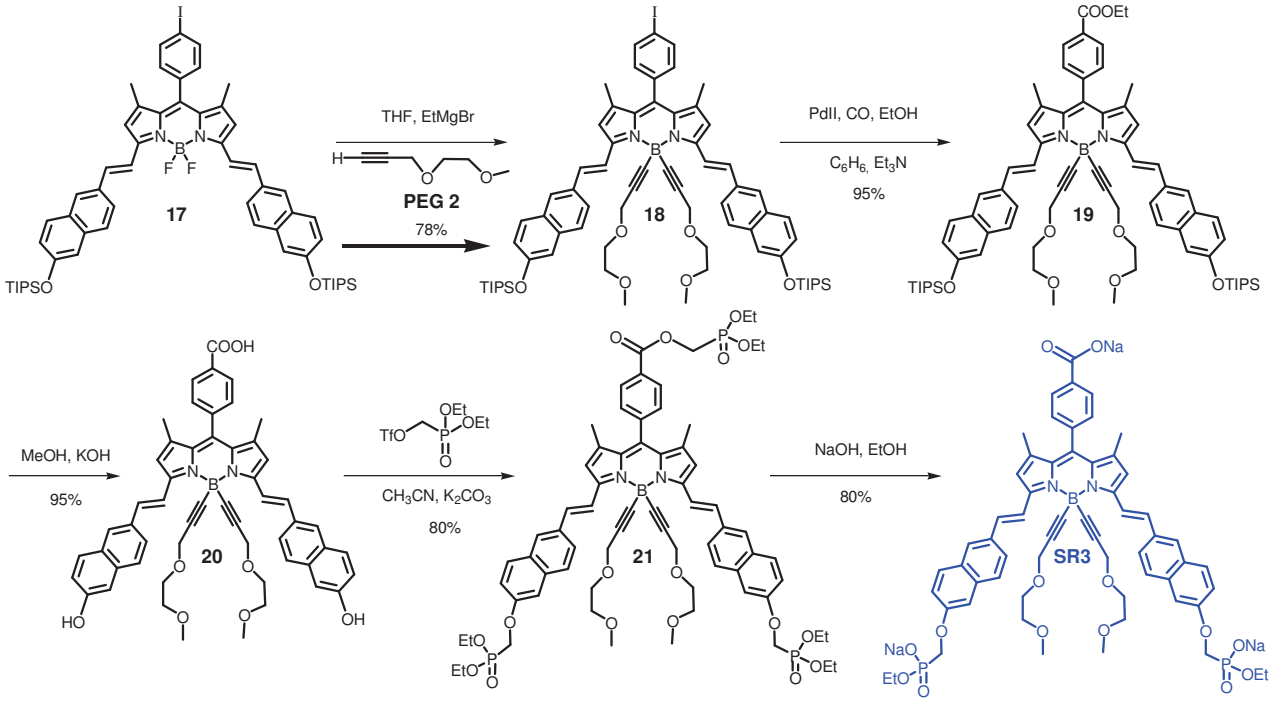


Schéma 9 - Synthèse du composé **SR3.**

6 Propriétés physico-chimiques

Tous les composés ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, micro-analyse, spectre de masse et infra-rouge pour certains intermédiaires.

6.1 Caractérisation RMN

Le spectre RMN ^{1}H du composé **SV2** est représenté Figure 12 et permet d'identifier clairement le nouveau composé. Les premiers signaux caractéristiques se trouvent dans la partie aromatique du spectre, signaux annotés a, b. Ces deux protons du groupement phényle carboxylate en position méso sortant sous forme d'un système AB sont facilement identifiables et nous servent de référence pour l'intégration des autres signaux. Dans la partie aliphatique du spectre, sont rassemblés les différents signaux qui caractérisent les groupements alkyles du composé **SV2**. Les méthyles en positions 3,5 annotés f ainsi que ceux en position 1,7 (légèrement déblindés dû à la présence du groupement phényle) intègrent chacun pour 6 protons. Le rapport 2 pour 1 du nombre de protons entre le système AB et les signaux correspondant à l'acide mono-phosphonique (signaux j et k) démontre la mono-saponification du groupement phosphonate. Ce composé a été caractérisé par RMN ^{31}P et son spectre est représenté en encart de la Figure 12. Un seul signal à 16,09 ppm confirme la

présence d'une seule espèce. Les signaux d et e intégrant pour 6H et 4H respectivement sont attribués au groupement éthyle en position 2,6.

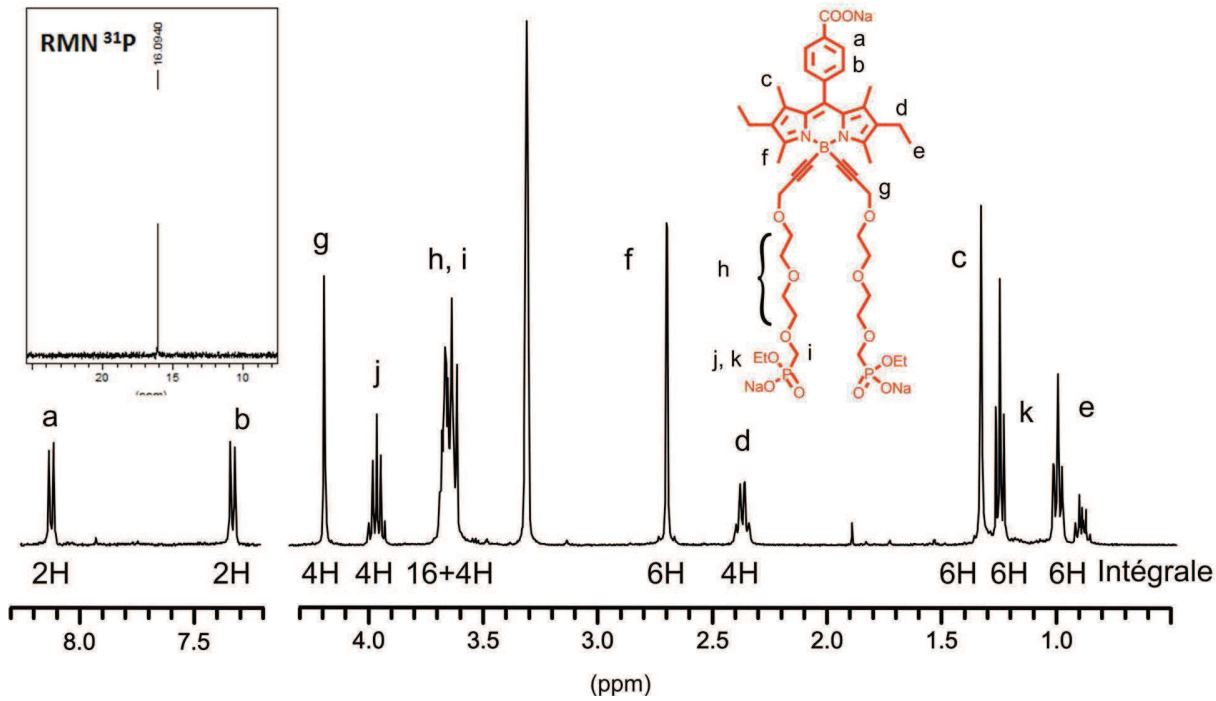


Figure 12 - Spectre RMN ^{1}H et ^{31}P du composé **SV2** (CD_3OD, ta).

Le spectre RMN ^{1}H du composé **SR3** est représenté Figure 13. Dans la partie aromatique du spectre le signal à 6,9 ppm annoté c correspond aux protons β-pyrrolique du Bodipy et servent de référence pour l'intégration des autres signaux. Ce signal est caractéristique d'un Bodipy di-styryle.[30] Les signaux annotés d à 8,4 et 7,5 ppm avec une constante de couplage ^{3}J = 16,5 Hz sont attribués aux protons vinylique de la double liaison du bras styryle. Cette constante de couplage confirme la configuration trans de cette double liaison. Cette configuration est attendue étant donné le type de condensation utilisée. Dans la partie aliphatique du spectre le signal f est facilement identifiable de part sa constante de couplage J_{PH} = 10,2 Hz. L'intégration des signaux h et i par rapport au signal c nous permet là aussi de confirmer la mono-saponification du groupement phosphonate. Le spectre RMN ^{31}P de ce composé est présenté en encart de la Figure 13. Un seul signal à 13,9 ppm confirme la présence d'une seule espèce.

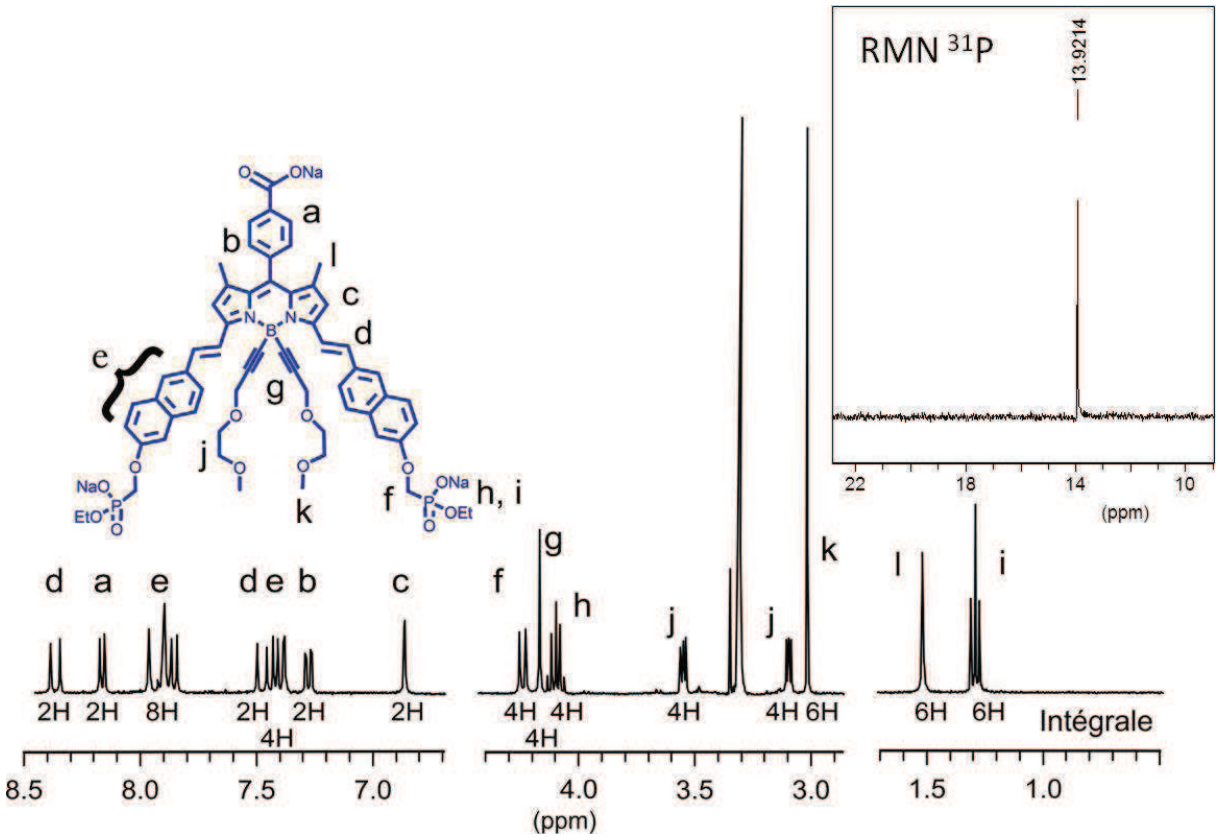


Figure 13 - spectre RMN ^{1}H du composé **SR3** (CD_3OD, ta).

6.2 Comportement photophysique

Les propriétés d'absorption et d'émission de ces Bodipys hydrosolubles ont été mesurées dans de l'eau, de l'éthanol ou du méthanol afin de comparer leurs propriétés optiques.

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé **SV2** mesurés dans de l'eau à température ambiante sont représentés Figure 14. Le Bodipy **SV2** présente une bande d'absorption intense (ε = 60500 $M^{-1}.cm^{-1}$) à 516 nm correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi \rightarrow \pi^*$).[31] Cette bande présente un épaulement vibronique du côté des plus hautes énergies vers 470 nm, qui reflète la nature polyméthyne du Bodipy et provient des vibrations C-C, typiques des colorants de type cyanine.[32] Dans la région 350-400 nm du spectre nous pouvons observer une bande large de faible intensité (ε = 5500 $M^{-1}.cm^{-1}$) correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ du Bodipy. Une excitation à 480 nm entraîne une émission à 530 nm correspondant à la désactivation radiative $S_1 \rightarrow S_0$ avec un rendement quantique de 68%. La forme de l'émission qui est la parfaite image miroir de la bande d'absorption montre que les niveaux vibrationnels sont les mêmes dans l'état fondamental et l'état excité. Le faible déplacement de Stokes, 400 cm^{-1} indique que les états fondamentaux et excités sont proches structurellement

et qu'il n'y a pas de réorganisation majeure dans l'état excité. Le temps de vie de l'état excité est de 6,4 ns, valeur généralement observée pour les analogues di-pyrrométhènes et en accord avec un état émissif singulet caractéristique de la plupart des Bodipys. Le spectre d'excitation de la molécule se superpose parfaitement au spectre d'absorption ce qui confirme la nature de l'émission observée. Ces mesures ont aussi été effectuées dans l'éthanol à température ambiante et nous retrouvons exactement les mêmes caractéristiques que celles mesurées dans l'eau et peuvent être comparées à l'aide du Tableau 2.

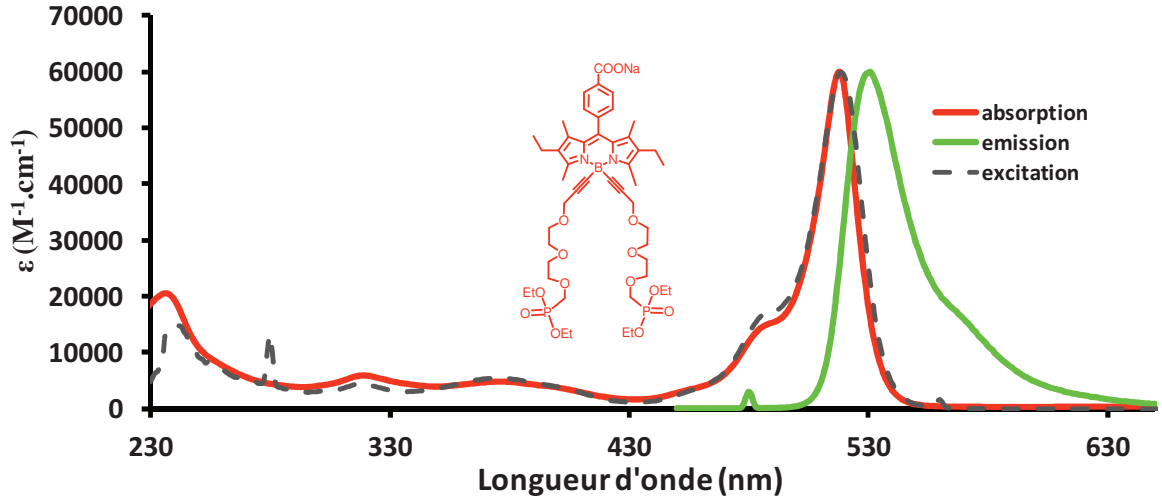


Figure 14 - Superposition des spectres d'absorption, d'émission (excitation à 480 nm) et d'excitation du composé **SV2** (H_2O, ta).

Des mesures similaires ont été effectuées sur le composé **SR3** et sont représentées Figure 15. La bande d'absorption de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ se trouve à 651 nm avec une forte intensité (ε = 118500 $M^{-1}.cm^{-1}$) avec la bande vibronique se situant à 595 nm. Ce déplacement bathochrome et hyperchrome est dû à une augmentation du chemin optique engendré par les deux bras styryles de la molécule. Dans la région UV du spectre nous pouvons observer à 380 nm une bande d'absorption de type transfert de charge intramoléculaire caractéristique des dérivés di-styryles. Dans les plus hautes énergies nous observons une bande d'absorption à 325 nm attribué au fragment naphtalène, cette bande n'est pas présente dans le spectre d'absorption du composé **SR2**. L'excitation de la molécule à 570 nm entraine une émission à 667 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 23%. Cette valeur est comparable à celle des sondes appartenant à la famille des CyDye™ comme la Cy 5.0 et la Cy 5.5 (20% et 23% dans PBS respectivement).[33-34] Le temps de vie de son état excité est de 2,8 ns. L'image miroir du spectre d'émission, le faible déplacement de Stokes et la superposition du spectre d'excitation du composé **SV2** sont aussi des caractéristiques présentes dans le composé **SR3**. Là encore les

spectres d'absorption, d'émission et d'excitation mesurés dans le méthanol se superposent parfaitement avec ceux mesuré en milieu aqueux.

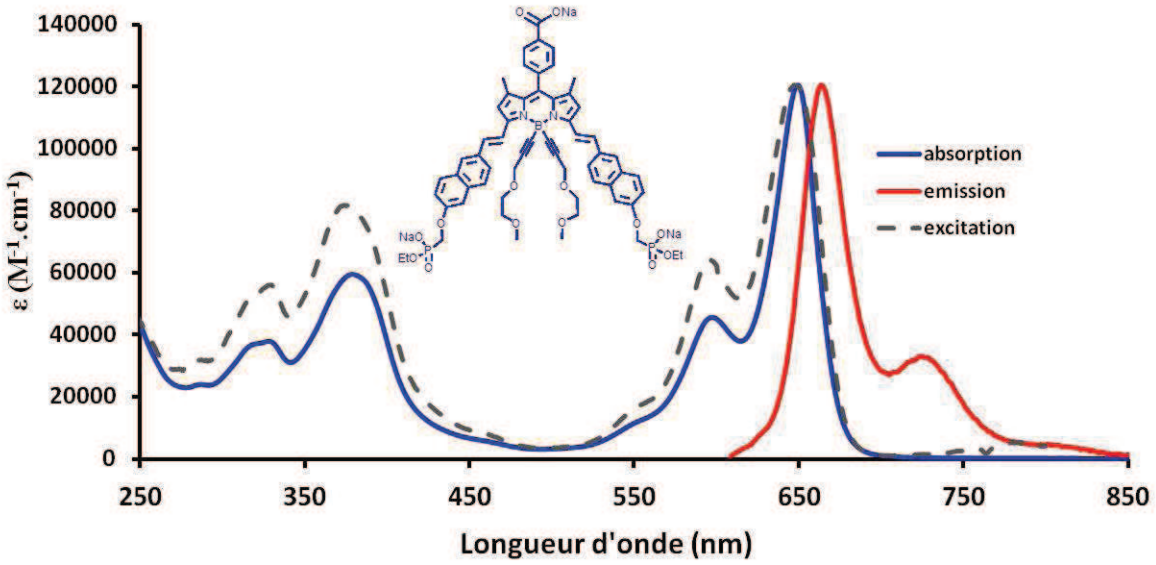


Figure 15 - Superposition des spectres d'absorption, d'émission (excitation à 580 nm) et d'excitation du composé **SR3** (H_2O, ta)

Toutes les données spectrales des quatre composés hydrosolubles mesurés dans **l'eau,** **l'éthanol,** ou le **méthanol** sont rassemblées dans le Tableau 2 avec respect des codes couleurs pour les solvants.

Tableau 2 – Données spectroscopiques des différents composés

Composés	λ_{abs} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\lambda_{émi}$ (nm)	τ (ns)	ϕ_F	k_r[e] $10^8 s^{-1}$	k_{nr}[e] $10^8 s^{-1}$	Δs[f] (cm^{-1})
SV1	500	66000	509[a]	4,8	0,59[c]	12,2	8,5	353
SV1	500	64500	509[a]	5,0	0,61[c]	12,1	7,8	353
SV2	518	60000	531[a]	7,5	0,73[c]	9,7	3,6	472
SV2	516	60500	529[a]	6,4	0,68[c]	10,7	5,0	476
SR2	638	106000	654[b]	5,3	0,45[d]	8,5	10,4	383
SR2	638	102000	655[b]	3,5	0,42[d]	12,0	16,6	406
SR3	649	120500	664[b]	4,3	0,35[d]	8,1	15,0	348
SR3	651	118500	667[b]	2,8	0,23[d]	5,3	29,9	368

a) Excitation à 480 nm. b) Excitation à 580 nm. c) Rendements quantiques calculés avec pour référence la rhodamine 6G (EtOH, ϕ_F= 88%)[35] d) Rendements quantiques calculés avec pour référence tetramethoxydiisoindomethene-difluoroborate (MeOH, ϕ_F = 51%)[36] e) $k_r = \phi/\tau$, $k_{nr} = (1-\phi)/\tau$. f) Déplacement de stokes.

Ce tableau nous fait remarquer qu'il y a quasiment aucune variation des propriétés spectroscopiques des composés qu'ils soient mesurés dans l'eau ou dans les alcools.

7 Conclusion.

Dans cette première partie différentes méthodologies de synthèse afin d'obtenir des fluorophores hydrosolubles ont été mises en place. La première qui consiste en l'introduction du groupement solubilisant sur les positions 4,4' s'est révélée efficace pour les composés **SV1** et **SV2** mais a montré ses limites pour la synthèse du composé **SR1**. Cet échec nous a permis de développer une seconde méthodologie qui s'est avérée être plus efficace avec des rendements de synthèse supérieur à 85% pour chaque étape. Un autre point fort est l'obtention des produits finaux à partir du milieu réactionnel par précipitation lors de l'hydrolyse évitant ainsi des purifications souvent fastidieuses des composés hydrosolubles. Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation des composés **SV1**, **SV2** , **SR2** et **SR3** mesurés dans différents solvants, aqueux ou organique, ont montré que le groupement phosphonate (ou l'acide mono-phosphonique) pouvait être utilisé comme fonction hydrosolubilisante tout en conservant les propriétés photophysiques des composés. L'insertion d'une fonction de greffage, dans notre cas une fonction carboxylate, permet d'utiliser ces sondes en tant que marqueurs biologiques. Cependant, ces molécules possèdent de faibles déplacements de Stokes entre 350 et 480 cm^{-1} obligeant ainsi l'utilisation de filtres spécifiques lors d'éventuelles mesures biologiques. Ce problème peut être résolu en insérant par exemple un chromophore absorbant dans les plus hautes énergies avec une grande intensité, en position 4,4' permettant ainsi l'émission directe de l'accepteur. Cette possibilité nous permettrait aussi de confirmer le pouvoir hydrosolubilisant du groupement phosphonate. En effet, toutes nos sondes comportent au minimum deux chaînes PEG améliorant également leur solubilité en milieu aqueux.

2nde partie : Fonctionnalisation des positions 1, 3, 5 et 7.

1 Introduction.

Une des caractéristiques intéressantes des molécules fluorescentes repose sur leur capacité à nous renseigner, de part leur sensibilité, à une propriété particulière du microenvironnement où elle se situe (par exemple : la polarité, l'acidité, liaisons hydrogènes, etc.). Ainsi, certains fluorophores peuvent être utilisés pour détecter et déterminer la concentration de certains cations ou anions dans des solvants organiques ou encore dans des conditions physiologiques. Ces molécules fluorescentes sont utilisées comme sondes pour étudier des systèmes physicochimiques, biochimiques ou biologiques et peuvent apporter des informations très précieuses.[37-38] Ces informations sont transmises par des modifications des propriétés spectrales de la sonde fluorescente comme par exemple le déplacement des maxima d'absorption et d'émission, ou bien extinction ou une restitution de la fluorescence. La nature de la sonde fluorescente et de ces groupements fonctionnels sont donc cruciaux pour obtenir ces informations sans ambiguïté.

Parmi les sondes fluorescentes les plus étudiés, on peut citer les Bodipys faisant l'objet de nombreuses études dont quelques exemples sont discutés ci-dessous.

2 La détection d'analyte.

2.1 Sonde de pH.

La détermination du pH d'un milieu peut se faire par l'insertion d'une fonction phénol ou amino sur différentes positions du Bodipy. Ainsi, le groupe du Prof. J Daub a synthétisé deux dérivés de Bodipys présentant ces fonctions et les évolutions des propriétés spectrales en présence de base[39] ou d'acide[40] ont été entreprises.

Le composé représenté Figure 16 a été utilisé pour étudier les propriétés émissives en présence d'un équilibre phénol/phénolate en milieux organique.[40] La diminution de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration de base ajoutée et due à un phénomène de transfert d'électron photo-induit entre le groupement phénolate et le cœur indacène. En mesurant l'intensité de fluorescence en fonction du pH il a été possible de déterminer la constante d'association du composé dans un mélange MeOH/H_2O.

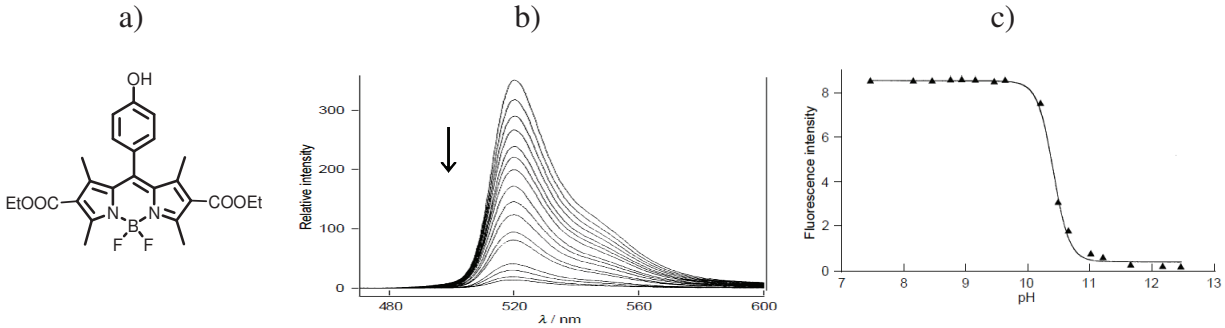


Figure 16 - a) Sonde à base de Bodipy pour la détection de base. b) Intensité de fluorescence en fonction de la concentration en base. c) Intensité de fluorescence en fonction du pH

La détection d'acide peut se faire par l'utilisation du groupement p-diméthylaminophényle en position méso (Figure 17).[41] Dans ce cas la sensibilité au pH est mise en avant en faisant intervenir un état de transfert de charge présent sur la molécule. Dans des solvants polaires comme MeCN ou le THF la fluorescence est piégée alors qu'en présence d'acide les caractéristiques d'émission d'un état singulet sont restaurées par la protonation du doublet non liant de l'azote.

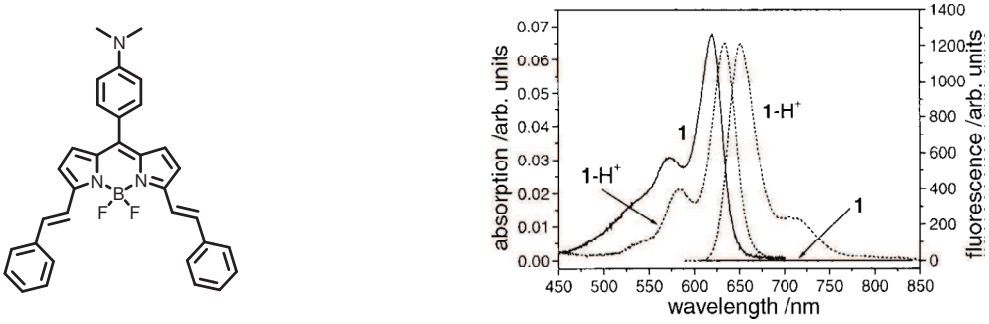


Figure 17 - a) Sonde à base de Bodipy pour la détection d'acide. b) Spectres d'absorption et d'émission avec ou sans présence d'acide.

2.2 Détection de cations

La détection de cation peut se faire par l'insertion d'un ionophore sur différentes positions du cœur indacène. Dans le cas présenté ci-dessous Daub et coll. [41] ont synthétisé un Bodipy dont le site réactif se situe en position méso. Ce groupement thio-éther couronne favorise un état de transfert de charge provoquant ainsi une émission large, non-structurée avec un large déplacement de Stokes. En présence de cations métalliques comme Ag^{II} et Hg^{II} ce transfert de charge est inhibé dû à la participation du doublet non-liant de l'azote dans le phénomène de

complexation. Ainsi une émission à partir du premier état excité S_1 est restauré. Cette sonde permet donc de déterminer par fluorimétrie la présence ou non de ces ions cibles par le biais d'une restauration de la fluorescence.

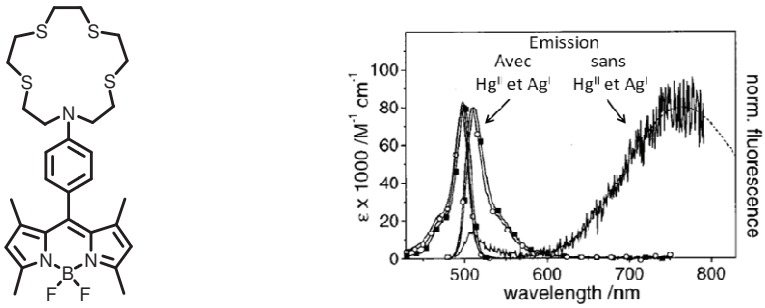


Figure 18 - Sonde à base de Bodipy pour la détection de cation.

2.3 Sonde pour les anions

La détection des anions utilisant des Bodipys comme chromophore est moins répandus en comparaison à la reconnaissance de cations. Le groupe du Prof. Jang[42] utilise un dérivé de Bodipy comportant une fonction dicyano-vinyle en position méso pour la détection d'ion ciyanide (Figure 20). Ce composé présente une très faible émission en solution probablement du à un transfert de charge intramoléculaire entre le cœur indacène et le groupement cyano. En présence d'ions cyanide une réaction chimique se produit sur cette fonction ce qui à pour effet de perturber les niveaux HOMO-LUMO restaurant ainsi la fluorescence du composé.

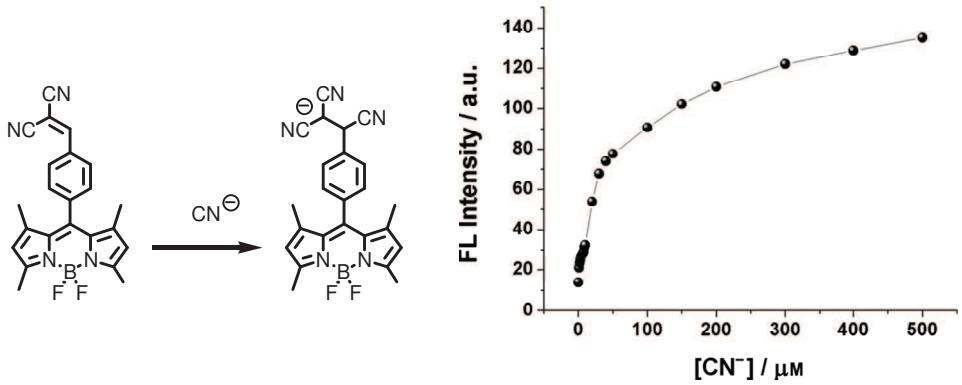


Figure 20 - gauche : représentation des molécules synthétisées pour la détection des ions cyanide. Droite : évolution de l'intensité de fluorescence en fonction, de la concentration en ion cyanide.

Des sondes faisant intervenir un transfert d'électron photo-induit pour la détection des anions fluorures ont été synthétisées par l'équipe du Prof. Huang[43] (Figure 21). Cette molécule présente deux groupements dimésitylborane en position 2,6 provoquant un déplacement

bathochrome de 70 nm en comparaison du Bodipy de départ. Pour une excitation à 430 nm ce composé fluoresce à 600 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 65%. En fonction de la concentration d'ion fluor en solution l'intensité de fluorescence décroit jusqu'à être totalement éteinte en présence de 10 équivalents de F^-.

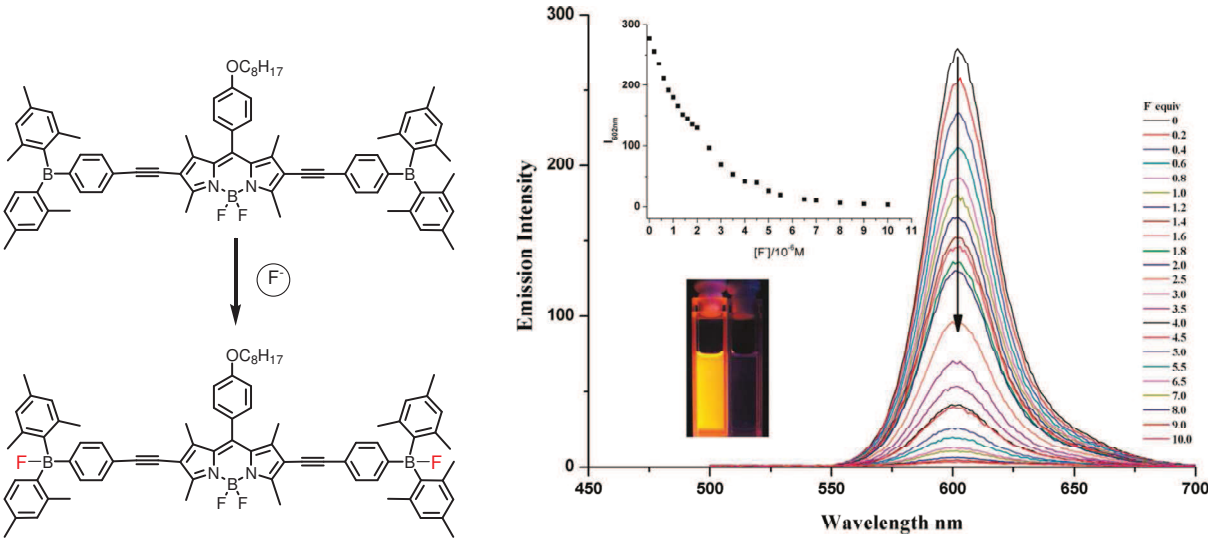
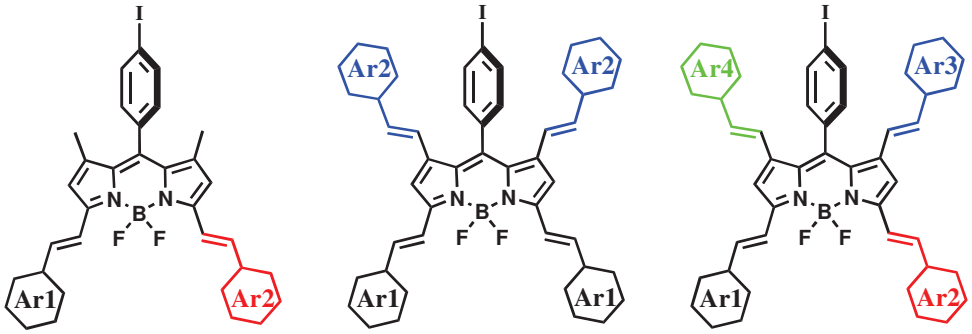


Figure 21 - Gauche : représentation des molécules synthétisées pour la détection des ions fluorure. Droite : évolution de l'intensité de fluorescence en fonction, de la concentration en ion fluorure.

3 Objectifs

Dans cette partie nous nous attacherons à la mise en place d'une méthodologie de synthèse afin d'obtenir un Bodipy tétra substitué sur les positions 1, 3, 5, 7 par le biais d'une condensation de type Knoevenagel. En premier lieu la synthèse d'un dérivé di-styryle mixte dont chacune des fonctions possède une sensibilité propre à un analyte sera détaillée (Figure 22, molécule **A**). Les conditions mises en place pour l'obtention de cette molécule seront appliquées à la synthèse des dérivés tétra-styryle (Figure 22, molécules **B** et **C**). Pour chaque composé, une étude de leurs propriétés photo-physiques sera entreprise et nous discuterons de l'influence de ces groupements en fonction de leurs positions respectives sur le cœur indacène.



Molécule A **Molécule B** **Molécule C**

Figure 22 - Molécules Cibles.

4 Molécule cible A

4.1 Synthèse.

Les groupements insérés en position 3,5 ont été choisis afin d'obtenir une sonde sensible à la présence d'acide ou de base. La sensibilité à la présence d'acide se fera par le biais de la fonction 4-diméthylaminobenzène. Ce choix est justifié par les différents résultats obtenus au sein de notre laboratoire[44] et par plusieurs autres groupes de recherche.[41,45] En ce qui concerne la sensibilité à la présence de base le groupement 4-hydroxybenzène a été choisi là aussi au vu des différents résultats déjà publiés.[40,46] Cependant cette fonction a été introduite en position méso plutôt qu'en positions 3,5.

La première étape de synthèse est donc une condensation de type Knoevenagel faisant intervenir le Bodipy **1** avec le 4-hydroxybenzaldéhyde disponible commercialement pour nous donner les composés **22a** et **22b** avec un rendement de 25% et 48% respectivement (Schéma 10, voie 1). Il est important de noter que pour des dérivés benzaldéhyde comportant des groupements électro-donneurs les dérivés bi-styryle correspondant sont favorisés. Lors de cette condensation la formation du dérivé di-styryle est majoritaire due à la déprotonation du groupement phénol par la pipéridine au cours de la réaction. Cette fonction phénol facilite la purification des composés obtenus de part sa forte polarité. La seconde étape est la condensation du composé **22a** avec le 4-diméthylaminobenzaldéhyde. Cette voie nous a posé problème non pas sur la réactivité mais sur la purification du composé désiré. En effet, la forte polarité du composé **22a** fait qu'il y a très peu de changement de polarité entre le produit de départ et le composé cible **A** entrainant une purification difficile. De plus, le composé 4-diméthylaminobenzaldéhyde, introduit en léger excès, possède également une polarité similaire par rapport aux composés présents dans le milieu réactionnel. Une alternative à ce

problème est d'inverser l'ordre des réactions (Schéma 10, voie 2). Le composé **23** est obtenu dans les mêmes conditions que pour les composés **22a** et **22b** avec un rendement de 20% après purification sur colonne de silice et recristallisation par lente évaporation d'un mélange dichlorométhane/éther de pétrole. La molécule cible **A** est obtenue aisément avec un rendement de 68%.

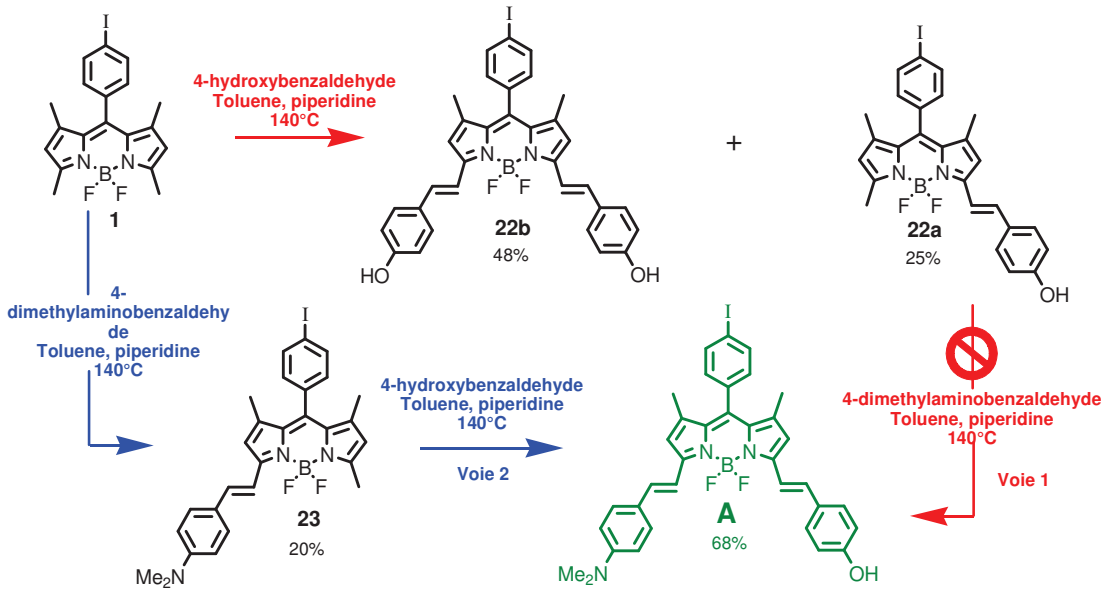


Schéma 10- Synthèse de la molécule cible **A**.

5 Propriétés Physico-chimiques

5.1 Caractérisation RMN ^{1}H.

Les spectres RMN ^{1}H des composés **22a**, **23** et de la molécule cible **A** sont représentés Figure 23. Les spectres des composés **22a** et **23** sont caractéristiques de dérivé mono-styryle. Dans la partie aromatique du spectre les signaux à 6,1 ppm et 6,7-6,9 ppm annotés e et f correspondent aux protons β-pyrrolique du Bodipy. Le signal annoté e est plus déblindé par rapport au signal f du fait de sa proximité avec la fonction styryle. Ces signaux peuvent servir de référence pour l'intégration. Une seconde caractéristique de ses dérivés réside dans la différence des déplacements chimiques des méthyles en positon 1-7 annotés d et c à 1,40 et 1,45 ppm respectivement. Ces méthyles résonnent généralement sous la forme d'un singulet pour le Bodipy non-substitué ou di-styryle. Là aussi cette différence est due à la dissymétrisation du cœur indacène. L'intégration du méthyle restant en position 3 pour trois protons confirme la mono substitution. Le signal annoté g (pour le composé **22a**) à 7,2 ppm avec une constante de couplage ^{3}J = 16,5 Hz est attribué à un des protons vinyliques, son

homologue se trouvant dans le massif situé à 7,5 ppm. La valeur de cette constante de couplage atteste la conformation *trans* (ou *E*) de la double liaison. Ceci est une caractéristique de l'ensemble des doubles liaisons formées par une réaction de type Knoevenagel.[30] Les signaux a et b correspondent aux protons du groupement iodo-phényle en position *méso* et ceux annotés h et i au phényle du bras styryle, chacun de ses signaux intégrant pour deux protons. Pour le composé **A,** le spectre RMN ^{1}H mesuré dans le DMSO-d6 est moins bien résolue dû à des déplacements chimiques quasi-équivalents entre les deux phényles des bras styryles. Cependant, on retrouve les signaux caractéristiques des protons du groupement iodo-phényle en méso ainsi que les méthyles liés au groupement amino. Le massif à 6,8-7,05 ppm contient les protons annotés m et j ainsi que les protons β-pyrroliques. Le massif à 7,35-7,65 ppm contient quand à lui les protons vinyliques (g et h) en plus de ceux annotés i et l.

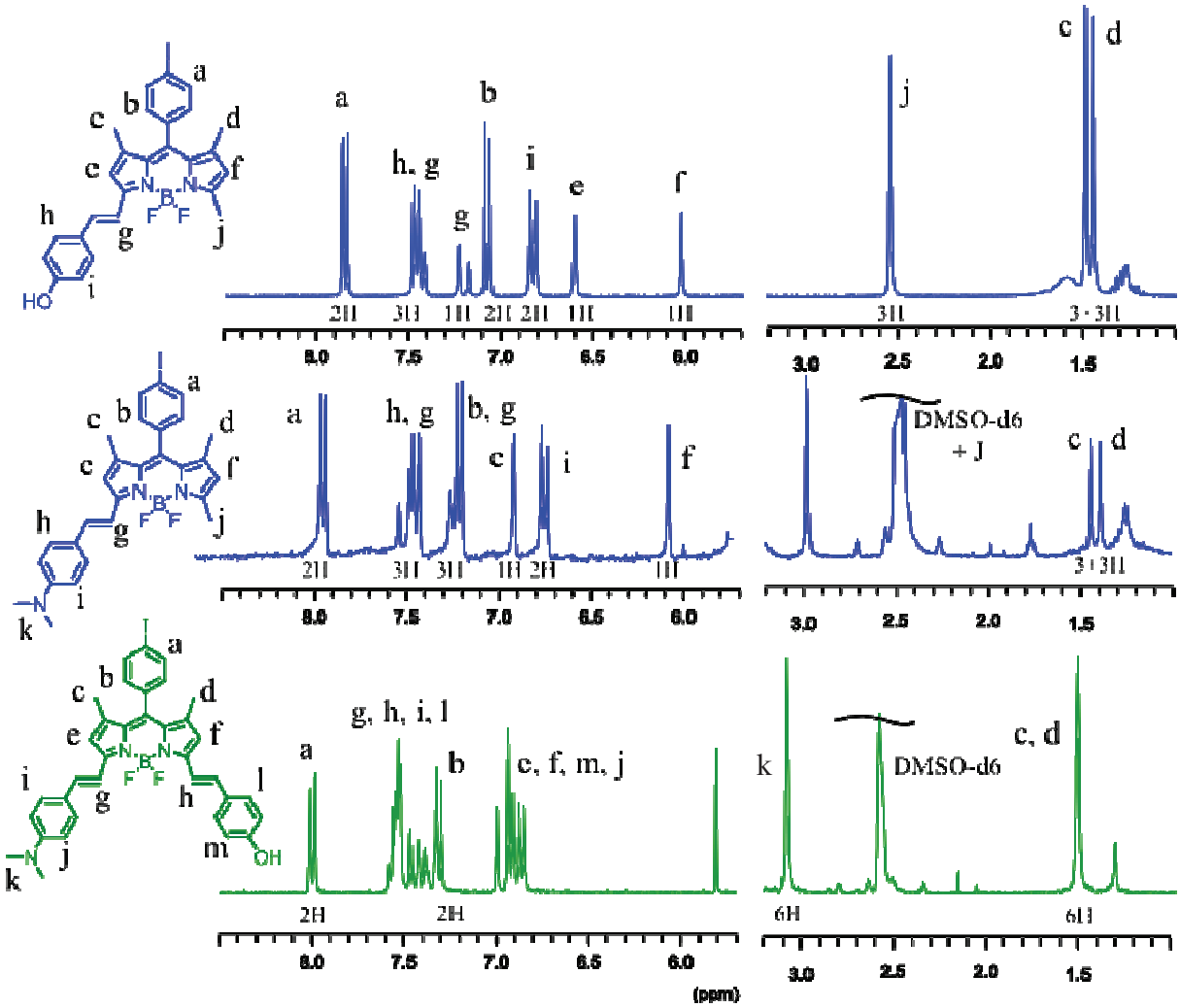


Figure 23 - Spectre RMN ^{1}H des composés **22a** (CD_2Cl_2, ta), **23** et **A** (DMSO-d^6, ta).

5.2 Comportement photophysique.

Les spectres d'absorption et d'émission du composé **A** ont été réalisés dans de l'éthanol sous sa forme neutre et en présence de base et d'acide (Figure 24). L'acide utilisé est une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à une concentration de $2{,}8.10^{-2}$ M dans de l'éthanol et la base est une solution d'hydroxyde de tétraméthyle ammonium (NMe_4OH) à une concentration de $4{,}8.10^{-3}$ M dans de l'éthanol.

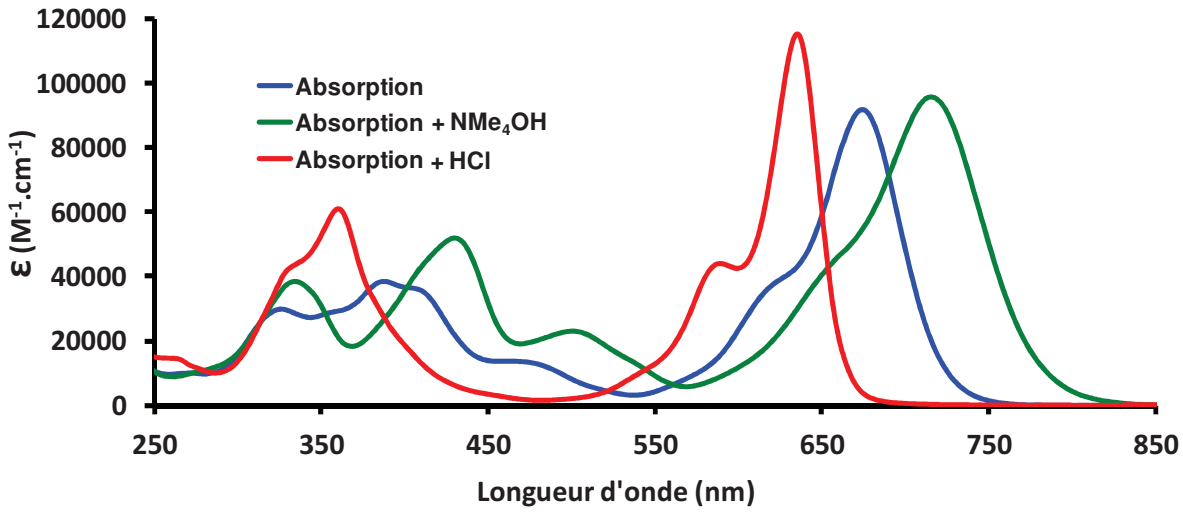


Figure 24 - Spectres d'absorption du composé **A** sous la forme neutre, acide et basique mesurés dans l'éthanol.

La molécule **A** sous sa forme neutre présente une bande d'absorption intense à 676 nm (transition $S_0 \rightarrow S_1$; $\varepsilon = 91000\ M^{-1}.cm^{-1}$). Dans la région 450-500 nm du spectre nous pouvons observer une bande large de plus faible intensité ($\varepsilon = 14000\ M^{-1}.cm^{-1}$) probablement due à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ du Bodipy.[46a] Plusieurs bandes d'absorptions sont présentes dans la région 320-420 nm provenant de plusieurs transitions dues à la présence des fonctions styryles et des groupements phényles. Après protonation de la molécule **A**, par ajout d'acide, plusieurs modifications de ses propriétés spectrales sont observées. Tout d'abord on observe un déplacement hypsochrome (de 676 à 637 nm) et hyperchrome (de 91,000 à 115,000 $M^{-1}.cm^{-1}$) de la transition $S_0 \rightarrow S_1$. Ceci s'explique par la protonation du doublet non-liant de l'azote entrainant ainsi une diminution de la densité électronique sur le cœur indacène. Le doublet libre non-liant de l'azote n'étant plus présent, le caractère donneur de ce fragment styryle se voit ainsi diminué provoquant une absorption caractéristique d'une transition $S_0 \rightarrow S_1$. On observe aussi un déplacement de la transition $S_0 \rightarrow S_2$ ainsi que les bandes centrées à 470, 408 et 391 nm pour donner lieu à une bande d'absorption plus intense à 362 nm ($\varepsilon = 61000\ M^{-1}.cm^{-1}$). Dans sa forme déprotonée, la transition $S_0 \rightarrow S_1$ subit un déplacement bathochrome (de

676 à 718 nm) avec un élargissement de la largeur à mi-hauteur causé par la présence simultanée de deux groupements fortement donneur (phénolate et amino). La transition $S_0 \rightarrow S_2$ subit les mêmes changements pour se trouver dans la région 420-500 nm. On constate aussi l'apparition d'une bande d'intensité moyenne à 430 nm et 335 nm probablement due à un transfert de charge intramoléculaire des deux bras styryles du composé vers le cœur Bodipy.

Les spectres d'émission des différentes espèces mesurés dans l'éthanol sont rassemblés dans la Figure 25.

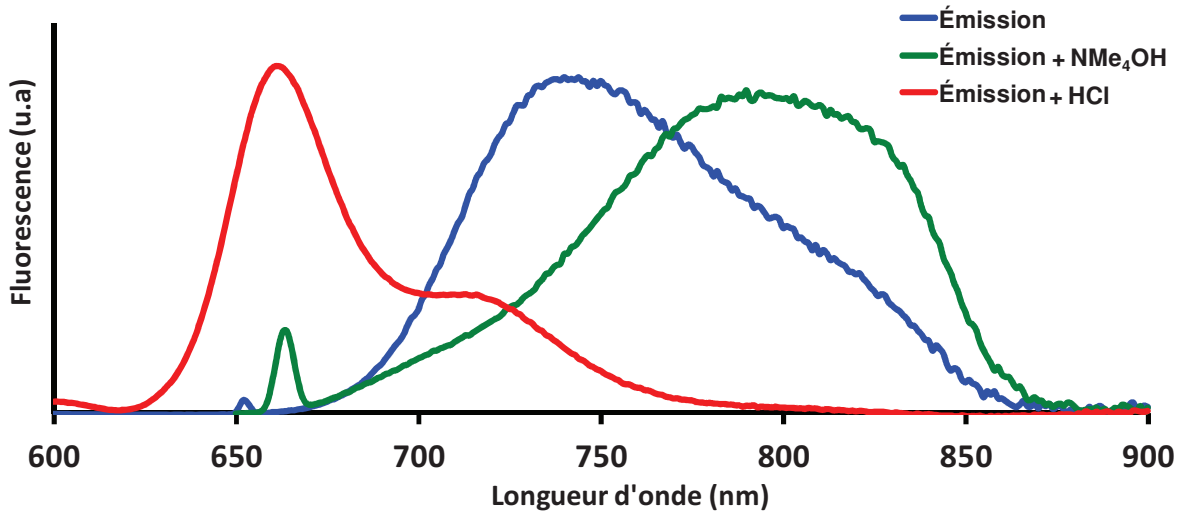
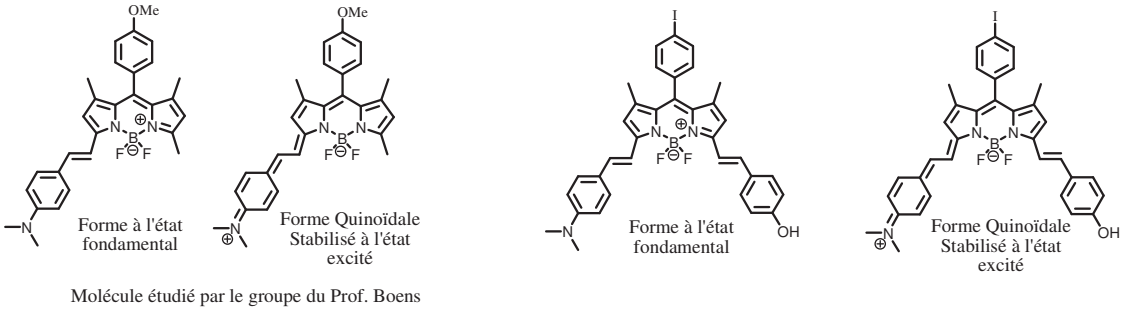


Figure 25 - Spectres d'émission du composé **A** sous la forme neutre, acide et basique mesurés dans l'éthanol. Excitation à 650 nm, 610 nm et 685 nm.

L'espèce neutre présente un maximum d'émission à 744 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 8%. Cette émission avec une structure non-définie présente un caractère de transfert de charge et est donc sensible au solvant. En effet, on peut constater un déplacement des maxima d'émission en fonction de la polarité du solvant. Le maximum d'émission passe ainsi de 714 nm dans le dioxane à 744 nm dans l'éthanol accompagné d'une diminution du rendement quantique de fluorescence de 23% dans le dioxane à 8% dans l'éthanol. Cet effet à déjà été constaté par le groupe du Prof. Boens sur un dérivé mono-styryle comportant le fragment 4-diméthylaminobenzène.[46a] Dans cet article il a été clairement montré l'influence de ce groupement sur les propriétés de fluorescence et les mêmes constatations peuvent être effectuées dans notre cas. Une faible dépendance de la nature des solvants est remarquée sur les propriétés d'absorption indiquant une très faible polarisation des états fondamentaux. Par contre, les propriétés de fluorescence sont quant à elles sensibles à la polarité du solvant. Cette sensibilité se traduit par une stabilisation du moment dipolaire de la molécule (atteint

durant l'excitation) par la cage de solvant qui l'entoure. Plus la polarité du solvant est grande, plus le niveau d'énergie de l'état relaxé est bas et plus le déplacement bathochrome du spectre d'émission est important. Selon Boens la forme quinoïdale (Figure 26) du composé est stabilisée par les solvants polaires et c'est cet état à charges séparées qui est responsable du caractère de transfert de charge de l'émission observé.



Molécule étudié par le groupe du Prof. Boens

Figure 26 - Représentation des différentes formes responsables de l'absorption et de l'émission.

Ce transfert de charge est presque inhibé sous la forme **protonée** retrouvant ainsi une émission caractéristique d'une transition $S_1 \rightarrow S_0$ avec un maximum d'émission à 662 nm (656 nm dans le dioxane) et un rendement quantique de fluorescence de 23% (40% dans le dioxane). Ce transfert de charge est exalté dans l'espèce **déprotonée** et son maximum d'émission est déplacé vers les plus basses énergies de 55 nm (de 744 à 799 nm) avec un rendement quantique de fluorescence de seulement 6%. La nature de cette émission peut être expliquée par les différentes formes résonantes stabilisées à l'état excité. Le phénolate obtenu en présence de base permet une délocalisation d'un doublet non-liant de celui-ci, ainsi que celui du groupement amino conduisant à plusieurs formes mésomères responsables de l'émission.

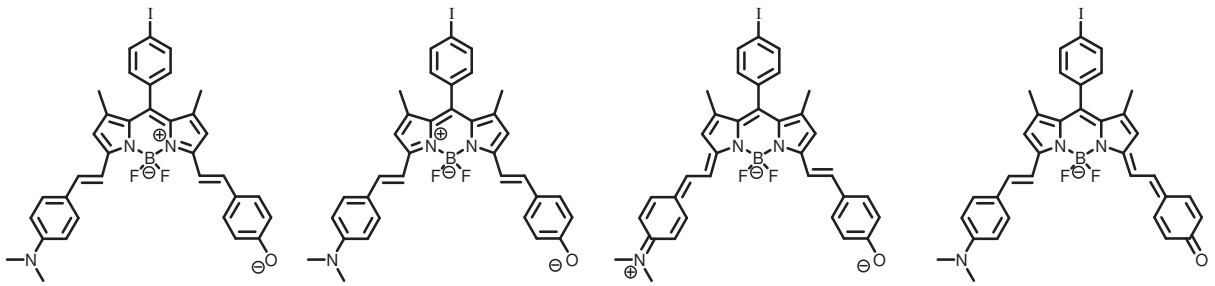


Figure 27 - Représentation des différentes formes responsables de l'absorption et de l'émission pour le composé **A** sous la forme basique.

Tableau 4 - Données spectroscopiques du composé **A** sous différentes formes.

composés	λ_{abs} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\lambda_{émi}$ (nm)	τ (ns)	ϕ_F [d] (%)	k_r [e] ($10^7 s^{-1}$)	k_{nr} [e] ($10^7 s^{-1}$)	Δs [f] (cm^{-1})
A	676	91000	744[a]	1,69	8	4,7	54,4	1350
A/H^+	637	115000	660[b]	1,92	23	12,1	40,5	545
A/B^-	718	95500	799[c]	1,31	6	4,6	72,3	1410

a) Excitation à 650 nm. b) Excitation à 610 nm. c) Excitation à 685 nm d) Rendements quantiques calculés avec pour référence tetramethoxydiisoindomethene-difluoroborate (MeOH, $\phi_F = 51\%$)[37] e) $k_r = \phi/\tau$, $k_{nr} = (1-\phi)/\tau$. f) Déplacement de Stokes.

Les modifications des propriétés spectrales du composé **A** sous ses différentes formes ont permis d'effectuer des dosages colorimétriques et fluorométriques par des ajouts successifs d'acide et de base. Le titrage s'effectue à l'aide de solutions d'éthanol aux concentrations d'acide (HCl) de $2{,}8.10^{-2}$ M et de base (NMe_4OH) de $4{,}8.10^{-3}$ M. Tous les spectres présentés ci-dessous sont corrigés de la dilution.

L'ensemble des titrages ont été effectués par le Dr Gilles Ulrich. La Figure 28 représente l'évolution des propriétés spectrales du composé **A** par ajouts successifs d'acide. Au cours du titrage on peut constater une diminution de la bande d'absorption à 676 nm avec une augmentation simultanée de celle à 637 nm. Sur le graphique a) on voit clairement trois points isobestiques (signalés par *) à 649, 524 et 377 nm. Le titrage fluorométrique s'effectue dans les mêmes conditions que pour le dosage colorimétrique. Les spectres d'émission (b) sont obtenus par excitation du composé au point isobestique à 377 nm.

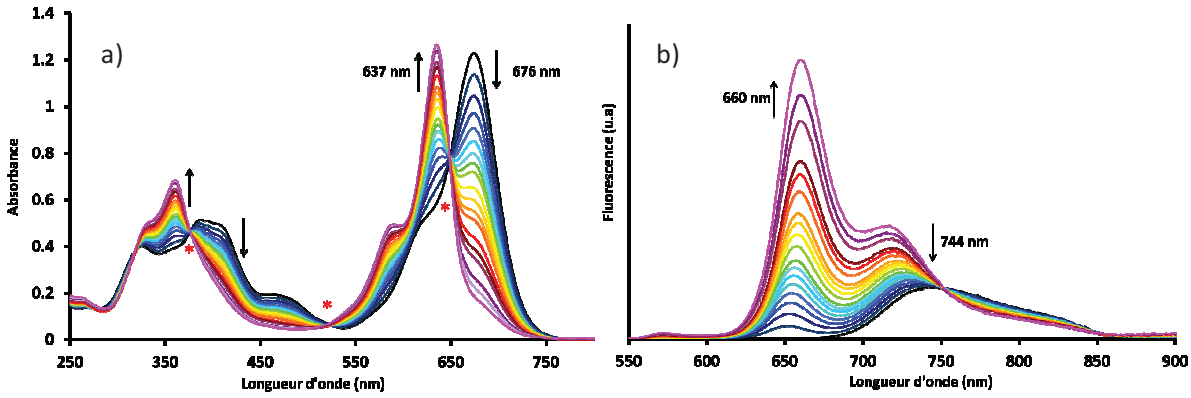


Figure 28- Evolution du spectre d'absorption a) et d'émission b) (excitation à 377 nm) en présence d'une quantité croissante d'HCl mesuré dans l'éthanol.

Les mêmes mesures ont été effectuées, toujours sur le composé **A**, mais cette fois-ci par des ajouts successifs de base. Au cours de l'ajout de base on observe les mêmes caractéristiques que pour l'ajout d'acide (Figure 28.a). Une diminution de la bande d'absorption à 676 nm

avec apparition simultanée de celles centrées à 721, 430 et 325 nm. Dans ce cas on voit quatre points isobestiques (signalés par *) à 693, 563, 410, et 351 nm. L'excitation de ce composé au point isobestique à 410 nm à différentes concentrations de base, nous montre une diminution de l'émission à 744 nm pour faire place à une plus faible à 800 nm (Figure 28 b).

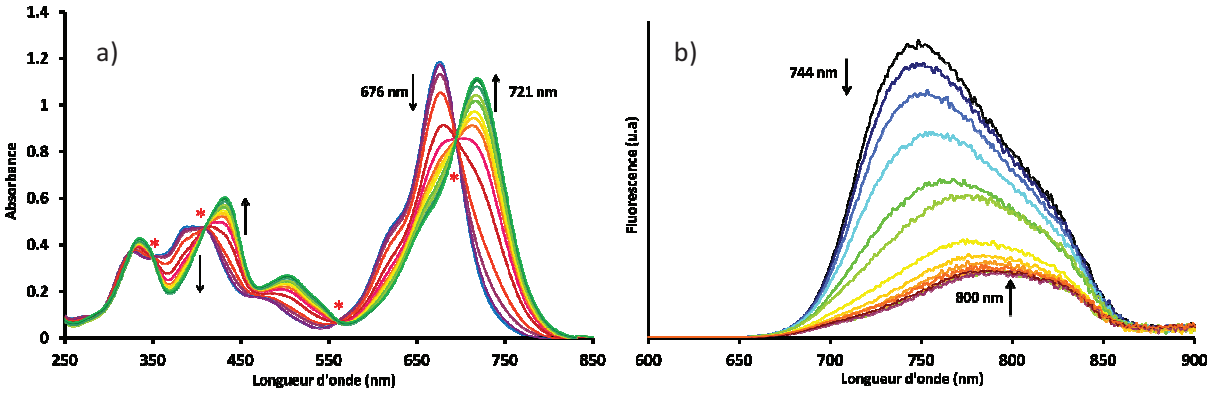


Figure 28- Evolution du spectre d'absorption a) et d'émission b) (excitation à 410 nm) en présence d'une quantité croissante de NMe_4OH mesuré dans l'éthanol.

Ces dosages nous ont permis de déterminer les différentes constantes d'association du protons H^+) et de l'ion hydroxyde (OH^-) avec la molécule **A**. Ces calcules ont été effectués par le Dr G. Ulrich à l'aide du logiciel mathématique SPECFIT. Nous trouvons ainsi une valeur de $\log K_{H+} = 2,8 \pm 0,1$ et $\log K_{OH-} = 3,8 \pm 0,1$.

6 Molécules Cibles B et C

Après les résultats encourageants obtenus sur la molécule **A** nous envisageons d'étendre la fonctionnalisation du Bodipy sur les positions 1-7 toujours par le biais d'une condensation de type Knoevenagel. La littérature mentionne très peu d'exemple d'une telle condensation sur ces positions. Pendant la réalisation de ce travail seul le groupe du Prof. Akkaya[47] avait réussi à substituer ces positions via cette condensation. Plus récemment de nouveaux exemples ont été publiés.[48]

Notre but est tout d'abord de synthétiser un Bodipy tétra-styryle comportant deux groupements différents en position 3,5 et en position 1,7 (molécule cible **B**).

6.1 Synthèse de la molécule cible B

La molécule cible **B** est obtenue en deux étapes (Schéma 11). La première étape consiste en une condensation entre le composé **1** et le 4-méthoxybenzaldéhyde introduit en excès (3 équiv.).[49] La molécule intermédiaire **25** est isolée avec un rendement de 87% après

recristallisation dans un mélange DCM/MeOH. Les méthyles en positions 1-7 ayant un caractère acide moins prononcé que ceux en positions 3,5[50] il est nécessaire d'utiliser un excès d'aldéhyde et être dans des conditions très concentrées (à la limite de l'évaporation totale du solvant). Ces conditions permettent d'isoler la molécule **B** avec un rendement de 45%.

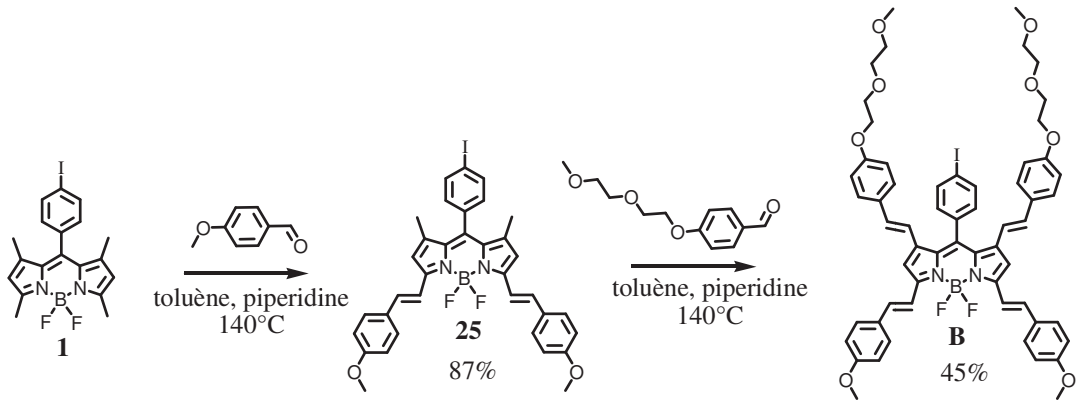


Schéma 11 - Synthèse de la molécule **B**.

6.2 Caractérisation RMN ^{1}H

Le spectre RMN ^{1}H du composé **B** est présenté Figure 29. Sur ce spectre nous retrouvons les signaux caractéristiques du groupement iodo-phényle annotés a et b ainsi que les protons vinyliques de la double liaison (annotés d) avec toujours la même constante de couplage (^{3}J = 16,5 Hz).

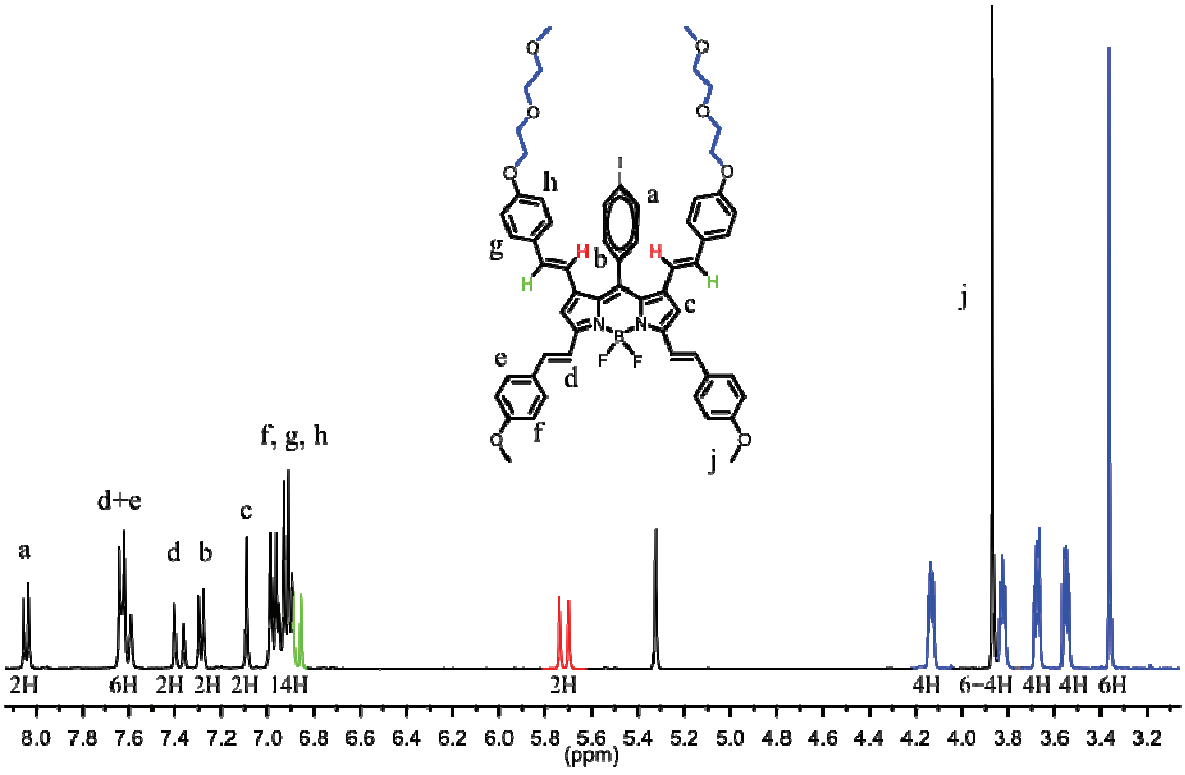


Figure 29 - Spectre RMN ^{1}H du composé **B** (CD_2Cl_2, ta).

Les signaux en bleu dans la région aliphatique du spectre correspondant aux groupements éthylène glycol, pouvant servir de référence pour la calibration, confirment la substitution des quatre méthyles. Les protons β-pyrroliques annotés c se retrouvent plus déblindés par rapport aux dérivés di-styryles (7,09 ppm contre 6,8 ppm en moyenne) dû à la tétra-substitution du cœur Bodipy. Le plus intéressant dans ce spectre est le déplacement chimique des protons de la double liaison des bras styryles en position 1,7, signalé en rouge sur le spectre. Ce déplacement chimique fortement blindé est dû à la proximité de ces protons avec le cône de blindage du groupement iodo-phényle alors que son homologue (en vert) plus éloigné n'est que très peu affecté.

Des monocristaux du composé **B**, obtenus par diffusion de pentane dans une solution d'acétate d'éthyle ont permis d'obtenir sa structure cristallographique par diffraction des rayons X, structure déterminée en collaboration avec le Dr Pascal Retailleau à Gif sur Yvette.

La structure moléculaire du composé **B** (Figure 30) confirme la tétra-substitution et la configuration *trans* des doubles liaisons des bras styryles. Le noyau indacène est plan et le groupement iodo-phényle est quasiment orthogonal (l'angle dièdre entre le plan de l'indacène et celui du iodo-phényle est égal à 88,5(2)° empêchant une conjugaison étendue entre ces unités. Cette position orthogonale est due à l'encombrement stérique des bras styryles en position 1,7. L'angle dièdre entre l'iodo-phényle et le plan BF_2 est de 1,8(4)°. Ce dernier forme avec le cœur indacène un angle de 89,4(4)°. En moyenne les liaisons B-N et B-F présentent des longueurs respectives de 1,535(6) et 1,391(6) Å. Les angles N1-B-N2, F1-B-F2, N1-B-F1 et N2-B-F2 ont des mesures respectives de 107,5(3)°, 108,6(4)°, 109,2(4)° et 110,2(2)° confirmant ainsi une géométrie tétraédrique autour de l'atome de Bore. Les longueurs moyennes des liaisons N1-C4 et N2-C5 de 1,374(6) Å sont plus élevées que les longueurs habituellement mesurées pour ce type de composé et sont assez proches des longueurs des liaisons N1-C1 et N2-C8 mesurées à 1,388(6) Å.

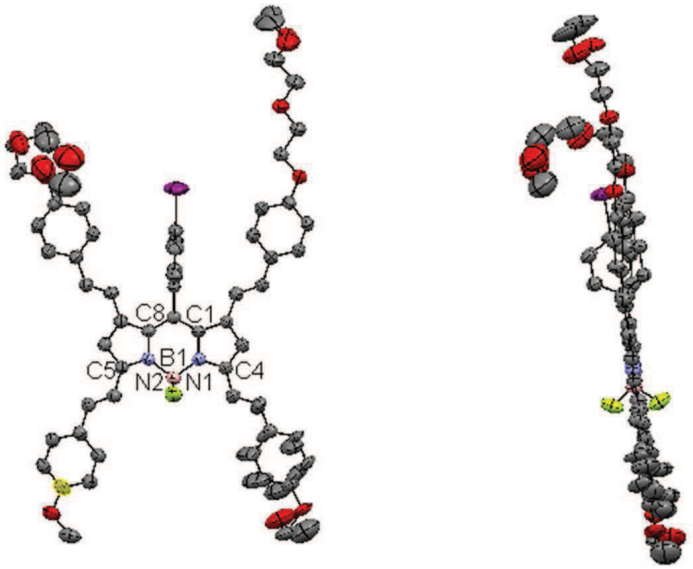


Figure 30 - Représentation ORTEP du composé **B**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

7 Synthèse de la molécule cible C.

Cette synthèse s'effectue au départ du composé **22b** obtenu lors de la synthèse du composé **A**. La première étape est une substitution nucléophile SN_2 faisant réagir le phénolate (obtenu après traitement du phénol avec du K_2CO_3) sur du iodométhane dans l'acétonitrile comme solvant pour obtenir l'intermédiaire **26** avec un rendement de 50% (Schéma 12). Le dérivé di-alkyle (composé **25**) est aussi isolé avec un rendement de 16%. Des conditions similaires sont utilisées dans la seconde étape, l'électrophile utilisé est le bromobutane, pour donner le composé **27** avec un rendement de 85%. La première condensation sur les positions 1 ou 7 se fait à l'aide du PEG 3 (cf. partie A chapitre II Schéma 3) ce qui permet grâce à sa forte polarité de faciliter la purification par colonne de silice. Les conditions de synthèse élaborées précédemment ont permis d'isoler le Bodipy tri-styryle avec un rendement de 35% sous la forme d'un mélange équimolaire de régioisomères ne pouvant être séparé par chromatographie sur colonne de silice. La réaction faisant intervenir ce dernier avec le 4-diméthylaminobenzaldéhyde nous permet d'obtenir le composé cible **C** avec un rendement de 56%, obtenu sous forme d'un mélange.

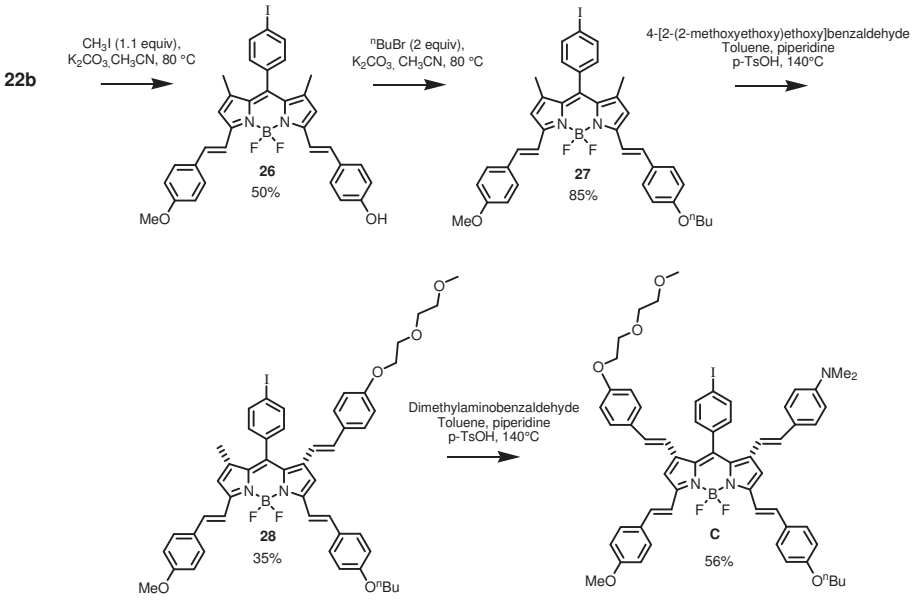


Schéma 12 - Synthèse du composé cible **C**.

7.1 Caractérisation par RMN ^{1}H.

Le spectre RMN ^{1}H du composé **C** est présenté Figure 31. Sur ce spectre nous pouvons aisément identifier tous les signaux caractéristiques de chaque substituant des différents bras styryles, à savoir la chaîne PEG, le groupement méthoxy, la chaîne butyle, les protons β-pyrroliques, les méthyles liés à la fonction amino.

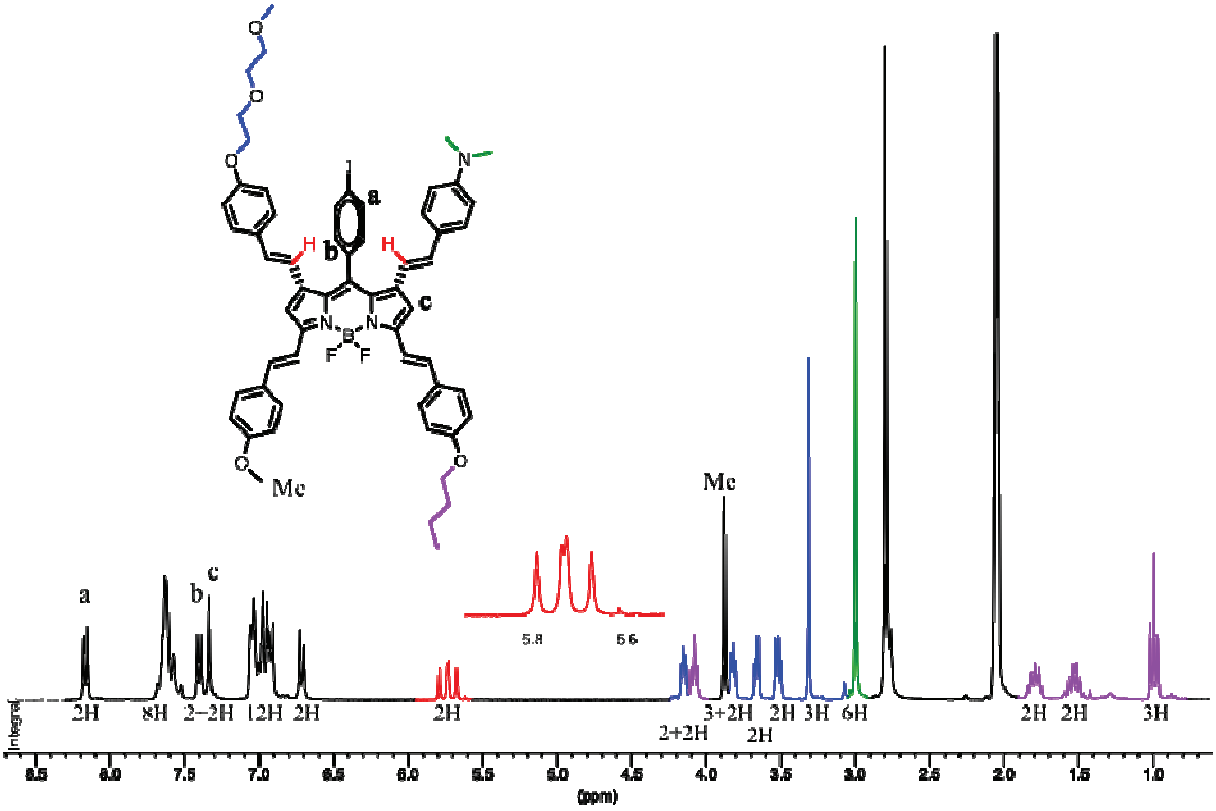


Figure 31 - Spectre RMN ^{1}H du composé **C** (d_6-acétone, ta).

Nous retrouvons à 5,7 ppm le signal caractéristique des protons vinyliques en position 1-7. Sur l'agrandissement nous pouvons distinguer deux doublets dus aux différents groupements positionnés en para du cycle aromatique.

8 Propriétés photo-physiques des molécules cibles B et C.

Les spectres d'absorption et d'émission des composés **22a, 27, 28** et **B** ont été réalisés dans le dioxane à température ambiante et sont représentés Figures 32 et 33. Une première constatation à la lecture de ce graphique est un déplacement bathochrome et hyperchrome de la transitions $S_0 \rightarrow S_1$ en fonction du degré de substitution. La fonctionnalisation des positions 3,5 engendre un déplacement des maxima d'absorptions d'environ 70 nm par substituant. En revanche la substitution des positions 1,7 provoque seulement un déplacement de 20 à 25 nm par groupement. Ce faible déplacement peut se traduire par une délocalisation électronique moins étendue sur ces positions. Ce déplacement bathochrome en fonction du degré de substitution est aussi observé pour la transition $S_0 \rightarrow S_2$ ce déplaçant de 380 nm pour les dérivés mono-styryles à 500 nm pour les dérivés tétra-styryles. Nous constatons aussi cette évolution pour les absorptions localisées dans la gamme 300-400 nm correspondant aux fragments styryles des molécules.

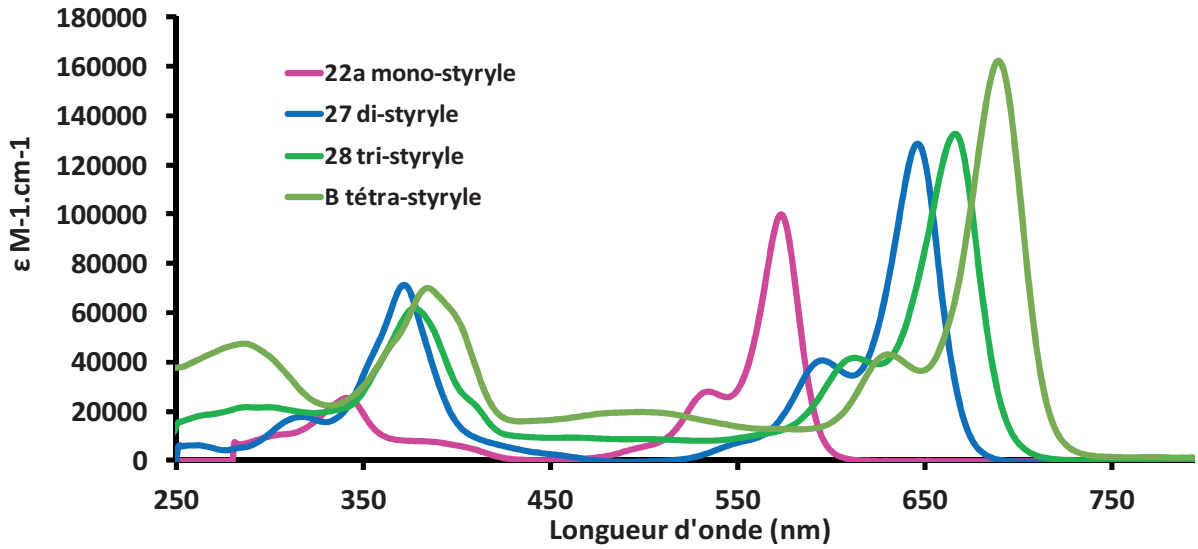


Figure 32 - Spectres d'absorptions des composés **22a**, **27**, **28** et **B** mesurés dans le dioxane à température ambiante.

Dans tous les cas le spectre de fluorescence est l'image miroir de la transition de plus basse énergie indiquant que les niveaux vibrationnels sont les mêmes dans l'état fondamental et l'état excité. Le faible déplacement de Stokes et des temps de vie de l'ordre de la nano

seconde sont en faveur d'un état émissif singulet. Aucune modification notoire des spectres d'absorption et d'émission mesurés dans différents solvants montre la faible polarisation de l'état fondamental et de l'état excité.

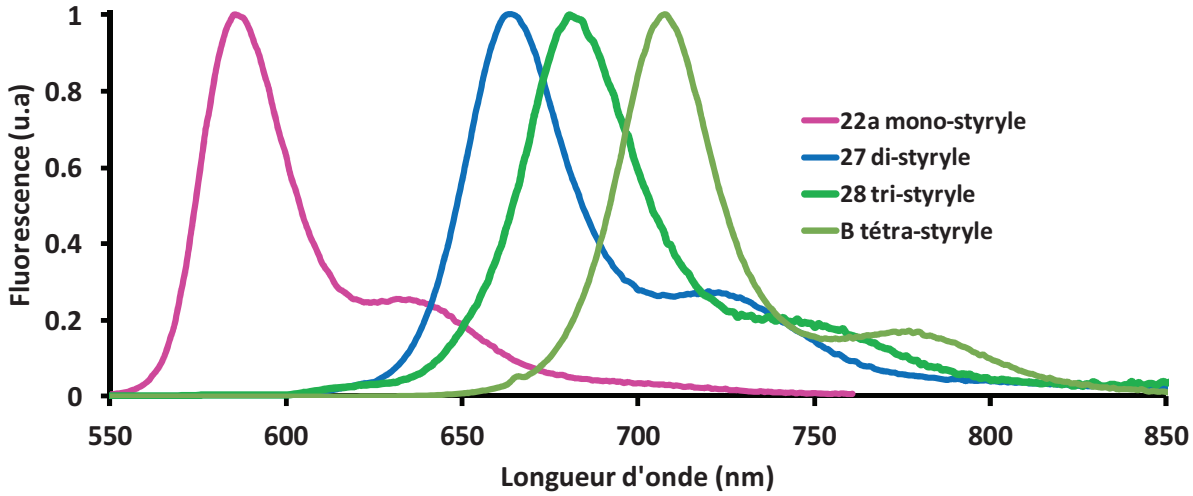


Figure 33 - Spectres d'émissions des composés **22a**, **27** (λ_{exc} à 570 nm), **28** (λ_{exc} à 590 nm) et **B** (λ_{exc} à 665 nm) mesurés dans le dioxane à température ambiante.

La faible influence de la substitution des positions 1-7 peut être observée sur la superposition des composés **B** et **C** représentées Figure 34. La structure de la bande d'absorption du composé **C** est très similaire à celle du composé **B** traduisant une faible différence de polarisation entre ces deux composés. Précédemment nous avons pu constater la forte influence du groupement amino (inséré en positions 3 et 5) sur les propriétés de fluorescence du Bodipy. Dans le composé **C** cette influence parait plus faible au vu des données photo-physiques rassemblées Tableau 3. En effet, la comparaison du temps de vie, des constantes de vitesse radiative (k_r) et non radiative (k_{nr}) du rendement quantique de fluorescence et des déplacements de Stokes entre les composés **A**, **B** et **C** semblerait confirmer cette hypothèse.

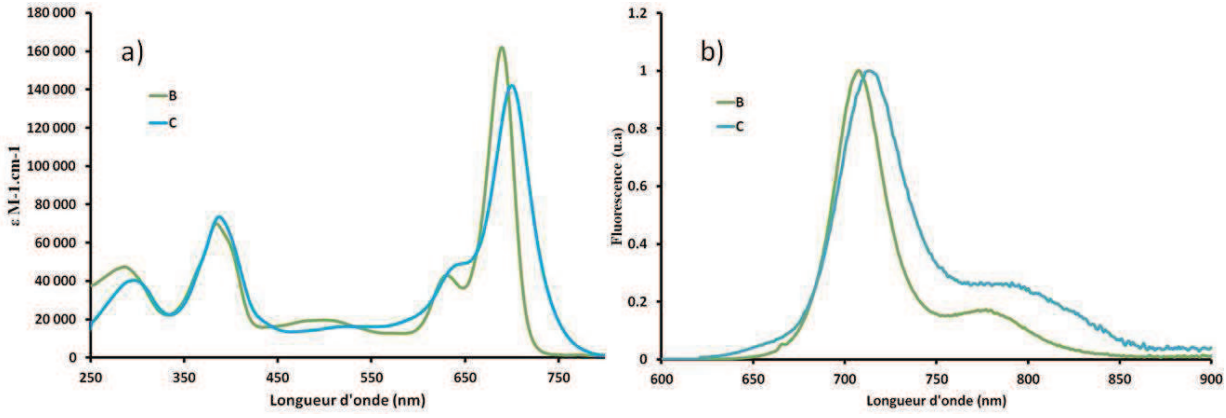


Figure 34 - Spectres d'absorption a) et d'émission b) des composés **B** (excitation à 665 nm) et **C** (excitation à 610 nm) mesurés dans le dioxane à température ambiante.

Tableau 5 - Données photo-physiques des composés **22a**, **22b**, **26**, **27**, **28**, **A**, **B** et **C**.

Composés	λ_{abs} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\lambda_{émi}$ (nm)	Φ_F @λ_{exc} (nm)[a]	τ (ns)	k_r[b] (10^7 s^{-1})	k_{nr}[b] (10^7 s^{-1})
22a	573	100,000	585	57% @ 570	6,3	9	6,8
22b	647	114,000	662	50% @ 570	1,8	2,8	27,8
26	646	125,000	663	60% @ 570	2,1	28,6	19,0
27	646	120,000	660	57% @ 570	4,5	12,7	9,5
28	666	132,000	679	61% @ 590	2,0	30,5	19,5
A	676	91000	744	8% @ 650	1,69	4,7	54,4
B	689	142,000	708	34% @ 665	5,8	5,8	11,4
C	700	142,000	714	13% @ 610	4,7	18,6	124

a) Rendements quantiques calculés avec pour référence le tetramethoxydiisoindomethene-difluoroborate (MeOH, $\phi_F = 51\%$)[37] et Cresyl Violet (EtOH, $\phi_F = 50\%$)[36]. b) $k_r = \phi/\tau$, $k_{nr} = (1-\phi)/\tau$.

9 Conclusion.

L'insertion des fonctions phénol et amino en position 3,5 par le biais d'une condensations de type Knoevenagel nous a permis d'obtenir un nouveau fluorophore possédant des propriétés photo-physiques intéressantes. Les propriétés d'absorption de ce composé peuvent être modifiées assez simplement par ajout d'acide ou de base et ainsi obtenir une gamme d'absorption allant de 637 à 718 nm tout en conservant ses propriétés émissives. Ainsi en fonction de la valeur de l'absorbance ou de l'intensité de fluorescence il est possible de déterminer la concentration de l'analyte présent dans le milieu. Une continuité à ce travail serait d'insérer une fonction hydrosolubilisante, un groupement phosphonate par exemple, et ainsi pouvoir déterminer la pKa des fonctions amino et phénol en solution aqueuse.

Une méthodologie de synthèse conduisant à des dérivés tri- et tétra-styryles a été mise en place avec succès. Nous avons pu ainsi constater que les positions 1,7 offraient une délocalisation moins étendue que les positions 3,5. La caractérisation de ces composés par RMN du proton a montré l'influence du cône de blindage du phényle en position méso sur les

fonctions vinyles des bras styryles. Ainsi ces protons ont un déplacement chimique plus blindé que leurs homologues en 3,5. Les études photo-physiques de ces nouveaux composés ont montré que la substitution en position 1,7 n'avait que très peu d'influence sur les différentes transitions électroniques habituellement observés. Cette tétra substitution offre donc la possibilité d'avoir quatre groupements différents sur le cœur indacène. En choisissant judicieusement les aldéhydes correspondant pour la condensation il serait possible d'obtenir une sonde multifonction répondant à plusieurs perturbations.

Références Bibliographiques

1) Haugland, R. P. ; *Handbook of fluorescent Probes and research Chemicals, 6th ed.* ; Molecular Probes: Eugene, OR, **1996**.

2) Weissleder, R. ; Ntziachristos, V. *Nat Med.* **2003,** *9*, 123-128.

3) Bechara, G. Thèse de doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, **2010**.

4) Treibs, A. ; Kreuzer, F.-H. ; *Liebig Ann. Chem*. **1968**, *718*, 208-223.

5) Shah, M. ; Thangaraj, K. ; Soong, M.-L. ; Wolford, L. T. ; Boyer, J; H. ; Politzer, I. R. ; Pavlopoulos, T. G. *Heteroat. Chem*. **1990**, *1*, 389-399.

6) Boyer, J. H. ; Haag, A. M. ; Sathyamoorthi, G. ; Soong, M.-L. ; Thangaraj, K. ; Pavlopoulos, T. G. *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 39-49.

7) Li, L. ; Han, J. ; Nguyen, B. ; Burgess, K. *J. Org. Chem*. **2008**, *73*, 1963-1970.

8) Altigan, S. ; Ekmekci, Z. ; Lale Dogan, A. ; Guc, D. ; Akkaya, E. U. *Chem. Commun*., **2006**, 4398-4400.

9) Altigan, S. ; Ozdemir, T. ; Akkaya, E. U. *Org. Lett*., **2008**, *18*, 4065-4067.

10) Zhu, S. ; Zhang, J. ; Vegesna, G. ; Luo, F.-T. ; Green, S.-A. ; Liu, H. *Org. Lett*. **2011**, *13*, 438-441.

11) Zhu, S. ; Dorh, N. ; Zhang, J. ; Vegesna, G. ; Li, H. ; Luo, F.-T. ; Tiwari, A. ; Liu, H. *J. Mater. Chem.,* **2012**, *22*, 2781-2790.

12) Romieu, A. ; Brossard, D. ; Hamon, M. ; Outaabout, H. ; Portal, C. ; Renard, P.-Y. *Bioconjugate Chem*. **2008**, *19*, 279-289.

13) Niu, S.-L. ; Ulrich, G. ; Ziessel, R. ; Kiss, A. ; Renard, P.-Y. ; Romieu, A. *Org. Lett*. **2009**, *11*, 2049-2052.

14) Niu, S.-L. ; Massif, C. ; Ulrich, G. ; Ziessel, R. ; Renard, P.-Y. ; Romieu, A. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 66-69.

15) Niu, S.-L. ; Massif, C. ; Ulrich, G. ; Renard, P.-Y. ; Romieu, A. ; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7229-7242.

16) Kamotsu, T. ; Urano, Y. ; Fujikawa, Y. ; Kobayashi, T. ; Kojima, H. ; Terai, T. ; Hanaoka, K. ; Nagano, T. *Chem. Commun*. **2009**, 7015-7017.

17) Tasior, M. ; Murtagh, J. ; Frimmansson, D.O. ; McDonnell, S.O. ; O'Shea, D.F. *Org. Biomol. Chem*. **2010**, *8*, 522-525.

18) Hornillos, V. ; Carrillo, E. ; Rivas,L. ; Amat-Guerri, F. ; Acuña, A.U. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2008**, *18*, 6336-6369.

19) Gieβler, K. ; Griesser, H. ; Görhinger, D. ; Sabirov, T. ; Richert, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *19*, 3611-3620.

20) Vo-Hoang, Y. ; Micouin, L. ; Ronet, C. ; Gachelin, G. ; Bonin, M. *ChemBioChem* **2003**, *4*, 27-33.

21) Eszter Borbas, K. ; Chandrashaker, V. ; Muthiah, C. ; Hooi Ling Kee ; Holten, D. ; Lindsey, J.S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3145-3158.

22) Ulrich, G. ; Goze, C. ; Guardigli, M. ; Roda, A. ; Ziessel, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3694-3698.

23) Moody, C.J. ; Miller, D.J. ; *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 2257-2268.

24) Ulrich, G. ; Ziessel, R. ; Niu, S. L. ; Haeffele, A. ; Bura, T. ; WO2010076516 A1 20100708.

25) *Protective Groups in Organic Synthesis, Third Edition.* Theodora W. Greene, Peter G.M. Wuts

26) *Purification of Laboratory Chemicals, Third Edition*. Perrin, D.D. ;Armarego, W. L. F. Pergamon Press

27) Xu, Y. ; Flavin, M.-T. ; Xu, Z.-Q. *J. Org. Chem.* **1996,** *61,* 7697-7701.

28) Goze, C. ; Ulrich, G. ; Ziessel, R. *Org. Lett*. **2006**, *8*, 4445-4448.

29) Cunico, R. F. ; Bedell, F. ; *J. Org. Chem*. **1980,** *45*, 4797-4798.

30) Saki, N. ; Dinc, T. ; Akkaya, E. U. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2721-2725.

31) Karolin, J. ; Johanson, L. B-A. ; Strandberg, L. ; Ny, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801-7806.

32) Yu, Y.-H. ; Descalo, 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*, 176-187.

33) Mujumbar, R. B. ; Ernst, L. A. ; Mujumbar, S. R. ; Lewis, C. J. ; Waggoner, A. S. *Bioconjugate Chem.*, **1993**, *4*, 105-111.

34) Mujumbar, S. R. ; Mujumbar, R. B. ; Grant, C. M. ; Waggoner, A. S. *Bioconjugate Chem.,* **1996**, *7*, 356-362.

35) Olmsted, J. *J. Phys. Chem*. **1979**, *83*, 2581-2584.

36) Ulrich, G. ; Goeb, S. ; De Nicola, A. ; Rateilleau, P. ; Ziessel, R. *Synlett*, **2007**, *10*, 1517-1520.

37) Valeur, B. *Molecular Fluorescence : Principles and applications* ; Wiley-VCH, 2001.

38) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. ; Kluwer academic : New York, 2006.

39) Gareis, T. ; Huber, C. ; Wolfbeis, O. S. ; Daub, J. *Chem. Commun*., **1997**, *18*, 1717-1718.

40) Rurack, K. ; Kollmannsberger, M. ; Daub, J. ; *New J. Chem.,* **2001**, *25*, 289-292.

41) Rurack, K. ; Kollmannsberger, M. ; Resch-Genger, U. ; Daub, J. ; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122,* 968-969.

42) Lee, C.-H. ; Yoon, H.-J. ; Shim, J.-S. ; Jang, W.-D. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4513-4516.

43) Sun, H. ; Dong, X. ; Liu, S. ; Zhao, Q. ; Mou, X. ; Yang, H.-Y. ; Huang, W. *J. Phys. Chem. C,* **2011**, *115*, 19947-19954.

44) Ziessel, R. ; Ulrich, G. ; Harriman, A. ; Alamiry, M. A. H. Stewart, B. ; Retailleau, P. *Chem. Eur. J*. **2009**, *15*, 1359-1369.

45) a) Baruah, M. ; Qin, W. ; Flors, C. ; Hofkens, J. ; Vallée, R. A. L. ; Beljonne, D. ; Van de Auweraer, M. ; De Borggraeve, W. M. ; Boens, N. *J Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5998-6009. b) Rurack, K. ; Kollmannsberger, M. ; Daub, J. ; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 396-399 ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 385-387. c) Saki, N. ; Dinc, T. ; Akkaya, E. U. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2721-2725.

46) Coskun, A. ; Deniz, E. ; Akkaya, E. U. *Org. Lett*. **2005**, *7*, 5187-5189.

47) a) Buyukcakir, O. ; Bozdemir, O. A. ; Kolemen, S. ; Erbas, S. ; Akkaya, E. U. *Org. Lett*. **2009**, *11*, 4644-4647. b) Kostereli, Z. ; Ozdemir, T. ; Buyukcakir, O. ; Akkaya, E. U. *Org. Lett*. **2012**, *14*, 3636-3639.

48) Zhu, S. ; Zhang, J. ; Vegesna, G. ; Tiwari, A. ; Luo, F. T. ; Zeller, M. ; Luck, R. ; Li, H. ; Green, S. ; Liu, H. *RSC Adv*., **2012**, *2*, 404-407.

49) Descalzo, Y.-H. ; Shen, A. B. ; Röhr, Z. ; Liu, H. ; Wang, Q. ; Spieles, Y. W. ; Li, M. ; Rurack,Y. Z. ; You K. *Chem. Asian J*. **2006**, *1-2*, 176-187. b) Ziessel, R. ; Ulrich, G. ; Harriman, A. ; Alamiry, M. A. H. ; Stewart, B. ; Retailleau, P. *Chem. Eur. J*. **2009**, *15*, 1359-1369.

50) Buyukcakir, O. ; Bozdemir, O. A. ; Kolemen, S. ; Erbas, S. ; Akkaya, E. U. *Org. Lett*., **2009**, *11*, 4644-4647

Chapitre III

Synthèse d'édifices multichromophoriques à base de Bodipys.

1 Introduction

La photosynthèse naturelle dans les plantes et certaines bactéries est l'un des processus les plus importants des systèmes biologiques. Dans la première étape de ce processus les photons, fournis par le soleil, sont absorbés par plusieurs chromophores. Cette énergie collectée est ensuite transférée vers un unique centre réactionnel (Figure 1)[1] où ce flux d'énergie est transformé en énergie chimique. Cette transformation d'énergie permet de réduire le dioxyde de carbone en sucres et d'oxyder l'eau en oxygène. Ce modèle, sous une forme simplifiée a été largement imité par les chimistes pour simuler ce mécanisme complexe et en comprendre les fondements. L'étude du transfert d'énergie d'un chromophore vers un autre a été rendu possible grâce à l'apparition dans les années 50 de deux théories émises par deux illustres spectroscopistes Förster et Dexter. Ces théories permettent de mettre en évidence les différents modes de désexcitation des états excités et de transfert d'énergie pouvant s'opérer dans de tel système. L'application des règles découlant de ces théories a été étendue à divers domaines, notamment la biologie. Une des problématiques en biotechnologie est la conception de systèmes possédant des propriétés bien spécifiques telle qu'une bonne stabilité, un rendement quantique de fluorescence élevé et un large déplacement de Stokes. Comme nous avons déjà pu le constater les dérivés de la famille des Bodipys possèdent de telles propriétés. Cependant les déplacements de Stokes restent limités à environ 600 cm^{-1}. Cette contrainte, liée aux propriétés intrinsèque de la molécule, peut-être contournée par le biais de transformations chimiques appropriées. Ainsi, la construction d'un édifice supramoléculaire

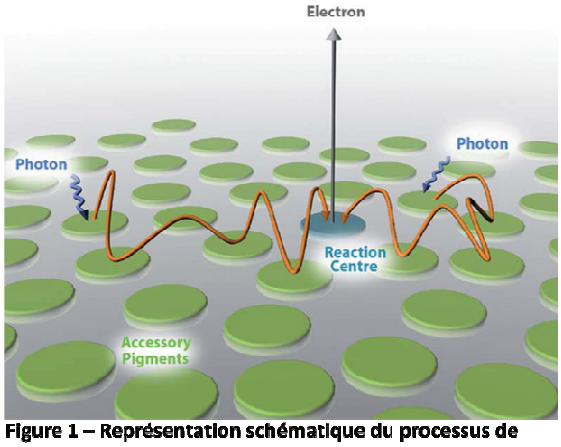


Figure 1 – Représentation schématique du processus de photosynthèse

possédant plusieurs chromophores, dont leurs propriétés photo- physiques sont bien distinctes, permet d'obtenir une nouvelle entité avec un déplacement de Stokes virtuel plus élevé.

Rappelons brièvement les notions impliquées dans la détermination des différents processus de transfert d'énergie.

2 Mécanisme de Dexter

Ce mécanisme est un double échange d'électron entre un donneur (D) et un accepteur (A) d'énergie.[2] Un bon recouvrement orbitalaire entre ces deux unités est nécessaire et est favorisé lorsque D et A sont liés par un système conjugué.

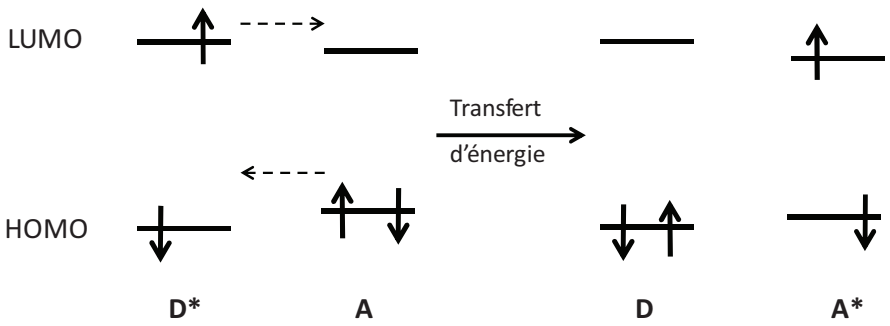


Figure 2 - Mécanisme de transfert d'énergie décrit par Dexter.

La détermination des constantes associées à ce mécanisme peut se déterminer à l'aide de l'équation 1.

$$k_{Dexter} = Kexp(-\beta R_{DA}) \quad \text{(Équation 1)}$$

Où K est un facteur expérimental, R_{DA} est la distance séparant le donneur et l'accepteur et β est un facteur d'atténuation qui donne une idée de l'efficacité de transfert. L'efficacité est liée à la nature de l'espaceur conjugué. La dépendance exponentielle de cette constante à la distance R_{DA} rend ce mécanisme efficace sur de courtes distances, généralement inférieures à 10 Å.

3 Mécanisme de Förster

Ce mécanisme est un transfert d'énergie par interaction dipôle-dipôle, il est souvent mentionné comme mécanisme coulombique ou de résonance.[3] Contrairement au mécanisme

de Dexter celui-ci ne nécessite pas de recouvrement orbitalaire et il n'y a pas de double échange d'électron.

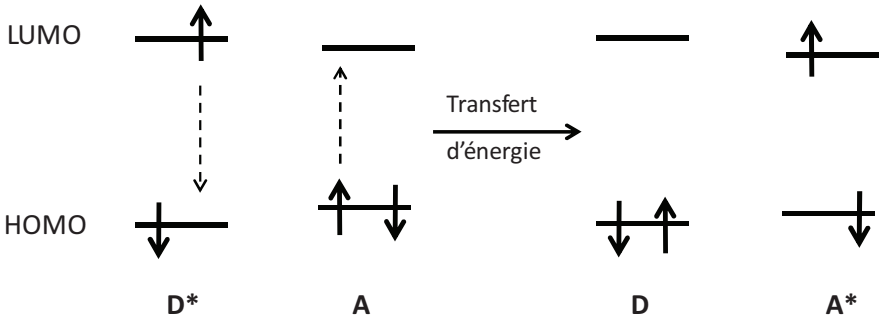


Figure 3 - Mécanisme de transfert d'énergie décrit par Förster.

La détermination des constantes associées à ce mécanisme peut se déterminer à l'aide de l'équation 2.

$$k_{en}^{F} = 8{,}8.10^{-25}\frac{K^2\,\phi}{n^4\,\tau\,r_{DA}^6}J_F \quad \text{(Équation 2)} \qquad J_F = \frac{\int F(\bar{\nu})\varepsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}^4 d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu})d\bar{\nu}} \quad \text{(Équation 3)}$$

Où K est un facteur statistique lié à l'orientation des dipôles, ϕ (%) et τ (ns) sont respectivement le rendement quantique de fluorescence et le temps de vie du donneur, n est l'indice de réfraction du milieu, r_{DA} la distance (Å) entre le donneur et l'accepteur et J_F l'intégrale de recouvrement spectrale entre l'émission du donneur ($F(\bar{\nu})$) et l'absorption de l'accepteur ($\varepsilon(\bar{\nu})$) exprimé en cm^{-1}. La dépendance molle de la vitesse de transfert d'énergie k_{en}^{F} en $1/r_{DA}^6$ permet à ce mécanisme de s'opérer sur de grandes distances, allant jusqu'à 100 Å. Un transfert d'énergie suivant ce processus peut seulement avoir lieu s'il y a un recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur (Figure 3). Notons dans ce cas que le déplacement de Stockes par irradiation dans le donneur se trouve considérablement augmenté.

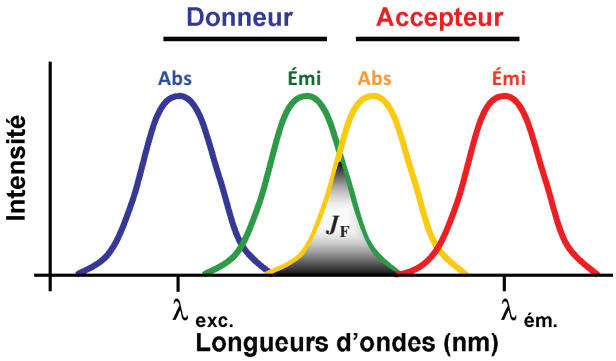


Figure 3 - Représentation graphique du recouvrement spectral J_F entre un donneur et un accepteur d'énergie

4 Etat de l'art en la matière

La construction d'édifice supramoléculaire pour l'étude du transfert énergétique peut se faire par le biais de trois principales architectures comme représentées Figure 4.

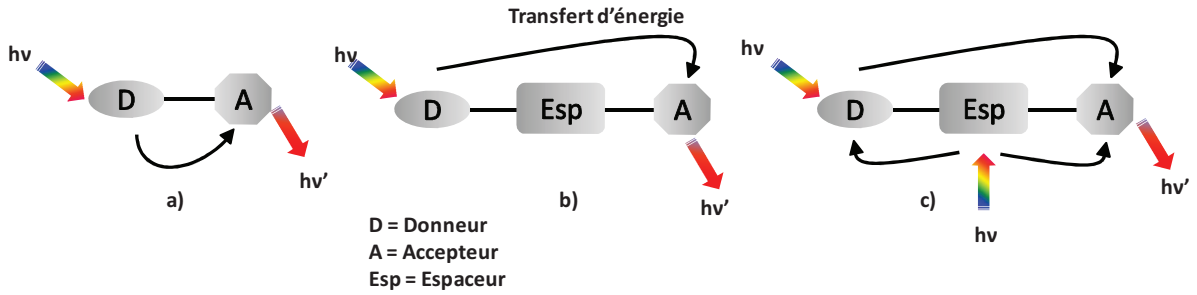


Figure 4 - Représentation schématique des différents modes de connexion entre un donneur (D) et un accepteur (A) d'énergie.

Un des modèles le plus simple, d'un point de vue synthétique, est sans doute la configuration où le donneur et l'accepteur sont directement liés de façon covalente (Figure 4a). En fonction du mode de connexion le transfert d'énergie peut s'opérer via un mécanisme de Dexter et/ou de Förster. C'est la détermination des différentes constantes qui permettra de déterminer quel mécanisme prédomine. En effet les constantes de vitesse associées au mécanisme de Dexter sont en générale beaucoup plus élevées que celles rencontrées pour un mécanisme de Förster.

La seconde architecture proposée possède un espaceur entre les deux chromophores (Figure 4b). Dans ce cas l'espaceur ne possède pas de propriété optique spécifique et donc ne participe pas au transfert d'énergie. Dans cette configuration il est raisonnable de penser que le transfert énergétique s'opère essentiellement via le mécanisme décrit par Förster.

Dans le cas où cet espaceur possède des propriétés optiques (Figure 4c) la détermination des modes de transfert est là aussi possible au vu des valeurs des constantes de transfert, comme dans le cas D-A. Généralement ce pont possède des propriétés optiques dans l'UV et permet donc d'augmenter considérablement le déplacement de Stokes virtuel du système.

Notons que ces schémas ne comportent qu'un seul donneur. Cependant il est possible, et c'est souvent le cas, d'insérer plusieurs donneurs dont les propriétés optiques sont complémentaires on parle alors de polyades. Ainsi plusieurs voies de désexcitation sont possibles. Il se peut que le transfert se fasse préférentiellement selon une direction ou encore qu'il y ait compétitivité

entre les différents chromophores. Il existe de nombreux exemples dans la littérature faisant part d'études de transfert énergétiques au travers de polyades.[4]

4.1 Configuration D-A.

Dans la configuration donneur-accepteur (D-A) nous pouvons citer en exemples les travaux réalisés indépendamment par l'équipe du Dr Ng[5] et ceux entrepris au laboratoire.[6] Les systèmes synthétisés par Ng et coll. utilisent comme tandem donneur-accepteur une subphthalocyanine et des dérivés de Bodipys. Dans le premier cas présenté (Figure 5a), le rôle de l'accepteur d'énergie est assuré par la subphthatalocyanine alors que celui du donneur revient au Bodipy. Lors d'une excitation à 470 nm le Bodipy transfert son énergie à la subphthalocyanine émettant ainsi à 570 nm. L'efficacité de transfert a été déterminé et s'élève à 98%. Dans le second système les rôles sont inversés. En effet, une condensation de type Knoevenagel sur le Bodipy à l'aide du 4-méthoxybenzaldéhyde fournit le dérivé di-styryle possédant des maximas d'absorption (645 nm) et d'émission (653 nm) déplacés vers les plus grandes longueurs d'onde. Une excitation à 515 nm sur la subphthalocyanine permet de transférer son énergie vers le Bodipy et ainsi d'engendrer une émission à 653 nm avec un transfert énergétique s'élevant à 98%.

Le système synthétisé au laboratoire comporte comme accepteur un dérivé di-styryle possédant une fonction aminobenzène (Figure 5c). Pour des longueurs d'onde d'excitation à 670, 555 ou 430 nm une émission unique est observée à 762 nm correspondant à la transition radiative $S_1 \rightarrow S_0$ du fragment Bodipy. La comparaison des rendements quantiques entre les composés modèles et le système montre une efficacité de transfert d'énergie de 99%. Comme nous avons pu le voir au premier chapitre la fonction diméthylaminobenzène est sensible à la présence d'acide[7] ce qui a pour effet de déplacer les maxima d'absorption (623 nm) et d'émission (634 nm). Ces changements provoquent une augmentation de la valeur de l'intégrale du recouvrement spectral qui a pour effet une modification des taux de transfert.

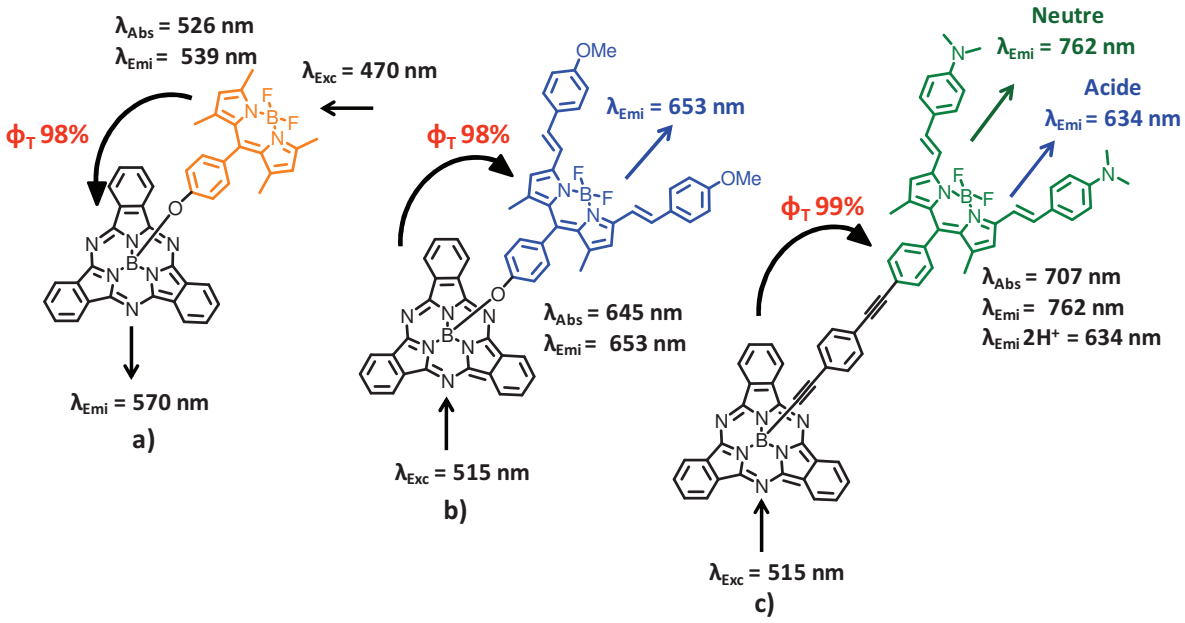


Figure 5 - Représentation des molécules de type D-A synthétisées par Ng (a, b) et Ziessel (c).

4.2 Configuration D-Esp-A

Dans la configuration D-esp-A nous trouvons là aussi un grand nombre d'exemple.[8] Le groupe du Prof. Fréchet étudie notamment ces transferts énergétiques à travers la construction d'un dendrimère[9] où les chromophores sont liés entre eux par des ponts polyaryles éther souples. Ce dendrimère est constitué de deux unités donneuses, coumarine 2 et le Fluorol 7GA et le pérylène comme accepteur d'énergie (Figure 6).

Dans ce dendrimère le transfert énergétique est favorisé de D1 vers D2 et de D2 vers A. Les études photophysiques des différents modèles ont montré que le transfert de D1 vers A n'est pas favorisé en raison d'un mauvais recouvrement spectral entre ces deux chromophores (ϕ_T = 70%). L'excitation de ce dendrimère au maximum d'absorption de D1 (342 nm) ou de D2 (410 nm) fait apparaitre une intense émission centré à 610 nm, correspondant à la désexcitation radiative de l'unité pérylène. Les émissions résiduelles des donneurs D1 et D2 sont très faibles. L'efficacité globale du transfert d'énergie pour ce système est de 95 %. L'utilisation du corps pérylène comme accepteur a aussi fait l'objet d'étude par différents groupes de recherche comme par exemple les Prof. Akkaya[10], Würthner[11], Müllen[12] et Feringa. [13]

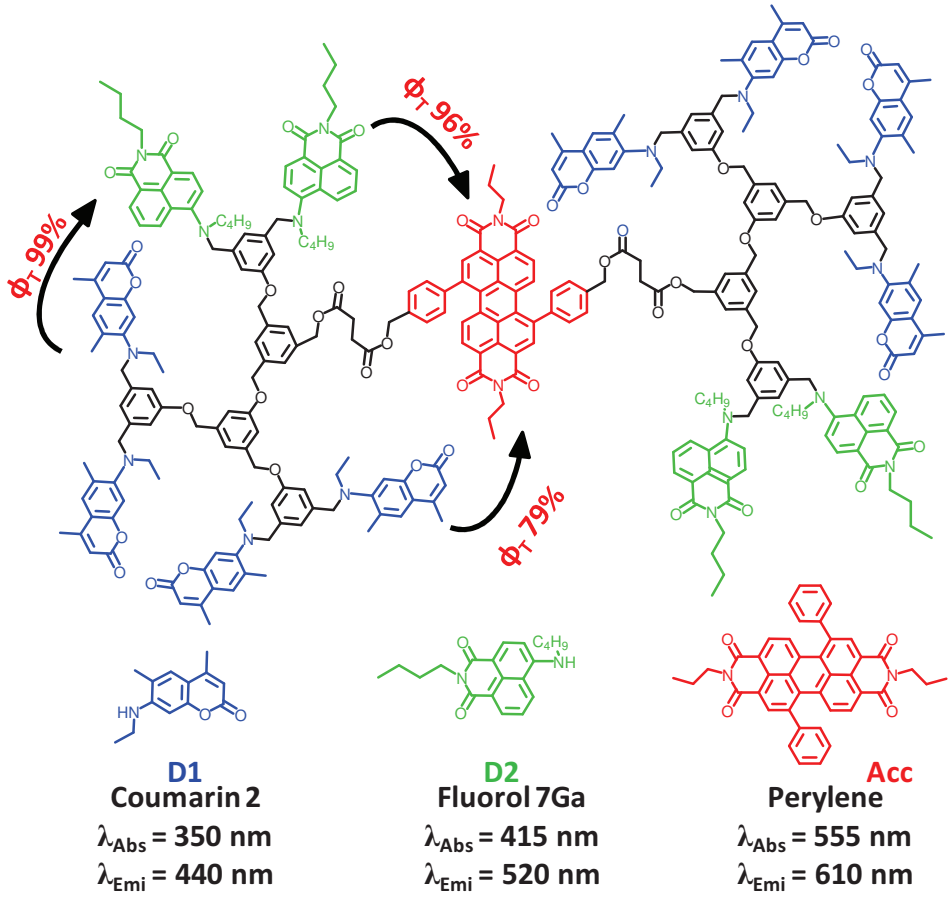


Figure 6 - Structure du dendrimère synthétisé par le groupe du Prof. Fréchet.

Toujours dans cette même configuration le groupe de recherche du Prof. Akkaya[14] met à profit les propriétés photo-physiques des dérivés de la famille des Bodipys. Lors de la construction de ce dendrimère chaque chromophore est lié par le biais d'une cycloaddition de Huisgen réalisée entre un acétylénique terminal et un dérivé azido (Figure 7).

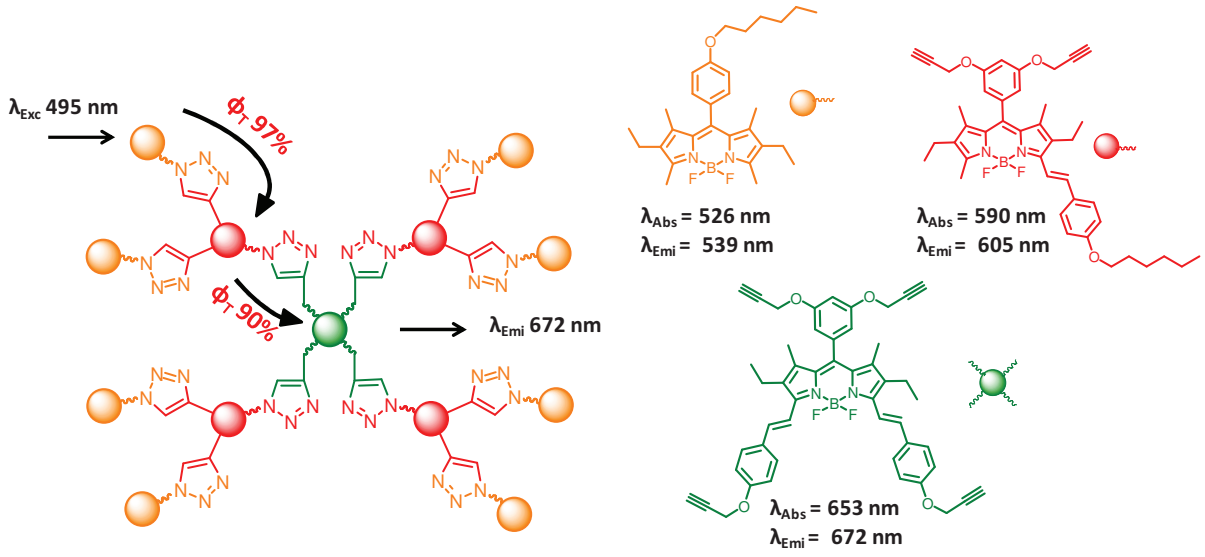


Figure 7 - Structure du dendrimère synthétisé par le groupe du Prof. Akkaya.

Les études photo-physiques appropriées ont permis de déterminer des efficacités de transfert supérieures à 90%.

4.3 Configuration D-Esp-A dont l'espaceur participe au transfert d'énergie

Dans la dernière configuration, où l'espaceur joue aussi le rôle de chromophore nous pouvons citer les travaux effectués par les Dr. Alexandre Haefele[15] et Dr. Stéphane Diring[16] durant leur doctorat au sein de notre laboratoire.

L'étude menée par le Dr. Haefele en collaboration avec le Prof. Harriman montre l'influence de la distance séparant l'accepteur et le donneur d'énergie (Figure 8a). Le pont séparant les deux entités est un groupement phényle-éthynyle comportant des groupements butoxy assurant une bonne solubilité dans la plupart des solvants organiques usuels. La distance entre les deux fragments Bodipy varie de 18 Å pour n= 0 à 38 Å pour n= 3. Les différentes mesures photo-physiques ont permis d'établir des efficacités de transfert variant de 97 % pour n = 0 à 78% pour n = 3.

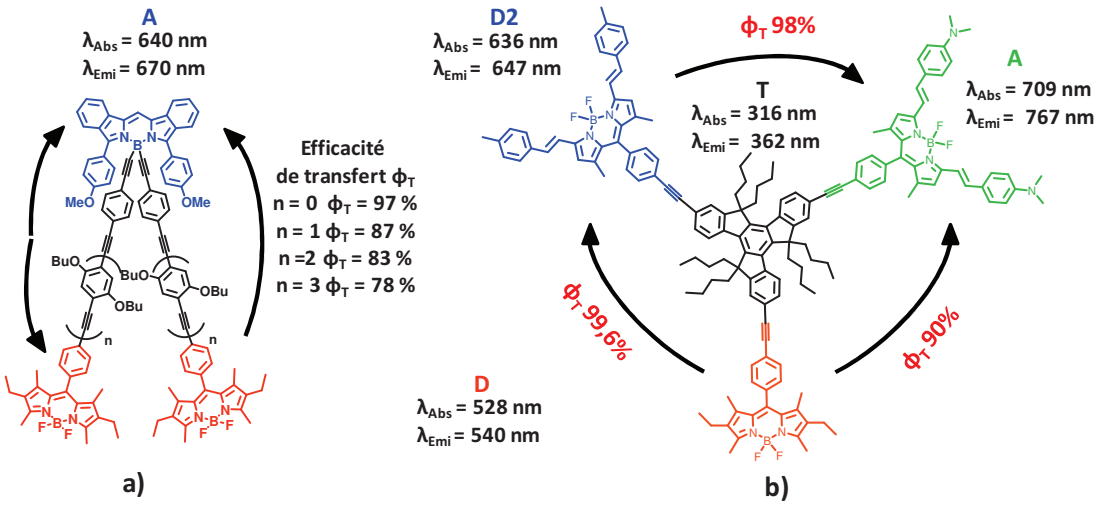


Figure 8 - Structure des systèmes D-Esp-A synthétisées au laboratoire.

L'édifice supramoléculaire synthétisé par le Dr. S. Diring s'oriente autour d'une plateforme truxène (Figure 8b). Cette plateforme permet de fixer la géométrie et donc de maintenir une distance plus ou moins constante entre les chromophores. Dans chaque composé étudié l'émission de la plateforme truxène n'est pas détectable due à un transfert quasi quantitatif de celle-ci vers les différents fragments Bodipy présent à sa périphérie. Les efficacités de

transfert de D1 vers D2, D1 vers A1 et de D2 vers A1 ont été déterminées et sont supérieures ou égales à 90%. Un mécanisme de transfert d'énergie décrit par la théorie de Förster permet d'expliquer les constantes de vitesses mesurées.

1ère partie : Concentrateur d'énergie

Cette partie est consacrée à l'élaboration, la caractérisation et l'étude photophysique d'un concentrateur d'énergie lumineuse essentiellement constitué de fragments Bodipys dans une configuration D_1-D_2-A (Figure 9b). Un exemple de type D_3A a été publié par le groupe du Prof. Akkaya[17] (Figure 9a) en utilisant une stratégie de synthèse essentiellement basée sur des condensations pyrroliques. Notre système a été obtenu en utilisant une cascade de trois réactions spécifiques décrites au paragraphe synthèse.

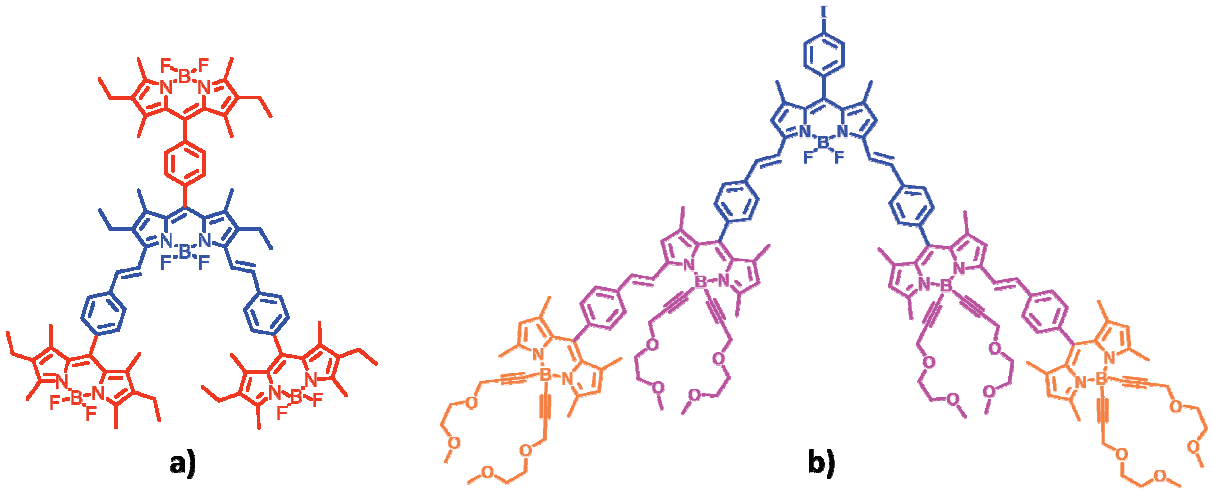


Figure 9 - a) Représentation du concentrateur d'énergie synthétisé par Akkaya et coll. b) Concentrateur cibles étudié dans ce chapitre.

1 Synthèse

Ce concentrateur est obtenu en faisant réagir étape par étape différentes positions ou fonctions présentent sur le cœur indacène. Ainsi comme représenté Figure 10 la succession de trois réactions (fonction ou position concernée en rouge) permet d'obtenir une première génération de concentrateur. De ce premier cycle deux nouveaux chromophores peuvent être isolés. Une de ces molécules servira de produit de départ dans un second cycle alors que la

deuxième peut être considérée comme sous produit avec néanmoins des propriétés de concentrateur d'énergie.

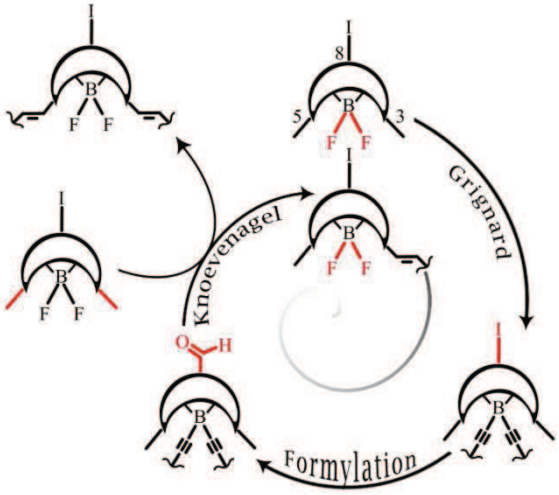


Figure 10 - Représentation schématique des différentes réactions impliquées dans la construction du concentrateur.

La première réaction clé est la substitution des atomes de fluors portés par le bore par une chaîne alkyle à l'aide d'un réactif de Grignard (conditions de réactions mises au point au chapitre II). Cette chaîne permet d'augmenter la solubilité du composé obtenu dans la plupart des solvants organiques usuels ainsi que sa polarité. Cette dernière propriété facilite la séparation et purification des différents intermédiaires réactionnels. De plus, la substitution des fluors sur le bore a pour effet de rendre inerte la réactivité des méthyles en positions 3,5 probablement pour des raisons stériques. Cette pseudo protection empêche toute polycondensation du Bodipy sur lui-même, ce qui nous permet de contrôler le degré de substitution désirée.

La seconde réaction clé est une carboformylation catalysé au palladium[18] sur la fonction iodo présente en position méso du Bodipy. Les conditions de réaction utilisées ont été décrites en 1994 par Okano et coll. Dans la littérature, plusieurs exemples de carboformylation catalysée au palladium ont été reportées[19], cependant après plusieurs tentatives il s'avère que la méthode de Okano est la plus efficace. Cette transformation fait intervenir un halogénure d'aryle avec du formiate de sodium sous un flux de monoxyde de carbone en présence d'une quantité catalytique de $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ dans des conditions anhydres. Après formation de l'espèce active $[Pd^0(PPh_3)_2]$ l'addition oxydante se fait par l'insertion de l'halogénure d'aryle. La seconde étape est l'insertion du monoxyde de carbone dans la liaison Pd^{II}-carbone pour former un ligand acyle. L'étape de transmétallation est assurée par l'insertion du formiate de

sodium. Après un réarrangement et départ d'une molécule de CO_2 l'élimination réductrice conduit à la formation de l'aldéhyde souhaité (Figure 11).

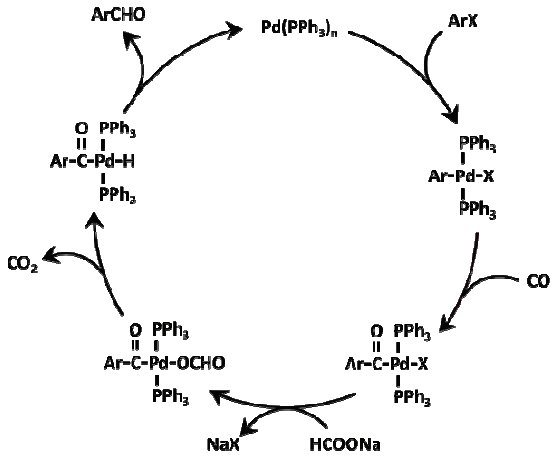


Figure 11 - Cycle catalytique proposé pour la réaction de formylation par Okano et coll.

Cette méthode est particulièrement intéressante car elle est compatible avec la présence de triples et de doubles liaisons. Aucune hydrogénation de celles-ci n'est observée et cela permet ainsi d'obtenir le composé formylé avec des rendements en moyenne de 75 à 80%.

La dernière étape clé est une condensation de type Knoevenagel avec le Bodipy pivot **1** et le Bodipy-aldéhyde. Cette condensation n'est pas régiosélective et permet d'obtenir les dérivés mono (composé **4**) et di-styryle (composé **5**) avec des rendements respectifs de 33 et 66%. Les produits ainsi formés sont facilement séparables par chromatographie sur silice grâce à la polarité engendrée par les chaines alkyle-peg. Cette stratégie est détaillée dans le Schéma 1 (page 86).

La première série de réaction nous permet d'isoler le composé **4**, utilisé comme produit de départ dans la seconde étape (Schéma 1, 1ère série). Ce premier concentrateur subit alors le même cycle de réaction pour donner le composé cible avec des rendements similaires à ceux obtenus précédemment.

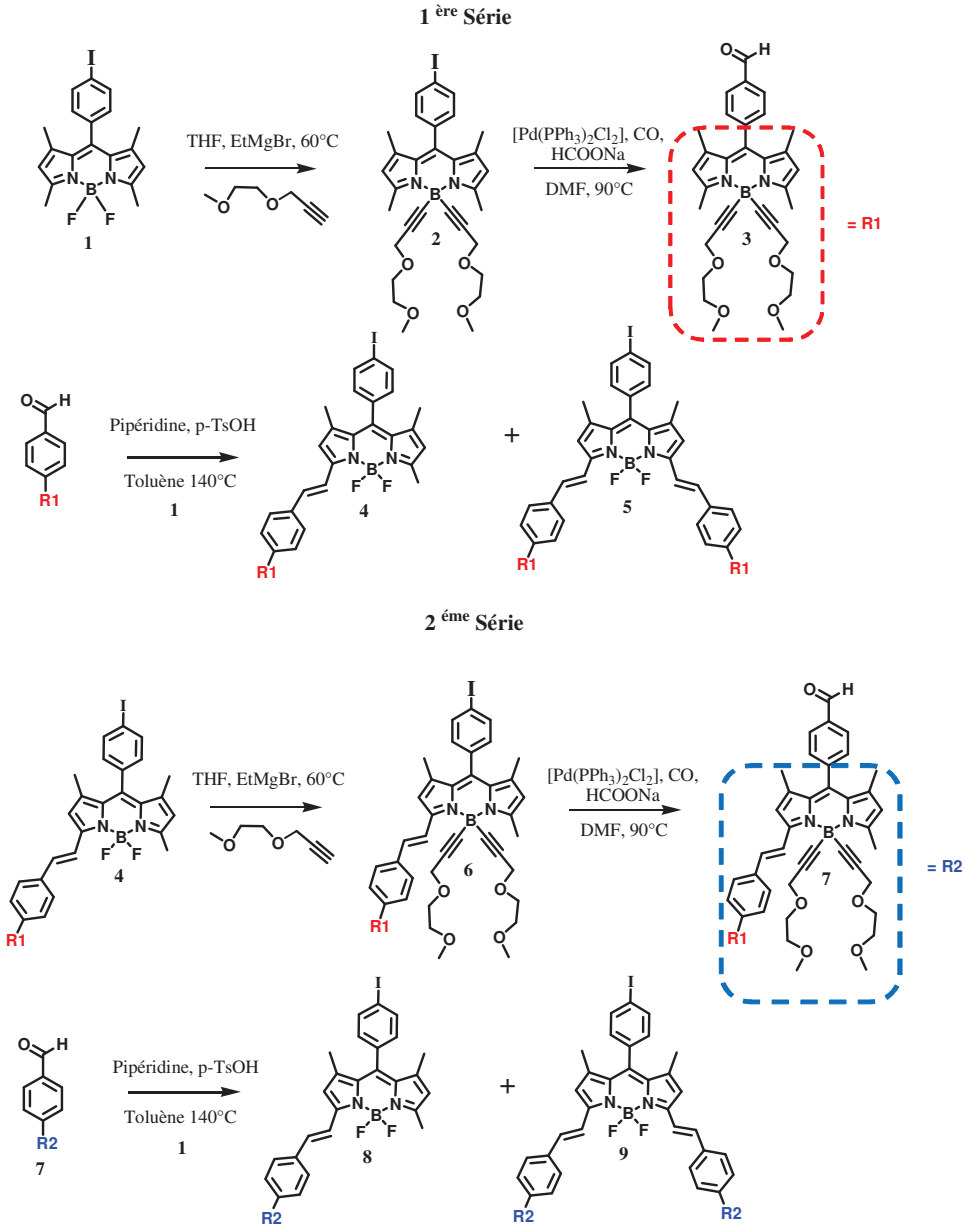


Schéma 1 - Synthèse du concentrateur d'énergie.

2 Caractérisation RMN ^{1}H.

Le degré de substitution peut être aisément contrôlé par RMN du proton. Les spectres des composés **4** et **9** sont présentés Figure 12. Pour chaque composé le déplacement chimique des protons β-pyrroliques servent de référence et permettent de confirmer le nombre de structures Bodipys condensées. Sur le composé **4** le rapport trois pour un entre les signaux e et f confirme la mono-substitution du composé. En effet, comme constaté précédemment le déplacement chimique de ces protons sur le dérivé tétra-méthyle est de 6,2 ppm (signal annoté e) et pour le dérivé tri-méthyle à 6,7 ppm (signal annoté f). Les différences de déplacements

chimiques des différents méthyles (avec leurs intégrations respectives) en positions 3 et 5 (signaux annotés g et m) ainsi que ceux en positions 1 et 7 (signaux annotés c, d et k) sont aussi en accord avec une mono-substitution. En comparant ces différentes sondes sur le composé **9** de la même manière que pour **4** nous pouvons confirmer la structure de **9**. De plus nous observons l'apparition d'un singulet à 6,95 ppm attribué aux protons β-pyrroliques du fragment Bodipy di-styryle.

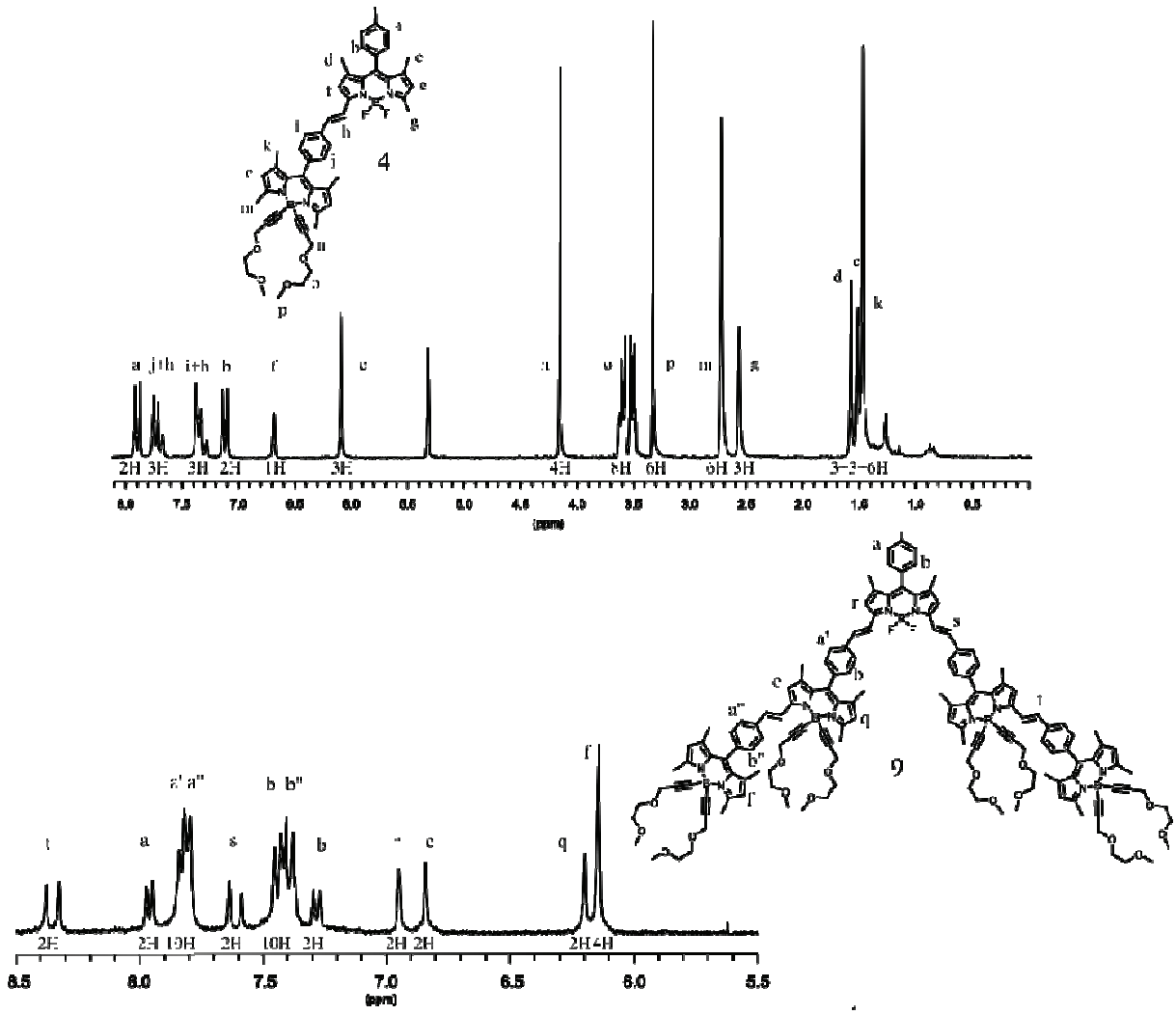


Figure 12 - Spectres RMN ^{1}H des composés **4** et **9**.

3 Structure Cristallographique

Des monocristaux du composé **4**, obtenus par diffusion de pentane dans une solution d'acétate d'éthyle ont permis d'obtenir sa structure cristallographique par diffraction des

rayons X. Cette structure a été déterminée en collaboration avec le Dr. Pascal Retailleau à Gif-sur-Yvette.

La structure moléculaire du composé **4** (Figure 13) confirme la mono-substitution. Dans cette structure les deux noyaux indacènes sont plans et forment un angle dièdre de 64,1(1)°. Les angles dièdres entre le cœur indacène, le groupement phényle et le plan B-éthynyle sont respectivement de 84,3(2)° et 89,7(2)°. L'angle dièdre entre ces deux derniers est de 5,7(2) °. Le groupement iodo-phényle sur le Bodipy mono-styryle est lui aussi quasi orthogonal avec le cœur indacène [angle dièdre de 80,9(2)°]. La longueur de triple liaison de la chaine éthynyle greffée sur le bore présente une longueur caractéristique d'une liaison triple, mesurée à 1,19Å. Sur les deux modules Bodipy les angles des liaisons entre le bore et ses substituants sont de l'ordre de 106-112° confirmant une géométrie tétraédrique autour de cet atome.

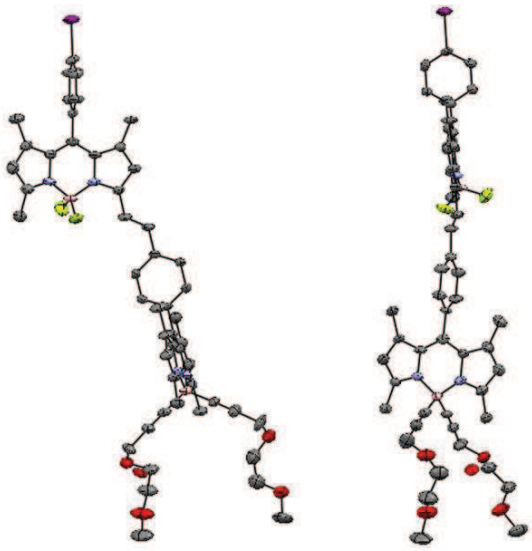


Figure 13 - Représentation ORTEP du composé **4**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50% de probabilité.

4 Propriétés photo-physiques.

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation des composés **4**, **5** (Figure 14), **8** (Figure 15) et **9** (Figure 16) ont été mesurés dans du toluène à température ambiante. Sur chaque spectre d'absorption nous observons la transition $S_0 \rightarrow S_1$ correspondant aux différents modules BODIPY présent. Ainsi les maximas d'absorption observés à 503, 568 et 641 nm sont attribués respectivement aux fragments tétra-, tri- et di-méthyle. Les bandes intenses à 338 et 333 nm présent sur les composés **4** et **8** respectivement sont attribuées au groupement mono-styryle. Pour les dérivés di-styryles cette absorption subit un déplacement bathochrome

de 20 nm se trouvant ainsi à 357 et 359 nm pour les composés **5** et **9** respectivement. D'ailleurs, sur le composé **9** nous pouvons clairement distinguer ces deux absorptions à 336 et 359 nm. L'intensité de cette absorption augmente en fonction du nombre de groupement styryle présent, passant de 48000 $M^{-1}.cm^{-1}$ pour le composé **4** à 118000 $M^{-1}.cm^{-1}$ pour le composé **9**. L'épaulement aux alentours de 380 nm correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ du BODIPY.

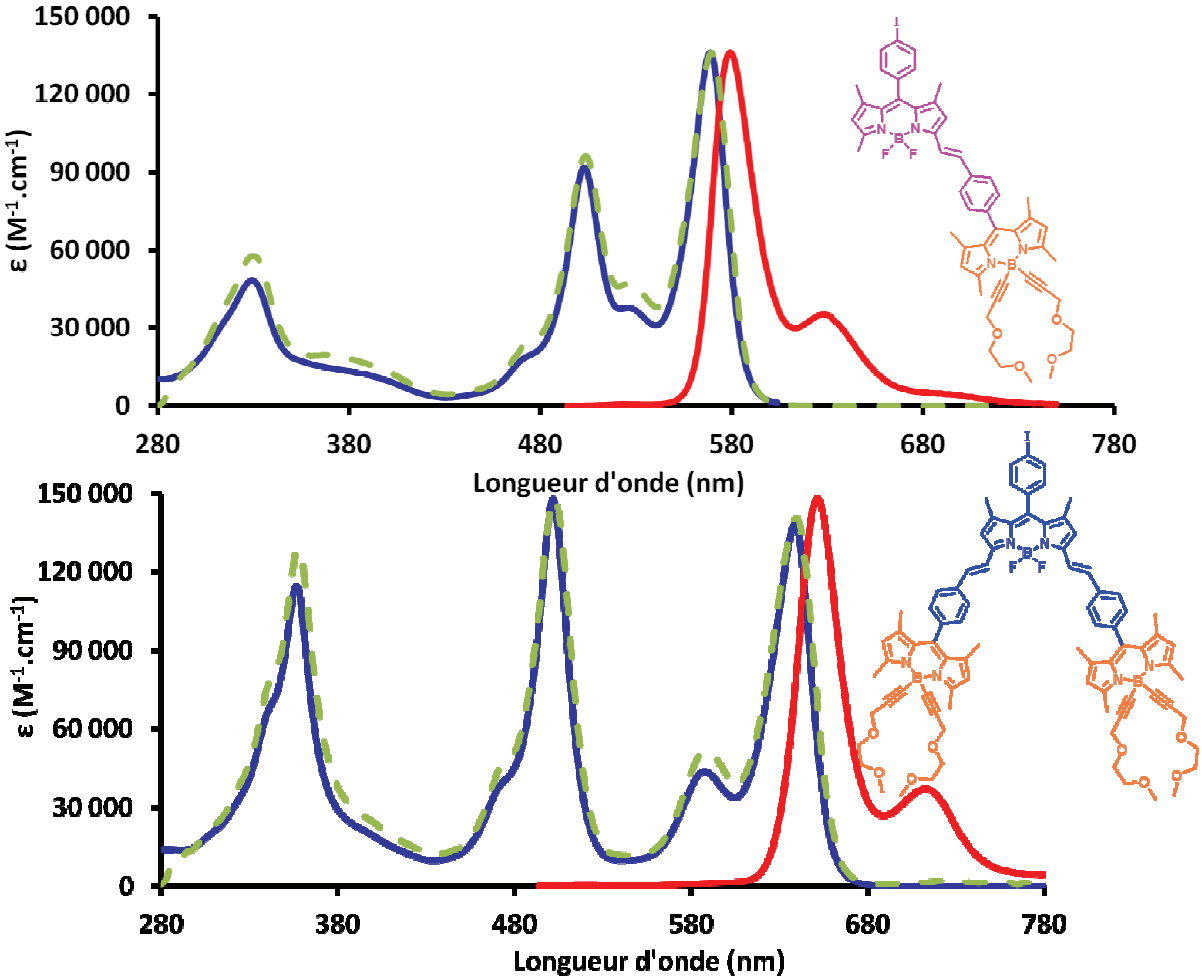


Figure 14 - Spectres d'**absorption**, d'**émission** et d'**excitation** (---) des composés **4** (haut) et **5** (bas) mesurés dans du toluène à ta. Excitation à 480 nm pour **4** et **5**.

Les spectres de fluorescence des composés **4** et **5** (excitation à 480 nm) présentent une émission caractéristique des Bodipys de plus basse énergie provenant de la transition $S_1 \rightarrow S_0$ comme en témoigne les grandeurs caractéristiques mesurées (Tableau 1) ainsi que la structure de l'émission observée (image miroir de la bande d'absorption de plus basse énergie). Quelque soit la longueur d'onde d'excitation aucune émission résiduelle centrée à 510 nm n'est détectable montrant ainsi un transfert énergétique quasi quantitatif (>99%) du tétra-méthyle vers le tri- ou di-méthyle. Les spectres d'excitation de ces composés sont

parfaitement superposables aux spectres d'absorption confirmant que tous les chromophores présents participent à l'émission du composé étudié. Cette efficacité de transfert peut se traduire par un recouvrement spectral favorable entre le donneur et l'accepteur. Aucune constante de transfert d'énergie ne peut être mesurée pour ces composés à l'aide des équations 4 et 5 en raison de la limite de détection de nos appareils.

Pour les composés **8** et **9** le cas est différent. Le spectre de fluorescence du composé **8** (Figure 15) pour une excitation à 480 nm est constitué d'une bande intense à 581 nm attribuée à la fluorescence du Bodipy mono-styryle et d'une émission de plus faible intensité à 517 nm attribuée au dérivé tétra-méthyle. Le rendement quantique de cette émission résiduelle est de 3%. En comparant cette valeur avec celle obtenue pour le composé référence **2** (ϕ = 55%), une efficacité de transfert d'énergie de 95 % a pu être déterminée. La superposition spectrale des spectres d'absorption et d'excitation confirme que tous les chromophores présents participent à l'émission du fragment de plus basse énergie.

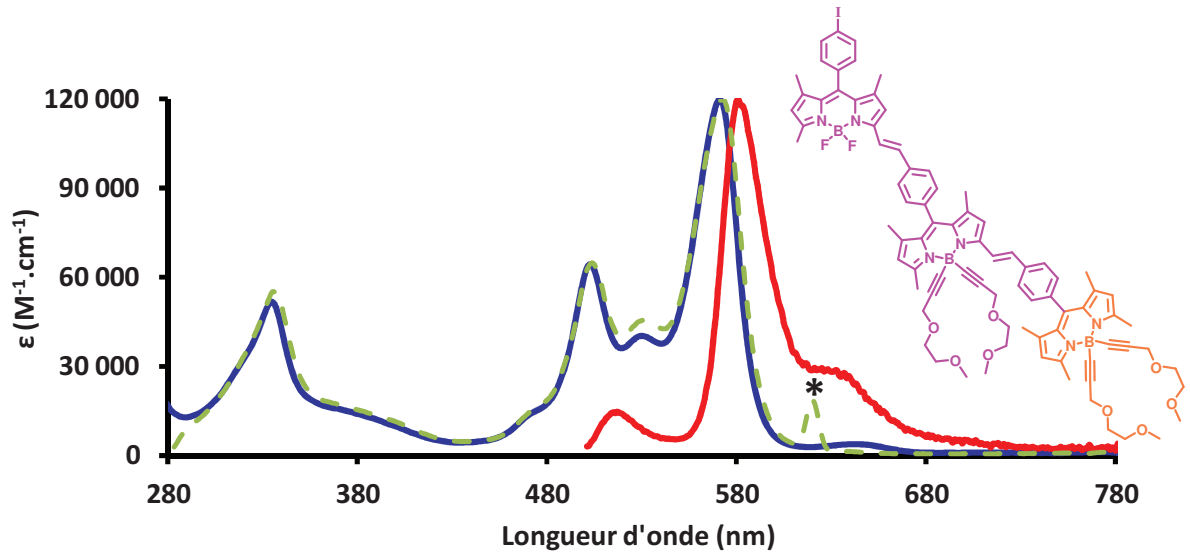


Figure 15 - Spectres d'**absorption**, d'**émission** (excitation à 480 nm) et d'**excitation** (---) du composé **8** mesurés dans du toluène à ta.*Correspond à la longueur d'onde d'émission utilisée pour mesurer le spectre d'excitation

Le spectre de fluorescence du composé **9** (excitation à 480 nm) présente une émission résiduelle à 583 nm provenant des dérivés tri-méthyles et une émission plus intense à 652 nm provenant du Bodipy terminal di-styryle. Aucune émission provenant du dérivé tétra-méthyle n'est observé montrant un transfert énergétique quasi quantitatif vers les deux fragments accepteur (tri- et tétra-méthyle) comme constaté sur les composés **4** et **5**. Les valeurs du

rendement quantique (10%) et du temps de vie de l'émission résiduelle (3,83 ns) à 583 nm nous ont permis de déterminer une efficacité de transfert de 82%.

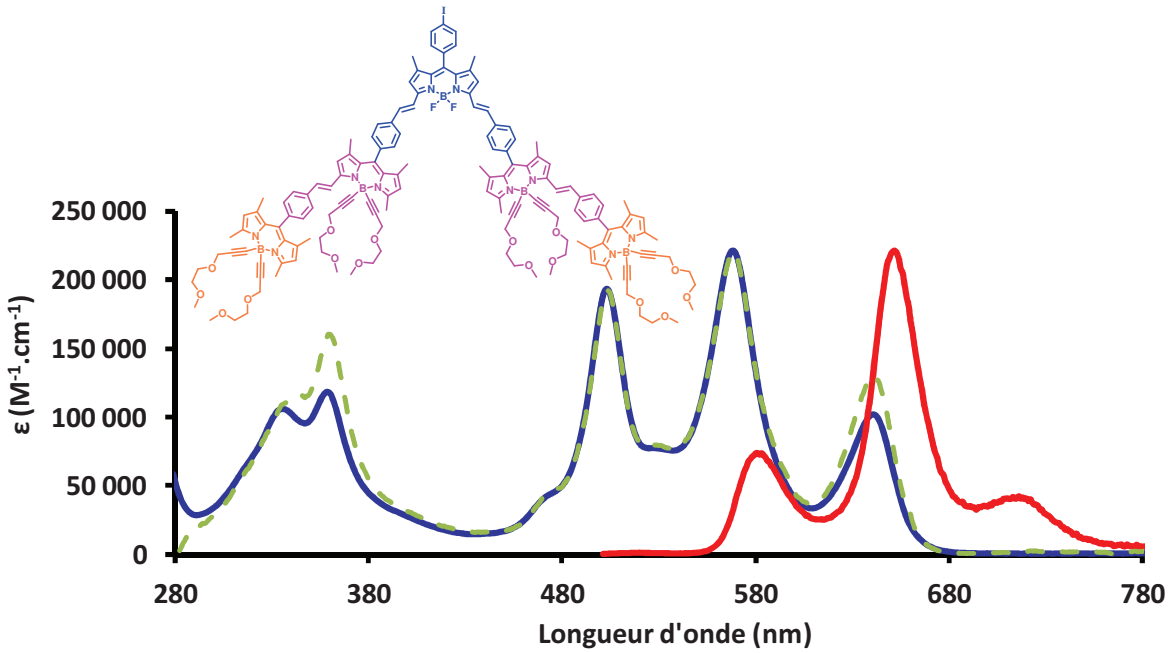


Figure 16 - Spectre d'**absorption**, d'**émission** (excitation à 480 nm) et d'**excitation** (---) du composé **9** mesuré dans du toluène à ta.

Les constantes de vitesse impliquées dans le processus de transfert d'énergie peuvent être déterminées à l'aide des équations 4 et 5.

L'équation 4 permet d'estimer la constante de vitesse en considérant le rendement quantique ϕ de l'émission résiduelle du donneur dans le composé étudié, le rendement quantique ϕ_0 et le temps de vie τ_0 de l'émission du donneur en l'absence de l'accepteur.

$$k_{en} = \frac{\left(\frac{\phi_0}{\phi}\right)-1}{\tau_0} \quad \text{(Équation 4)}$$

Equation 4 - Estimation de la constante de vitesse de transfert d'énergie en fonction des rendements quantiques de fluorescence.

L'équation 5 se base sur les temps de vie des différents modules présents. Avec τ le temps de vie du donneur dans le système considéré et τ_0 le temps de vie du donneur en l'absence de l'accepteur.

$$k_{en} = (1 / \tau) - (1 / \tau_0) \text{ (Équation 5)}$$

Equation 5 - Estimation de la constante de vitesse de transfert d'énergie en fonction des durées de vie des états excités.

Les caractéristiques photo-physiques rassemblées dans le Tableau 1 nous ont permis de déterminer les constantes de vitesse du processus de transfert d'énergie s'opérant dans les composés **8** et **9**. Elles sont rassemblées dans le Tableau 2.

Tableau 1 - Données photo-physiques des composés **8**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13**, **14** et **15**.

Composés	λ_{abs} (nm)	ε $M^1.cm^{-1}$	$\lambda_{émi}$ (nm)	Φ_F [a] (λ_{exc} nm)	τ_1 (ns)[b]	τ_2 (ns)[b]	τ_3 (ns)[b]
2	502	74000	513	0,55 (480)	5,28	-	-
3	504	80500	518	0,42 (480)	3,11	-	-
4	503 569	90000 115000	- 578	- 0,66 (480) 0,68 (550)	- -	- 6,43	- -
5	502 639	148000 137500	- 650	- 0,52 (480) 0,53 (605)	- -	- -	- 5,70
6	502 569	84000 108000	- 579	- 0,73 (480) 0,73 (550)	- - -	- 6,20 -	- - -
7	503 570	80000 104000	- 581	- 0,72 (480) 0,73 (550)	- 5,54 -	- - -	- - -
8	503 571	84000 157000	517 581	0,03 (480) 0,36 (480) 0,37 (560)	3,00 - -	- 3,66 -	- - -
9	503 568 641	193000 221000 102000	- 583 652	- 0,10 (480) 0,08 (550) 0,47 (480) 0,47 (550) 0,57 (625)	- - - - - -	- 3,83[c] - - - -	- - - 5,21 - -

Solvant toluène. a) rendements quantiques calculés avec pour référence le tetramethoxydiisoindomethene-difluoroborate (MeOH, ϕ_F = 51%)[6] et le Cresyl Violet (EtOH, ϕ_F = 50%)[20]. b) Les temps de vie annotés τ_1 correspondent au dérivé tétra-méthyle, τ_2 au dérivé tri-méthyle et τ_3 au dérivé di-méthyle. c) Ce temps de vie correspond au terme τ dans l'équation 5

Tableau 2 - Récapitulatif des constantes de vitesse de transfert d'énergie déterminées en fonction des diverses données spectroscopiques.

	Composé 8	**Composé 9**
K_{en} équation 4	3,30 x 10^9 s^{-1}	1,64 x 10^9 s^{-1}
K_{en} équation 5	0,14 x 10^9 s^{-1}	1,00 x 10^9 s^{-1}

Les constantes de vitesse mesurées pour le composé **9** à l'aide des équations 4 et 5 sont du même ordre de grandeur soit environ 1,5 x 10^9 s^{-1}. Les constantes de vitesse déterminées pour le composé 8 présente des écarts plus importants. Étant donné la faible intensité de l'émission résiduelle centrée à 517 nm il est raisonnable de penser que les valeurs du temps de vie et du rendement quantique sont très approximatives et cela se répercute sur les valeurs de ces constantes.

5 Conclusion

Dans cette première partie nous avons décrit la synthèse d'un concentrateur d'énergie axé sur la différence de réactivité des différentes fonctions présentent sur le Bodipy. Ainsi nous avons réussi à isoler et caractériser au total quatre concentrateurs issus d'un même composé le Bodipy pivot **1**. Les études photophysiques de chacun de ces composés ont donné des efficacités de transfert supérieures à 99% pour la première génération (composé **4** et **5**) et une efficacité légèrement inférieure de 82% pour la seconde (composé **9**). Le concentrateur **9** possède un déplacement de Stokes élevé de plus de 5500 cm^{-1}. Il serait intéressant de voir combien de cycle pourrait-être répété avec des rendements de synthèse satisfaisant, même si la répétition de ces cycles fournira un concentrateur au profil identique à celui du composé **9** mis à part une augmentation des coefficients d'extinction molaire. Pour augmenter la capacité d'absorption du concentrateur dans une gamme plus large du spectre UV-visible nous pourrions remplacer les groupements du bore par un fluorophore organique le pérylène par exemple.

2nde partie : Synthèse d'une triade selon le modèle D-Esp-A dont l'espaceur participe au transfert d'énergie.

Dans cette seconde partie nous nous intéressons à la synthèse d'une triade dans la configuration D-Esp-A. Dans ce cas l'espaceur joue le rôle d'un donneur d'énergie. En effet, le fluorène possède des propriétés d'absorption et d'émission se situant dans l'UV (300-335 nm) et a été largement étudié ces dernières années dans divers domaines comme la conception d'OLED ou l'élaboration de cellule solaire.[21-22] Un des avantages de cette plateforme est la possibilité de fonctionnaliser ces diverses positions. Ainsi les positions 2,7 peuvent subir une substitution électrophile aromatique et donc porter des fonctions réactives en vue de divers couplage (Sonogashira, Suzuki par exemple). Le caractère acide des protons en positions 9-9'

permet d'insérer différentes chaînes alkyles et ainsi augmenter sa solubilité, ce qui est préférable lors de son utilisation dans la conception de polymères.

1 Synthèse de la plateforme fluorène.

La synthèse de la plateforme **F** au départ du 2,7-dibromofluorène (disponible commercialement) est réalisable en trois étapes et est représentée Schéma 2.

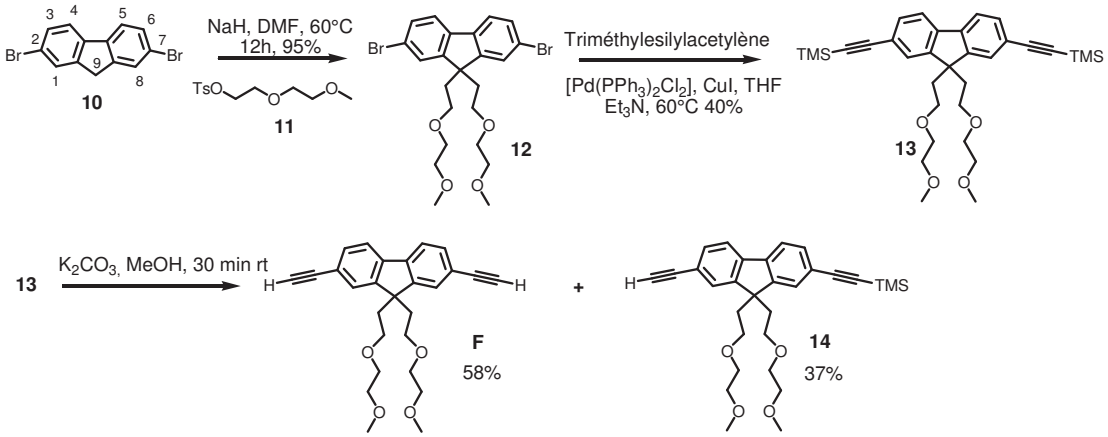


Schéma 2 - Synthèse de la plateforme **F**.

La première étape est l'insertion d'une chaine éthylèneglycole en position 9-9' afin d'améliorer sa solubilité et faciliter les différentes étapes de purification à venir. Cette substitution (SN_2) se fait par traitement du 2,7-dibromofluorène par un léger excès de NaH dans du DMF en présence du composé **11**. Après traitement de la réaction et purification nous obtenons le composé **12** avec un rendement quasi-quantitatif. Un couplage de type Sonogashira permet d'insérer la fonction triméthylsilylacétyle en position 2,7. Ces groupements silyles sont ensuite déprotégés en présence de carbonate de potassium dans du méthanol. En contrôlant la quantité de K_2CO_3 et le temps de réaction il est possible d'isoler les composés mono-déprotégé **14** ainsi que la plateforme **F** avec des rendements respectifs de 37 et 58 %. Un léger excès de K_2CO_3 conduit à l'unique formation de la plateforme **F** avec un rendement supérieur à 90%.

1.1 Synthèse du donneur D et accepteur d'énergie A.

La synthèse du donneur **D**, Bodipy dit de Knorr, a été présentée en introduction générale. L'accepteur **A** s'obtient par le biais d'une condensation de type Knoevenagel entre l'aldéhyde **19** et le Bodipy **D** cette synthèse est représentée Schéma 3.

La première étape est une bromation radicalaire sur la 6-méthyle-2,2'-bipyridine initiée par la présence de 5% molaire d'azobisisobutyronitrile (AIBN) sous irradiation lumineuse. Le dérivé bromé ainsi obtenu (composé **16**) est mis à réagir avec du 4-iodophénylamine (**17**) en présence de K_2CO_3 pour donner le composé **18**. Ce composé obtenu avec 80% de rendement subit une carboformylation pour donner l'aldéhyde correspondant avec un rendement de 83%. Le composé **A** est obtenu en faisant réagir cet aldéhyde avec le Bodipy **D** par le biais d'une condensation de Knoevenagel.

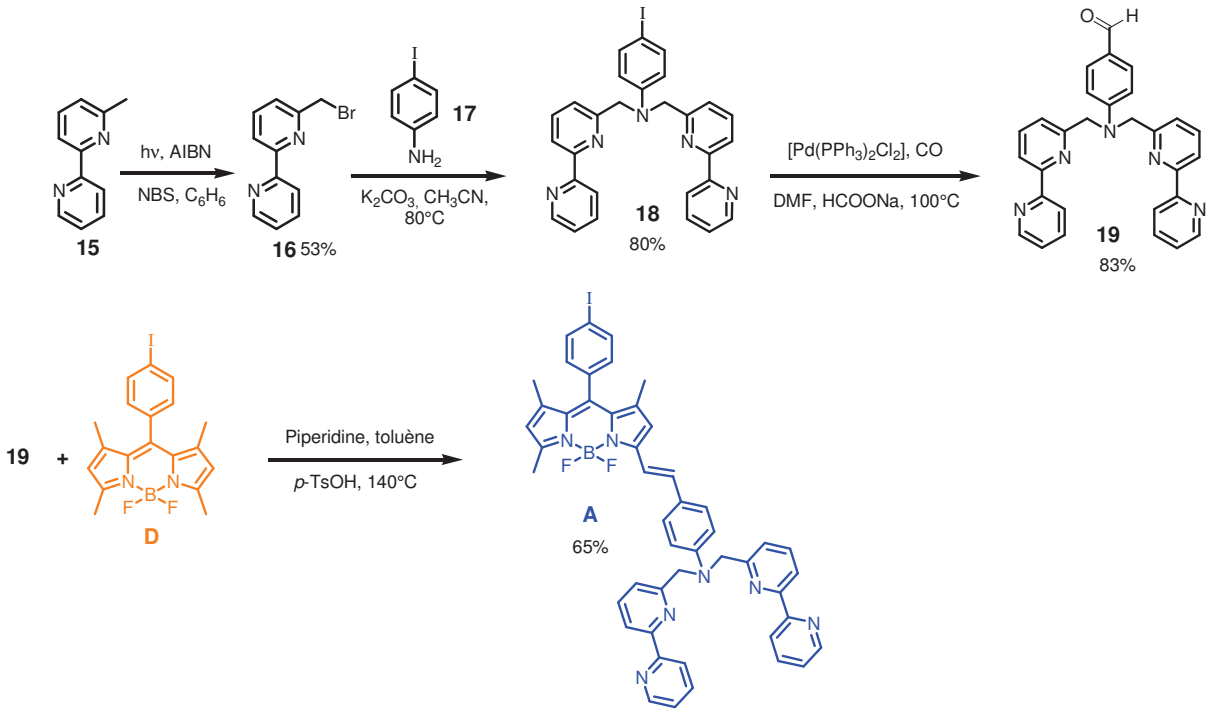


Schéma 3 - Synthèse du Bodipy accepteur **A**.

1.2 Synthèse des molécules cibles FDA et FDA'.

Le composé **FDA** est obtenu en connectant étape par étape les différents chromophores sur la plateforme **F** par le biais de couplages catalysés au palladium de type Sonogashira. Le couplage d'une quantité équimolaire de **F** et **D** s'opère de façon statistique, les composés **FD** et $\mathbf{FD_2}$ sont isolés avec des rendements respectifs de 21% et 25% (Schéma 4). Un dernier couplage entre **FD** et **A** conduit à la synthèse de la molécule cible **FDA** avec un rendement de 42%.

Le composé **FDA'** peut aussi être obtenu dans des conditions similaires. Cependant nous avons choisi d'utiliser une voie de synthèse différente au départ du composé $\mathbf{FD_2}$. Ce dernier

peut en présence du 4-diméthylaminobenzaldéhyde subir une condensation de type Knoevenagel pour donner le composé **FDA'** désiré (Schéma 4). En contrôlant la quantité d'aldéhyde insérée dans le milieu réactionnel (maximum 1 équiv.) seul le dérivé mono-styryle est obtenu avec un rendement de 40%. La polarité engendrée par l'insertion de ce bras styryles facilite la purification sur colonne de silice entre le produit désiré et celui de départ.

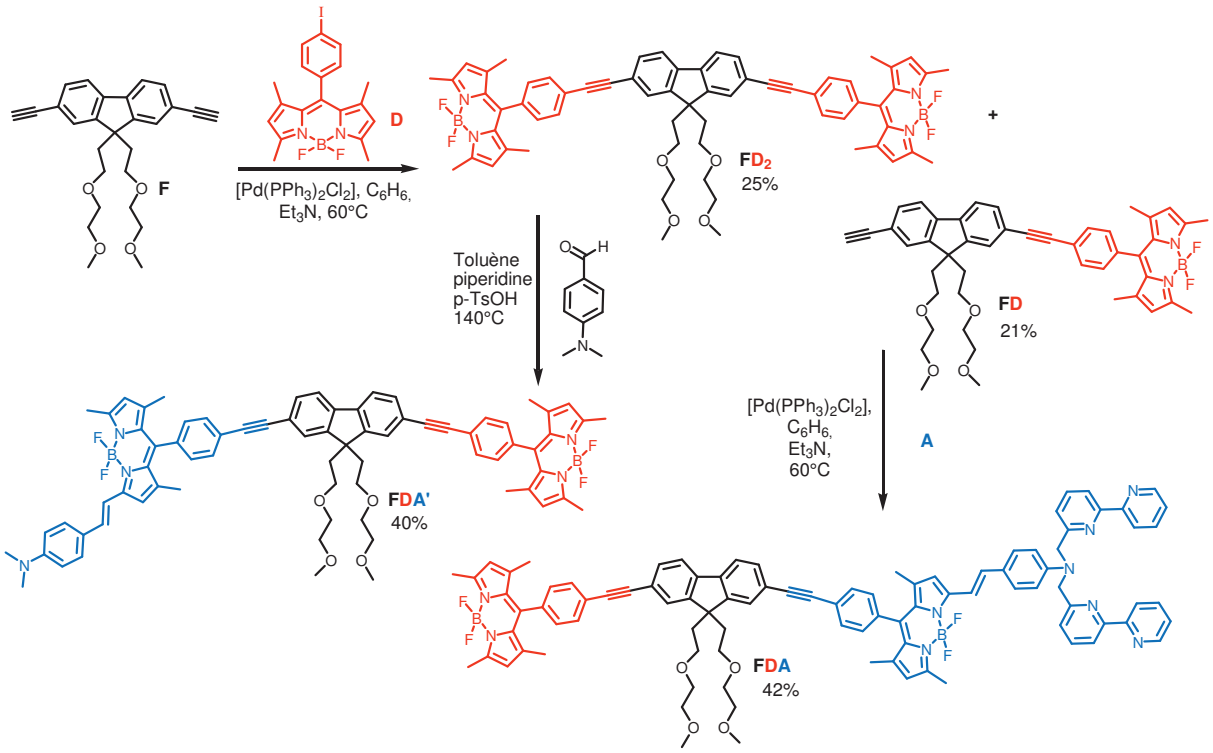


Schéma 4 - Synthèse des molécules **FD$_2$**, **FD**, **FDA** et **FDA'**.

Un couplage de type Sonogashira entre la plateforme **14** et le Bodipy **A** (Schéma 5) conduit à la synthèse du composé **FA** qui servira de référence spectroscopique pour l'étude de transfert énergétique.

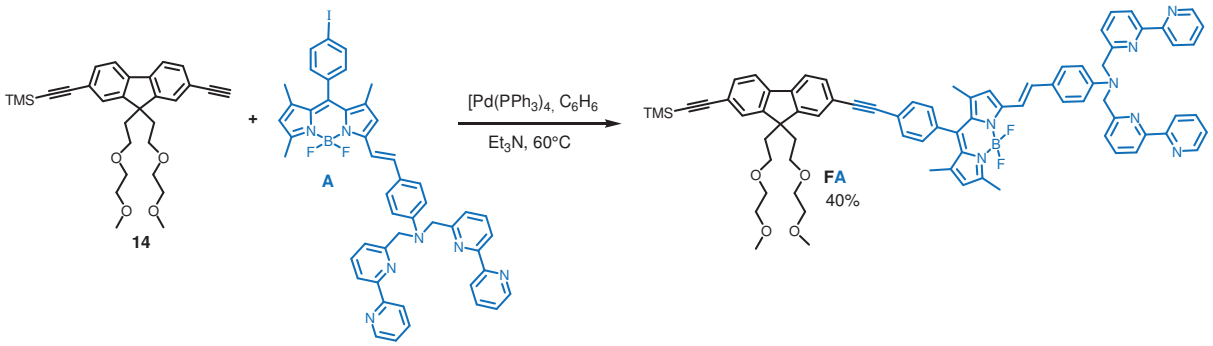


Schéma 5 - Synthèse du composé **FA**.

2 Caractérisation RMN ^{1}H.

La Figure 17 représente le spectre RMN ^{1}H du composé **FDA'** et permet d'identifier chaque signal caractéristique des fragments Bodipy présents. La très bonne résolution de ce spectre confirme l'absence d'agrégats en solution due à la présence des chaines PEG portées par la plateforme fluorène. Dans la partie aliphatique les deux triplets à 2,4 et 2,7 ppm, avec une constante de couplage ^{3}J = 7,2 Hz, sont attribués aux protons CH_2-CH_2 (a) directement lié au fluorène. Le multiplet entre 3,1 et 3,3 ppm correspond aux protons -O-CH_2-CH_2-O (c) avec la présence d'un singulet à 3,3 ppm lié aux groupements méthoxy (d) de la chaine peg. Le singulet à 3 ppm intégrant pour six protons correspond aux groupements méthyles (j) du diméthylaminobenzène. Les singulets à 1,45 et 1,50 ppm se réfèrent aux méthyles en position 1,7 des deux fragments Bodipy. Ceux en position 3,5 sortent sous forme de singulet à 2,50 et 2,55 ppm. Dans la partie aromatique on retrouve à 6 ppm les protons β-pyrroliques annotés f et f' ainsi que celui à 6,6 ppm annoté h. À 7,3 ppm nous distinguons un doublet (i) intégrant pour un proton avec une constante de couplage de 16 Hz, typique de la configuration *trans* de la double liaison du bras styryle.

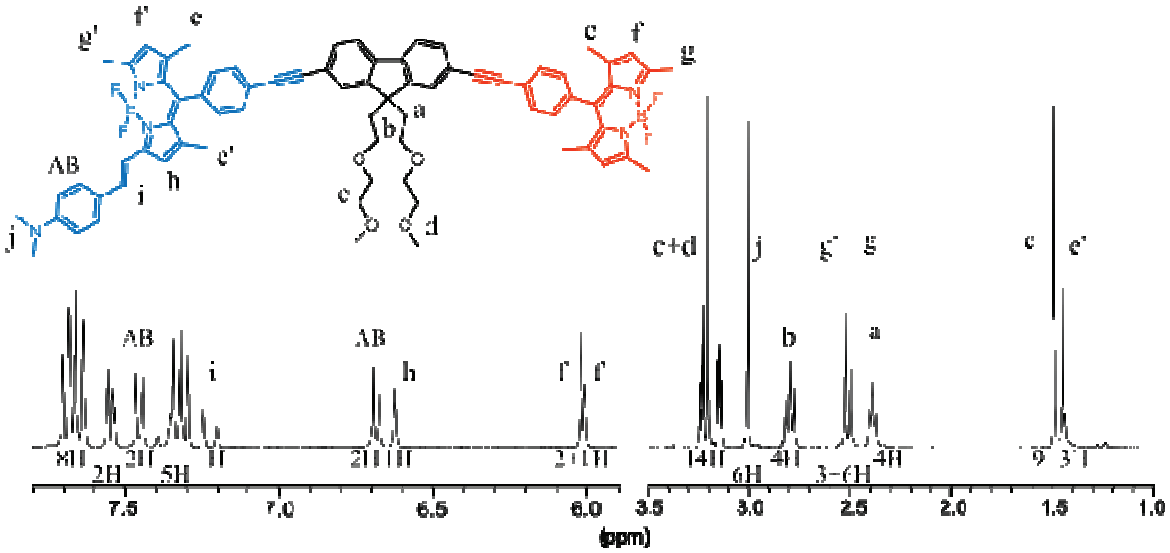


Figure 17 - Spectre RMN ^{1}H du composé **FDA'**

3 Mesures Photo-physiques.

Les propriétés spectroscopiques des molécules synthétisées ont été étudiées en collaboration avec l'équipe du Professeur Sebastiano Campagna, à l'Université de Messine en Italie. Toutes les données caractéristiques de ces composés sont rassemblées dans le Tableau 3 (page 102).

Les spectres d'absorption des composés **F**, **FD** et **FA** mesurés dans l'acétonitrile à température ambiante, sont représentés Figure 18. La plateforme **F** présente une intense absorption dans la région ultraviolette du spectre avec deux maximas centrés à 302 et 326 nm. Ces maximas correspondent aux transitions π-π* du fluorène. Les composés **FD** et **FA** présentent des profils d'absorption caractéristiques de la famille des Bodipys, avec une absorption de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ centrée à 500 nm (ε = 70000 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour **FD** et 600 nm pour **FA** (ε= 75000 $M^{-1}.cm^{-1}$). La forme moins structurée de la bande d'absorption de cette transition pour le composé **FA** est due à la présence du groupement donneur amino-alkyl sur le bras styryle induisant en état de transfert de charge. Sur chacun de ces composés nous constatons un déplacement bathochrome de l'absorption correspondant au fragment fluorène d'environ 40 nm. Cela peut s'expliquer par la conjugaison de celui-ci avec le groupement phényle en position méso du Bodipy par l'intermédiaire de la liaison triple les connectant.

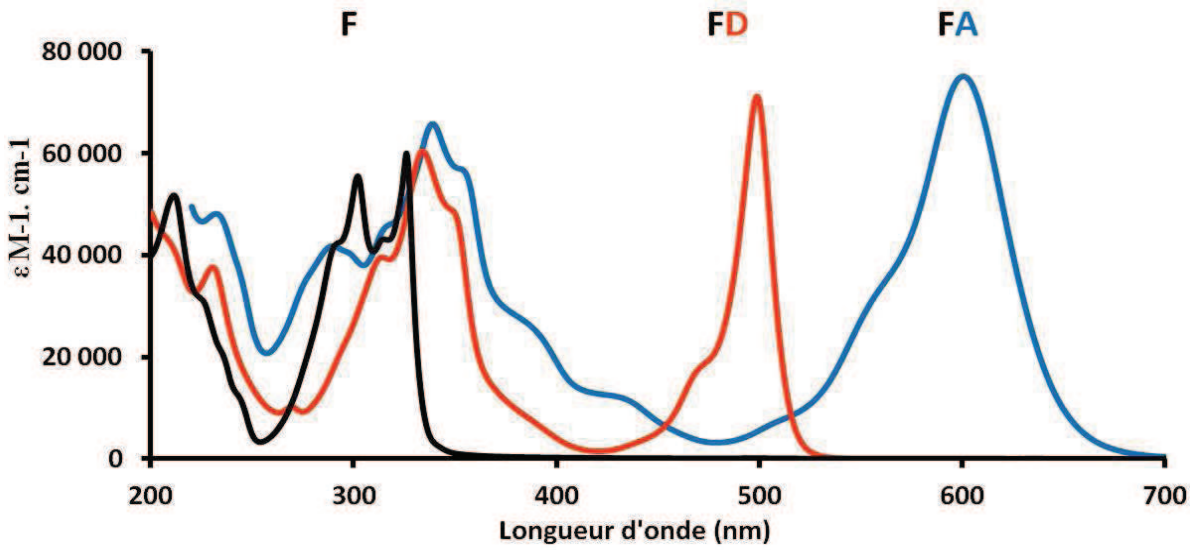


Figure 18 - Spectres d'absorption des composés **F**, **FD** et **FA** mesurés dans l'acétonitrile à température ambiante.

Le spectre d'absorption du système **FDA** (Figure 19) montre la contribution de chaque chromophore correspondant à une combinaison linéaire de l'absorption des différentes unités. Ainsi nous retrouvons deux maxima à 500 et 600 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 75000 $M^{-1}.cm^{-1}$ pour ces deux composés. Les bandes d'absorptions de la plateforme **F**, du fragment styryle, des transitions $S_0 \rightarrow S_2$ sont englobées dans une bande large et intense centrée à 355 nm (ε = 88000 $M^{-1}.cm^{-1}$). La Figure 19b représente la superposition des spectres d'absorptions des composés **FDA** et **FDA'** et reflète un profil d'absorption identique.

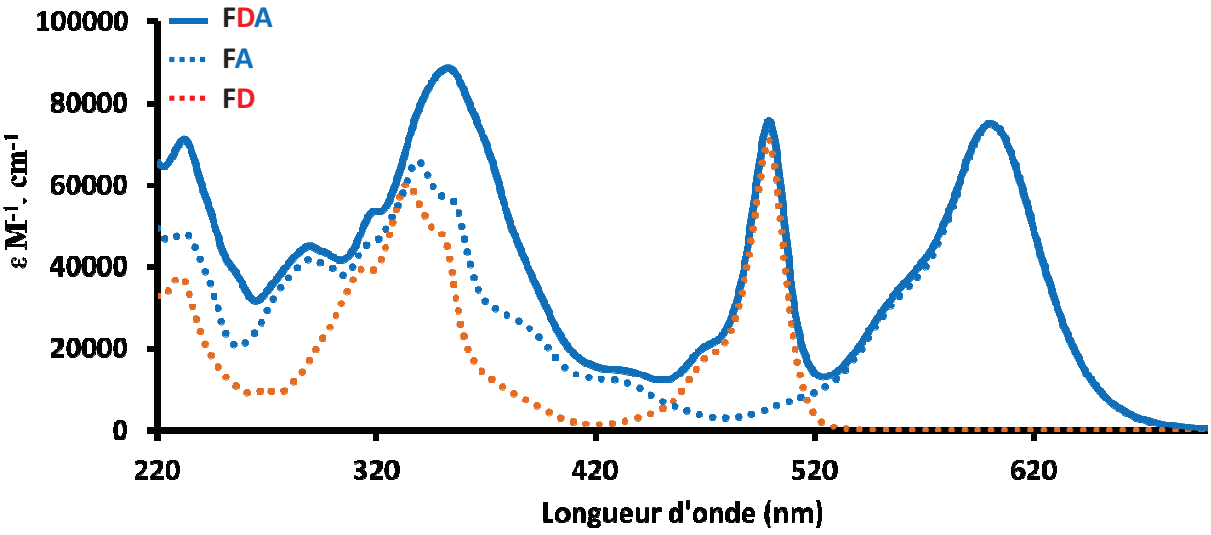


Figure 19 - Spectres d'absorption des composés **FDA**, **FD** et **FA** mesurés dans l'acétonitrile à température ambiante.

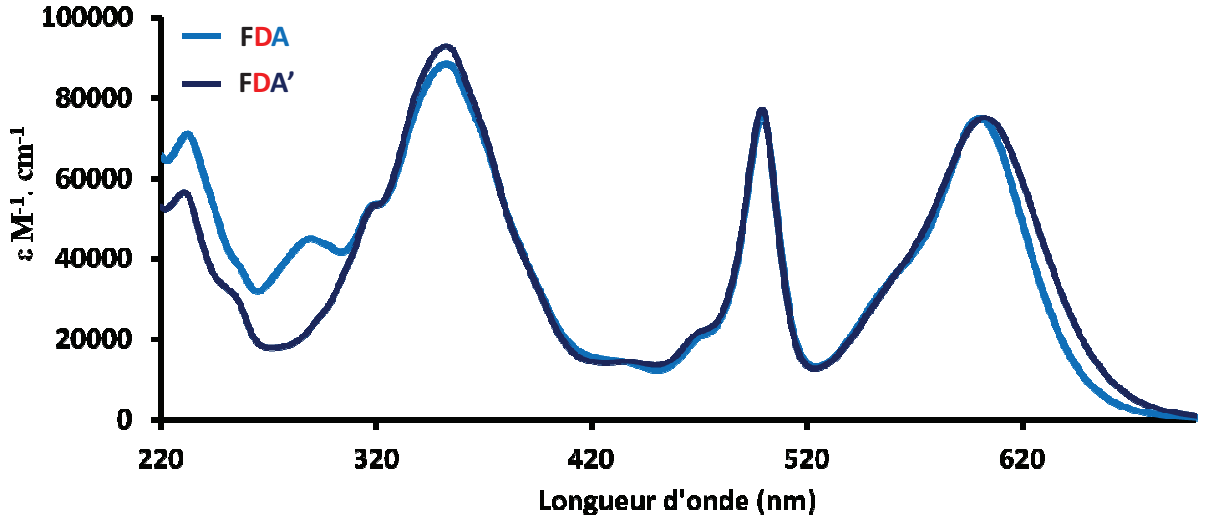


Figure 19b - Superposition des spectres d'absorptions des composés **FDA** et **FDA'** mesurés dans l'acétonitrile à température ambiante.

Les spectres d'émission des composés **F**, **FD**, et **FA** enregistrés dans l'acétonitrile à température ambiante et à 77 K dans une matrice solide constituée de butyronitrile sont présentés Figure 20. La plateforme présente en solution une émission structurée correspondant aux transitions radiatives π-π* avec un maximum à 352 nm, un rendement quantique de fluorescence de 60% et un de temps de vie de 2,2 ns, pour une excitation à 236 nm. Dans une matrice solide à 77K cette émission devient plus structurée ce qui est en accord avec des transitions de type π-π*. Le composé **FD** présente une émission (excitation à 236 nm) à 510 nm et un rendement quantique de fluorescence de 39%. Ces données sont caractéristiques d'une transition $S_1 \rightarrow S_0$ d'un dérivé Bodipy. À cette même longueur d'onde

d'excitation **FA** présente une émission à 695 nm moins structurée que ses homologues Bodipy. Cette émission d'un déplacement de Stokes de 2250 cm^{-1} est due à un état émissif avec une contribution d'un transfert de charge induit par le fragment donneur dialkyl amino du bras styryle. Le déplacement hypsochrome (62 nm) de cette émission dans une matrice solide confirme la présence d'un transfert de charge marqué dans la transition.

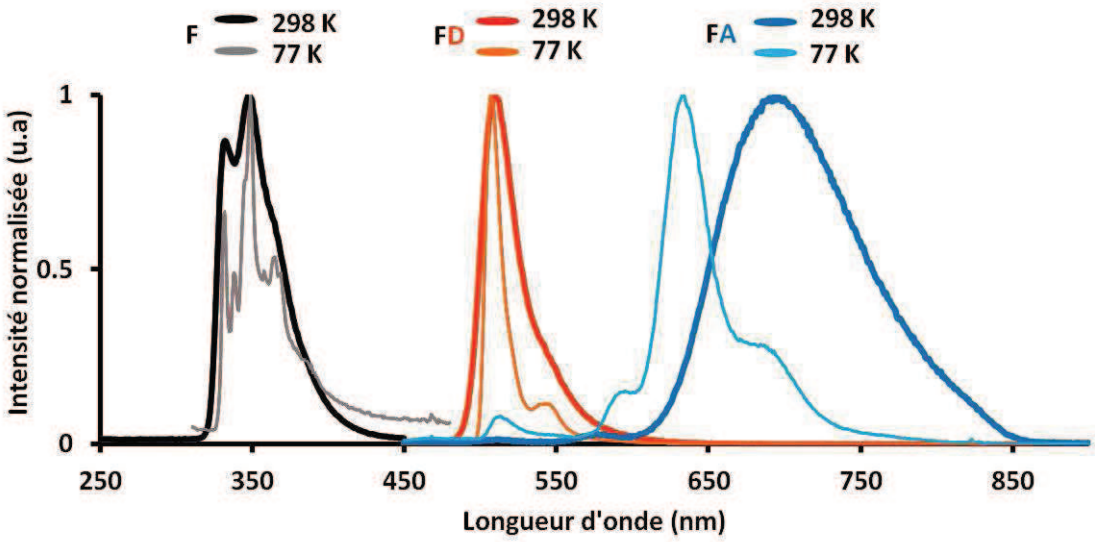


Figure 20 - Spectres d'émission des composés **F**, **FD** et **FA** en solution dans l'acétonitrile (298K) et dans une matrice rigide de butyronitrile à 77 K.

Les composés **FD** et **FA** présentent deux chromophores et devrait présenter deux émissions ou une émission unique si un transfert d'énergie intramoléculaire est effectif. Pour ces deux composés nous observons uniquement l'émission du composé de plus basse énergie (**D** ou **A**). Cette observation ainsi que la superposition des spectres d'absorption et d'excitation montre un transfert quantitatif d'énergie de la plateforme **F** vers les modules **D** ou **A** que ce soit en solution ou dans une matrice solide.

Les spectres d'émission des systèmes **FDA** et **FDA'** (Figure 21) sont largement dominés par une bande large et non structurée respectivement à 695 et 725 nm attribuée à la fluorescence des fragments accepteurs. Les temps de vie ainsi que les rendements quantiques de fluorescence sont identiques à ceux mesurés dans la référence **FA**. Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, aucune fluorescence de la plateforme **F** n'est détectée comme constaté pour les composés **FD** et **FA**. Une émission de faible intensité est présente à 510 nm et correspond au fragment **D** de la molécule. Cette émission résiduelle possède un rendement quantique de fluorescence de 6% (pour une excitation à 480 nm) alors que pour le composé référence **FD** ce rendement est de 39%. Une chute du temps de vie de cette émission est aussi

constatée passant de 1,8 ns dans **FD** à 0,16 ns pour **FDA**. Tout ceci met en évidence un transfert d'énergie photo-induit efficace entre le composé **D** et **A** à travers la plateforme fluorène. La comparaison des rendements quantiques du composé **D** dans **FD** et **FDA** permet de déterminer une efficacité de transfert de 85%. La superposition des spectres d'excitation et d'absorption indique que tous les chromophores présents dans ce système participent à l'émission du Bodipy de plus basse énergie. Des mesures similaires ont été effectuées dans une matrice solide à 77K et les mêmes observations sont constatées. Comme pour **FA** nous constatons un déplacement hypsochrome du maximum d'émission avec une augmentation du temps de vie de l'état excité. Une émission résiduelle du donneur **D** est aussi présente dans ces conditions.

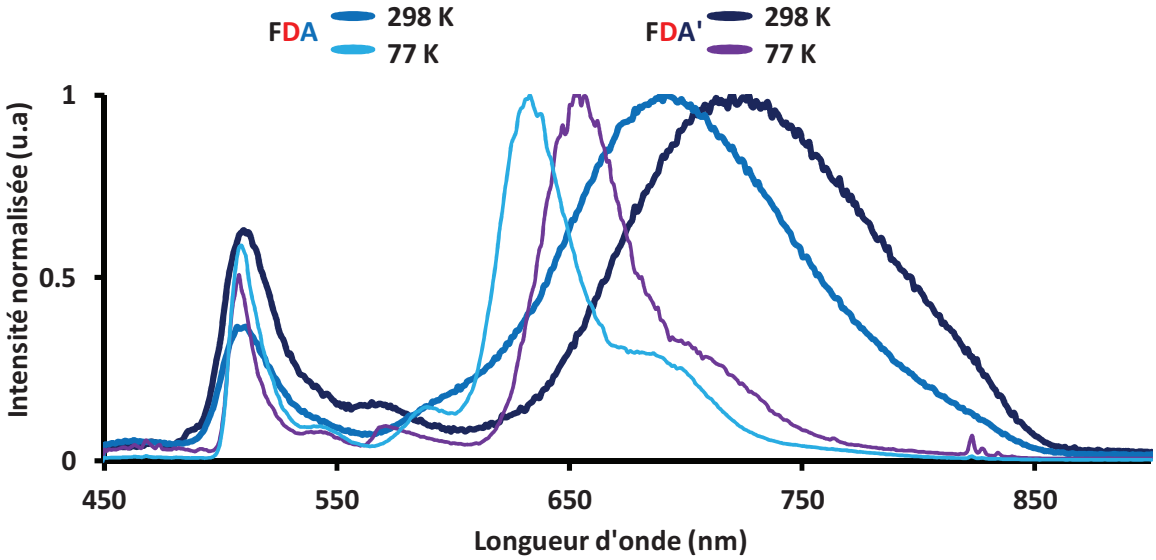


Figure 21 - Spectres d'émission des systèmes **FDA** et **FDA'** enregistrés dans l'acétonitrile à 298K et à 77K dans une matrice.

Les constantes de vitesse de transfert d'énergie peuvent être déterminées à l'aide des équations 4 et 5.

$$k_{en} = \frac{\left(\frac{\phi_0}{\phi}\right)-1}{\tau_0} \quad \text{(Équation 4)} \qquad k_{en} = (1/\tau) - (1/\tau_0) \quad \text{(Équation 5)}$$

En se basant sur les temps de vie (eq. 5) nous trouvons des constantes k_{en} de $5{,}7.10^9$ s^{-1} pour **FDA** (transfert d'énergie de **D** vers **A**) et $4{,}5.10^9$ s^{-1} pour **FDA'** (transfert d'énergie de **D** vers **A'**). L'équation 4 donne des valeurs de $3{,}1.10^9$ s^{-1} et $2{,}5.10^9$ s^{-1} pour **FDA** et **FDA'**. En considérant une incertitude expérimentale de 10% sur la valeur des temps de vie et de 20%

sur la mesure des rendements quantiques de fluorescence ces valeurs sont en accord les unes par rapport aux autres.

Tableau 3 - Données photo-physiques des composés de références, diades et triades.

Composés	Absorption λ_{max} (nm) (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$)	Émission				
		298 K			77 K[a]	
		λ_{max} (nm)	τ (ns)	ϕ_F	λ_{max} (nm)	τ (ns)
F	326 (55000) 302 (51000)	333	1,51	0,70	332	1,60
D	500 (70000) 240 (23000)	510	3,32	0,99	510	5.30
A	600 (75000) 385 (17000) 290 (34000) 235 (38000)	695	2,00	0,26	633	3,80
FD	500 (70000) 335 (60000) 230 (37000)	510	1,80	0,39	510	5,30
FA	600 (75000) 340 (65000) 290 (42000)	695	2,00	0,26	633	3,20
FDA	600 (75000) 500 (75000) 355 (88000)	695 510	2,22[b] 0,16[c]	0,26[d] 0,06[e]	633 510	3,30 0,45
FDA'	605 (75000) 500 (75000) 355 (92000)	725 510	0,80[b] 0,20[c]	0,15[d] 0,07[e]	655 510	4,00 0,47

a) Dans une matrice solide de butyronitrile. b) Mesuré dans la bande d'émission de plus faible énergie. c) Mesuré dans la bande d'émission de haute énergie. d) Rendements quantiques obtenus par excitation de la bande d'absorption de plus basse énergie. e) Rendements quantiques obtenus par excitation à 480 nm.

Pour mettre en évidence ce transfert d'énergie de **D** vers **A** un spectre d'absorption transitoire a été mesuré sur **FDA** (Figure 22). Après excitation de l'échantillon son spectre d'absorption est mesuré après différents délais. Cette expérience permet de visualiser l'extinction de la bande d'absorption d'un chromophore due à la formation de son état excité. Les valeurs obtenues sont soustraites aux valeurs de l'absorption de l'échantillon dans son état fondamental. Cette opération permet d'obtenir une courbe de la différence d'absorption en fonction du temps. Les valeurs $\Delta A = 0$ correspondent à l'état fondamental de l'échantillon et

$\Delta A < 0$ correspond à l'extinction de la bande d'absorption et donc à la formation de son état excité.

Le composé **FDA** est excité à 400 nm. À cette longueur d'onde les deux chromophores **D** et **A** absorbent ce qui n'est pas le cas pour la plateforme **F**. La première mesure effectuée 0,5 ps après le pulse d'excitation montre l'apparition des deux états excités des fragments **D** et **A** signalée par les extinctions mesurées à 500 et 600 nm. Les mesures effectuées à différents intervalles de temps montrent une diminution de la bande d'extinction à 500 nm avec une augmentation simultanée de celle à 600 nm. Ces évolutions spectrales sont concomitantes comme en témoignent les constantes de temps mesurées. Ainsi le retour à l'état fondamental de l'extinction à 500 nm a lieu dans un délai de 130 ps et la formation de l'état excité à 580 nm s'opère dans une gamme de temps de 170 ps. Ces valeurs montrent un transfert d'énergie photo-induit de **D** vers **A** avec une constante de vitesse de 6,7 x 10^9 s^{-1} (150 ps) en accord avec la constante mesurée à partir de l'équation 5. De plus l'absorption transitoire à 650 nm évolue avec une constante de temps de 160 ps qui est en accord avec le processus de transfert d'énergie ce qui montre un transfert efficace de **D** vers **A**. Cette transition est attribuée à l'état émissif à caractère de transfert de charge du fragment **A**. La situation est identique pour le composé **FDA'** et la constante de transfert d'énergie mesurée est de 2,8 x 10^9 s^{-1}, valeurs en accord avec celle obtenue à l'aide de l'équation 5.

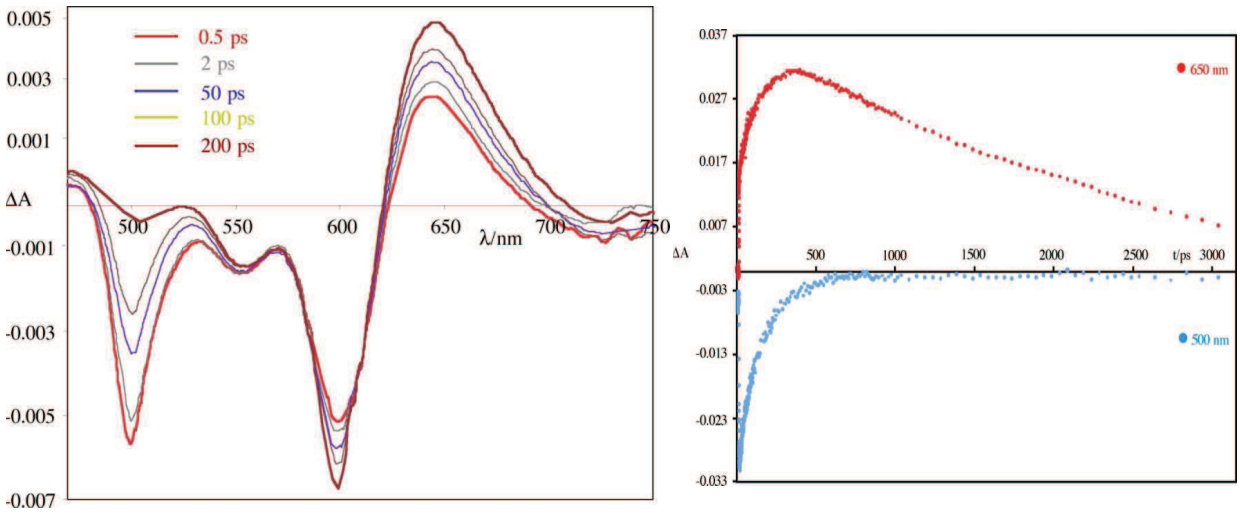


Figure 22 - gauche : spectre d'absorption transitoire du composé **FDA**. Droite évolution cinétique des absorptions à 650 et 500 nm pour le composé **FDA**

Tableau 4 - Récapitulatif des constantes de vitesse de transfert d'énergie déterminées en fonction des diverses données spectroscopiques.

Composés	k_{en} [Eq. (5)]	k_{en} (données abs. transitoire)	k_{en} [Eq. (2)]	J_F [cm^6][a]	k_{en} [Eq. (5) 77 K
FDA	5,7 x 10^9	6,7 x 10^9	9,7 x 10^9	1,10 x 10^{-13}	2,3 x 10^9
FDA'	4,5 x 10^9	2,8 x 10^9	9,9 x 10^9	1,12 x 10^{-13}	2,0 x 10^9

a) Valeur de l'intégrale de recouvrement spectral déterminé à l'aide de l'équation 3.

Comme nous avons pu le voir en début de ce chapitre ce transfert d'énergie peut se faire par l'intermédiaire de deux mécanismes : celui dit de Dexter ou de Förster.

Les données photophysiques des composés **FA** et **FD** démontrent un transfert d'énergie efficace entre la plateforme et le fragment Bodipy. Du fait de leurs connectivités et donc de leur proximité nous pouvons dire que ce transfert d'énergie est gouverné par un mécanisme de Dexter. Toutefois il n'est pas exclu qu'un mécanisme coulombique soit présent. Pour les systèmes **FDA** et **FDA'** la situation est différente. Les deux fragments **D** et **A** étant séparés par la plateforme **F** un mécanisme de transfert dit de Förster s'opérant sur de plus longues distances semble prédominé. La constante de vitesse d'un tel mécanisme peut être déterminée à l'aide des équations 2 et 3. Le résultat de ces calculs sont représentés dans le Tableau 4 et sont comparés aux valeurs obtenues en utilisant les équations 4 et 5. La distance donneur-accepteur, mesurée entre les carbones en position méso, pour les systèmes étudiés est de 22,4 Å, calculée par minimisation d'énergie des structures modélisées. La triple liaison connectant les Bodipys à la plateforme autorise une libre rotation des fragments autour de cet axe C≡C. Pour cette raison, une valeur moyenne de K^2 = 2/3 est utilisée. Le recouvrement spectrale déterminé est quasi-identique pour les deux systèmes et est de J_F = 1,10 x 10^{-13} cm^6. Ces valeurs nous permettent d'obtenir des k_{en}^F de 3,0 x 10^{10} s^{-1} qui sont d'un ordre de grandeur plus grandes que celles déterminées à l'aide de l'équation 5. Cet écart pourrait s'expliquer par l'état de transfert de charge de l'émission de ces systèmes. Un tel état de transfert de charge sous-entend une réorganisation structurelle dans l'état excité modifiant ainsi la valeur r_{AB} entre les deux fragments. En prenant en compte une distance plus élevée de 26,85 Å correspondant à la distance donneur-accepteur entre le carbone en position méso (dans **D**) est la distance à mi-chemin entre celui-ci et le groupement amino (dans **A**) les valeurs de k_{en}^F calculées sont de l'ordre de 9,8 x 10^9 s^{-1}. Ces valeurs sont plus en accord avec celles calculées à l'aide de l'équation 5. Cet état de transfert de charge peut également avoir pour effet de modifier le facteur d'orientation de la molécule.

Ces perturbations prises en compte limitent une détermination précise des constantes de transfert déterminées à l'aide des équations 2 et 3. Cependant nous pouvons tout de même dire que ce transfert d'énergie à lieu principalement à travers un mécanisme coulombique. Notons aussi que les valeurs de k_{en} déterminées à l'aide des équations 4 et 5 sont approximatives. En effet, on peut considérer une erreur expérimentale de 10% sur la mesure des temps de vie ainsi qu'une erreur de 20% sur la détermination des rendements quantiques.

3.1 Étude du transfert d'énergie en présence d'acide

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent les dérivés styryles comportant une fonction amino sont sensibles à la présence d'acide. Par protonation ces composés subissent des modifications de leurs propriétés spectrales. Ces modifications sont en général des déplacements hyperchromes et hypsochromes de leurs maxima d'absorption et d'émission avec la perte du caractère de transfert de charge de l'état excité. Ce déplacement hypsochrome de l'absorption du donneur peut induire un meilleur recouvrement spectral dans le cas de dyades dédiées et avoir une influence sur l'efficacité du transfert d'énergie photoinduit.

L'ajout d'acide triflique dans une solution contenant le composé **FDA'** provoque comme attendu une perturbation des propriétés spectrales de celui-ci.

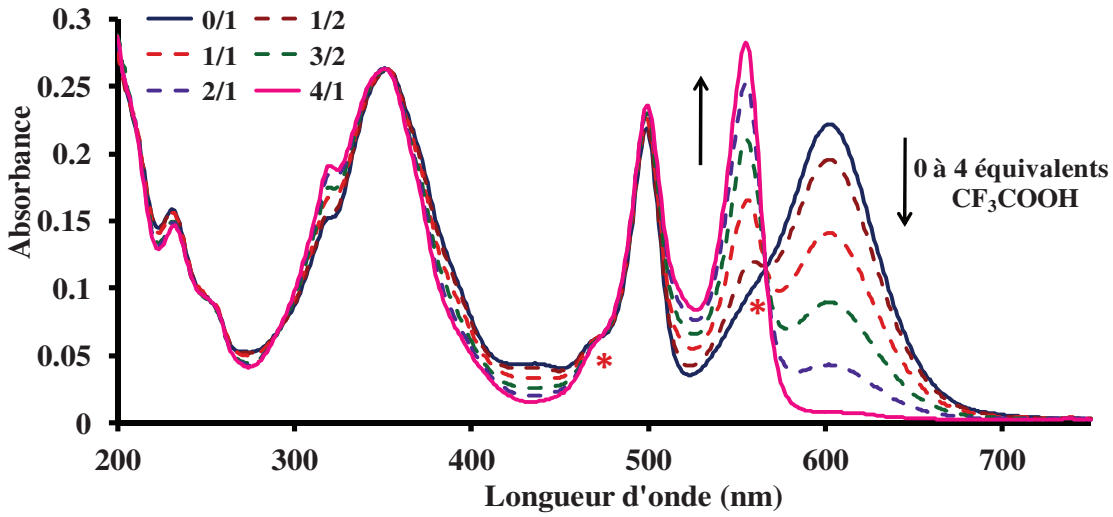


Figure 23 - Spectre d'absorption du composé **FDA'** en fonction du ratio acide/**FDA'**.
* représente les points isobestiques.

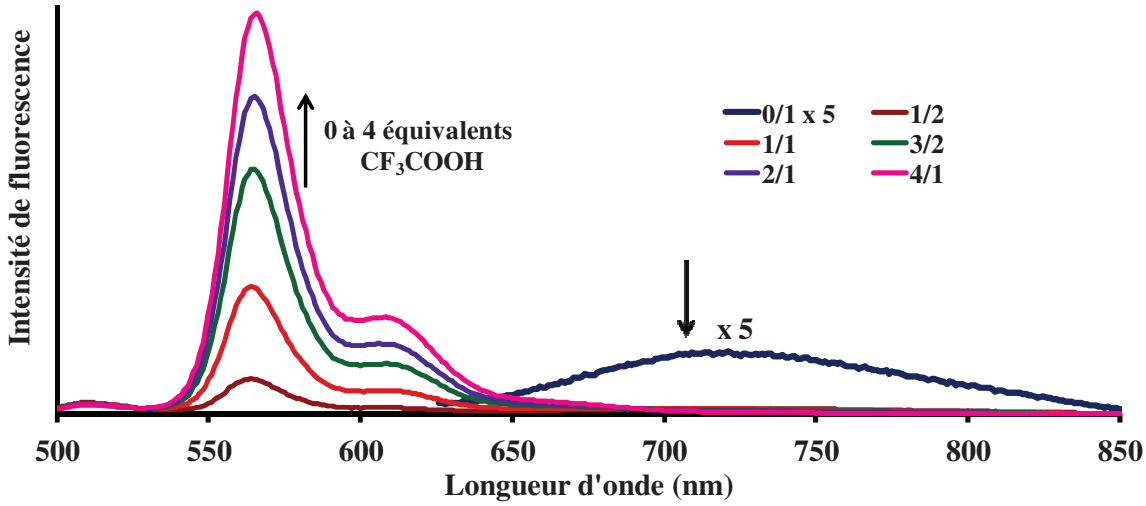


Figure 23b - Spectre d'émission du composé **FDA'** en fonction du ratio acide/**FDA'**.

Des ajouts successifs ont été entrepris à différent ratio (acide/ **FDA'**) et l'évolution du spectre d'absorption de **FDA'** en fonction de ces ratios est présenté Figure 23. Au fur et à mesure des ajouts on constate une diminution du maximum d'absorption centré à 605 nm avec une augmentation simultanée d'une nouvelle absorption à 550 nm. Pour un ratio de 4/1 plus aucune évolution n'est observée correspondant à une protonation complète de tous les groupements aminobenzène. Notons que les maxima d'absorption à 500 et 380 nm ne subissent aucun changement durant ces ajouts. Les points isobestiques (*) à 480 et 570 nm sont clairement identifiés.

L'influence de ces ajouts sur les propriétés émissives (Figure 23b) et sur le processus de transfert d'énergie peut s'examiner en excitant ce composé protoné au point isobestique à 480 nm. L'émission subit un déplacement hypsochrome de 725 à 560 nm. En fin de titrage nous observons une émission structurée centrée à 560 nm provenant de la transition radiative $S_1 \rightarrow S_0$. Cette structure fine correspond à la perte du caractère de transfert de charge de l'espèce émissive causée par la protonation du doublet non liant de l'azote. Le rendement quantique de ce nouvel accepteur est de 70% et son temps de vie de 2,8 ns. Cette effet hypsochrome conduit à une augmentation de la valeur de l'intégrale de recouvrement spectrale passant de 1,12 x 10^{-13} à 2,36 x 10^{-13} cm^6 (Figure 24) qui devrait favoriser le transfert d'énergie. Cela se confirme en comparant les différentes données photophysiques des deux composés. Le rendement quantique de l'émission résiduelle à 500 nm diminue de 7 à 4% ainsi que le temps de vie qui lui est réduit de 200 à 140 ps. Toutes ces nouvelles données sont en accord avec un processus de transfert d'énergie favorisé par la présence d'acide et

permettent de déterminer une amélioration de ce processus de 40%. La constante de vitesse k_{en} calculée selon l'équation 5 subit aussi des modifications et passe de 4,5 à 6,5 x 10^9 s^{-1}.

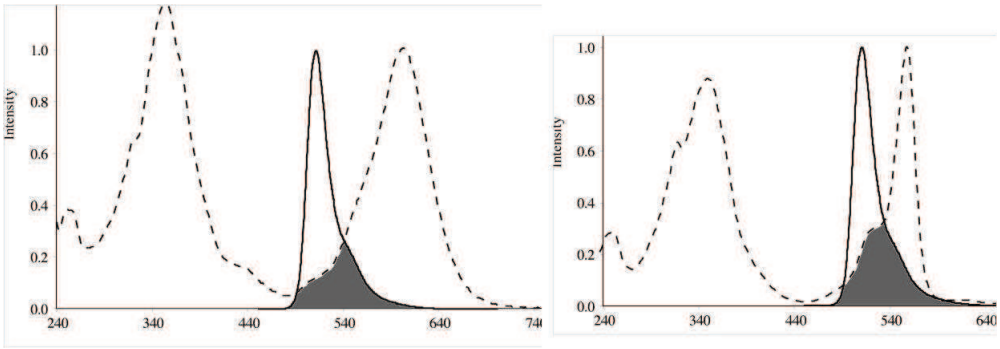


Figure 24 - gauche : Recouvrement spectrale du composé **FDA'** sous sa forme neutre. Droite : Recouvrement spectrale du composé **FDA'** sous sa forme protoné [**FDA**$^{\cdot}$(H^+)].

Afin de mieux comprendre les effets d'ajouts d'acide sur le composé **FDA** nous avons d'abord entrepris ces ajouts sur le composé **A**. L'ajout d'acide s'effectue dans des conditions similaire au composé **FDA'**. Ce titrage met en évidence deux processus bien distincts. Le premier est une perturbation des maxima d'absorption se situant dans la gamme 250-350 nm (Figure 25) attribué à l'absorption des transitions π-π* du fragment 2,2'-bipyridine[23]. On constate un déplacement bathochrome du maximum situé à 287 nm présent dans l'espèce neutre vers un maximum situé à 315 nm (pour un ratio acide/**A** de 2/1). Cet ajout provoque une faible perturbation sur l'absorption situé à 600 nm et sur les propriétés émissives du composé comme montré en encart de la Figure 25. Ces données suggèrent que la protonation s'effectue en premier lieu sur les sites de la 2,2'-bipyridine et non sur le groupement amino du moins pour de faible ratio acide/**A**. Cependant on constate une diminution du rendement quantique de fluorescence atteignant 0,17 à la fin du titrage contre 0,26 avant ajout d'acide pour une excitation au point isobestique à 595 nm. Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait que le groupement 2,2'-bipyridine jouerait un rôle dans le processus de désexcitation non-radiatif.

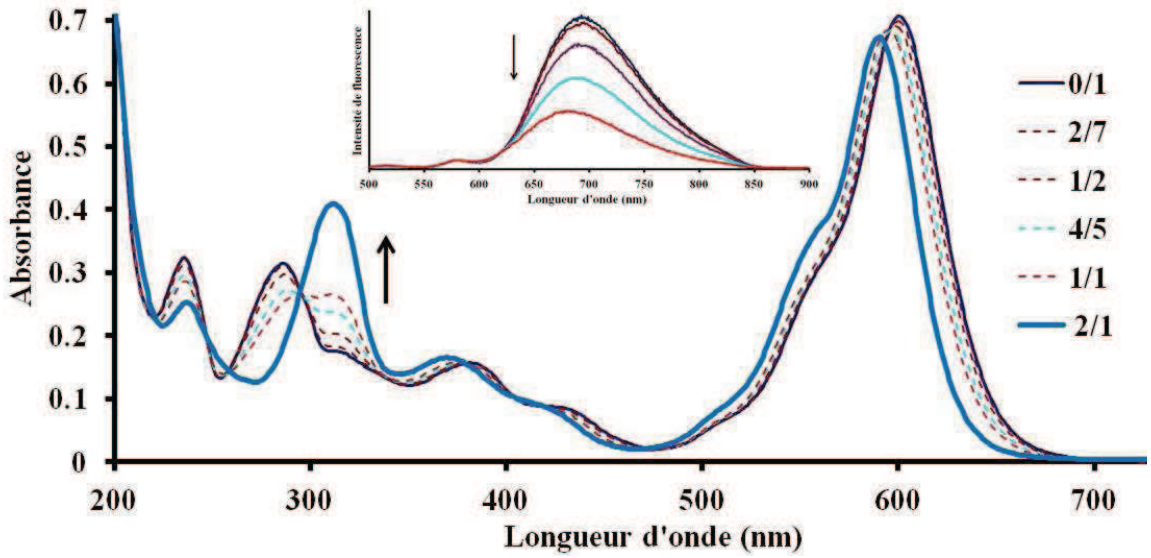


Figure 25 - Évolution du spectre d'absorption du composé **A** pour des ratios acide/**A** allant de 0/1 à 2/1. Encart : évolution du spectre d'émission en fonction des ratios acide/**A**.

Le second processus s'opère sur des ratios allant de 2/1 à 8/1 et se caractérise par un déplacement hypsochrome des maximas d'absorption et d'émission avec une augmentation du rendement quantique de fluorescence (Figure 26). Ces changements sont similaires à ceux observés sur **FDA'** ce qui nous permet de dire que le second processus inclut la protonation du doublet non liant du groupement aminobenzène. Nous observons l'apparition de trois points isobestiques à 330, 480 et 550 nm. Ce processus est complet pour un ratio élevé de 100/1.

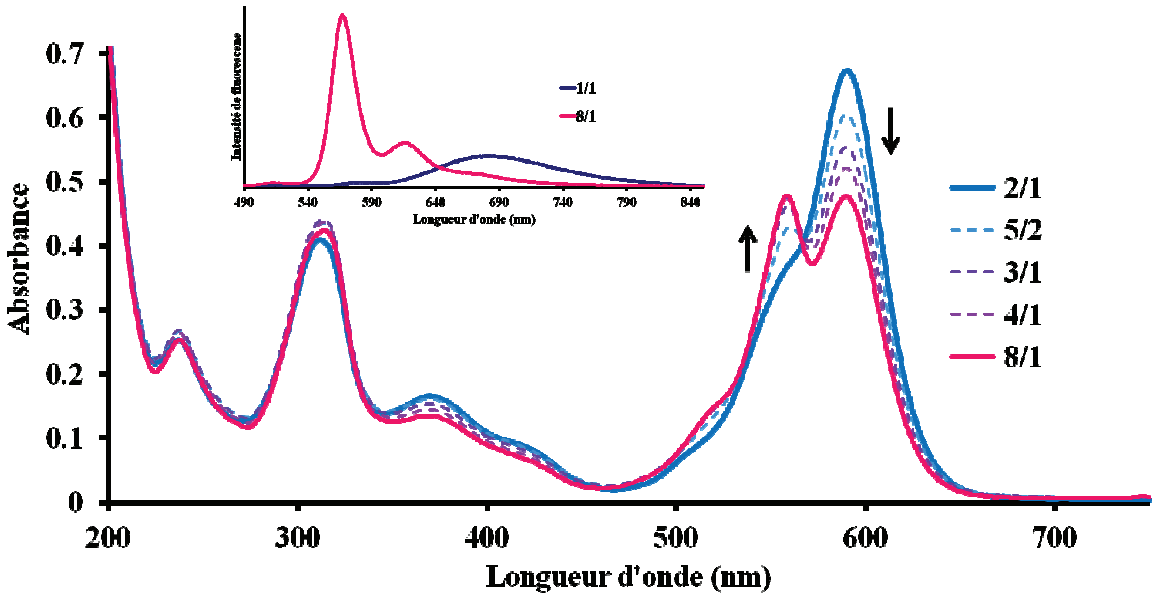


Figure 26 - Évolution du spectre d'absorption du composé **A** pour des ratios acide/**A** allant de 2/1 à 8/1. Encart : évolution du spectre d'émission en fonction des ratios acide/**A**.

Dans des conditions similaires de titrage une analogie peut être faite entre **A** et **FDA** sur l'évolution des propriétés spectrales. Deux processus sont clairement distincts et impliquent les mêmes phénomènes que ceux attribués au composé **A**. À savoir la protonation initiale des sites 2,2'-bipyridine (Figure 27) pour de faible ratio puis du groupement aminobenzène pour des ratios plus élevés (Figure 28). Cette deuxième partie du titrage met en évidence l'apparition de trois points isobestiques à 330, 480 et 550 nm. Notons qu'aucune modification de l'absorption attribuée au fragment **D** n'est observée. L'influence de la protonation sur l'efficacité de transfert d'énergie sur **FDA** n'est pas comparable à celle de **FDA'**. En effet, étant donné que la protonation s'effectue préférentiellement sur le site 2,2'-bipyridine le maxima d'absorption de **FDA** subit un très faible déplacement hypsochrome. Ainsi la valeur du recouvrement spectral n'en est que très peu modifiée et l'efficacité de transfert d'énergie est peu perturbée.

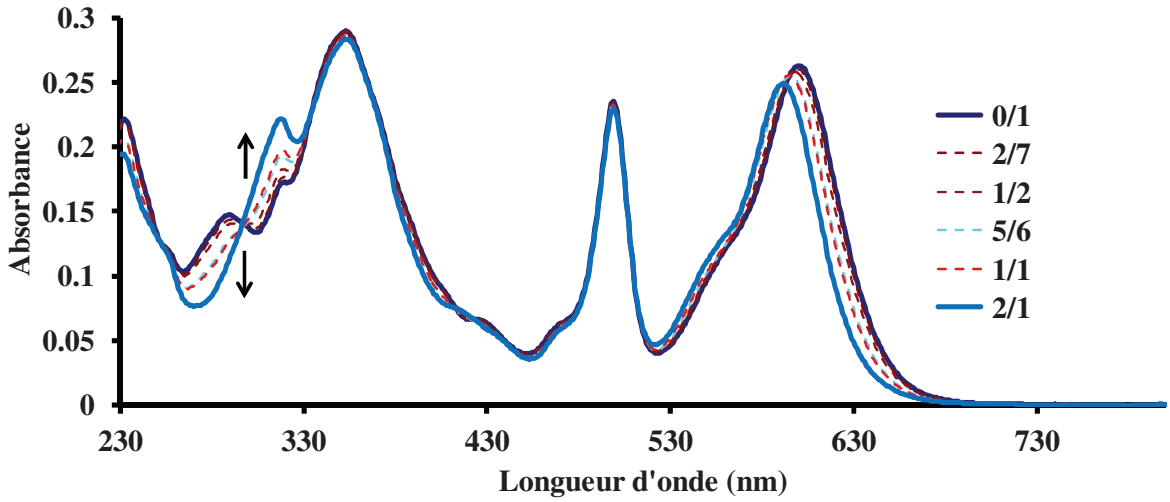


Figure 27 - Évolution du spectre d'absorption du composé **FDA** pour des ratios acide/**FDA** allant de 0/1 à 2/1.

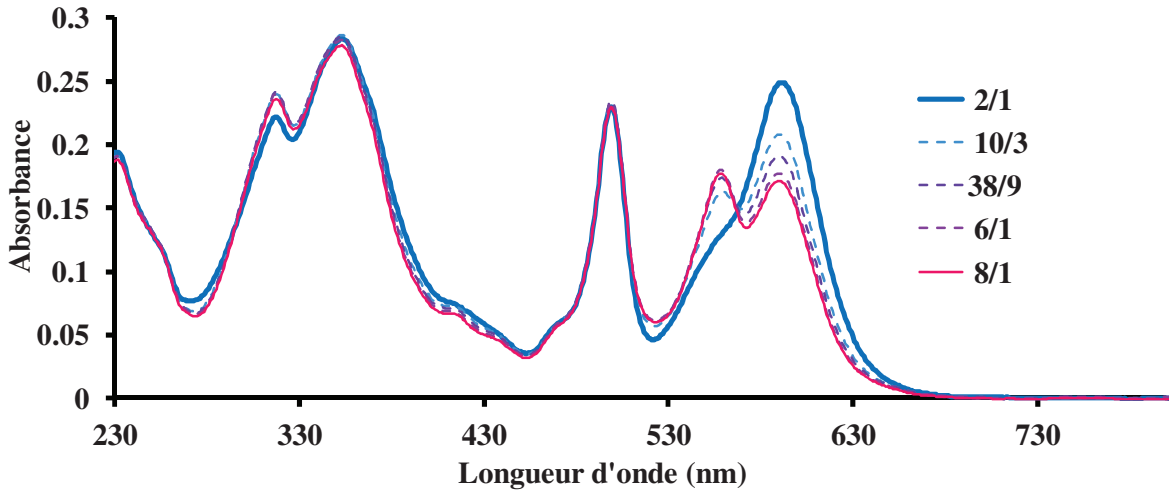


Figure 28 - Évolution du spectre d'absorption du composé **FDA** pour des ratios acide/**FDA** allant de 2/1 à 8/1.

4 Conclusion

Dans cette partie, deux systèmes comportant trois fluorophores organiques ont été synthétisés, caractérisés et étudiés. Ces deux structures moléculaires ont été obtenues par deux voies de synthèse différentes. La première se fait essentiellement par une succession de couplage croisé et la seconde fait intervenir une condensation de type Knoevenagel de manière statistique. Les études photophysiques des composés modèles **FD** et **FA** ont montré un transfert quasi-quantitatif entre le fluorène et les fragments **D** ou **A** probablement par le biais d'un mécanisme de Dexter. De plus un transfert d'énergie efficace a aussi été mis en évidence dans les composés **FDA** et **FDA'** entre les fragments **D** et **A.** Ce transfert a lieu préférentiellement par un mécanisme de Förster. Le titrage de ces composés en présence d'acide a permis d'améliorer l'efficacité de transfert de 40% dans le cas de **FDA'** essentiellement du fait d'un meilleur recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur. Dans des conditions similaires de titrage entrepris sur **FDA** nous avons constaté que la protonation s'effectue préférentiellement sur les groupements 2,2'-bipyridine (pour de faible ratio) ce qui à pour effet un très faible déplacement hypsochrome du maxima d'absorption. Ces faibles changements ne modifient pas la valeur du recouvrement spectrale ni la vitesse du transfert d'énergie photo induit. Des perturbations de cette absorption ont été observées à partir d'un ratio de 2/1 et la protonation complète du groupement aminobenzène n'a été observée que pour un ratio élevé de 100/1. Dans tous les cas aucune perturbation des propriétés spectrales associées au fragment **D** n'a été observée montrant une excellente stabilité des dérivés de Bodipy en présence d'acide.

3ème partie : Synthèse d'une triade selon le modèle D-Esp-A dont l'espaceur ne participe pas au transfert d'énergie.

Dans cette dernière partie nous nous intéresserons à la synthèse, la caractérisation et l'étude photo physique d'une triade organisée autour d'une nouvelle plateforme : le triptycène.

La première synthèse du triptycène, décrite en 1942 par Bartlett et coll.[24], est faite par l'intermédiaire d'une cycloaddition de Diels-Alder entre la 1,4-benzoquinone et l'anthracène. L'adduit ainsi formé subit une succession de réactions chimiques (6 étapes) pour aboutir à l'obtention du triptycène avec un rendement global de 16% (Schéma 6).

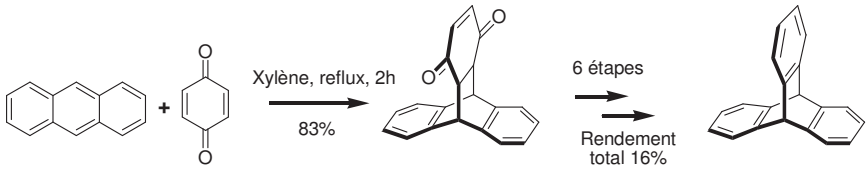


Schéma 6 - Synthèse du triptycène décrit par Bartlett et coll.

En 1956 Wittig[25] obtient le triptycène en une étape en utilisant comme diénophile le benzyne préparé *in situ*. Cette nouvelle voie de synthèse ouvre les portes à de nombreux dérivés comme en témoigne la Figure 29. En 1981 Hart[26] propose le concept « Iptycène » et propose de nommer ces molécules en fonction du nombre de cycles aromatiques se trouvant entre le pont (Figure 29).

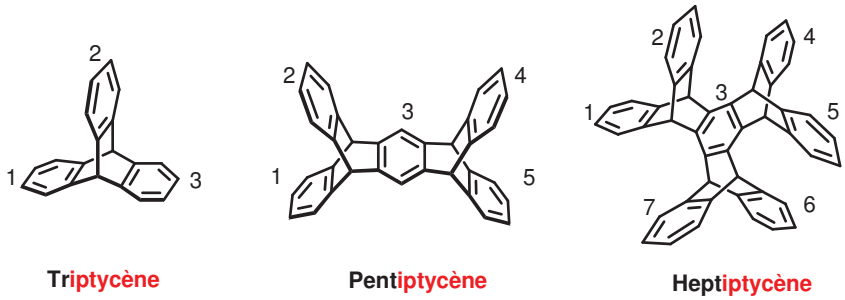


Figure 29 - Représentation de divers Iptycènes

La fonctionnalisation des dérivés Iptycènes offre la possibilité de créer une large variété d'édifices supramoléculaires. La structure en trois dimensions du triptycène ainsi qu'un angle de 120° entre les cycles aromatiques permet d'obtenir un édifice rigide possédant une géométrie bien définie. De plus les cycles aromatiques sont connectés au travers d'un pont constitué de liaison σ, défavorisant une interaction électronique entre les éventuels chromophores greffés à sa périphérie. Ces propriétés, associées à des réactions standard de fonctionnalisation, font de cette famille de composé l'objet de recherches variées dans divers domaines tels que les cristaux liquides[27], la conception de polymères[28], la chimie supramoléculaire[29] et notamment dans l'étude du transfert de charge ou d'énergie intramoléculaire[30].

1 Synthèse de la plateforme triptycène.

La synthèse de la plateforme 2,6,14-triiodotriptycène **T** se fait en trois étapes au départ du triptycène disponible commercialement. Cette synthèse s'effectue selon le protocole décrit dans la littérature[31] (Schéma 7). La première étape est une substitution nucléophile aromatique

se faisant dans de l'acide nitrique à reflux et conduit aux composés 2,6,14-trinitrotriptycène (composé **20**) et 2,7,14-trinitrotriptycène (composé **21**) avec des rendements respectifs de 64 et 21%. Ces régioisomères peuvent être séparés par chromatographie sur colonne de silice avec des solvants adéquats. Pour des raisons de disponibilité nous travaillerons par la suite uniquement avec le composé **20**. La réduction de la fonction nitro en groupement amino se fait par l'intermédiaire d'un flux d'hydrogène dans le milieu réactionnel en présence de palladium sur charbon (10%) dans de l'éthanol. L'insertion de la fonction iodo se fait par une réaction de type Sandmeyer conduisant à la plateforme **T** avec un rendement de 50%.

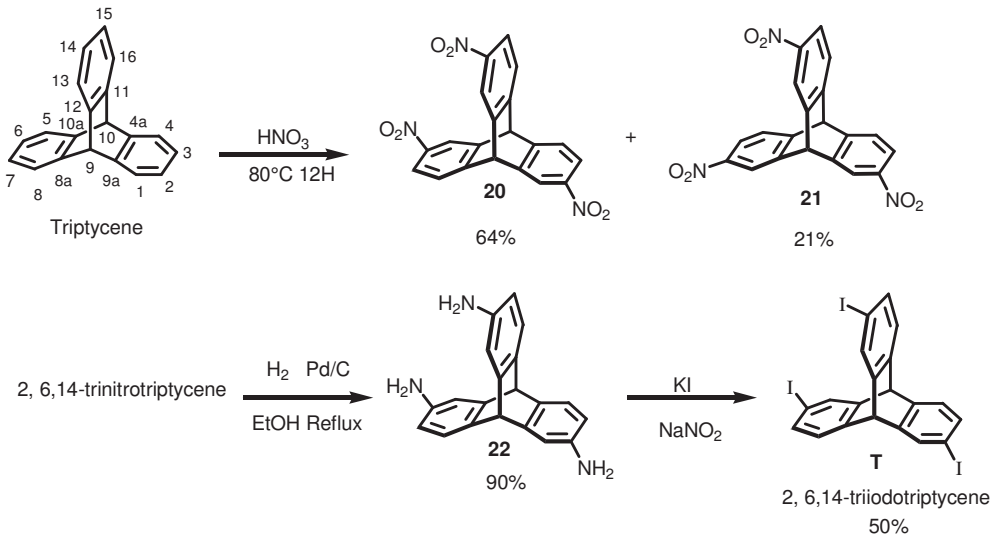


Schéma 7 - Synthèse de la plateforme **T**

2 Synthèse des fragments accepteurs et donneurs.

Les synthèses des différents modules nécessaires à la conception de la molécule cible sont représentées Schéma 8. Les composés **A**, **B** et **C** ont été obtenus à partir de leurs précurseurs iodés respectifs, par un couplage de type Sonogashira avec le triméthylsilylacétylène, suivi de la déprotection du groupement silyle en présence de carbonate de potassium dans du méthanol.

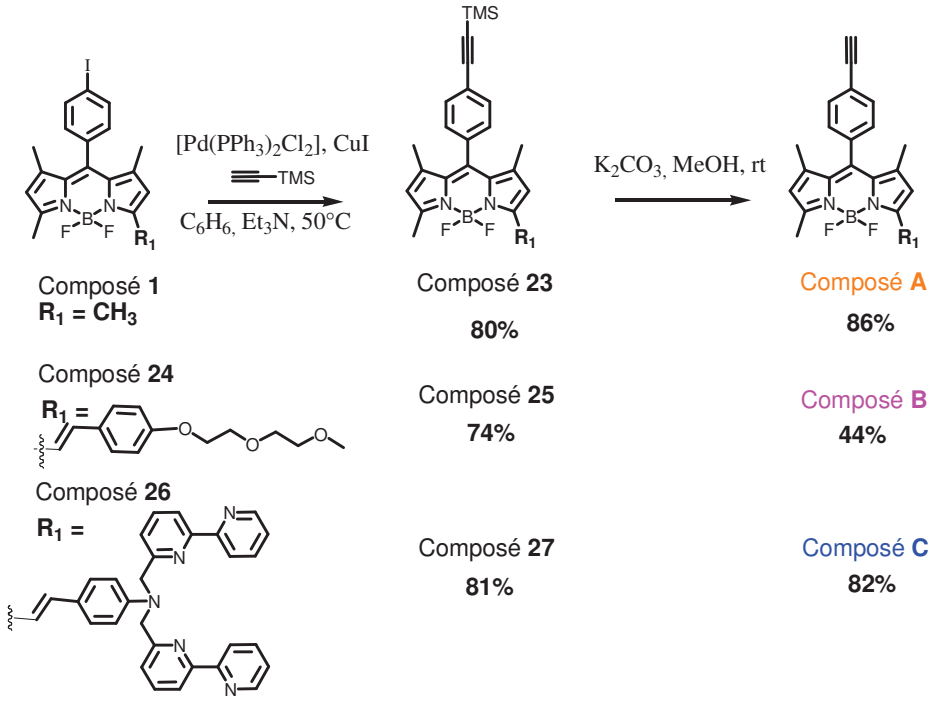


Schéma 8 - Synthèse des fragments **A**, **B** et **C**.

3 Synthèse de la molécule cible TABC.

Le composé **TABC** peut être obtenu en connectant étape par étape les différents fragments **A**, **B** et **C** à la plateforme **T** par le biais d'un couplage de type Sonogashira catalysé par du palladium(0) [$Pd(PPh_3)_4$]. La première étape de synthèse est donc un couplage entre le fragment **A**, **B** ou **C** et la plateforme **T** conduisant à la synthèse des composés références **TA**, **TB** et **TC** avec des rendements de l'ordre de 20% (Schéma 9). Dans les conditions utilisées ce couplage s'opère de façon statistique ce qui explique des rendements peu élevés. Notons que nous obtenons aussi les dérivés bi- et tri-couplés qui n'ont pas été isolés. Un second couplage (dans des conditions identiques) entre les composés **TA** et **B** ainsi que **TB** et **C** permet d'obtenir la seconde série de références **TAB** et **TBC**. Un dernier couplage entre ces deux molécules et leurs fragments respectifs devrait conduire à la synthèse du composé cible **TABC**. Ce nouveau composé a été identifié sur plaque CCM celui-ci n'a pu être isolé et purifié en raison d'un mélange trop important de composés ayant des propriétés similaires.

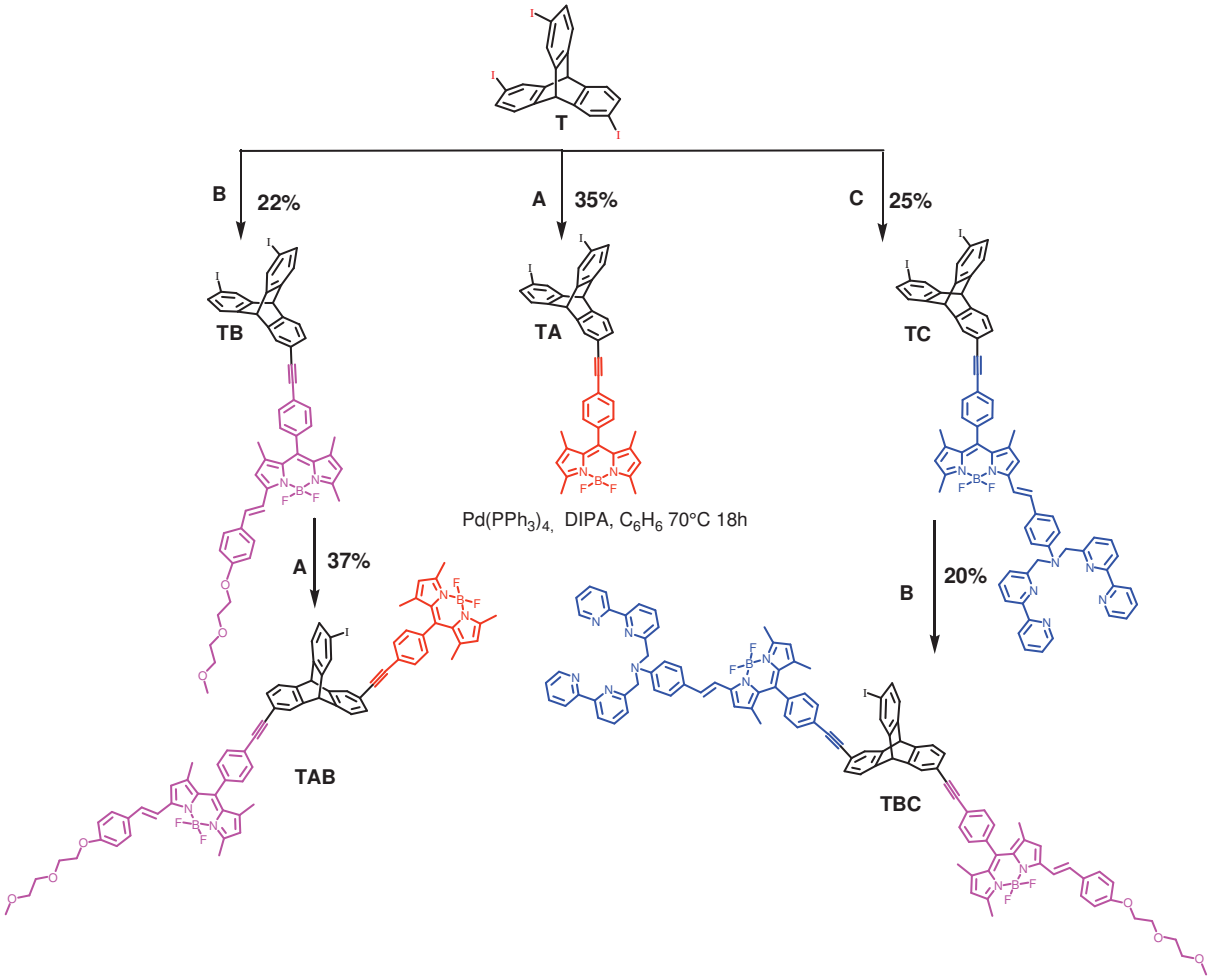


Schéma 9 - Synthèse des fragments **TA**, **TB**, **TC, TAB et TBC**.

Une alternative élégante à ce problème a été l'utilisation d'une condensation de type Knoevenagel sur le composé **TA$_3$** obtenu lors de la synthèse de **TA**. En effet, lors de la synthèse du composé **FDA'** nous avions remarqué que cette condensation produisait peu de dégradation et de sous produits contrairement aux conditions de couplages utilisées. La première étape est la condensation de **TA$_3$** avec l'aldéhyde PEG (synthèse détaillée chapitre II p. 40) utilisé en quantité sous-stœchiométrique (Schéma 10). La polarité engendrée par la chaîne PEG nous permet une purification aisée du composé **TA$_2$B**. Le suivi du niveau de substitution peut être aisément contrôlé par RMN du proton (Figure 30) et par « colorimétrie ». En effet le composé mono-styryle obtenu à une couleur magenta alors que le dérivé di-styryle aura une couleur bleue. La dernière étape fait intervenir **TA$_2$B** avec l'aldéhyde **19** pour nous donner **TABC** avec un rendement de 19%. À notre grande surprise cette condensation se fait préférentiellement sur les méthyles des Bodipys non substitués et aucune trace d'un dérivé Bodipy di-styryle n'a été observée et cela est confirmé par RMN ^{1}H (Figure 30).

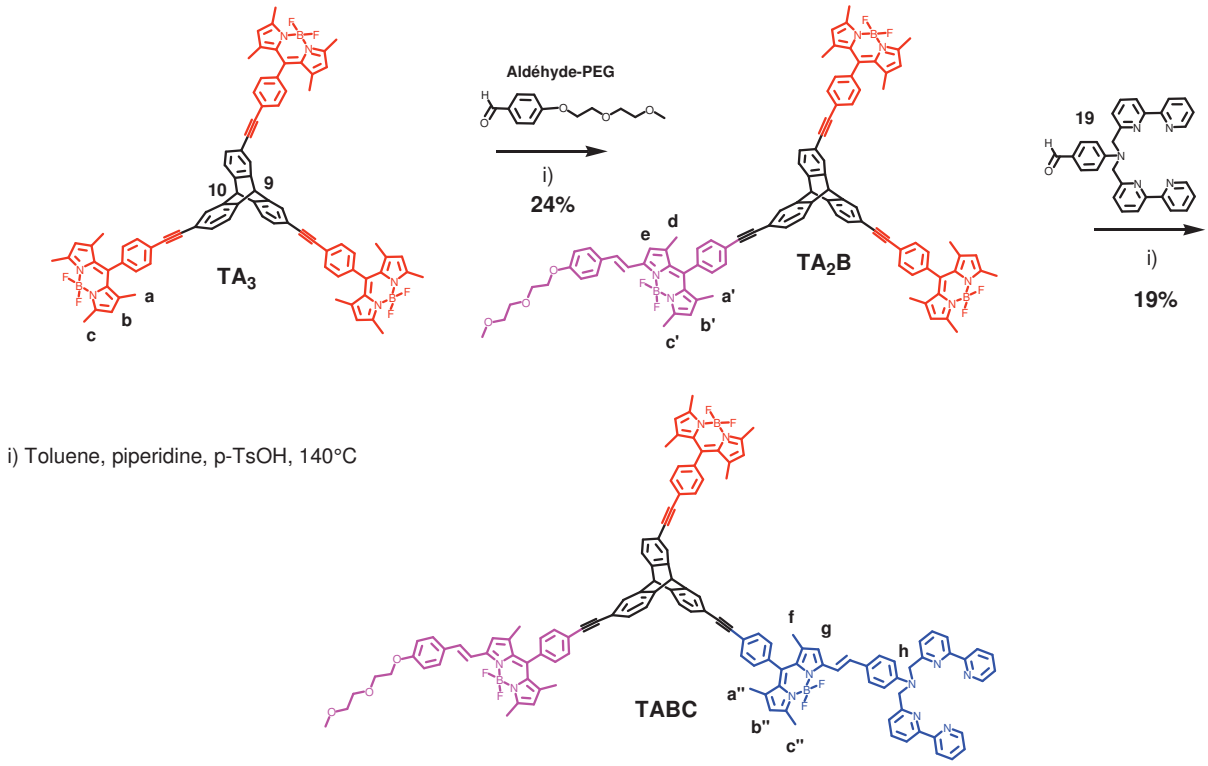


Schéma 10 - Synthèse de la molécule cible **TABC** avec l'annotation des différentes positions servant à la détermination de la structure par RMN ^{1}H.

4 Caractérisation RMN ^{1}H.

Le degré et la position des condensations successives opérées sur **TA$_3$** sont confirmés par spectroscopie RMN ^{1}H présentée Figure 30. Comme nous avons déjà pu le constater précédemment une mono-condensation sur le cœur indacène induit des variations sur les déplacements chimiques des méthyles en position 3,5 et 1,7 ainsi que ceux des protons β-pyrroliques. Ce sont ces modifications qui nous permettront de confirmer la position et le degré de substitution. Cette confirmation est appuyée par les différents groupements caractéristiques de chaque aldéhyde comme par exemple la chaine PEG ou les fragments 2,2'-bipyridine. Sur le spectre A du composé **TA$_3$** on peut facilement identifier les méthyles en position 3,5 (c) et 1,7 (a) en encart de la figure, ainsi que les protons β-pyrroliques à 6,1 ppm (b). La condensation de **TA$_3$** avec l'aldéhyde PEG provoque un léger dédoublement des signaux attribués aux méthyles (a, a', d et c, c') et l'apparition d'un singulet à 6,8 ppm (e) attribué au proton β-pyrrolique à proximité du bras styryle. Le singulet à 5,85 ppm attribué aux deux protons du pont CH de la plateforme **T** (annotés 9 et 10) servent de référence pour l'intégration des signaux. Cela nous permet de confirmer la mono substitution du composé

TA$_2$B. Le spectre du composé final (Figure 30C) présente tous les signaux caractéristiques de chaque fonction présente sur les différents modules utilisés. Les signaux de la chaine PEG dans la région 3,2-4,2 ppm ainsi que les protons du fragment 2,2'-bipyridine dans la région aromatique du spectre 8,2-8,7 ppm. Leurs intégrations confirment une mono-substitution de la dernière condensation. La sélectivité inattendue de cette dernière condensation est confirmée par l'intégration des signaux b, b', b'', e et g. En effet, les protons β-pyrroliques e et g à 6,80 et 6,84 ppm montre la sélectivité de la dernière condensation effectuée en accord avec l'intégration des protons β-pyrroliques b, b' et b''.

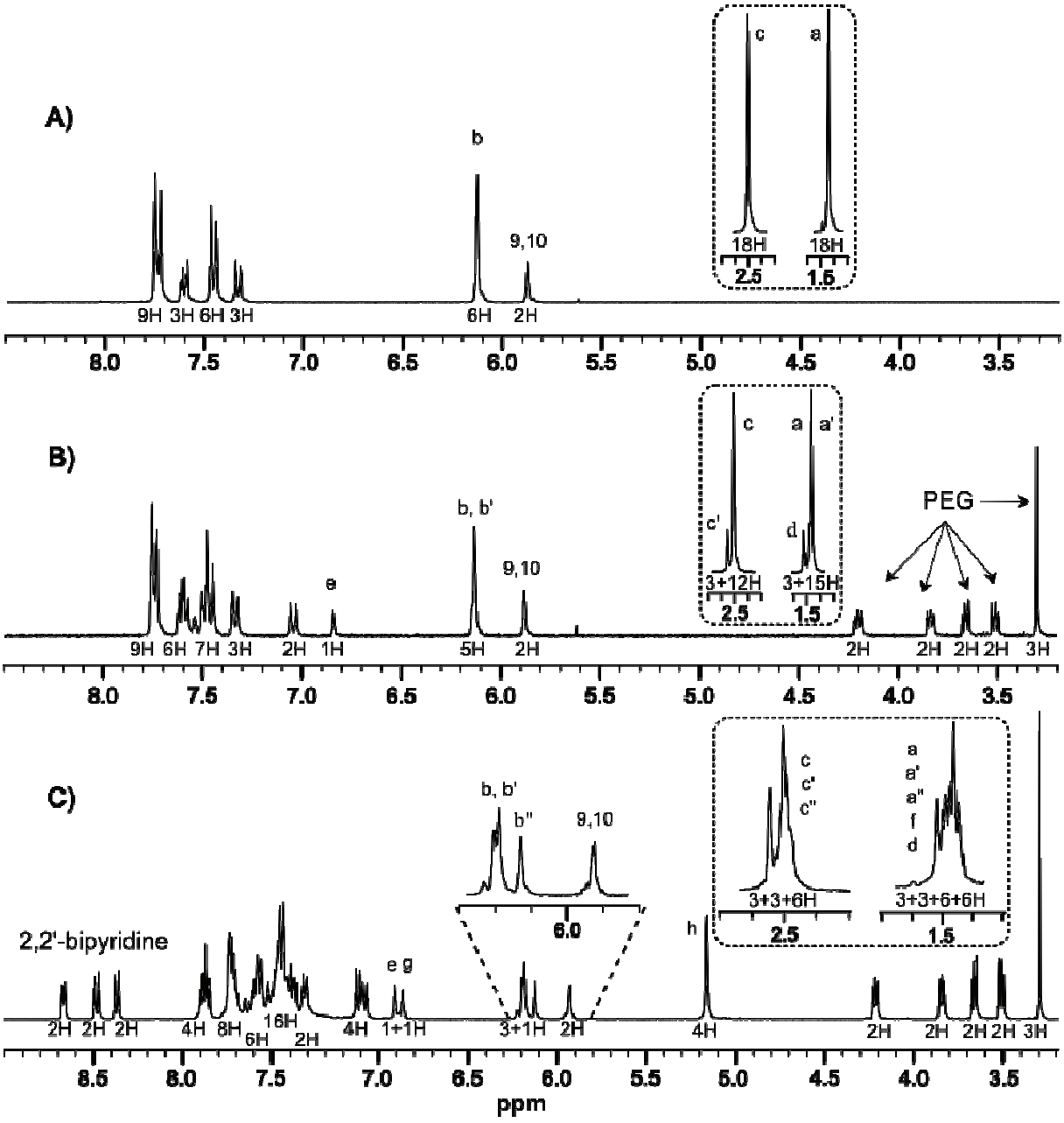


Figure 30 - Spectre RMN ^{1}H des composés **TA$_3$** (A), **TA$_2$B** (B) et **TABC** (C).

5 Caractérisations Photophysiques.

Les propriétés spectroscopiques des molécules synthétisées ont été étudiées en collaboration avec l'équipe du Professeur Sebastiano Campagna, à l'Université de Messine en Italie.

Les spectres d'absorption des composés **TA**, **TB** et **TC** mesurés dans le 1,2-dichloroéthane (DCE) à température ambiante sont rassemblés Figure 31. Leurs données photo-physiques associées sont rassemblées dans le Tableau 4. Chaque composé présente les caractéristiques d'absorption de l'unité Bodipy qui le compose. Le spectre d'absorption du composé **TA** est dominé par la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du cœur indacène centré à 505 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 79000 $M^{-1}.cm^{-1}$. Dans le cas de $\mathbf{TA_3}$ ce coefficient atteint 235000 $M^{-1}.cm^{-1}$ résultant de la présence de trois unités **A** sur la plateforme **T**. Le composé **TB** à un maximum d'absorption à 580 nm, ce déplacement bathochrome est du à la présence du bras styryle sur le corps du Bodipy.[32] Le maximum d'absorption de **TC** se situe à 605 nm, ce déplacement de Stokes élevé est causé par le caractère de transfert de charge entre le groupement amino-bipyridine est le cœur indacène. Cela explique aussi le profil moins structuré de cette absorption.

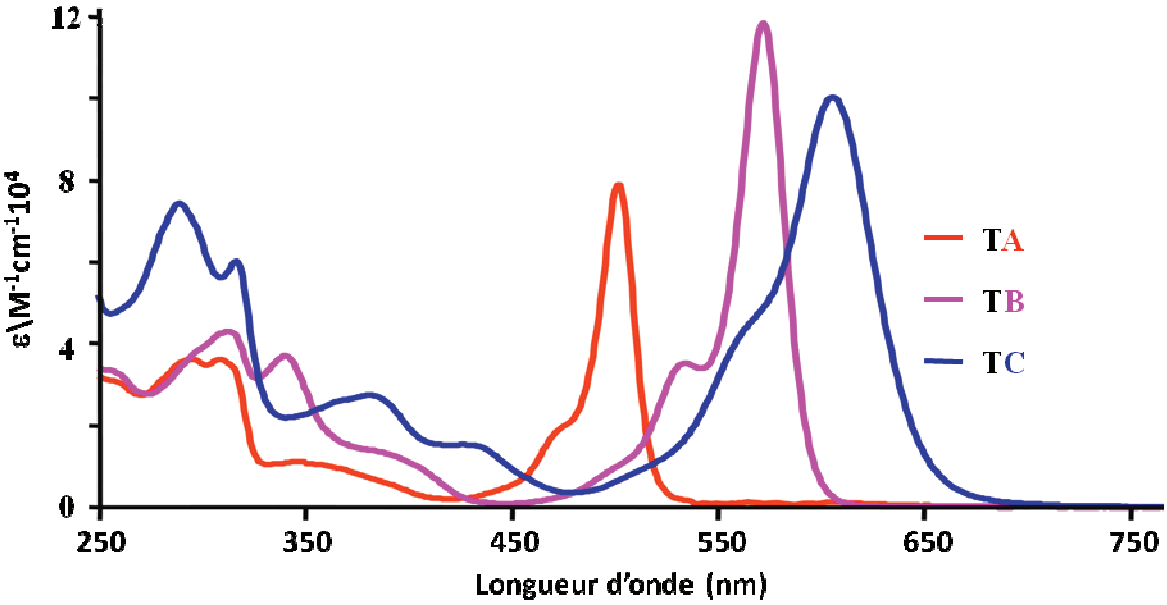


Figure 31 - Spectres d'absorption des composés **TA**, **TB** et **TC** mesurés dans du DCE à ta.

Les spectres d'absorption des composés modèles **TAB**, **TBC** et de la molécule cible **TABC**, mesurés dans le 1,2-dichloroéthane sont représentés Figure 32. Les spectres d'absorption de ces composés sont une combinaison linéaire de l'absorption individuelle de chaque

chromophore qui le compose montrant ainsi une très faible interaction électronique entre eux. L'absorption du composé **TABC** s'étend de 380 à 680 nm.

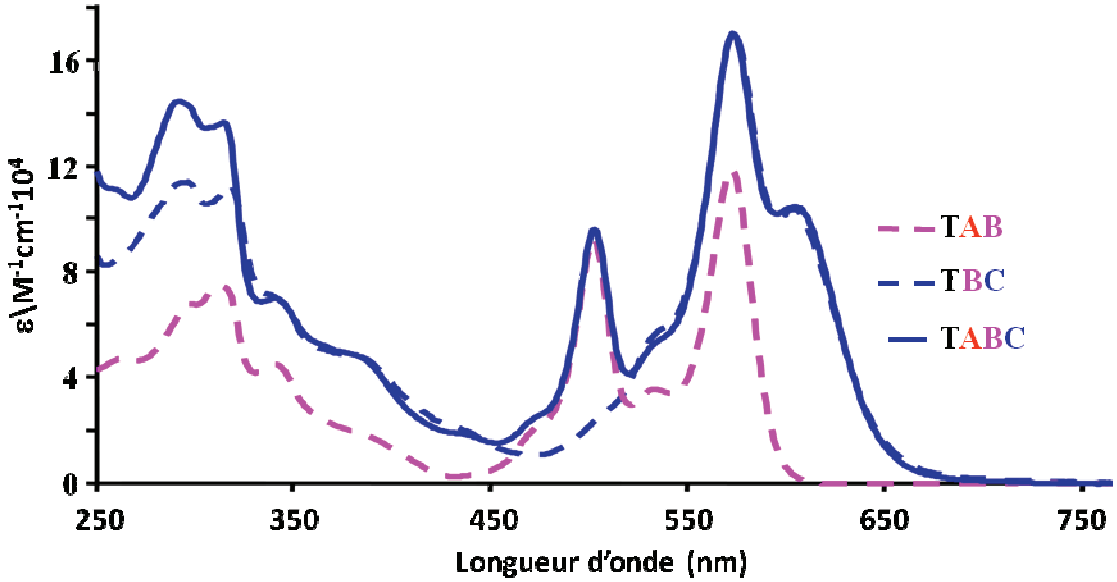


Figure 32 - Spectres d'absorption des composés **TAB**, **TBC** et **TABC** mesurés dans du DCE à ta.

Tableau 4 - Données photo-physiques des composés références et cibles.

Composés	Absorption λ_{max} (nm) (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$)	Emission $\lambda_{émi}$ (nm)	ϕ_F	τ (ns)
TA	505 (79000)	515	0,60	2,7
TA_3	505 (235000)	515	0,59	2,8
TB	577 (118000)	590	0,99	3,9
TC	609 (99000)	665	0,24	3,8
TAB	505 (91600) 577 (118000)	515 590	0,99	4,1
TBC	577 (170000) 609 (102000)	590 665	0,25	3,9
TABC	505 (97000) 577 (170000) 609 (102000)	515 599 665	0,23	3,9

Données mesurées en solution à température ambiante dans du 1,2-dichloroéthane. Les données en émission ont été obtenues pour une excitation à 408 nm.

Les spectres d'émission des composés **TA**, **TB** et **TC** sont représentés Figure 33. Les modèles **TA**, **TA_3** et **TB** présentent les caractéristiques d'une émission provenant de l'état singulet émissif du Bodipy présent. Pour une excitation à 408 nm **TA** émet à 515 nm avec un

rendement quantique de fluorescence de 60% dans le DCE avec un temps de vie de 2,7 ns. Nous retrouvons ces mêmes valeurs pour **TA$_3$** (Tableau 4). Le composé **TB** présente une émission à 590 nm avec un rendement quantique de 99% et un temps de vie de 3,8 ns. Ces mesures ont été effectuées en parallèle dans l'acétonitrile et aucune dépendance au solvant n'a été constatée pour ces composés. Le cas est différent pour **TC**. Son maximum d'émission subit un déplacement bathochrome en fonction de la polarité du solvant utilisé. Passant ainsi de 665 nm dans le DCE à 695 nm dans l'acétonitrile. Ceci confirme le caractère de transfert de charge de **TC** causé par le groupement amino 2,2'-bipyridine, jouant le rôle de donneur, et le Bodipy le rôle de l'accepteur. La plus grande polarité de l'acétonitrile stabilise le caractère de transfert de charge de cette émission déplaçant ainsi le maximum d'émission. Le temps de vie est aussi modifié et passe de 3,8 à 2,0 ns. Le rendement quantique reste constant dans les deux solvants ce qui nous permet de dire que les déclins radiatif et non radiatif s'opèrent à la même vitesse dans ces deux solvants.

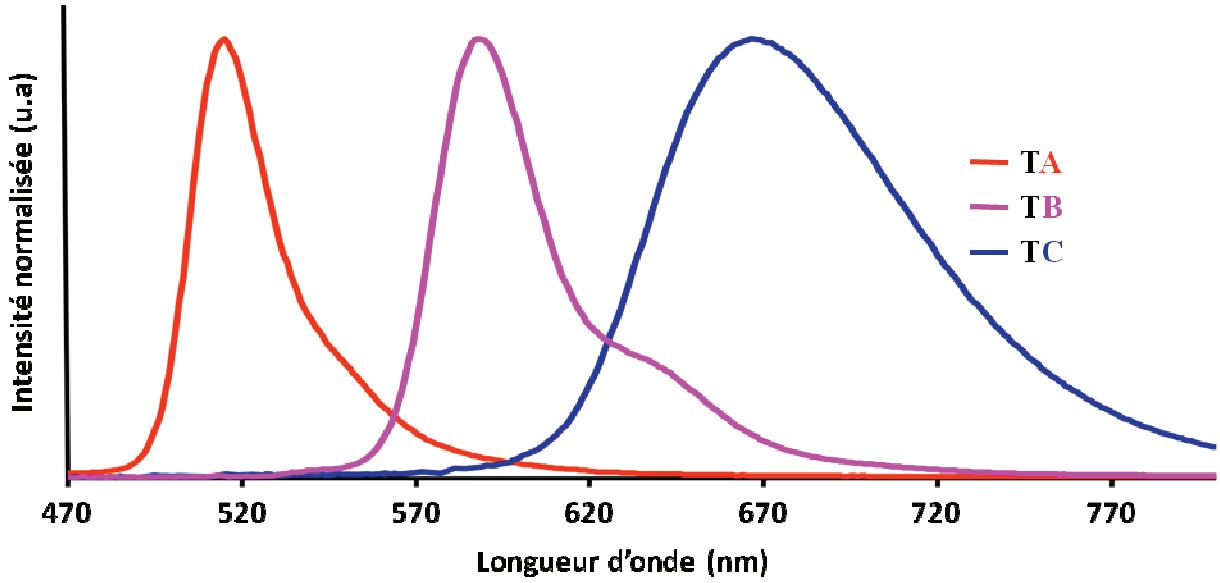


Figure 33 - Spectres d'émissions des composés **TA, TB et TC** mesuré dans du DCE à température ambiante.

Les spectres d'émission des composés multi-chromophorique **TAB** et **TBC** sont représentés Figure 34. Pour une longueur d'onde d'excitation à 408 nm **TAB** présente les mêmes caractéristiques photo-physiques que **TB**. Une faible émission est présente à 510 nm correspondant à l'émission résiduelle du fragment Bodipy **A**. Dans les mêmes conditions **TBC** possède aussi des caractéristiques photo-physiques identiques à **TC** avec la présence de l'émission résiduelle du fragment **B**. Le temps de vie de ces émissions résiduelles à 510 nm pour **TAB** et à 590 nm pour **TBC**, n'a pu être déterminé dû à la limite de détection de

l'appareillage utilisé (140 ps) ce qui indique que ces temps de vie sont plus courts que le pulse d'excitation.

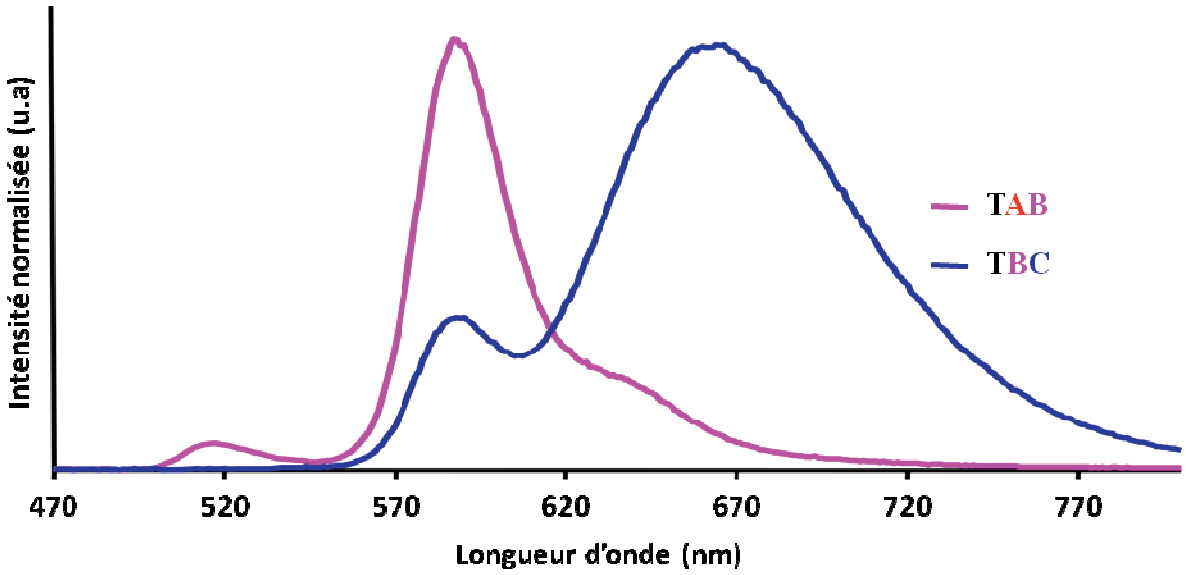


Figure 34 - Spectres d'émissions des composés **TAB et TBC.**

Le spectre d'émission de **TABC** (Figure 35) est dominé par une émission à 665 nm provenant du fragment Bodipy **C** et ce indépendamment de la longueur d'onde d'excitation utilisée.

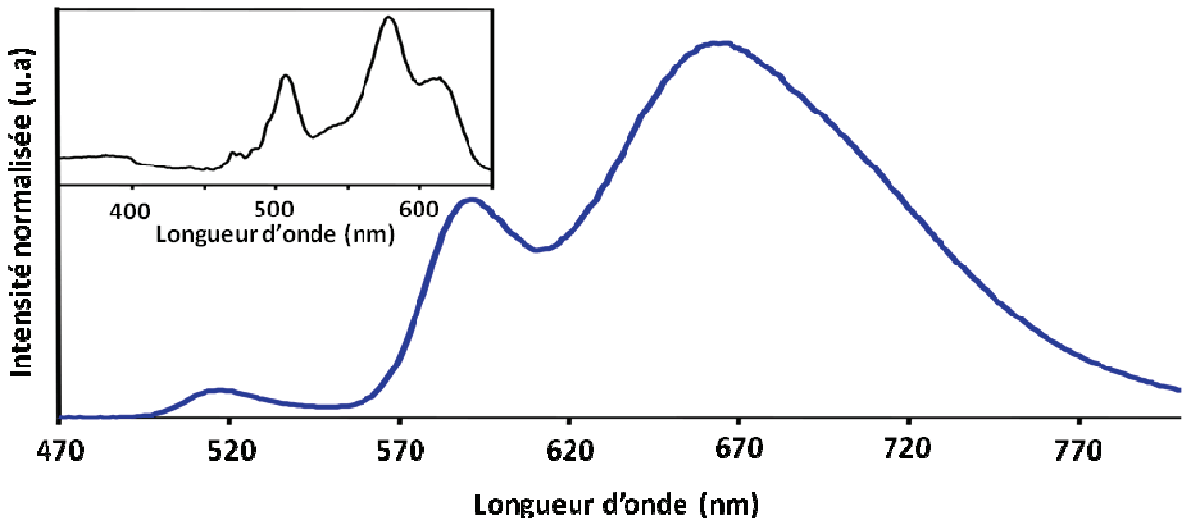


Figure 35 - Spectre d'émission du composé **TABC.**

Le rendement quantique de fluorescence (25%) et le temps de vie (3,9 ns) mesurés sont identiques aux composés **TC** et **TBC**. La concordance de ces valeurs montre un transfert d'énergie photo-induit du fragment Bodipy **A** de plus haute énergie vers celui de plus basse énergie, le fragment Bodipy **C**. Lors d'une excitation à 408 nm une émission résiduelle à 510 nm, provenant du fragment Bodipy **A**, et une émission résiduelle à 580 nm, provenant du

fragment Bodipy **B** sont présentes. Les temps de vie de ces émissions résiduelles n'ont pas été déterminés pour les mêmes raisons de limite de détection des appareils utilisés.
Le calcul des différentes constantes de vitesse se faisant à l'aide de l'équation 5 n'a pas pu être réalisé en raison d'une trop grande incertitude sur les des temps de vie. Pour ce faire l'équipe du Prof S. Campagna a entrepris des mesures d'absorption transitoire afin de déterminer ces valeurs. Les spectres d'absorption transitoire (SAT) de tous les composés, excepté **TA$_3$**, ont été entrepris dans le DCE à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation à 400 nm. L'utilisation de l'acétonitrile comme solvant n'est pas possible dû à la dégradation de certains produits lors des mesures.

Le spectre d'absorption transitoire de **TA** (Figure 36) montre une diminution de l'intensité d'absorption de l'état fondamental dans la région 460-600 nm avec un maximum à 505 nm, traduisant l'apparition de l'état excité du fragment Bodipy **A**. La valeur mesurée à différents intervalles de temps montre une diminution de cette extinction puis le retour à l'état fondamental de manière mono-exponentielle. Le spectre d'absorption transitoire de **TB** (Figure 36) montre une extinction dans la région 550-660 nm avec un maximum à 580 nm. Comme constaté pour **TA**, l'extinction **TB** décroit vers l'état fondamentale de façon mono-exponentielle.

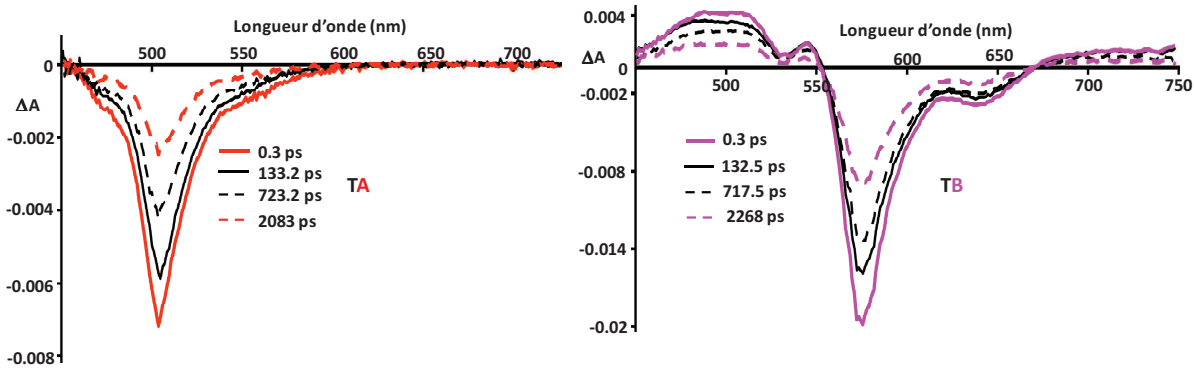


Figure 36 - Spectres d'absorption transitoire des composés **TA** (gauche) et **TB** (droite).

Le composé **TC** se comporte différemment. Son spectre présente une extinction entre 580-720 nm, correspondant à l'état excité du fragment Bodipy **C**. Contrairement à **TA** et **TB** le déclin de cette extinction ne décroît pas de façon mono-exponentiel mais subit une série de plusieurs processus. Dans la gamme de temps de 0,6 à 2 ps l'extinction centrée à 610 nm diminue partiellement avec une augmentation de celle centrée à 650 nm. Ces constatations suggèrent une absorption transitoire dans la région 600-750 nm. Dans la gamme de temps allant de 2 à 500 ps l'extinction dans la région 630-720 nm tend à diminuer jusqu'à l'apparition d'une

absorption transitoire à 650 nm. Pour des délais de mesure de 800 ps après le pulse d'excitation l'absorption transitoire décroît de façon mono-exponentielle.

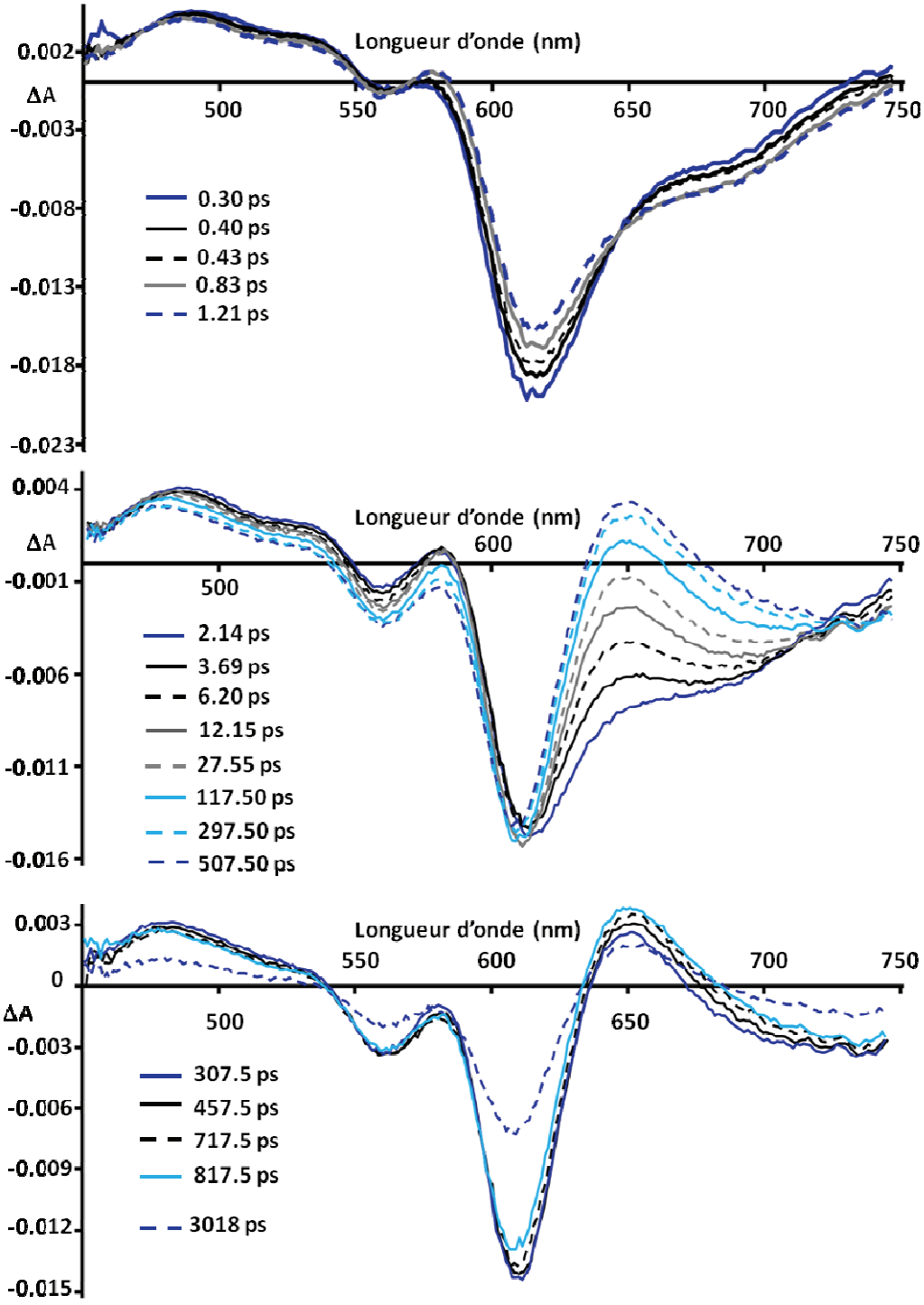


Figure 37 - Spectre d'absorption transitoire du composé **TC** à différent intervalle de temps.

La Figure 38 montre le SAT de **TAB**. Pour une excitation à 400 nm on constate l'excitation simultanée des fragments Bodipy **A** et **B** donnant des extinctions à 505 et 580 nm respectivement. Dans un intervalle de temps de 1 à 90 ps on constate une diminution à 505

nm avec une légère augmentation à 580 nm. La diminution de l'extinction à 505 nm indique un déclin de l'état excité de **A** alors que l'augmentation à 580 nm est due à la formation de l'état excité de **B**. Les constantes de temps mesurées pour ces évolutions à 505 nm est de 63 ps et celle à 580 nm est de 62 ps. Ces valeurs sont en accord avec un processus de transfert énergétique de **A** vers **B**. Le déclin de l'état excité de **B** diminue de façon mono-exponentielle.

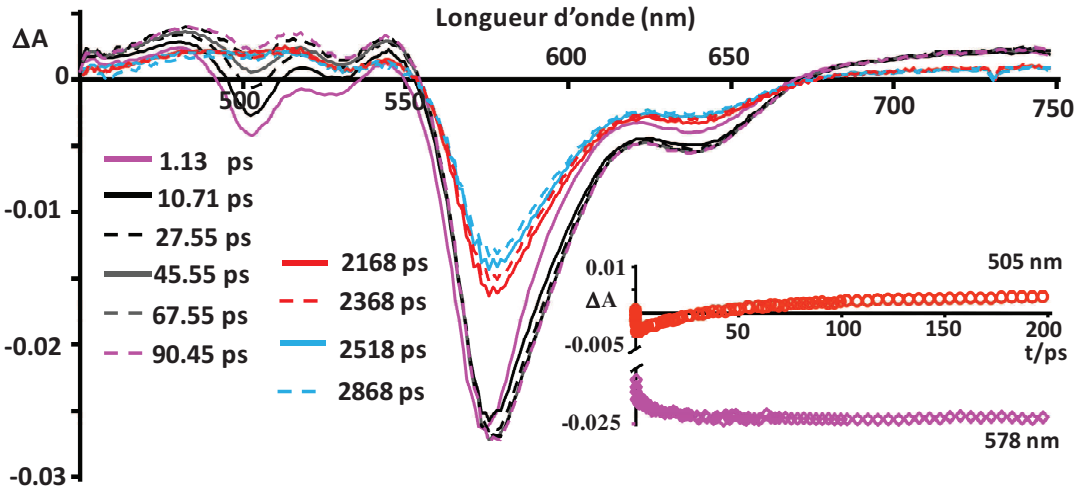


Figure 38 - Spectre d'absorption transitoire du composé **TAB**. En encart : évolution cinétique des extinctions mesurées à 505 et 578 nm.

TBC : Pour ce composé les extinctions à 575 nm et dans la gamme 600-700 nm sont les représentations des états excités de **T(B*)C** et **TB(C*)** respectivement (Figure 39).

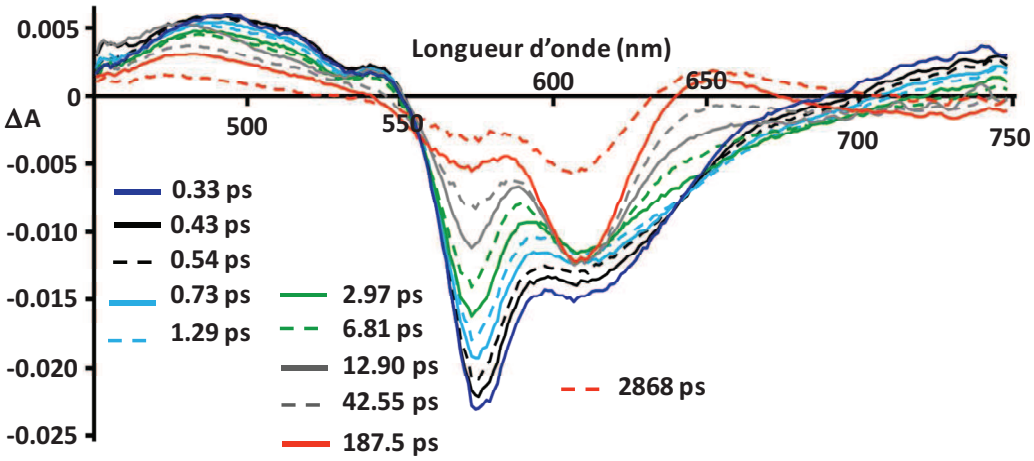


Figure 39 - Spectre d'absorption transitoire du composé **TBC**.

La diminution de l'extinction à 575 nm est bi-exponentielle avec une composante rapide déterminée à 6 ps accompagnée de l'augmentation de l'extinction à 650 nm. Une seconde

composante de l'extinction à 575 nm est observée avec une constante de temps de 52 ps, couplée avec une légère augmentation de celle à 610 nm. Ces deux processus sont assignés au transfert d'énergie de **B** vers **C**. La possibilité d'avoir deux conformères impliquant une différence de la distance donneur-accepteur pourrait justifier la nature bi-exponentielle de ce processus de transfert d'énergie. Le déclin de l'espèce **TB(C*)** se produit comme observé précédemment pour **TC**.

TABC : Les premières mesures montrent une diminution de l'intensité d'absorption à 505, 575 et dans la gamme 600-700 nm. Ces extinctions sont attribuées à la formation des espèces **T(A*)BC**, **TA(B*)C** et **TAB(C*)** respectivement (Figure 40). Dans un tel système la possibilité d'un transfert d'énergie à travers tous les chromophores présents est envisageable et peut être décrit en analysant séparément l'évolution des extinctions à 505 et 575 nm. Dans cette dernière l'extinction est rétablie en deux composantes, dont la plus rapide est de 3 ps. Ce processus s'opère simultanément avec une augmentation du blanchiment à 610 nm. Le second processus plus lent à lieu avec une constante de temps de 56 ps. Ces processus sont similaires à ceux observés lors de l'étude du composé **TBC** aussi bien d'un point de vue de l'évolution spectrale que des différentes constantes de vitesse mesurées. Ces observations sont attribuées au transfert d'énergie s'opérant de **TA(B*)C** vers **TAB(C*)**. La diminution de l'intensité à 505 nm a lieu avec une constante de temps de 34 ps et est accompagnée par une légère augmentation du blanchiment à 610 nm. Sur des intervalles de temps plus long l'espèce **TAB(C*)** décroît vers son état fondamental comme observé précédemment pour **TC**.

En résumé :

- Le transfert d'énergie s'opérant de **A** vers **B** dans **TAB** à lieu avec une constante de temps de 62 ps.
- Le transfert d'énergie s'opérant de **B** vers **C** dans **TBC** suit une loi bi-exponentielle avec des constantes de temps de 6 et 52 ps. Ces deux processus seraient dûs à la présence de deux conformères.
- Dans le composé multi-chromophorique **TABC**, le transfert d'énergie de **B** vers **C** suit le même processus qu'évoqué pour **TBC** avec des constantes de temps similaire de 3 et 56 ps.
- Toujours dans **TABC**, l'état excité de **A** peut décroître par transfert d'énergie soit vers **B** ou **C**. En supposant que le transfert d'énergie de **A** vers **B** a lieu avec les mêmes constantes que **TAB**, la différence des constantes de temps mesurées dans **TAB** (62

ps) et dans **TABC** (34 ps) impliquerait un transfert d'énergie de **A** directement vers **C** avec une constante de vitesse de 1,3 x 10^{-10} s^{-1}.

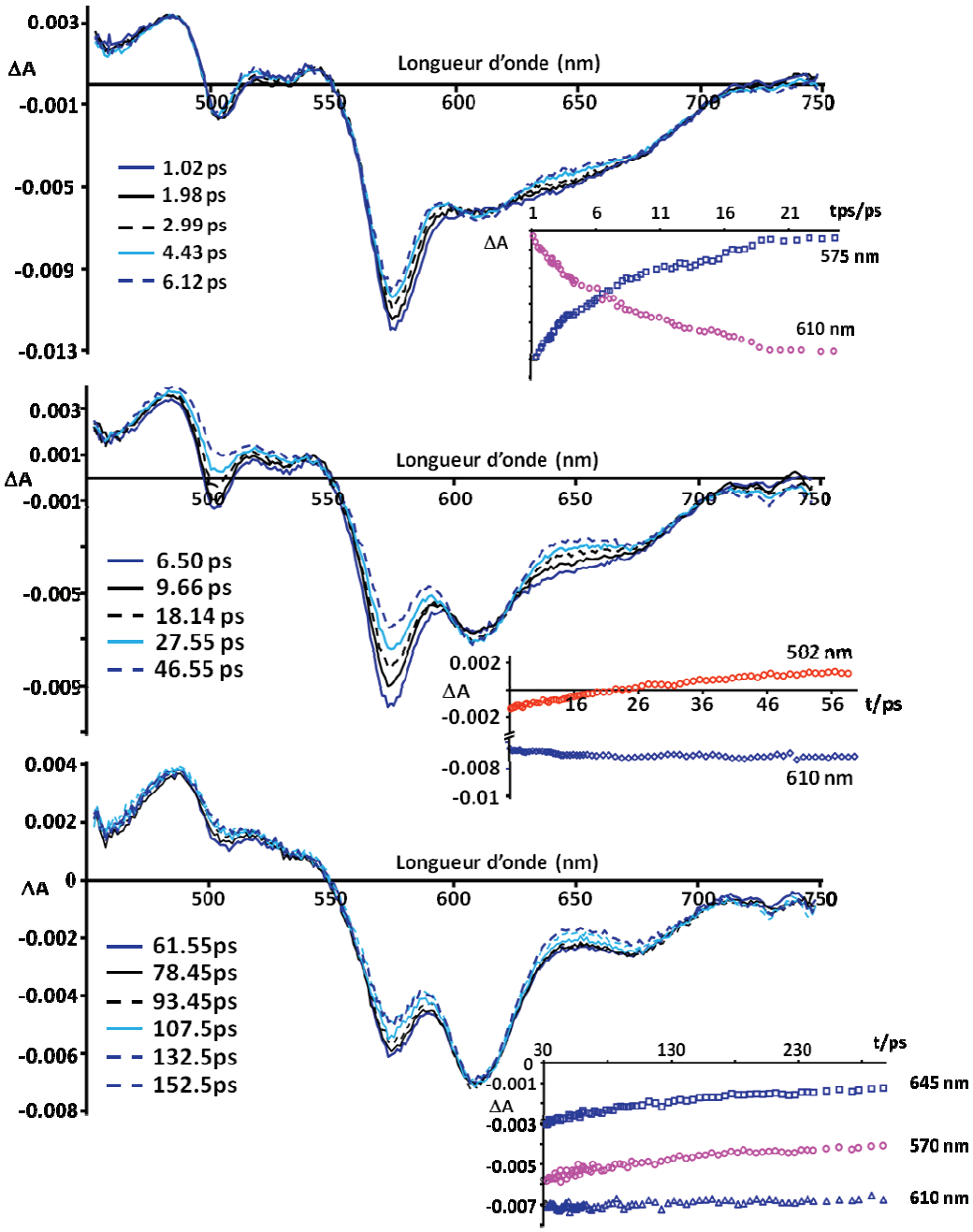


Figure 40- Spectres d'absorption transitoire du composé **TABC** à différent intervalle de temps. Les évolutions cinétiques des différentes espèces sont montrées en encart.

Tableau 5 - Récapitulatif des constantes de vitesse de transfert d'énergie.

Composés	Processus de transfert énergétique	$J_F.cm^6$	k_{en}	k_{en}
TAB	**A→B**	4,3 x 10^{-13}	7,4 x 10^{10} s^{-1}	1,6 x 10^{10} s^{-1}
TBC	**B→C**	6,8 x 10^{-13}	1,6 x 10^{11} s^{-1}	1,7 x 10^{11} s^{-1} 1,9 x 10^{10} s^{-1}
TABC	**A→B**	Identique à **TAB**	Identique à **TAB**	Même valeur que **TAB**
	B→C	Identique à **TBC**	Identique à **TBC**	3,3 x 10^{11} s^{-1} 1,8 x 10^{10} s^{-1}
	A→C	3,2 x 10^{-13}	5,5 x 10^{10} s^{-1}	1,3 x 10^{10} s^{-1}

La détermination des constante selon l'équation 2 se fait en prenant en compte des valeurs de k^2 = 2/3 et une distance r_{AB} de 22.9Å. (Distance entres le pont méthène de chaque Bodipy). En prenant en compte ces approximations les différentes valeurs de k_{en}^F calculées sont rassemblées Tableau 5. Ces valeurs calculées sont du même ordre de grandeur que celles déterminées à l'aide de l'équation 4. Ainsi, nous pouvons dire que le transfert d'énergie s'opérant entre les différents chromophores dans **TABC** suit un mécanisme de transfert décrit par Förster. Cependant, Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons évoqué la possibilité d'une distance donneur-accepteur plus importante que celle déterminée par minimisation des énergies. De ce fait il est fort probable qu'il en soit de même dans ce système étudié. Une libre rotation de ces chromophores autour de la triple liaison connectant le Bodipy avec la plateforme, peut aussi modifier cette distance et donner une valeur surestimé de k_{en}^F.

6 Conclusion

Une première méthode de synthèse basée sur une succession de couplage croisé entre la plateforme et les différents chromophores ne nous a pas permis d'obtenir l'édifice souhaité. À

partir de cet échec nous avons élaboré une stratégie pour construire la molécule cible par une succession de condensation de type Knoevenagel avec une régiosélectivité inattendue. La combinaison de plusieurs techniques spectroscopiques nous a permis de mettre en évidence les processus de transfert d'énergie ayant lieu dans cet édifice supramoléculaire. Nous avons observé que l'énergie absorbée par l'accepteur (A) est efficacement transférée vers l'accepteur C principalement par l'intermédiaire d'une cascade énergétique impliquant le fragment B. Les différentes constantes mesurées pour ce système se trouvent être similaires à celles obtenues par le Dr Diring[15] confirmant ainsi le rôle structural du triptycène et de son « innocence » d'un point de vue électronique. Cependant la comparaison des valeurs obtenues entre le triptycène et le fluorène montre un écart d'au moins un ordre de grandeur en défaveur du fluorène essentiellement dû à un faible recouvrement spectral entre les Bodipys et le fluorène.

Références bibliographiques

1) Scholes, G. D. ; Mirkovic, T. ; Turner, D. B. ; Fassioli, F. ; Buchleitner, A. ; *Energy Environ. Sci.,* **2012**, *5*, 9374-9393.

2) Dexter, D. L. *J. Chem. Phys*. **1953**, *21*, 836-850.

3) Förster, T. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7-17.

4) a) Holten, D. ; Bocian, D. F. ; Lindsey, J. S. ; *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 57-69. b) Benniston, A. C. ; Harriman, A. ; *Mater. Today*, **2008**, *11*, 26-34. c) Ziessel, R. ; Harriman, A. *Chem. Commun*., **2011**, *47*, 611-631. d) Raymo, F. M. ; Tomasulo, M. ; *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 327-336

5) Liu, J-Y. ; Yeung, H-S. ; Xu, W. : Li, X. ; Ng, D. K. P. *Org. Lett.,* **2008**, *23*, 5421-5424.

6) Ziessel, R. ; Ulrich, G. ; Elliot, K. J. ; Harriman, A. *Chem. Eur. J*. **2009**, *15*, 4980-4984.

7) a) Ziessel, R. ; Ulrich, G. ; Harriman, A. ; Alamiry, M. A. H. Stewart, B. ; Retailleau, P. *Chem. Eur. J*. **2009**, *15*, 1359-1369. b) Rurack, K. ; Kollmannsberger, M. ; Daub, J. ; *New J. Chem.,* **2001**, *25*, 289-292.

8) Albinson, B. ; Martensson, J., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2010**, *12*, 7338-7351.

9) a) Serin, J. M. ; Brousmiche, D. W. ; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun*., **2002**, 2605-2607. b) Adronov, A. ; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun*., **2000**, 1701-1710. c) Adronov, A. ; Gilat, S. L. ; Fréchet, J. M. J. ; Ohta, K. ; Neuwahl, F. V. R. ; Fleming, G. R. *J. Am. Chem. Soc*., **2000**, *122*, 1175-1185.

10) Yilmaz, M. D. ; Bozdemir, O. A. ; Akkaya, E. U. *Org. Lett.,* **2006**, *8*, 2871-2873.

11) You, C.-C. ; Hippius, C. ; Grüne, M. ; Würthner, F. *Chem. Eur. J*. **2006**, *12*, 7510-7519.

12) Melnikov, S. M. ; Yeow, E. K. L. ; Uji-I, H. ; Cotlet, M. ; Müllen, K. ; De Schryver, F. C. ; Enderlein, J. ; Hofkens, J. *J. Phys. Chem. B* **2007,** *111,* 708-719.

13) Huremkamp, J. H. : Browne, W. R. : Augulis, R. : Pugzlys, A. : van Loosdrecht, P. H. M. : van Esch, J. H. : Feringa, B. L., *Org. Biomol. Chem*., **2007,** *5*, 3354-3362.

14) Bozdemir, O. A. : Erbas-cakmak, S. : Ekiz, O. O. : Dana, A. : Akkaya, E. U. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2011**, *50*, 10907-10912.

15) Harriman, A. : Mallon, L. J. : Elliot, K. J. : Haefele, A. : Ulrich, G. : Ziessel, R. *J. Am. Chem. Soc*., **2009**, *131*, 13375-13386. Haefele, A. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2010**.

16) a) Diring, S. : Punteiro, F. : Nastasi, F. : Campagna, S. : Ziessel, R. *J. Am. Chem. Soc*., **2009**, *131*, 6108-6110. b) Diring, S. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2010.**

17) Barin, G. : Yilmaz, D. : Akkaya, E. U., *Tetrahedron Lett*., **2009**, *50*, 1738-1740.

18) Okano, T. : Harada, N. : Kiji J. : *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1994**, *67*, 2329-2332.

19) a) Baillargeon, V. P. ; Still, J. K. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 452-461. b) Pri-Bar, I. ; Buchman, O. ; J. Org. Chem. **1984**, *49*, 4009-4011. c) Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis, Negishi, E.-I. ; de Meijere, A. ; John Wiley & Sons, Inc., New York Chapitre VI 2.4.1 p. 2489.

20) Olmsted, J. *J. Phys. Chem*. **1979**, *83*, 2581-2584.

21) a) Jung, B.-J. : Lee, J.-L. : Chu, H. Y. : Do, L.-M. : Shim, H.-K., *Macromolecules*, **2002**, *35,* 2282-2287. b) Inaoka, S. : Advincula, R., *Macromolecules*, **2002**, *35,* 2426-2428. c) Liu, M. S. : Jiang, X. : Liu, S. : Herguth, P. : Jen, A. K.-Y., *Macromolecules*, **2002**, *35,* 3532-3538. d) Yu, W.-L. : Pei, J. : Cao, Y. : Huang, W. : Heeger, A. J., *Chem. Commun*., **1999**, 1837-1838. e) Pschirer, N. G. : Bunz, U. H. F. *Macromolecules*, **2000**, *33,* 3961-3963.

22) Inganas, O. : Zhang, F. : Andersson, M. R. *Acc, Chem. Res*. **2009**, *42*, 1731-1739.

23) Nakamoto, K. *J. Phys. Chem*. **1960**, *64*, 1420-1425.

24) Bartlett, P. D. : Ryan, M. J. : Cohen, S. G. *J. Am. Chem. Soc*., **1942**, *64*, 2649-2653

25) Wiitig, G. : Ludwig, R. *Angew. Chem*., **1956**, *68*, 40.

26) Hart, H. : Shamouilian, S. : Takehira, Y., *J. Org. Chem*. **1981**, *46*, 4427-4432.

27) a) Norvez, S. ; *J. Org. Chem*., **1993**, *58*, 2414-2418. b) Ohira, A. ; Swager, T. M. ; *Macromolecules*, **2007**, *40*, 19-25.

28) a) Zhao, D. ; Swager, T. M. ; *Org. Lett*., **2005**, *7*, 4357-4360. b) Ghanem, B. ; *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 96-98. c) Gu, X. ; Lai, Y.-H. ; *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 5200-5203.

29) Chong, J. H. ; MacLachlan, M. J. ; *Chem. Soc. Rev*., **2009**, *38*, 3301-3315. b) Dahms, K. ; Senge, M. O. ; *Tetrahedron Letters*, **2008**, *49*, 5397-5399.

30) a) Beyeler, A. ; Belser, P. ; *Coordination Chemistry Review*, **2002**, *230*, 29-39. b) Goldsmith, R. ; Vura-Weis, J. ; Scott, A. M. ; Borkar, S. ; Sen, A. ; Ratner, M. A. ; Wasielewski, M. R. ; *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 7659-7669.

31) Zhang, C. : Chen, C.-F. : *J. Org. Chem*. **2006**, *71,* 6626-6629.

32) Rousseau, T. ; Cravino, A. ; Bura, T. ; Ulrich, G. ; Ziessel, R. ; Roncali, J. ; *Chem. Commun*., **2009**, 1673-1675.

Chapitre IV

Synthèse de colorants pour les cellules photovoltaïques organiques.

A. Introduction

Energie renouvelable, expression à la mode s'il en est. Depuis quelques années nous observons une prise de conscience à tout niveau, politique, scientifique, industrielle et citoyenne sur la nécessité d'utiliser des énergies soucieuses de l'environnement. Sous le chapeau des énergies propres, on retrouve différentes technologies telles que l'éolien, l'hydraulique, la géothermie ou encore le solaire. Cette dernière est très prometteuse du fait de l'abondance du rayonnement solaire à la surface de la terre. En effet, à chaque heure, environ 14 TW de rayonnement solaire atteignent la surface de la terre soit l'équivalent de la consommation énergétique mondiale annuelle. Cette énorme quantité d'énergie reste à être maitrisée pour en tirer profit. Le photovoltaïque est un effet qui permet de transformer ce flux de photons solaires en électricité. Les technologies photovoltaïques peuvent se diviser en plusieurs groupes selon qu'elles utilisent des matériaux semi-conducteurs inorganiques ou des composés organiques. Les dispositifs photovoltaïques à base de semi-conducteurs inorganiques sont pour l'instant les plus performants et les plus répandus au sein de notre vie quotidienne. Cependant leur production reste onéreuse et peu écologique. Il est attendu des organiques qu'ils améliorent ces deux aspects négatifs. En effet les technologies de dépôt en solution récupérées de l'industrie de l'imprimerie (roll to roll, impression jet d'encre…) associées aux faibles quantités de matière nécessaire promettent une baisse significative des coûts de fabrication. Cette technologie récente est encore confinée dans les laboratoires avec des rendements de conversion avoisinant les 10% mais le progrès est constant depuis une dizaine d'années. Début 2000, les cellules photovoltaïques organiques atteignent difficilement un rendement de conversion de 1%. Les avancées scientifiques, tant d'un point de vue chimique que physique associées à une meilleure compréhension des processus mis en jeu ont permis aux laboratoires d'augmenter régulièrement ce rendement.

Une description de ces processus va être faite dans le paragraphe suivant.

1 Fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

Une cellule photovoltaïque organique (CPO) est un dispositif comprenant une couche active constituée généralement de deux matériaux semi-conducteurs organiques (SCO) possédant un caractère donneur d'électrons (D) et accepteur d'électrons (A) respectivement insérée entre deux électrodes. Entre l'étape initiale où la lumière pénètre dans la cellule et l'étape finale où celle-ci est transformée en électricité, plusieurs processus physiques agissent successivement, déterminant l'efficacité de la photoconversion. Ces processus peuvent être schématisés comme représentés dans la Figure 1.

NB : La discussion qui suit est réalisée suivant l'hypothèse que seul le matériau D absorbe (cas général du $PC_{61}BM$ utilisé comme accepteur).

La première étape consiste en l'absorption de photons par la couche active (Donneur et Accepteur). Cette absorption se traduit par un apport d'énergie aux électrons se situant dans l'orbitale HOMO du Donneur. La transition d'un électron vers le niveau LUMO entraîne l'apparition d'un *trou (*ou *état vacant),* sur le niveau HOMO, qui reste lié à l'électron par interaction coulombienne. Le couple électron-trou, électriquement neutre, est alors appelé *exciton*.

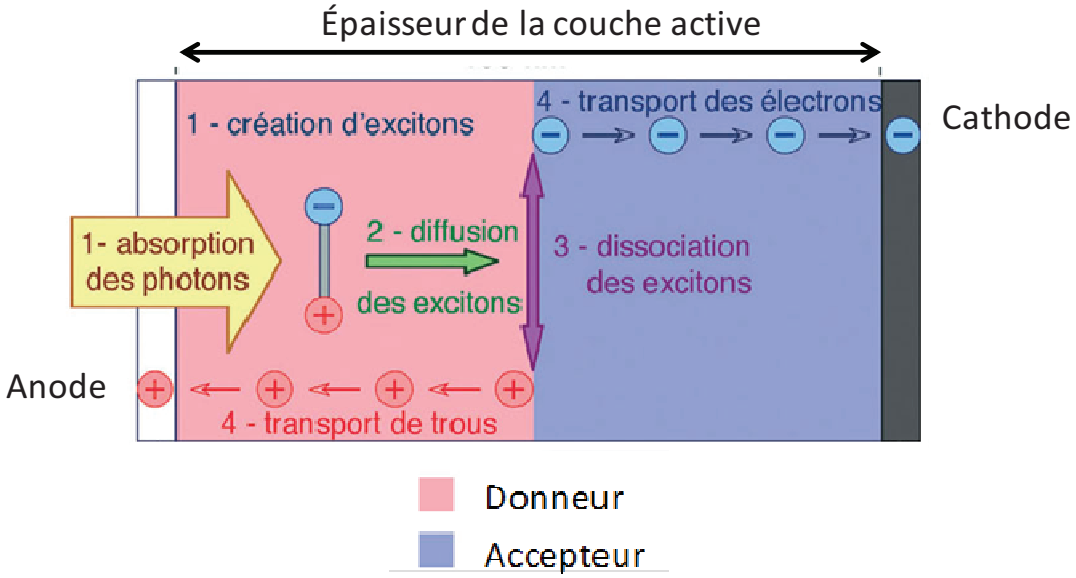


Figure 1 - Schéma de principe du fonctionnement d'une cellule solaire organique.

La seconde étape représente la diffusion des excitons à une interface D/A. Cet exciton possède une énergie de liaison E_{exc} de l'ordre de 0,3 eV. Cette valeur étant supérieure à celle de l'agitation thermique à température ambiante, ces excitons ne peuvent donc pas être

dissociés en porteur de charge libre par simple agitation thermique ou par le champ électrique interne. Ce qui n'est pas le cas d'une cellule photovoltaïque à base de silicium (E_{exc} du silicium 14,7 meV) ou l'énergie thermique à température ambiante est suffisante pour séparer les deux charges liées.

Dans les CPOs pour être dissocié l'exciton doit diffuser jusqu'à une interface donneur/accepteur. Le problème réside dans la longueur de diffusion de l'exciton que l'on peut apparenter à une « durée de vie ». Il a été montré qu'au-delà de 10 à 15 nm de parcours, si l'exciton n'a pas rejoint l'interface, il se recombine. Il est alors perdu pour l'effet photovoltaïque. Une fois à l'interface D/A, **la troisième étape relative à la dissociation de l'exciton** peut avoir lieu. La dissociation s'effectue par un transfert de charge entre le niveau LUMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur. On génère alors deux charges libres, de charges opposées, sous la forme d'un électron dans la LUMO de l'accepteur et d'un trou dans la HOMO du donneur

La quatrième étape consiste à transporter ces charges libres et les collecter aux électrodes. Les charges ainsi séparées diffusent dans leurs nano-domaines respectifs (accepteur pour les électrons et donneur pour les trous) jusqu'aux électrodes (cathode et anode). Pour que cette diffusion soit aisée les matériaux organiques doivent posséder une morphologie particulière propice à une mobilité des trous μ_h et des électrons μ_e.[1] De manière générale, le transport des charges électriques est amélioré lorsque l'ordre moléculaire augmente.[2] La pureté des SCOs apparait également primordiale dans le transport de charges.[3]

La collecte des charges aux électrodes dépend de la qualité des interfaces métal/semi-conducteur organique. Les électrodes doivent être choisies de manière à ce que la barrière énergétique à franchir par les porteurs soit la plus faible possible. Ainsi le niveau de Fermi de la cathode (de l'anode) doit être proche du niveau LUMO de l'accepteur (du niveau HOMO du donneur).

1.1 Nature de l'interface Donneur/Accepteur d'électrons.

En 1986 les travaux de Tang de la société Eastman kodak[4] démontrent pour la première fois l'effet photovoltaïque organique. Ses travaux font part de l'utilisation de semi-conducteurs organiques dans une structure bicouche (Figure 1) dont les accepteurs et donneurs sont déposés successivement par évaporation sous vide. Cette hétérojonction planaire permet d'avoir une surface de contact entre D et A permettant la dissociation des

excitons. Cependant cette structure contraint à utiliser des couches D/A de faibles épaisseurs du fait d'une longueur de diffusion des excitons dans des matériaux organiques inférieur à 20 nm. Ceci limite la densité de photons absorbés et par conséquent le rendement de conversion.

L'utilisation d'une structure offrant une distribution en volume des deux matériaux D et A devrait remédier à ce problème. Cette hétérojonction à réseaux interpénétrés ou *Bulk Hétéro-Junction* en anglais (BHJ) présente une surface de contact D/A nettement plus grande et la distance D/A dans le mélange est plus courte (Figure 2).[5] Cela permet d'augmenter l'épaisseur de couche active et de collecter une densité plus importante de photons. Dans cette structure BHJ la couche active est déposée par voie liquide ce qui permet de diminuer considérablement le coût de fabrication du dispositif contrairement aux techniques utilisant l'évaporation sous vide des matériaux.

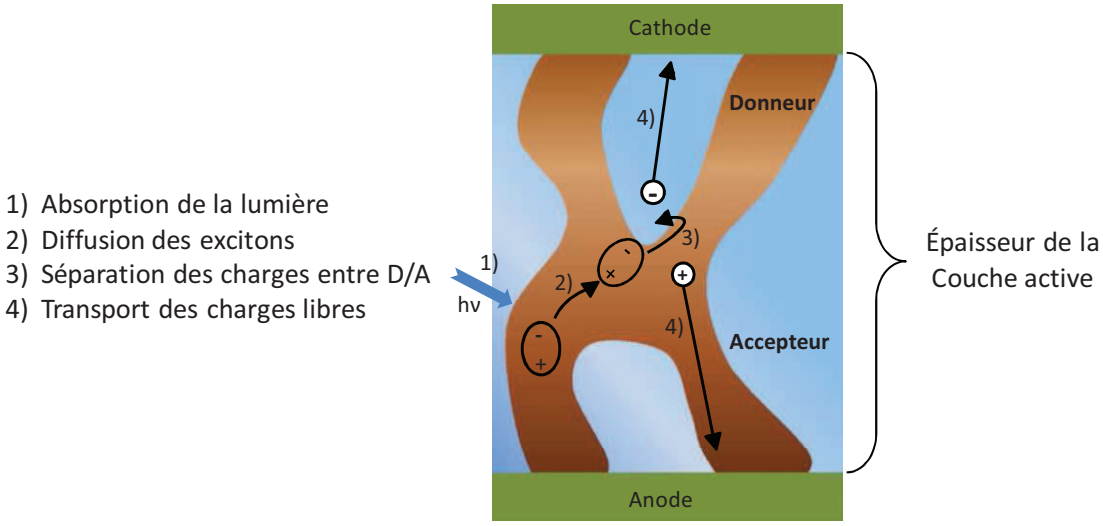


Figure 2 - Représentation schématique d'un mélange hétéro-jonction à réseaux interpénétrés avec les différentes étapes de conversion photovoltaïque.[5]

L'efficacité d'une cellule photovoltaïque dépend donc fortement de l'architecture du dispositif. Les principales caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque sont présentées au paragraphe suivant.

1.2 Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque.

Le fonctionnement d'une cellule solaire organique se caractérise généralement par la mesure de quatre grandeurs physiques qui sont obtenues à l'aide du tracé J = f(V) représenté Figure 3.

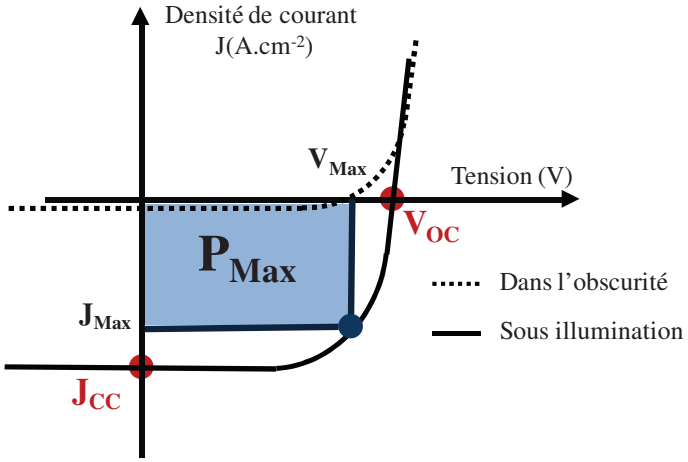


Figure 3 - Représentation d'une courbe J = f(V) permettant d'obtenir les caractéristiques physiques d'une cellule solaire organique.

La densité de courant en court circuit J_{CC} est la valeur maximale obtenue dans la cellule pour une tension nulle. Elle augmente généralement avec l'intensité d'illumination et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident absorbé, de la mobilité des porteurs de charges et de la température.[6] Par conséquent, J_{CC} dépend fortement de la morphologie de la couche active et de la mobilité des porteurs.

La tension du circuit ouvert V_{OC}. Cette grandeur est fixée par différents paramètres étroitement liés à la nature de la cellule. La V_{OC} dépend de la qualité des interfaces métal/SCO et de la morphologie de la couche active. Dans un article paru en 2006 Scharber et Coll.[7] mettent en évidence une dépendance linéaire entre le niveau HOMO du donneur et la V_{OC} à partir de l'étude de 26 composés différents. L'équation 1 découlant de cette étude permet d'obtenir une valeur théorique maximale de la V_{OC}.

$$V_{OC} = \left(\frac{1}{e}\right)\left(\left|E_{Donneur}^{HOMO}\right| - \left|E_{Accepteur}^{LUMO}\right|\right) - 0{,}3V \quad \text{(Équation 1)}$$

Avec e, la charge élémentaire, $E_{Donneur}^{HOMO}$ le niveau HOMO du donneur, $E_{Accepteur}^{LUMO}$ le niveau LUMO de l'accepteur. La valeur 0,3 V à été déterminé empiriquement.

Le facteur de Forme FF rend compte de la qualité de la forme des courbes J = f(V) et est déterminé selon l'équation 2.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} * J_{CC}} = \frac{I_{max} * V_{max}}{V_{OC} * J_{CC}} \quad \text{(Équation 2)}$$

Ce paramètre est lié au nombre de porteurs de charge collectés aux électrodes et correspond au maximum de la puissance du dispositif. Il est donc étroitement lié à la mobilité des porteurs et de la qualité des interfaces.

Le rendement de conversion η est défini par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule P_{MAX}, et la puissance lumineuse incidente P_{INC} (Équation 3)

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{INC}} = \frac{I_{CC}\, V_{CO}\, FF}{P_{INC}} \quad \text{(Équation 3)}$$

La mesure de ce rendement de conversion n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'irradiation standard la plus communément utilisée correspond à un nombre d'air masse AM1,5.

Le concept de nombre d'air masse AMX recouvre deux aspects. D'une part il caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire ayant traversé une quantité d'atmosphère (X) pour atteindre l'observateur. D'autre part il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées à quantifier les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi les conditions standards de qualification des cellules sont un spectre AM1,5 avec une puissance incidente de 1000W.m^{-2} à une température de 25°C.

Ainsi, pour qu'une cellule PV soit efficace, l'ensemble de ces caractéristiques doivent être maîtrisées. La modulation de ces paramètres peut s'opérer en modifiant la nature des matériaux (conception des SCOs) ou bien par diverses techniques d'ingénierie liées à la réalisation de la cellule. En effet, la largeur de la bande interdite, la position des orbitales frontières HOMO et LUMO, la capacité d'un matériau à s'organiser et donc de transporter plus ou moins efficacement les charges sont des paramètres modulables au travers de l'architecture moléculaire du matériau. Les conditions de dépôt des couches actives (évaporation sous vide ou voie liquide), leurs épaisseurs, la nature des électrodes et des couches d'interfaces sont des paramètres liés à l'ingénierie de fabrication.

Pour qu'une molécule puisse être incorporée dans un dispositif PV il est nécessaire qu'elle possède certaines propriétés. La première consiste en une gamme d'absorption se situant dans l'UV-Visible et le proche infrarouge. Comme représenté Figure 4a, il serait préférable que cette molécule absorbe dans une gamme spectrale localisée entre 700 et 1000 nm, où l'énergie lumineuse apporté par le soleil est concentrée.[8] Cette gamme spectrale correspond à des gaps optiques compris entre 1,7 et 1,2 eV. Cette absorption doit être caractérisée par un fort

coefficient d'absorption molaire afin de réaliser des dispositifs avec des épaisseurs de couche active de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Ensuite les niveaux d'énergies HOMO et LUMO doivent être positionnés de façon stratégiques afin :

- De permettre le transfert d'électron entre la LUMO de D et la LUMO de A. Pour cela il est nécessaire de respecter une différence d'énergie entre ces deux niveaux supérieurs à 0,3 eV, qui correspond à peu près aux forces coulombiques qui lient l'électron et le trou dans l'exciton (Figure 4b).
- D'obtenir une V_{OC} la plus élevée possible. Pour cela il est nécessaire de posséder une HOMO du D profonde afin d'avoir la plus grande différence d'énergie entre LUMO de A et HOMO de D (cf équation 1).[7]

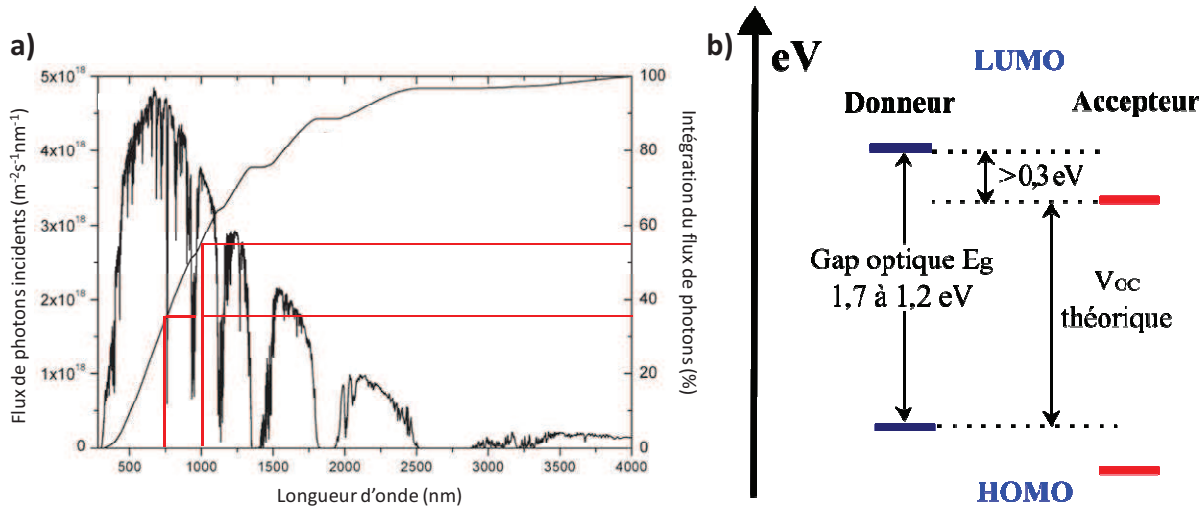


Figure 4 - a) Représentation spectrale normalisée du flux de photons incidents dans les conditions AM1,5.[8] b) Positions relatives des niveaux énergétiques des matériaux.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à la conception et à la synthèse de composés organiques pour une application dans les CPOs. Plus particulièrement, nous tenterons d'analyser la démarche intellectuelle qui nous a poussé à modifier ces matériaux afin de les rendre plus performants. Nous avons choisi comme colorant les composés de la famille des Bodipys. La grande possibilité de modification synthétique du cœur indacène, des propriétés photophysiques intéressantes, une stabilité chimique et thermique et un fort coefficient d'extinction molaire font de ces composés de bons candidats pour les CPOs.

2 Etat de l'art des composés organiques pour les dispositifs PV.

De nombreux exemples d'utilisation de molécules organiques dans des dispositifs photovoltaïques sont recensés dans la littérature. Dans cette vaste bibliothèque organique nous pouvons citer les plus connues comme par exemple les phtalocyanines, subphtalocyanines, merocyanines, squaraines, dikétopyrrolopyrroles, isoindigos ou encore pérylène diimide. À travers les exemples de molécules utilisées en CPO, les différentes possibilités d'amélioration des caractéristiques du dispositif seront énoncées.

2.1 Phtalocyanine et subphtalocyanine.

En 1986, Tang[4] est le premier à démontrer le potentiel des SCOs pour l'application OPV. Son dispositif fait appel à une hétérojonction planaire (ou bicouche) intercalée entre deux électrodes. Les matériaux organiques utilisés étaient une phtalocyanine de cuivre (CuPc) comme donneur d'électrons et un dérivé du pérylène (PV) comme accepteur d'électrons (Figure 5a). Cette structure a permis d'obtenir un rendement de photoconversion de 1%. Depuis ce résultat les dérivés de phtalocyanines ont été largement étudiés principalement du fait de leur forte absorption dans la région UV-Visible du spectre solaire et de leurs excellentes stabilités thermiques et chimiques. Depuis 1986, les divers travaux entrepris sur les dérivés de Pc ont consisté à étudier les modes de dépôt des couches actives. Cependant, en 2001 Forrest et Peumans[9] déposent sous vide une couche active de CuPc avec du fullerène (C_{60}) et obtiennent un rendement de 3,6%. Une structure de couche active de la forme CuPc/C_{60}:CuPc/C_{60} a permis d'obtenir un rendement de 5%.[10] Une cellule tandem à base de cette dernière structure a permis d'augmenter le rendement à 5,7%.[11]

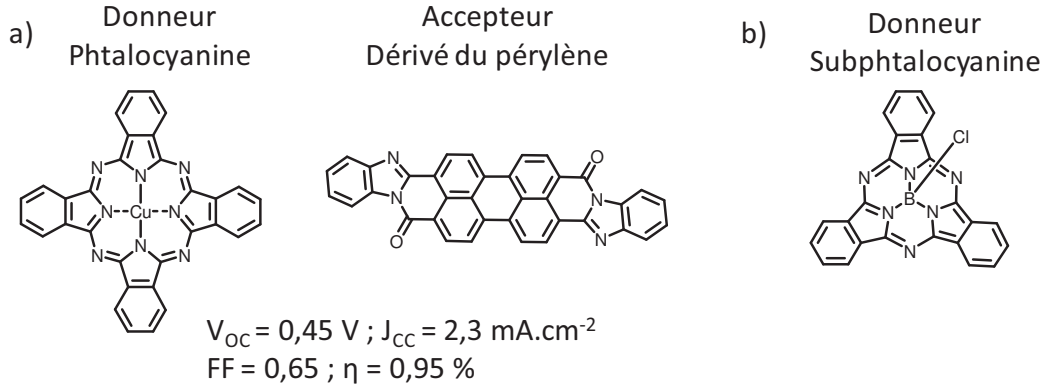


Figure 5 - a) Représentation des donneurs et accepteur d'électrons utilisés par Tang.[4] b) dérivé de subphthalocyanine utilisé par Thompson.[12]

Cependant les dispositifs à base de Pc fournissent de faibles valeurs de Voc en raison des niveaux HOMO élevés. Pour augmenter cette V_{OC} la diminution du niveau HOMO de la molécule semble être une solution. Dans un article paru en 2006,[12] Thompson utilise une subphtalocyane (SubPc) comme donneur (Figure 5b). Ce composé possède un niveau HOMO plus bas de 0,4 eV par rapport à la Pc. Ainsi la comparaison des caractéristiques entre les deux composés montre une augmentation de la V_{OC}, (0,42 V pour PC et 0,97 V pour SubPc) et du rendement de conversion atteignant 2,1% (0,9 % pour Pc).

2.2 Iso-indigo.

L'utilisation de l'iso-indigo comme donneur d'électrons a été reportée par Reynolds en 2010 (Figure 6a).[13] L'insertion d'un groupement 2,2'-bithiophène en périphérie de l'iso-indigo permet d'obtenir un composé avec un maximum d'absorption en solution à 579 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 19500 $M^{-1}.cm^{-1}$.

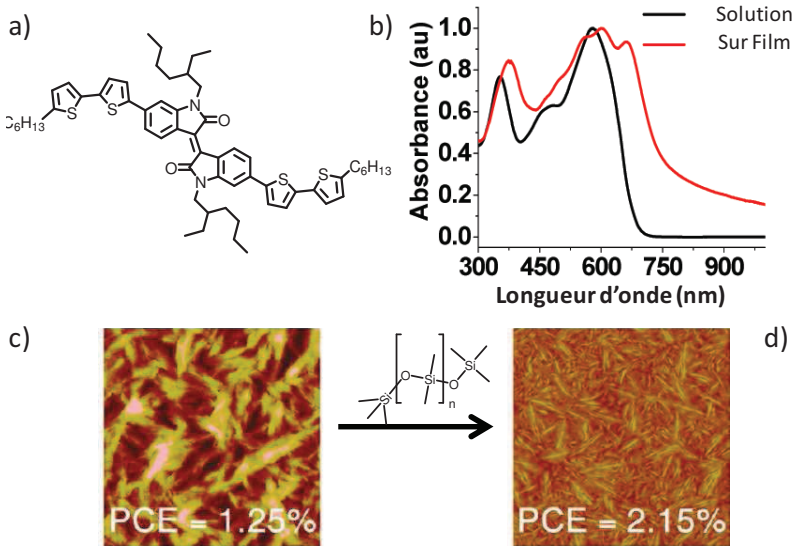


Figure 6 - a) Représentation de l'isoindigo synthétisé et étudié par Reynolds. b) Absorption en solution et sur film de cette molécule. c) Image AFM des couches actives donnant un rendement de 1,25% puis d) Image AFM après ajout de PDMS.[13-14]

L'absorption d'un film mesurée sur un substrat en verre contenant de l'ITO montre un profil d'absorption plus étendu permettant d'absorber dans une large gamme s'étendant de 350 à 750 nm dû à de fortes interactions intermoléculaires (Figure 6b). Les dispositifs PV réalisés avec cette molécule dans une structure BHJ montrent un rendement de conversion de 1,25%. Ce rendement a pu être amélioré à l'aide d'ajout d'un additif, le polydimethylsiloxane (PDMS)[14]. Cet additif permet de diminuer la rugosité du film et améliore la morphologie de la

couche active (déposée à la tournette). Ainsi une augmentation de 70% du rendement a été observée et atteint donc 2,16% (Figure 6c-d).

2.3 Squaraines.

L'utilisation de molécules faisant partie de la famille des squaraines[15] dans des dispositifs PV a été entreprise par plusieurs groupes de recherches simultanément. Ces composés montrent un fort potentiel dû à une large absorption en film mince pouvant s'étendre de 550 à 900 nm avec un coefficient d'absorption molaire de plus de 100000 $M^{-1}.cm^{-1}$. En 2008 Marks[16] utilise cette molécule pour la première fois dans un dispositif PV et obtient un rendement de conversion de 1,25 % (Figure 7a).

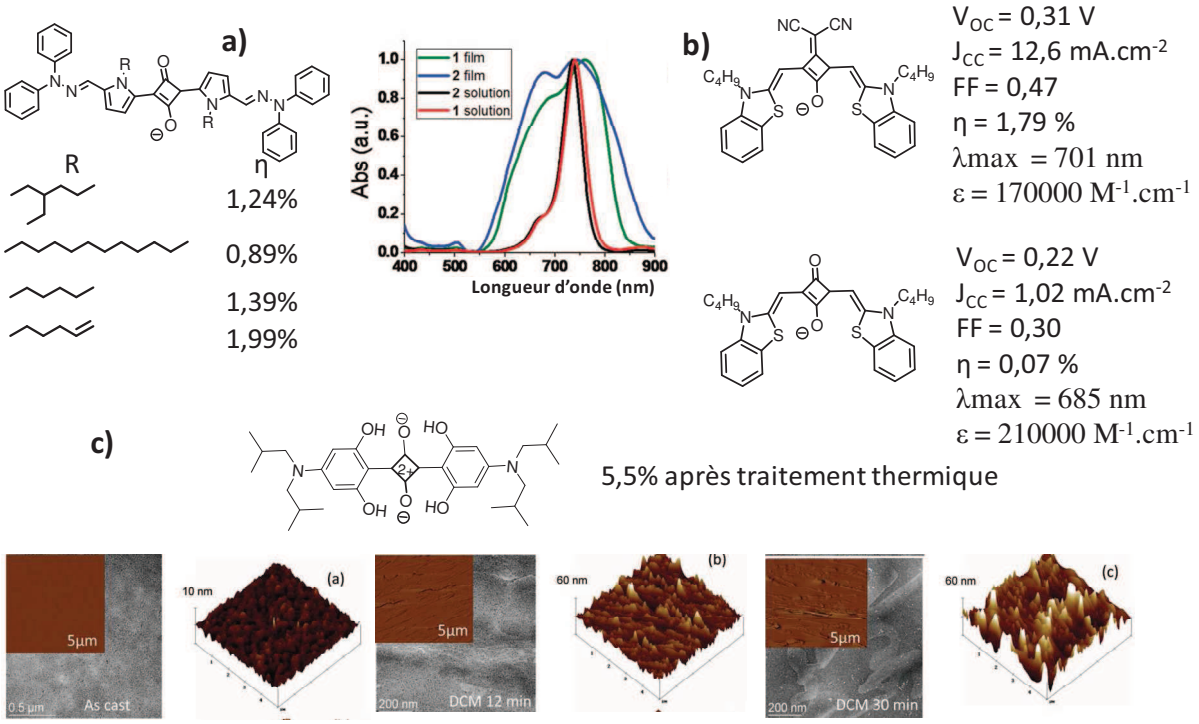


Figure 7 - a) Dérivés de squaraine utilisés par Marks.[17-18] b) Dérivés de squaraine utilisés par Würthner et Meerholz.[19] c) Dérivé de squaraine utilisé par Forrest avec les images AFM des couches actives en fonction du temps du traitement par vapeurs de solvant.[20]

Des modifications structurales liées à la nature de la chaîne alkyle ainsi que le remplacement du $PC_{61}BM$ par du $PC_{71}BM$ ont améliorés les caractéristiques de la cellule atteignant ainsi un rendement de 2%. Ces résultats soulignent l'influence de la structure des chaînes solubilisantes sur l'efficacité de la cellule.[17]

L'étude de l'influence des modifications du cœur squaraine sur l'efficacité des cellules PV a été faite par les Professeurs Würthner et Meerholz.[18] Une condensation entre la fonction

cétone et le dicyano méthyle permet d'une part de déplacer le maximum d'absorption de 685 à 701 nm et d'autre part d'augmenter la mobilité de trou (Figure 7b). Cette modification a permis d'obtenir un dispositif PV avec une densité de courant élevée de 12,6 $mA.cm^{-2}$ un FF de 47% mais une faible V_{OC} de 0,31, tout ceci donnant un rendement de conversion de 1,79%. Des rendements de conversion de plus de 5% ont été obtenus pour cette famille par Forrest (Figure 7c).[19] Les traitements par vapeur de solvant des dispositifs réalisés avec un ratio sq/ $PC_{71}BM$ de 1/6 ont permis d'obtenir un rendement de 5,5%. Selon les auteurs, ces recuits ont permis une optimisation de la morphologie au sein du film réduisant ainsi la résistance série du dispositif.

2.4 Mérocyanines.

La première utilisation des composés de la famille des mérocyanines (MC) a été faite par les équipes de Meerholz et Würthner en 2008.[20] Les MCs sont des colorants possédant un fort coefficient d'extinction molaire, 100000 $M^{-1}.cm^{-1}$ en moyenne dans la région UV-Visible du spectre solaire. Les premières cellules à base de Mc ont donné un rendement de 1,5% (Figure 8).

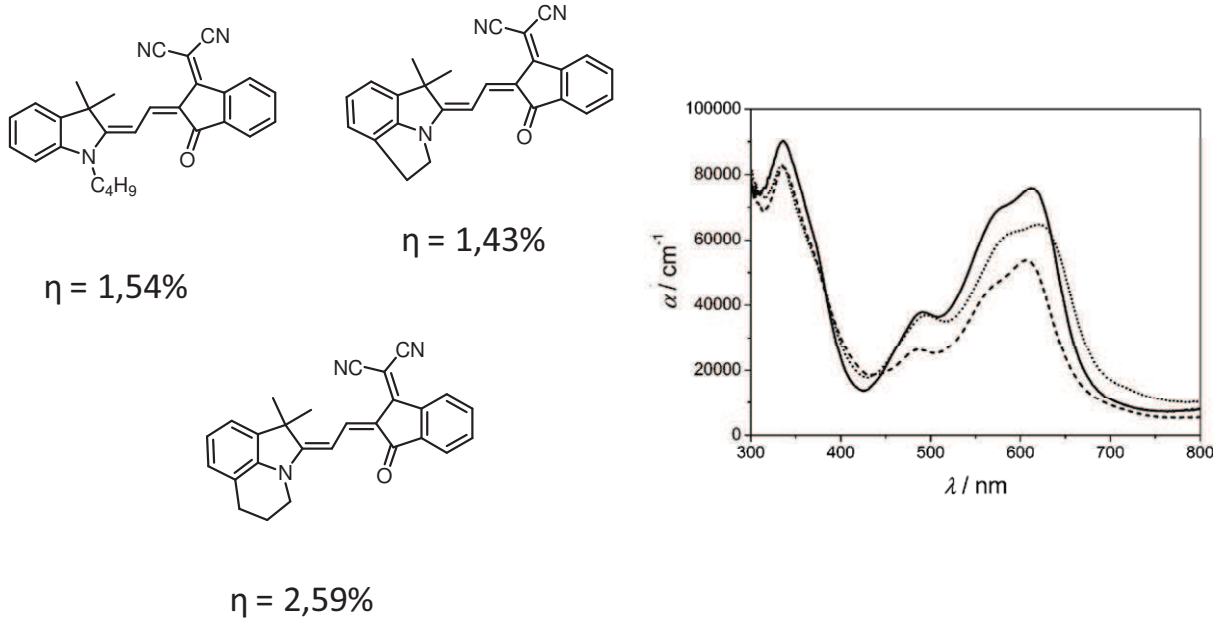


Figure 8 - Dérivés de MC utilisés par Meerholz et Würthner. b) Spectre d'absorption sur film des MC représentées.

Des modifications structurales apportées sur cette molécule par le remplacement de la chaîne alkyle ont permis d'obtenir un rendement de 2,6%. Selon les auteurs, cette modification a permis une diminution de la flexibilité de la molécule, une configuration géométrique plus

plane et une augmentation de la valeur de mobilité de trou. Des dispositifs utilisant les mêmes composants mais déposés par évaporation sous vide ont donné un rendement de 4,9%.[21] Cette valeur a pu être encore améliorée (6,1%) en remplaçant la couche de PEDOT:PSS par de l'oxyde de molybdène (MoO_3).[22]

Les molécules à base de dikétopyrrolopyrrole (DPP) ont été largement étudiées aussi bien en tant que polymère que petite molécule. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'utilisation d'un dérivé DPP et une introduction concernant ce motif sera réalisée au début de ce paragraphe.

Notons que l'utilisation de dérivés de Bodipys dans des dispositifs photovoltaïques sont peu nombreux. Cela est même étonnant à la vue des propriétés chimiques et physiques de ces composés. En effet, nous avons pu voir dans les précédents chapitres toutes les qualités et les grandes possibilités de post-fonctionnalisation qu'il était possible d'effectuer sur ces composés. Les dérivés de Bodipys présentent en outre de bonnes stabilités thermiques et chimiques, de forts pouvoirs absorbants dans la région UV-Visible et une bonne solubilité dans la plupart des solvants organiques usuels.

3 Objectif.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à la synthèse et à l'étude de différents Bodipys pour une application dans le domaine du photovoltaïque organique. Comme nous avons pu le voir tout au long de ce manuscrit un des meilleurs moyen de moduler les propriétés optiques du cœur indacène réside dans l'insertion de groupements aromatiques conjugués en position 3,5 par le biais d'une condensation de type Knoevenagel. Les propriétés optiques et électrochimiques de ces dérivés styryles sont étroitement liées à la nature même du groupement aromatique. De ce fait, nous avons entrepris la synthèse de divers dérivés dans lesquels nous avons incorporé différents groupements aromatiques capables de moduler ces propriétés. Les caractérisations physico-chimiques et physiques de ces différents dérivés ont été réalisées par la suite afin de tenter de comprendre la relation structure-propriété dans ces matériaux. Pour ce faire, en plus des CPOs discutés dans la suite nous avons réalisé l'étude des propriétés de transport de charges soit par OFET, soit par SCLC. Ces caractéristiques ne seront pas discutées dans la suite du document, mais pour information, les mobilités mesurées pour chacune des molécules synthétisées seront données en introduction.

B. Première génération.

La première génération de Bodipys comporte comme groupement aromatique en position 3,5 un cycle phényle. Sur ce cycle nous avons décidé d'introduire une fonction éthylène glycole du fait de leur qualité filmogène. Cette fonction nous assurera aussi une bonne solubilité dans la plupart des solvants organiques et nous facilitera les différentes étapes de purification grâce à son caractère polaire.

1 Synthèse

La première étape de synthèse, bien connue maintenant, est une condensation de type Knoevenagel entre le Bodipy **1** et l'aldéhyde **2** (Schéma 1). Nous obtenons ainsi (toujours dans les mêmes conditions) 22 % du dérivé mono **3** et 18% du dérivé di-styryle **4,** le composé de départ **1** n'ayant pas réagit est récupéré lors de la purification sur colonne de silice**.** La seconde étape est la substitution des atomes de fluors par la chaine solubilisante **5** via un réactif de Grignard. Les composés finaux **6** et **7** sont ainsi obtenus avec des rendements de plus de 85% en moyenne.

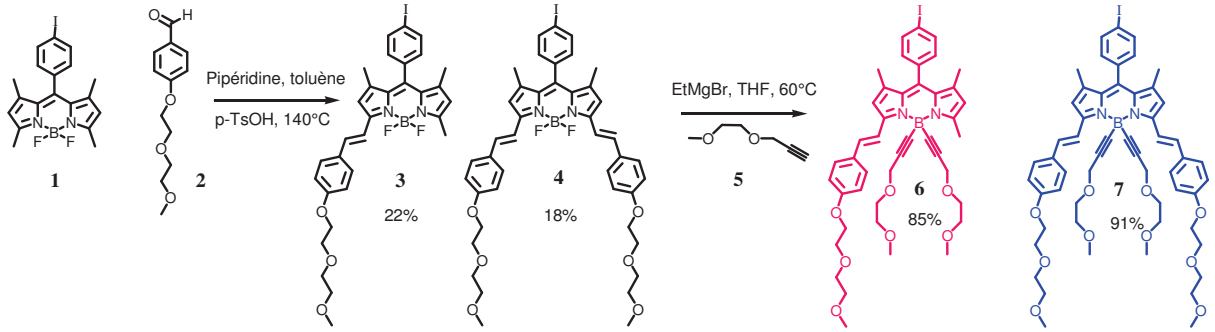


Schéma 1 - Synthèse de la première génération de Bodipys.

L'obtention des composés cibles en trois étapes avec de bons rendements ainsi que des étapes de purifications aisées rendent ces composés intéressants pour des applications à plus grande échelle.

2 Caractérisations.

2.1 Propriétés photophysiques.

Les spectres d'absorption et d'émission des composés **6** et **7** mesurés dans du dichlorométhane (DCM) à température ambiante sont représentés Figure 9 et les données sont rassemblées dans le Tableau 1.

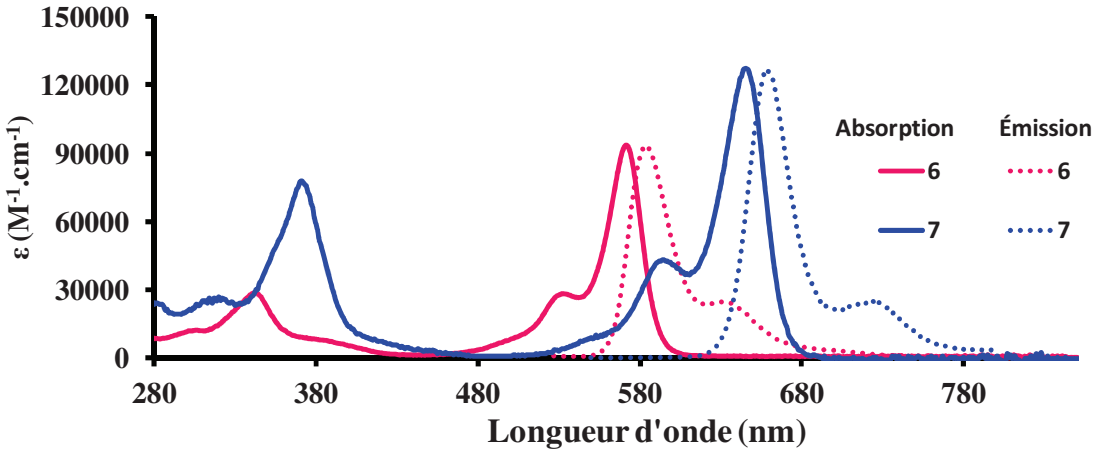


Figure 9 - Spectres d'absorptions et d'émissions des composés **6** (excitation à 475 nm) et **7** (excitation à 580 nm) mesurés dans du dichlorométhane à température ambiante.

En solution ces composés présentent les caractéristiques photophysiques de dérivés styryles. Ainsi les bandes d'absorption situées à 340 et 380 nm sont attribuées à la fonction styryle de **6** et **7** respectivement. Les maxima d'absorption à 572 et 646 nm sont dûs aux transitions $S_0 \rightarrow S_1$ du cœur indacène caractérisées par des coefficients d'absorption molaires élevés de 93500 et 126000 $M^{-1}.cm^{-1}$ pour **6** et **7** respectivement. Les propriétés de fluorescence de ces composés sont caractéristiques de ceux de la famille des Bodipys. Ainsi **6** et **7** possèdent une émission avec un faible déplacement de Stokes, des rendements quantiques de 75 et 46% respectivement et des temps de vie de l'ordre de la nanoseconde. Ces émissions sont des transitions radiatives de type singulet.

Les propriétés spectrales de ces composés déposés sur un substrat de verre se trouvent modifiées (Figure 10). Ainsi, nous pouvons constater dans les deux cas un profil d'absorption plus large. Les maxima d'absorption se trouvent légèrement déplacés et sont centrés à 588 et 675 nm pour **6** et **7** respectivement. Ce déplacement bathochrome serait causé par des interactions intermoléculaires au sein du film. De ces spectres d'absorption sur film il est possible d'obtenir la valeur du gap optique E_g en traçant la tangente aux grandes longueurs d'ondes comme représentée par la droite rouge de la Figure 10. La valeur de l'intersection de cette droite avec les axes des abscisses donne à l'aide de l'équation 4 la valeur du Gap optique E_g.

$$E_{g\,(eV)} = \frac{1240}{\lambda_{(nm)}} \qquad \text{(Équation 4)}$$

Ainsi la valeur E_g pour **6** est de 1,95 eV et est de 1,70 eV pour **7**.

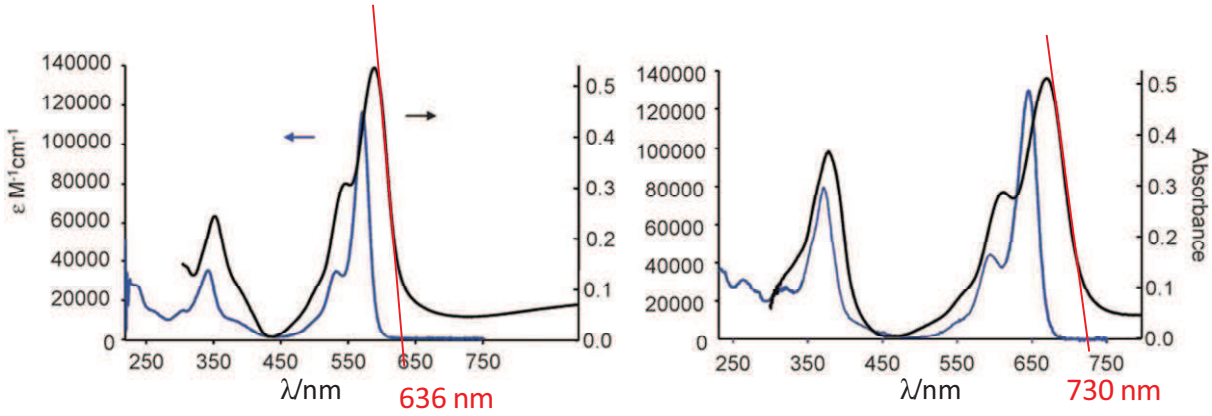


Figure 10 - Spectres d'absorption des composés **6** (gauche) et **7** (droite) en solution (bleue) et déposé sur un substrat en verre (noir).

Tableau 1 - Récapitulatif des données spectroscopiques des composés **6** et **7**.

Composés	λ_{abs} (nm)	ε ($M^1.cm^{-1}$)	$\lambda_{émi}$ (nm)	Φ_F	τ (ns)	Eg film (eV)
6	572	93500	584[a]	0,75[c]	5,9	1,95
7	646	126000	659[b]	0,46[d]	3,4	1,70

a) Excitation à 475 nm. b) Excitation à 580 nm. Rendements quantiques calculés avec pour référence c) rhodamine 6G (Φ_F = 0.78 dans l'eau).[23] d) tetramethoxydiisoindomethene-difluoroborate (MeOH, ϕ_F = 51%).[24]

2.2 Propriétés électrochimiques

La détermination des potentiels d'oxydation et de réduction de ces composés a été réalisée par voltampérométrie cyclique (CV). Le processus d'oxydation correspond à l'extraction d'un électron de l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée (HOMO) par au moins un électron, tandis que celui de réduction correspond à l'addition d'un électron à l'orbitale moléculaire la plus basse en énergie vacante (LUMO). Ces mesures peuvent être effectuées sur des matériaux solides (films) ou en solution dans un électrolyte. Le principe expérimental est le suivant : on opère dans un électrolyte où sont plongées trois électrodes connectées à un circuit extérieur. Celles-ci sont : l'électrode de travail ET, la contre-électrode EC composées d'un fil de platine et l'électrode de référence ER, constituée du couple Hg_2Cl_2/Hg placée dans une solution saturée en chlorure de potassium (KCl). Les différences de potentiel entre les électrodes sont contrôlées par un appareil électronique d'asservissement, appelé potentiostat. L'ensemble des potentiels sont calibrés par rapport au ferrocène (Fc) ou/et au $PC_{61}BM$. Dans ces conditions le niveau de Fermi du ferrocène est de -4,78 eV par rapport au vide. [25]

Les niveaux HOMO et LUMO peuvent se déterminer à l'aide du premier potentiel d'oxydation E°ox et de réduction E°red respectivement à l'aide des équations 5, 6 et 7.[25]

$$E_{HOMO} = -(E_{ox}^{onset}) + 4{,}78\ (eV) \quad \text{(Équation 5)}$$

$$E_{LUMO} = -(E_{red}^{onset}) + 4{,}78\ (eV) \quad \text{(Équation 6)}$$

$$E_{LUMO} = E_g^{opt} + E_{HOMO}(eV) \quad \text{(Équation 7)}$$

Les conditions expérimentales pour la détermination de ces potentiels redox utilisées tout au long de ce chapitre sont les suivantes. Les composés sont solubilisés dans du DCM distillé sous argon à une concentration de l'ordre de $1{,}5.10^{-3}$ M. Le sel de fond utilisé est le tétrabutyl ammoniumhexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) à une concentration de 0,1 M. Comme référence interne nous utilisons le couple ferrocène/ferrocinium (Fc/Fc+) possédant un potentiel électrochimique $E_{1/2}$ = 0,38 V (ΔEp = 70 mV) par rapport à l'électrode saturée au calomel permettant ainsi de standardiser les potentiels mesurés.

Les voltamogrammes des composés **6** et **7** sont représentés Figure 11, les valeurs associées sont rassemblées dans la Tableau 2. Dans la région anodique du voltamogramme (siège des processus d'oxydation) nous observons un processus d'oxydation réversible mono-électronique.[26] Pour **6** le potentiel d'oxydation ($E_{1/2}$ = 0,838 V) correspond à la formation du radical cation sur le cœur indacène noté $B/B^{\bullet+}$.

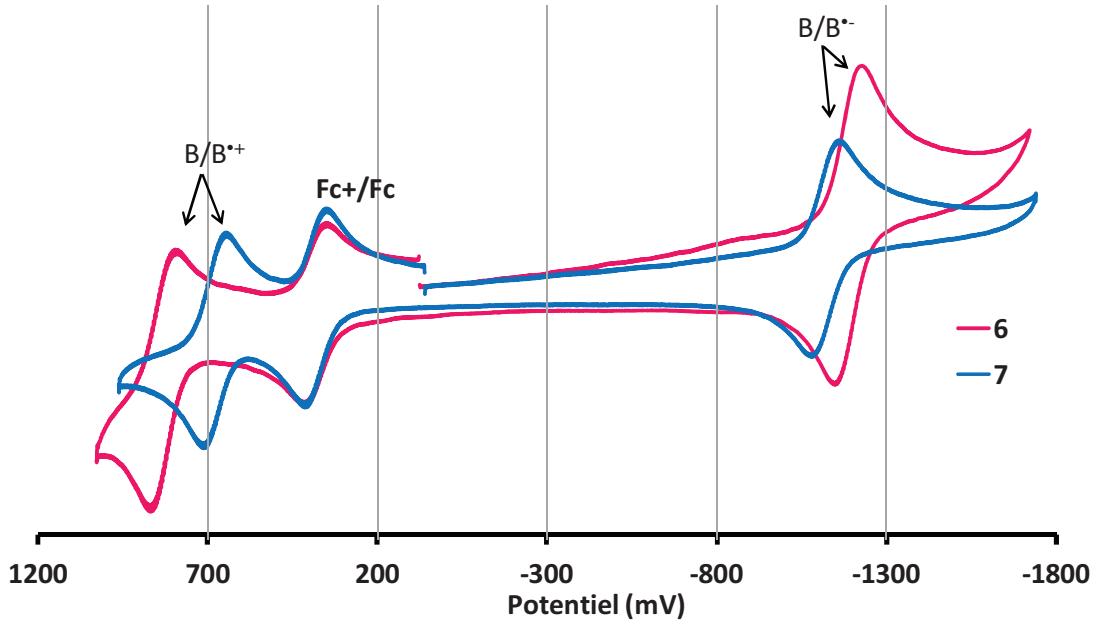


Figure 11 - Voltamogrammes des composés **6** et **7** avec comme référence interne le couple Fc^+/Fc mesurés dans du CH_2Cl_2 à température ambiante.

Dans la région cathodique du voltamogramme (siège des processus de réduction) la vague de réduction est attribuée à la formation du radical anion et est noté $B/B^{\bullet-}$ ($E_{1/2}$ = -1,19 V). En fonction de la nature et du nombre de substituant se trouvant sur le cœur indacène ces potentiels se trouvent modifiés. Ainsi le composé **7** est plus facile à oxyder de 160 mV ($E_{1/2}$ = 0,678 V) et est plus difficile à réduire de 70 mV ($E_{1/2}$ = -1,12 V). Cela est dû à la présence d'une fonction styryle supplémentaire apportant une densité électronique plus importante sur le cœur indacène. Ces modifications de potentiels sont en bonne corrélation avec les déplacements bathochromes observés en spectroscopie UV-Visible. En effet, le composé **7** présent en gap électrochimique plus petit que le composé **6** confirmant la tendance observé en UV-Visible.

Tableau 2 - Récapitulatif des données électrochimiques des composés **6** et **7**.

Composés	**$E_{1/2}$Ox V** (ΔE mV)	**$E_{1/2}$Red V** (ΔE mV)	**E_{HOMO}** (eV)	**E_{LUMO}** (eV)	**$\Delta E_{élec}$** (V)
6	0,84 (60) 1,19 (irr.)	-1,19 (76)	-5,69	-3,66	2,03
7	0,68 (60) 1,09 (irr.)	-1,12 (76)	-5,56	-3,75	1,81

Mesuré dans CH_2Cl_2 à température ambiante avec comme sel de fond Bu_4NPF_6 à une concentration de 0,1 M.

En résumé

Les composés **6** et **7** présentent un gap optique de 1,95 et 1,70 eV respectivement (Figure 12). La différence des niveaux LUMOs entre les SCOs à caractère donneur et accepteur d'électrons se situe au minimum à 0,23 eV (en prenant en compte l'équation $E_{LUMO} = E_g^{opt} + E_{HOMO}(eV)$ et le $PC_{61}BM$ comme accepteur). Cette différence d'énergie est suffisante pour un transfert d'électron entre ces deux entités. D'après Scharber et coll.[7] une V_{OC} théorique compris entre 0,9 et 1V pourrait être obtenue pour un dispositif PV à base de **6** ou **7/PC_{61}BM**. De plus leurs forts coefficients d'absorption molaire et leurs longueurs d'ondes maximum d'absorption nous ont incité à tester ces composés dans une CPO.

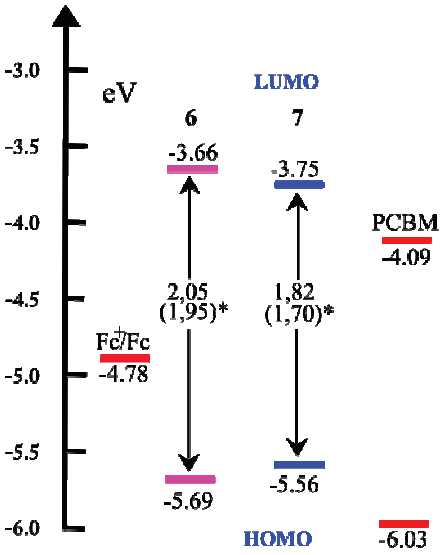


Figure 12 - Représentation graphique des niveaux HOMO-LUMO des différents composés constituant le dispositif photovoltaïque. Ces niveaux (donneur et accepteur) ont été déterminés par rapport au ferrocène (Fc).

2.3 Cellules Photovoltaïques.

L'incorporation des ces composés dans un dispositif PV a été menée en collaboration avec le groupe du Dr. Jean Roncali du groupe SCL de l'Université d'Angers. La mobilité de trou mesurée pour le composé **7** par SCLC est de $5{,}1.10^{-4}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

Dans un premier temps des essais préliminaires ont été effectués afin de vérifier le potentiel de ces composés en tant que donneur d'électron. Pour ce faire un dispositif PV dans une configuration à hétérojonction planaire D/A a été réalisé. Les donneurs (**6** et **7**) sont déposés par enduction centrifuge (à la tournette) à partir d'une solution de chloroforme à une concentration de 4 $mg.ml^{-1}$ alors que l'accepteur, ici le $\mathbf{C_{60}}$, est déposé par évaporation thermique sous vide avec une épaisseur de 25 nm. La cathode est assurée par un dépôt d'aluminium par évaporation sous vide permettant d'obtenir une épaisseur contrôlée de 110 nm.

Sous illumination le dispositif PV à base de $\mathbf{6/C_{60}}$ possède une V_{OC} de 0,73 V, une J_{CC} de 2,53 $mA.cm^{-2}$, un FF de 25% pour un rendement de conversion 0,48% (Tableau 3, Figure 13a). Dans les mêmes conditions $\mathbf{7/C_{60}}$ fournit un V_{OC} de 0,64 V, une J_{CC} de 3,49 $mA.cm^{-2}$ un FF de 24% pour un rendement de 0,54% (Figure 13b). Les caractéristiques de ces deux dispositifs sont assez similaires. Cependant la V_{OC} plus faible de **7** peut être attribué au niveau HOMO légèrement supérieur en comparaison avec **6**.

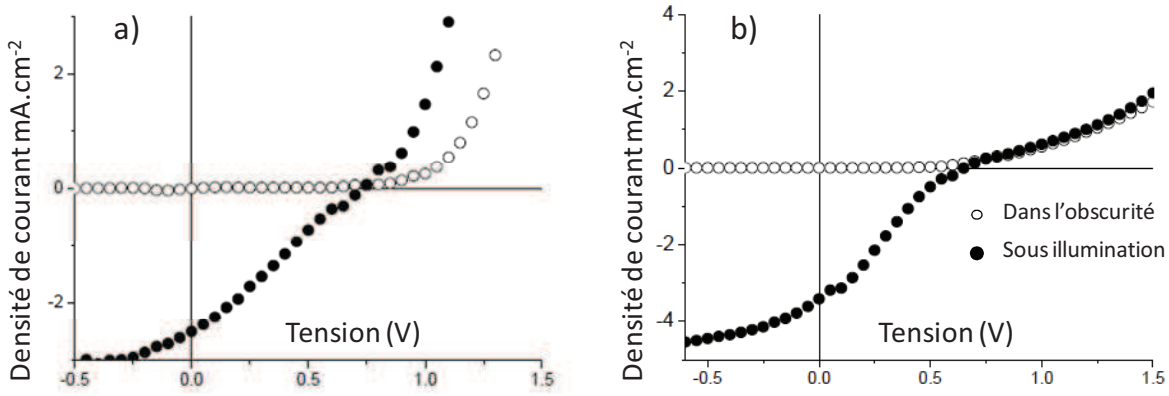


Figure 13 - courbes J = f(V) des dispositifs bicouches à base de **6/C_{60}** (a) et **7/C_{60}** (b).

Tableau 3 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs bicouches à base des composés **6**, **7** (D) et **C_{60}** (A) avec une surface éclairée de 28 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

Composés	Ratio D/A	Conditions de dépôt rpm (s)[a]	V_{OC} (V)	J_{CC} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	Rendement (%)	Do Donneur[b]
6	1/2	900 (60)	0,77	1,49	14	0,16	0,55
		1000 (60)	0,73	2,53	25	0,48	0,50
		1100 (60)	0,80	2,5	16	0,33	0,43
7	1/2	900 (60)	0,67	1,91	17	0,21	0,60
		1000 (60)	0,64	3,49	24	0,54	0,50
		1100 (60)	0,64	3,32	22	0,46	0,40

[a] Solvant $CHCl_3$, Concentration D (**6/7**) 4 $mg.ml^{-1}$. [b] Densité optique (Do) sur film au maximum d'absorption des composés.

Ces premiers résultats montrent un potentiel encourageant pour une utilisation éventuelle de ces composés dans un dispositif BHJ en réseaux interpénétrés. Ainsi la seconde série de mesure est réalisée sur des dispositifs dont le mélange D/A (Bodipy/$PC_{61}BM$) est déposé à la tournette.

La composition des dispositifs PV utilisés est la suivante. Le PEDOT-PSS est déposé à la tournette dont les conditions de dépôt permettent d'obtenir une épaisseur de 40 nm sur un substrat en verre contenant une couche d'ITO. Le mélange D/A est solubilisé dans du $CHCl_3$ à une concentration de 4 à 8 $mg.ml^{-1}$ et est déposé à la tournette (800 rpm pendant 60 s). L'accepteur utilisé étant le **$PC_{61}BM$**. La cathode est assurée par un dépôt d'aluminium par évaporation sous vide permettant d'obtenir une épaisseur contrôlée de 110 nm.

Dans cette configuration les dispositifs présentent de meilleures caractéristiques (Tableau 4, Figure 14). La cellule PV à base de **6/ $PC_{61}BM$** fournit une J_{CC} de 4,43 $mA.cm^{-2}$, une V_{OC} de 0,80 V pour un rendement de 1,17%. Comme précédemment le dispositif **7/ $PC_{61}BM$** possède

de meilleurs caractéristiques avec une V_{OC} de 0,75 V, une J_{CC} de 4,14 mA.cm^{-2} et un rendement de 1,34%. Nous constatons qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche active (caractérisée par une augmentation de la Do) diminue les caractéristiques de la cellule. Cela peut s'expliquer par un mauvais transport des charges au sein de la couche active, ce qui a pour conséquence de limiter l'épaisseur de cette couche et donc de réduire la densité de photons incidents absorbés.

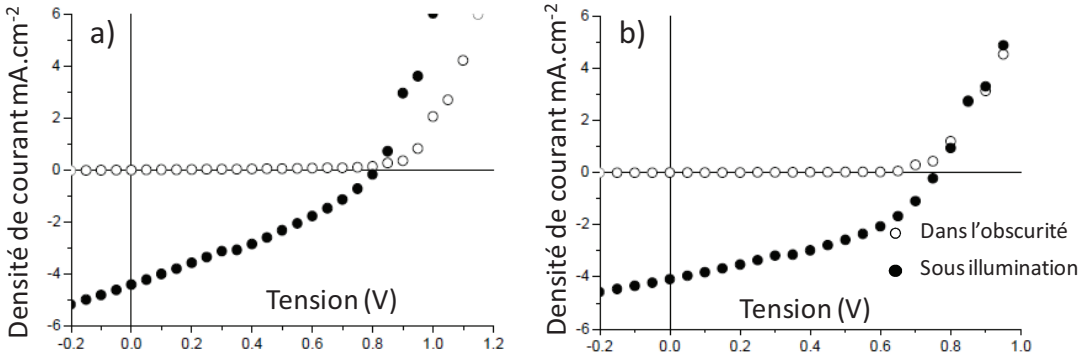


Figure 14 - courbes J = f(V) des dispositifs à base de **6/ $PC_{61}BM$** (a) et **7/ $PC_{61}BM$** (b).

Tableau 4 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **6**, **7** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 28 mm^2 sous illumination à 100 mW.cm^{-2}.

Composés	Ratio D/A	V_{OC} (V)	J_{CC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	Rendement (%)	Do Donneur[a]
6	1/2	0,796	4,43	34	1,17	0,35
		0,805	2,79	25	0,55	0,45
7	1/2	0,753	4,14	44	1,34	0,25
		0,753	3,95	32	0,98	0,35

Solvant $CHCl_3$, concentration de D = 4 mg.ml^{-1}. [a] Densité optique (Do) sur film au maximum d'absorption des composés.

La Figure 15 représente la réponse spectrale des composés **6** et **7**. Les spectres EQE de ces deux composés sont similaires à leur spectre d'absorption. L'EQE du dispositif **6/$PC_{61}BM$** (Figure 15a) révèle un premier pic à 27% vers 450 nm dû à la bande d'absorption de la fonction styryle. La bande plus intense à 570 nm de 45% correspond au maximum d'absorption de **6**.

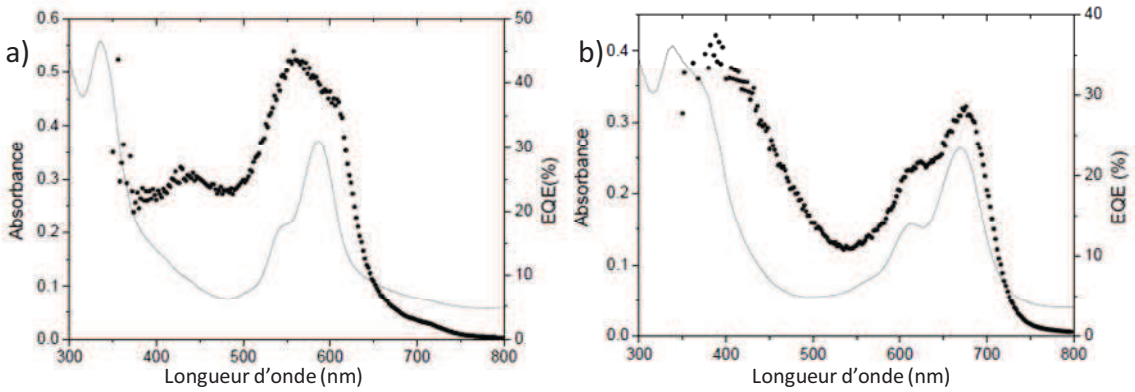


Figure 15 - Superposition des spectres d'absorption sur film (trait plein) et EQE (pointillés) des dispositifs **6/PC$_{61}$BM** (a) et **7/PC$_{61}$BM** (b).

Le dispositif **7/ PC$_{61}$BM** (Figure 15b) montre un intense pic de 40% à 400 nm puis un second vers 680 nm à 32%. Pour ces deux dispositifs la largeur spectrale de la bande d'absorption active est en accord avec le profil de la bande d'absorption de ces composés.

Des essais d'optimisation du ratio D/A ont été entrepris mais n'ont pas permis d'améliorer les performances. Le ratio 1/2 semble être la condition optimum pour ces composés. Des essais de recuit ont eux aussi donné aucune amélioration.

2.3.1 Cellules solaires à base de donneurs multiples

Nous avons évoqué précédemment le fait que le profil étroit des absorptions des donneurs serait responsable des faibles caractéristiques mesurées. Ainsi pour augmenter la gamme spectrale d'absorption des dispositifs l'équipe du SCL a envisagé de confectionner un dispositif comprenant les deux donneurs **6** et **7**. Ainsi ce mélange permet d'obtenir une gamme d'absorption s'étendant de 500 à 700 nm (Figure 16).

Le ratio massique de **6** et **7** est fixé à 1/1 et seule la proportion de PC$_{61}$BM a été modifiée. Ainsi nous avons testé des ratios de 1:1/1 (2:2/4 mg.ml^{-1}), 1:1/2 (2:2/8 mg.ml^{-1}) et 1:1/2,25 (2:2/9 mg.ml^{-1}). Le tableau 5 répertorie les différents résultats obtenus en fonction de ces ratios. Nous pouvons constater que le ratio optimal pour ce dispositif multi-donneurs est celui à 1:1/2. Le ratio inférieur présente des caractéristiques très faibles alors que celui à 1:1/2,25 montre des caractéristiques similaires au 1:1/2. La Figure 16b représente les caractéristiques J = f(V) du dispositif réalisé avec un ratio 1:1/2.

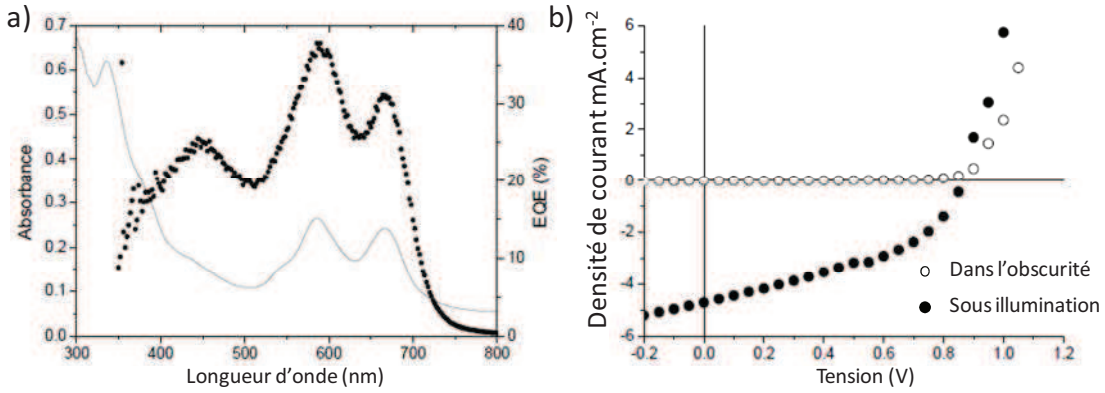


Figure 16 - a) Spectre EQE du dispositif **6**:**7**/**PC$_{61}$BM** (2:2/8 mg.ml^{-1}). b) Courbes J = f(V) de ce dispositif.

En comparaison avec les donneurs seuls ce dispositif possède de meilleures caractéristiques avec une Voc supérieure de 70 mV (0,86 V), une J_{CC} de 4,7 mA.cm^{-2}, un FF de 42% et un rendement de conversion de 1,70%. Ces améliorations peuvent être attribuées à une plus grande proportion de lumière incidente absorbée. En effet la Figure 16a représente la réponse spectrale de ce mélange et nous constatons qu'il est similaire au spectre d'absorption des donneurs présents dans le dispositif. Le premier pic à 450 nm (25%) correspond aux absorptions des fonctions styryles de **6** et **7**. Les pics à 580 et 675 nm sont attribués à la contribution des maxima d'absorption de **6** et **7** respectivement avec une contribution supérieure pour le composé **6.** Cependant ce dernier composé ayant une masse molaire inférieure à **7** il est donc présent en plus grande quantité d'un point de vue molaire.

Tableau 5 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **6:7** (D) et **PC$_{61}$BM** (A) avec une surface éclairée de 28 mm^2 sous illumination à 100 mW.cm^{-2}.

Composés	Ratio D/A	Conditions de dépôt rpm (s)[a]	V_{OC} (V)	J_{CC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	Rendement (%)
6:7	1:1/1	800 (60s)	0,808	1,94	24	0,4
6:7	1:1/2	800 (60s)	0,866	4,69	42	1,69
6:7	1:1/2,25	900 (60s)	0,773	4,86	41	1,40

[a] Solvant $CHCl_3$. Ratio D/A 1:1/1 représente 6:7/PC$_{61}$BM à une concentration de 2:2/4 mg.ml^{-1}.

En résumé

Ces premiers travaux réalisés en collaboration avec l'équipe du Dr Roncali ont permis de mettre en évidence le potentiel des Bodipys en tant que matériau donneur dans un dispositif PV. Les modifications synthétiques du cœur indacène ont permis d'obtenir des composés possédant des propriétés physiques adéquates pour réaliser une cellule PV. Il a aussi été

montré qu'un dispositif multi-donneurs permet d'augmenter l'efficacité de la cellule PV dû à un meilleur recouvrement spectrale dans la partie UV-visible du spectre solaire.

C. Deuxième Génération.

Les résultats obtenus précédemment nous ont encouragés à persévérer dans la synthèse de dérivés de Bodipys pour les CPOs. Une nouvelle famille dont les molécules cibles sont représentées Figure 17 a donc été envisagée. Nous avons choisi de remplacer la fonction styryle par une fonction di-thiényle. Ce choix est justifié pour plusieurs raisons. La première est que la chimie du thiophène est développée depuis longue date avec des réactions et techniques de synthèse variées et efficaces.[27] Une seconde raison est la constatation que la plupart des dispositifs photovoltaïques efficaces à ce jour possèdent des unités thiophènes incorporées dans leurs structures. De plus la haute polarisabilité de l'atome de soufre du cycle thiophène assure de bonnes propriétés de transport de charge.[28] Un caractère donneur d'électron plus prononcé nous permettra d'obtenir un gap optique plus faible ce qui aura pour conséquence une meilleure adéquation avec le spectre solaire. L'incorporation de motifs thiophènes sur le cœur indacène a déjà été entrepris au sein de notre laboratoire par Sandra Rhin et de ce fait nous savons qu'il permet d'obtenir des composés possédant des propriétés spectroscopiques intéressantes.[29]

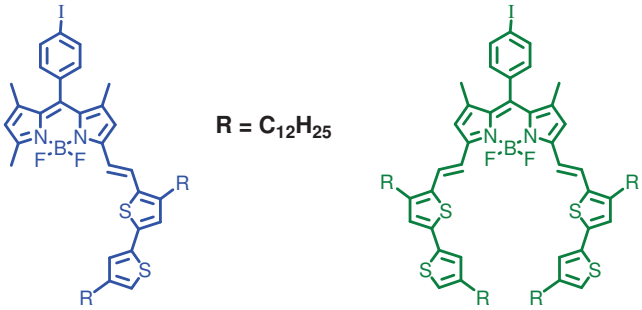


Figure 17 - Représentation des molécules cibles.

1 Synthèse du groupement aromatique.

L'aldéhyde nécessaire à l'obtention des composés cibles a été synthétisé par le Dr Nicolas Leclerc de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, Strasbourg ECPM) (Schéma 2). La première étape consiste à greffer la chaine solubilisante en position 3 du thiophène par un couplage de type Kumada entre le 3-bromothiophène (commercial) et le réactif de Grignard préalablement préparé à partir du

1-bromododecane. Le 3-dodecylethiophène subit ensuite un homocouplage initié par du $CuCl_2$ pour donner le composé **9** correspondant. Une formylation de type Vilsmeyer sur ce dernier permet d'obtenir l'aldéhyde cible **10**.

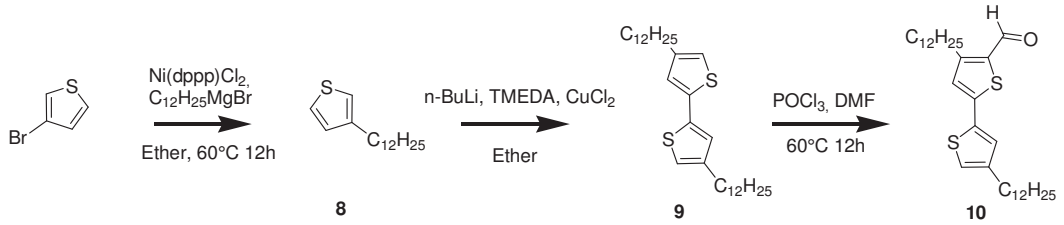


Schéma 2 - Synthèse de l'aldéhyde **10.**

2 Synthèse des dérivés Bodipys.

Cet aldéhyde est mis à réagir avec le Bodipy **1** via une condensation de type Knoevenagel ce qui nous permet d'isoler les dérivés mono- (**11**) et di-styryle (**12**) avec des rendements respectifs de 15 et 18%.

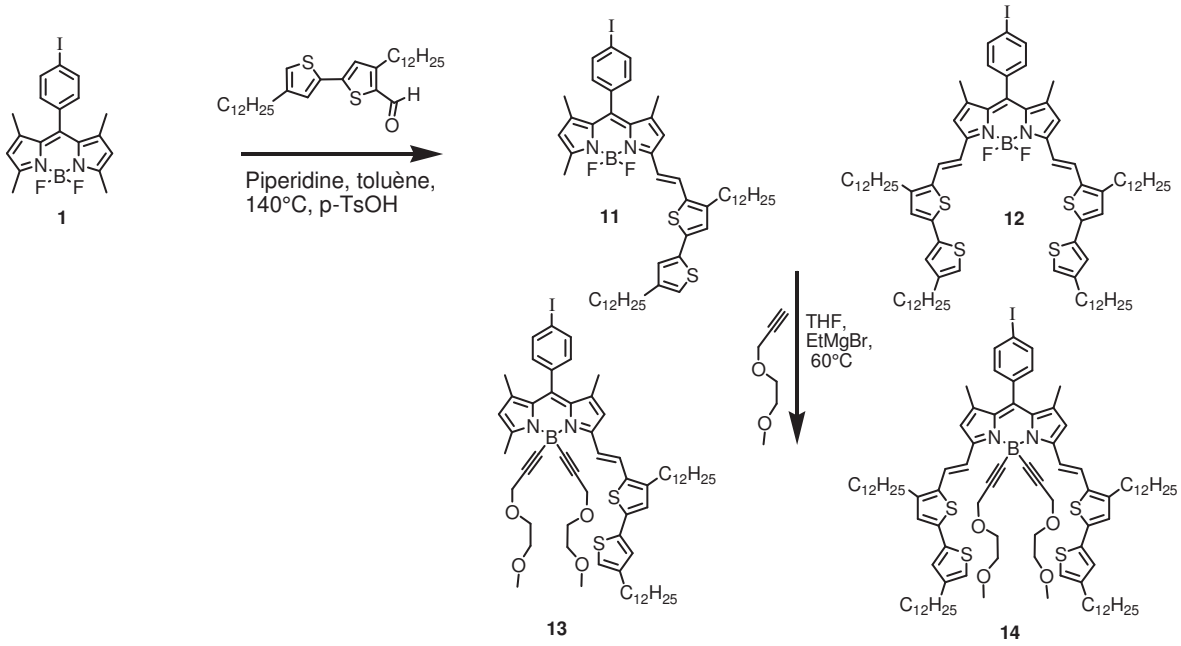


Schéma 3 - Synthèse des composés cibles **11**, **12**, **13** et **14**.

La substitution du bore s'opère dans les conditions préalablement établies et les composés **13** et **14** sont obtenus avec des rendements de 90 % en moyenne (Schéma 3).

3 Caractérisation.

3.1 Propriétés photophysiques

Les spectres d'absorption et d'émission des composés **11**, **12**, **13** et **14** ont été mesurés dans du THF à température ambiante. La Figure 18 représente ceux des composés **11** et **12** et toutes les données collectées sont rassemblées dans la Tableau 6. En comparant la longueur d'onde maximale d'absorption entre **6** et **11** puis entre **7** et **12** nous constatons un déplacement bathochrome en faveur de la nouvelle génération. Ainsi les transitions $S_0 \rightarrow S_1$ de ces composés se situent à 613 nm pour **11** et 726 nm pour **12** avec de forts coefficients d'extinction molaire de 98000 et 99000 $M^{-1}.cm^{-1}$, respectivement. Les bandes d'absorptions intenses situées à 445 nm (102000 $M^{-1}.cm^{-1}$) et à 403 nm (33000 $M^{-1}.cm^{-1}$) correspondent aux fragments di-thiényle de **12** et mono-thiényle de **11**, respectivement.

Un faible déplacement de Stokes, des temps de vie de l'ordre de la nanoseconde, une image miroir de l'émission sont les caractéristiques d'une transition de type singulet $S_1 \rightarrow S_0$ présent sur ces composés.

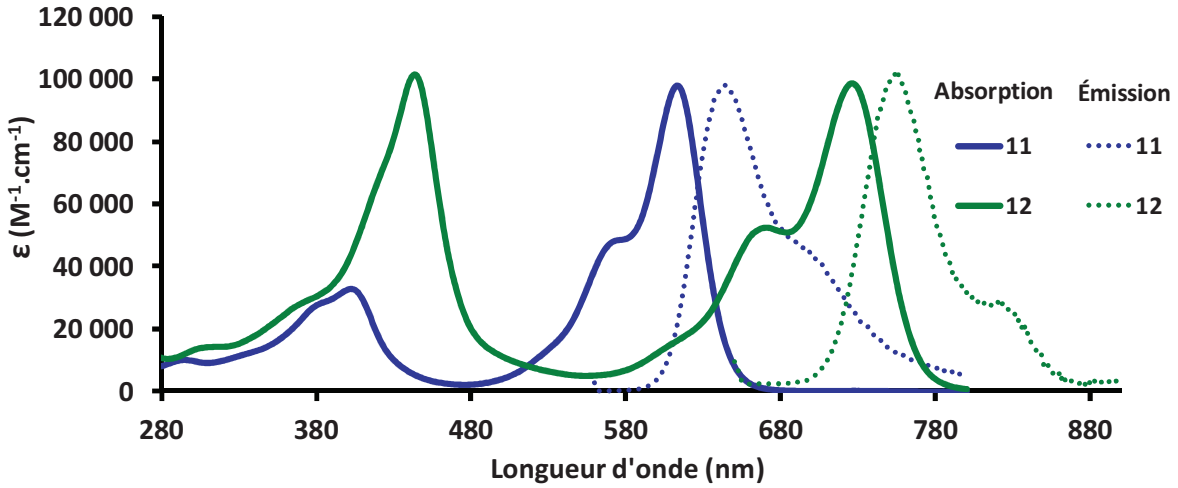


Figure 18 - Spectres d'absorption et d'émission des composés **11** et **12** mesurés dans du THF à température ambiante. Excitation à 560 nm pour **11** et 620 nm pour **12**.

Pour des raisons de clarté la superposition des spectres d'absorption et d'émission des composés **13** et **14** n'a pas été faite. Cependant les valeurs des maxima d'absorption et d'émission de ces composés sont répertoriées dans le Tableau 6. Ces valeurs nous montrent que l'insertion d'une chaîne solubilisante sur le bore n'influence pas les propriétés photophysiques de ces composés. Cette observation a déjà été constatée lors de différentes études menées au sein de notre laboratoire.[30]

L'absorption sur film de ces composés est représentée Figure 19. Comme constaté pour **6** et **7**, le profil d'absorption de cette nouvelle série de molécule présente une absorption large, moins structurée avec un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes. Toujours pour des raisons de clarté l'absorption sur film de **13** et **14** ne sont pas présentées, cependant leurs profils d'absorption sont superposables aux analogues BF_2.

Ces données nous permettent de déterminer un gap optique de 1,45 eV pour les dérivés di-thiényles et de 1,78 eV pour les mono-thiényles. Ainsi la condensation de motifs bi-thiophènes sur le cœur indacène provoque une diminution du Gap optique de 0,20 à 0,25 eV nm en comparaison du motif styryle utilisé dans la première génération.

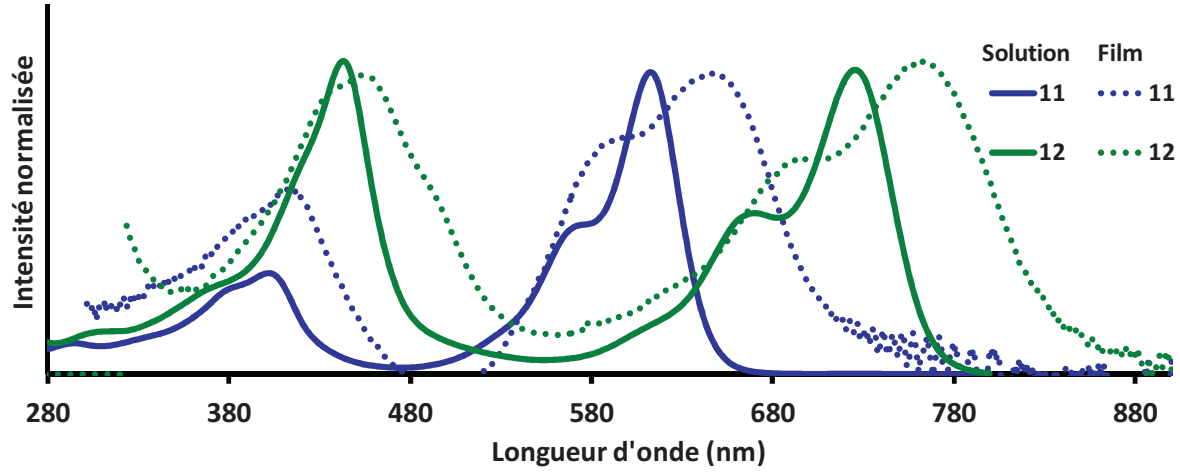


Figure 19 - Superposition des spectres d'absorptions des composés **11** et **12** en solution et déposés sur un substrat en verre.

Tableau 6 - Récapitulatif des données spectroscopiques des composés **11**, **12**, **13** et **14**.

Composés	λ_{abs} (nm)	ε $M^1.cm^{-1}$	$\lambda_{émi}$ (nm)	Φ_F [c]	τ (ns)	**Eg** (eV) **solution**	**Eg** (eV) **film**
11	613	98000	644[a]	0,45	2,65	1,92	1,77
13	612	100000	637[a]	0,43	3,27	1,93	1,79
12	726	99000	754[b]	0,05	0,7	1,62	1,47
14	722	92000	746[b]	0,075	0,8	1,62	1,46

a) Excitation à 560 nm. b) Excitation à 620 nm. c) Rendements quantiques calculés avec pour référence le tetramethoxydiisoindomethene-difluoroborate (MeOH, ϕ_F= 51%).[24]

3.2 Propriétés électrochimiques.

La Figure 20 représente le voltamogramme des composés **12** et **14**. La substitution des atomes de fluors par une chaîne alkyle modifie le comportement électrochimique du cœur indacène. Le premier potentiel d'oxydation réversible de **12** se situe à 0,58 V alors que celui de **14** est plus bas de 40 mV (0,54V, Tableau 7). Le second potentiel d'oxydation attribué à la formation de l'espèce di-cation n'est pas affecté par cette substitution et reste pour les deux composés identique avec une valeur de 0,82 V. La réduction réversible mono-électronique de **12** se situe à un potentiel de 0,99 V et est facilité de 100 mV par rapport à **14** avec une réduction a -1,1 V. Le second potentiel de réduction attribué à la formation de l'espèce di-anion se trouve à un potentiel de -1,78 V pour **12** et -1,85 V pour **14.** La substitution des atomes de fluors par une chaîne solubilisante entraine donc une oxydation plus favorable et une réduction plus difficile. Ces perturbations sont probablement liées à la différence du caractère inductif attracteur moins prononcé d'une chaîne alkyle en comparaison à celui des atomes de fluors, diminuant ainsi l'affinité électronique des dérivés portant les chaines.

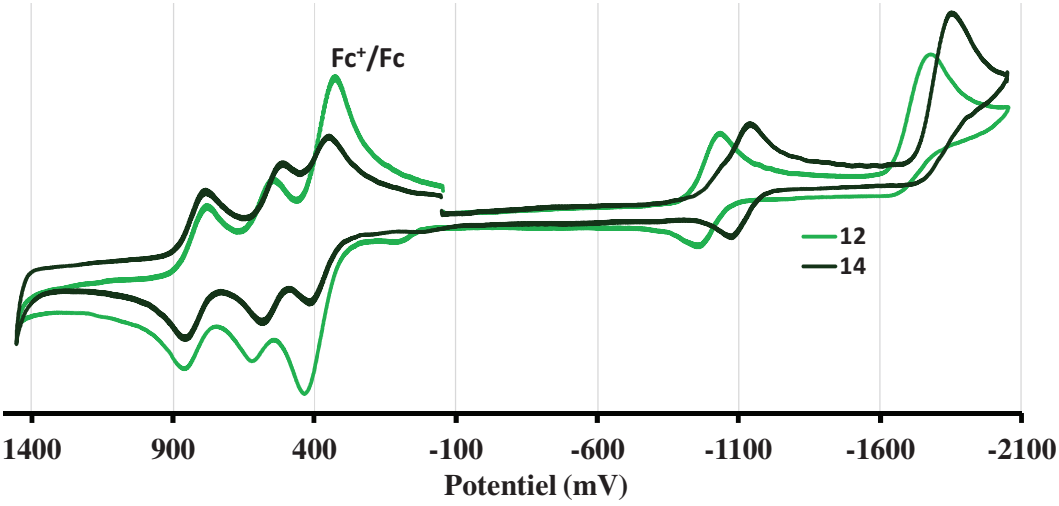


Figure 20 - Voltamogrammes des composés **12** et **14** mesurés dans du CH_2Cl_2 à température ambiante avec comme référence interne le couple Fc^+/Fc.

Les composés **11** et **13** ont un comportement similaire présentant cependant des potentiels d'oxydation et réduction plus élevés, dûs à une densité électronique du cœur indacène moins importante par la présence d'une seule fonction thiènyle. Toutes les données électrochimiques de ces composés sont rassemblées dans le Tableau 7.

Tableau 7 - Récapitulatif des données électrochimique des composés **11**, **12**, **13** et **14**.

Composés	$E_{1/2}$Ox V (ΔE [mV])	$E_{1/2}$Red V (ΔE [mV])	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{élec}$ (eV)
11	0,75 (68) 1,03 (72)	-1,09 (72) -1,85 (irr.)	-5,45	-3,80	1,84
13	0,71 (72) 0,99 (80)	-1,21 (69)	-5,41	-3,63	1,91
12	0,58 (75) 0,82 (76)	-0,99 (76) -1,78 (irr.)	-5,30	-3,87	1,58
14	0,55 (67) 0,82 (69)	-1,10 (64) -1,85(irr.)	-5,25	-3,82	1,65

Mesuré dans CH_2Cl_2 à température ambiante avec comme sel de fond Bu_4NPF_6 à une concentration de 0,1 M.

En résumé

Les composés mono- et di-substitués par des groupements bi-thiényle ont un gap optique de 1,78 et 1,46 eV respectivement (Figure 21) avec de forts coefficients d'absorption molaire. La différence des niveaux LUMOs pour les composés **11** à **14** et **$PC_{61}BM$** se situe au minimum à 0,26 eV. Cette différence d'énergie est suffisante pour un transfert d'électrons entre ces deux entités. D'après Scharber et coll.[7] une V_{OC} théorique compris entre 0,9 et 1V pourrait être obtenue pour un dispositif PV réalisé avec cette nouvelle génération.

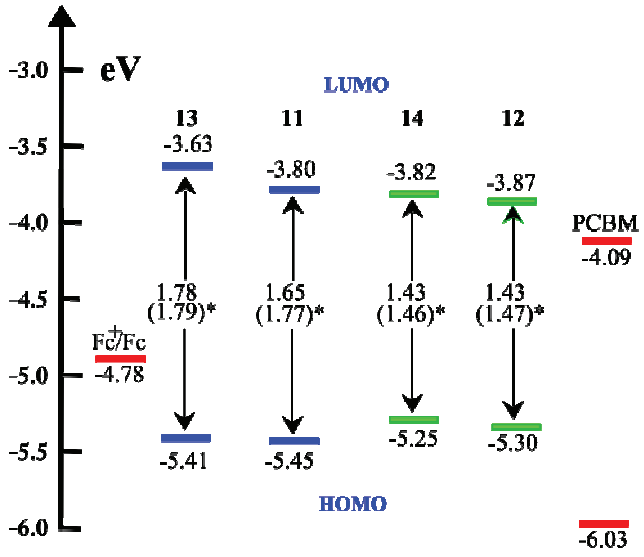


Figure 21 - Représentation graphique des niveaux HOMO-LUMO des différents composés constituant le dispositif photovoltaïque. Ces niveaux (donneur et accepteur) ont été déterminés par rapport au ferrocène (Fc). * gap optique déterminé à l'aide des spectres d'absorption des composés déposés sur un substrat en verre.

4 Cellules photovoltaïques.

Dans la suite de ce chapitre tous les composés synthétisés ont été étudiés en collaboration avec les Dr. Nicolas Leclerc, Dr. Patrick Lévêque, Sadiara Fall, Dr. Roni Béchara et le Professeur Thomas Heiser du laboratoire ICUBE et ICPEES de Strasbourg.

De nombreux essais préliminaires nous ont permis de mettre en place un protocole d'élaboration de CPOs à base de ces composés. À partir de ces tests, deux conditions ont été retenues du fait d'une bonne homogénéité de la couche active déposée avec une épaisseur de l'ordre de 80 à 120 nm. Ces deux conditions sont :

- **Condition 1**. Étape 1 : vitesse de rotation de 1250 rpm avec une accélération de 200 $rpm.s^{-1}$ pendant 60 s. Étape 2 : vitesse de rotation de 2000 rpm avec une accélération de 120 $rpm.s^{-1}$ pendant 120 s.
- **Condition 2**. Étape 1 : vitesse de rotation de 2200 rpm avec une accélération de 600 $rpm.s^{-1}$ pendant 180 s. Étape 2 : vitesse de rotation de 2500 rpm avec une accélération de 600 $rpm.s^{-1}$ pendant 120 s.

L'épaisseur de la couche PEDOT-PSS (40 nm), de la cathode aluminium (120 nm), ainsi que l'intensité d'illumination choisie (100$mW.cm^{-2}$ (AM 1,5)) et l'accepteur ($PC_{61}BM$) sont des paramètres constants tout au long de cette étude sauf indication contraire. Dans le cas de l'incorporation d'une sous-couche de calcium par évaporation sous vide, une épaisseur contrôlée de 20 nm est déposée.

4.1 Composés 11 et 12.

Les mesures de mobilité de ces composés ont été effectuées par S. Fall par OFET (Organic Field-effect Transistor). Le composé **12** présente une mobilité de trou de $3{,}3.10^{-4}$ $cm^2.V^{-1}.s.^{-1}$ et celle du composé **11** est de 9.10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s.^{-1}$. Ces valeurs apparaissent suffisantes pour envisager la réalisation de CPOs à partir de ces deux composés.

Afin de déterminer le meilleur ratio D/A, nous avons réalisé des mélanges D/A comprenant des ratios en masse de 1/1, 1/2 et 1/3 avec une concentration en donneur de 5 $mg.ml^{-1}$ dans un mélange chloroforme/chlorobenzène. Toutes les cellules PV réalisées avec des ratios 1/1 et 1/3 n'ont pas permis d'observer de photocourant. Les caractéristiques des cellules en ratio 1/2 sont rassemblées dans le Tableau 8 et la Figure 22 représente les courbes J = f(V) des meilleures cellules obtenues dans ces conditions avec les composés **11** et **12**. Pour les CPOs à

base de **12** un rendement de photoconversion de 0,29% a été obtenu avec une V_{OC} de 0,52 V, une J_{CC} de 2 mA.cm^{-2} et un facteur de forme FF de 28%. Des essais de recuit thermique afin d'améliorer la morphologie sur les cellules ont donné lieu à une chute des caractéristiques. Nous retrouvons cette même tendance lors de l'ajout d'une interface Ca entre l'aluminium et la couche active. Le composé **11** présente des caractéristiques légèrement inférieures dans des conditions similaires. Sans études plus poussée des hétérojonctions volumiques, il apparait difficile de conclure sur les mauvais rendements observés.

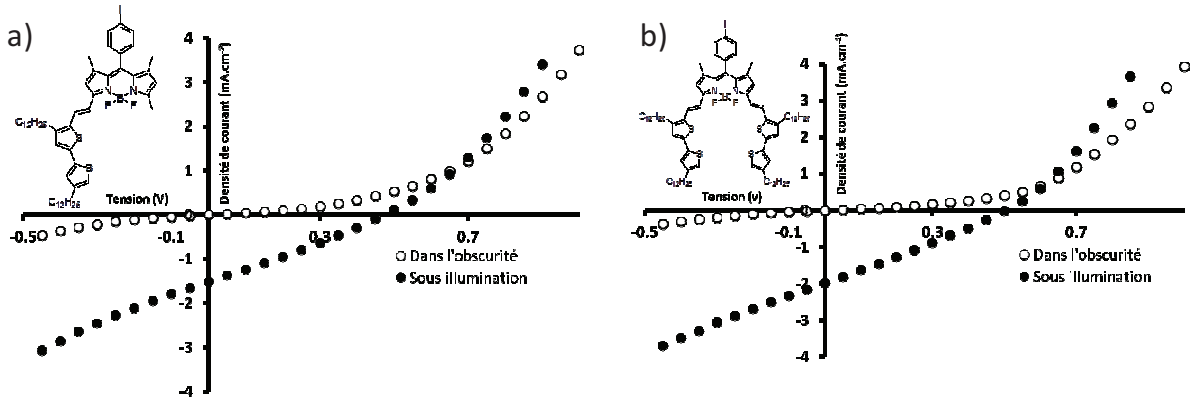


Figure 22 - courbes J = f(V) des dispositifs à base de **11/PC$_{61}$BM** a) et **12/PC$_{61}$BM** b).

Tableau 8 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **11, 12** (D) et **PC$_{61}$BM** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 mW.cm^{-2}.

Composés	Ratio D/A	V_{OC} (V)	J_{CC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	Rendement (%)	Épaisseur (nm)
12	1/2	0,520	2	28	0,29	100
11	1/2	0,350	1,5	28	0,20	100

Solvant mélange $CHCl_3$/Chlorobenzène 1/1 en volume. Condition 1 pour le dépôt. Concentration D = 5 mg.ml^{-1}.

4.2 Composés 13 et 14.

Les CPOs à base de **13** et **14** ont été réalisées dans des conditions similaires aux composés **11** et **12**. Comme précédemment les ratios 1/1 et 1/3 ne produisent pas de photocourrant. Par contre, pour un ratio 1/2, les cellules **14/PC$_{61}$BM** (Tableau 9) fournissent un rendement de conversion de 0,41% avec une V_{OC} de 0,56 V, une J_{CC} de 2,5 mA.cm^{-2} et un FF de 30 %. Ces valeurs restent assez faibles mais sont néanmoins améliorées par rapport aux dérivés BF_2. L'insertion d'une fonction solubilisante sur l'atome de bore semble influencer positivement les caractéristiques du dispositif. La même tendance est observée avec le composé **13**. La Figure 23 représente les courbes J = f (V) des meilleures cellules obtenues dans ces conditions avec les composés **13** et **14**.

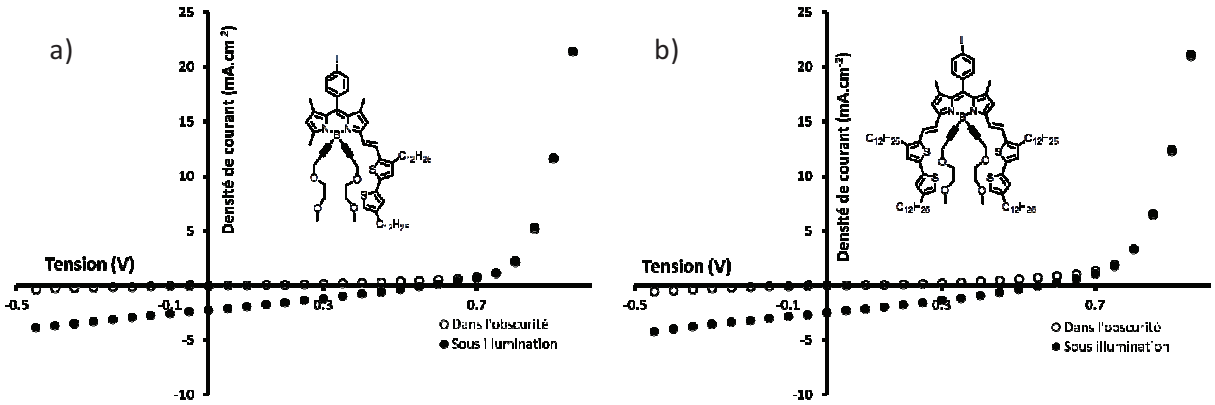


Figure 23 - courbes J = f (V) des dispositifs à base de **13/ $PC_{61}BM$** a) et **14/ $PC_{61}BM$** b).

Tableau 9 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **13, 14** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

Composés	Ratio D/A	V_{OC} (V)	J_{CC} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	Rendement (%)
14	1/2	0,560	2,5	30	0,41
13	1/2	0,580	2,2	28	0,35

Solvant mélange $CHCl_3$/Chlorobenzène 1/1 en volume. Condition 1 pour le dépôt. Concentration D = 5 $mg.ml^{-1}$.

En résumé

Ces premiers dispositifs à base de Bodipy-thiophène présentent des résultats assez faibles comparés à ceux étudiés par le groupe du Dr Roncali. Toutes les caractéristiques de ces cellules sont faibles et pourraientt s'interpréter par une mauvaise morphologie du mélange Bodipy/$PC_{61}BM$ avec une percolation peut être insuffisante. Mais à ce stade, il nous apparait difficile d'incriminer directement l'une ou l'autre des étapes de fonctionnement des cellules (dissociation de l'exciton, transport des charges libres ?). Des études morphologiques et physiques supplémentaires sont nécessaires. Néanmoins, d'un point de vue architectural, un point a soulevé notre attention. En effet, si nous comparons la structure de **6** et **7** aux composés **11** à **14** nous constatons une différence. La première génération possède leurs chaînes solubilisantes « verticalement » au corps du Bodipy alors que les composés **11** à **14,** présentent des chaînes longues et nombreuses positionnées « horizontalement » (Figure 24). Cela peut avoir un effet non-négligeable sur la morphologie de la couche active. Ainsi, pour retrouver une structure similaire nous avons décidé de synthétiser une nouvelle série de Bodipy en conservant le groupement 2,2'-bithiophène avec cette fois ci les chaînes solubilisantes en position 5 du thiophène. La troisième génération de Bodipy sera donc synthétisée selon cet axe directeur.

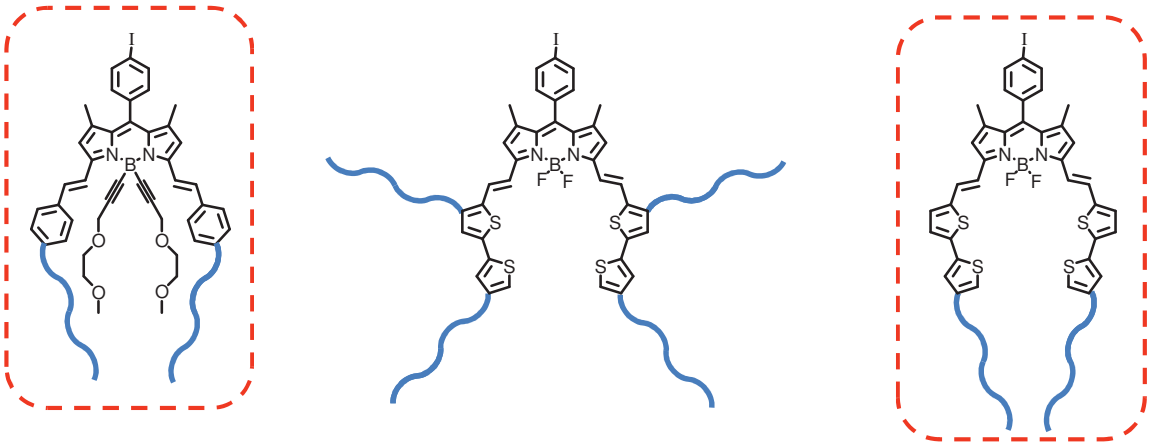


Figure 24 - Représentation des Bodipys avec la position de leurs chaînes solubilisantes.

D. Troisième génération.

Si la position des chaînes solubilisantes joue un rôle important sur les propriétés optoélectroniques et morphologiques, leur nature joue un rôle tout aussi crucial. Les travaux du Dr Nicolas Leclerc[31] publiés en 2010 montrent l'influence de la position, de la nature (linéaire ou ramifié) et de la longueur de la chaîne alkyle sur les performances du dispositif photovoltaïque. En fonction de la chaine utilisée le gap optique a pu être modulé de plus ou moins 0,3 eV et une augmentation de la mobilité des charges de plus d'un ordre de grandeur a été observée. À partir de ces constatations nous avons donc décidé de synthétiser trois différents composés comportant pour chacun d'entre eux une chaîne solubilisante différente mais positionnée dans le prolongement de l'unité thiophène (Figure 25).

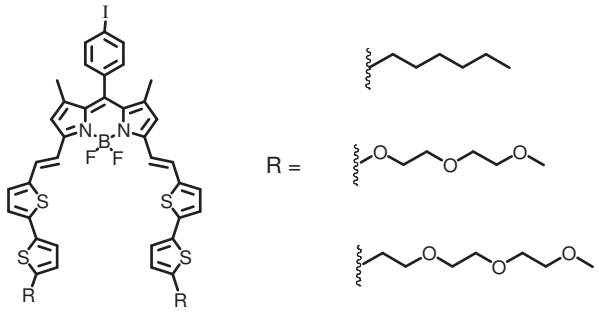


Figure 25- Représentation des molécules cibles.

Pour rester dans la même configuration que celles des composés **6** et **7** une chaine PEG sera utilisée pour bénéficier des propriétés filmogènes de ces fonctions. Le second motif sera une chaîne hexane linéaire conventionnelle possédant un caractère mésomère plus faible. La

troisième sera la combinaison de ces deux dernières. La fonction PEG sera connectée au travers d'une chaîne éthyle ce qui permettra de limiter l'effet mésomère donneur de l'oxygène, tout en préservant les bonnes propriétés filmogènes du PEG.

1 Synthèse des aldéhydes.

L'aldéhyde **15** est synthétisé à partir du 2-(5-hexylthiophen-2-yl)thiophène disponible commercialement par le biais d'une réaction de type Vilsmeyer dans des conditions classiques (Schéma 4a). L'aldéhyde **21** synthétisé par Sandra Rihn (Schéma 4b) est obtenu par le biais d'une substitution nucléophile, suivie d'une halogénation, puis d'un couplage de Stille avec une unité triméthylétain et enfin une formylation de Vilsmeyer. Le composé **25** synthétisé par le Dr N. Leclerc est obtenu selon la procédure décrite par le Dr. Laure Biniek durant son travail de thèse (Schéma 4c).[32]

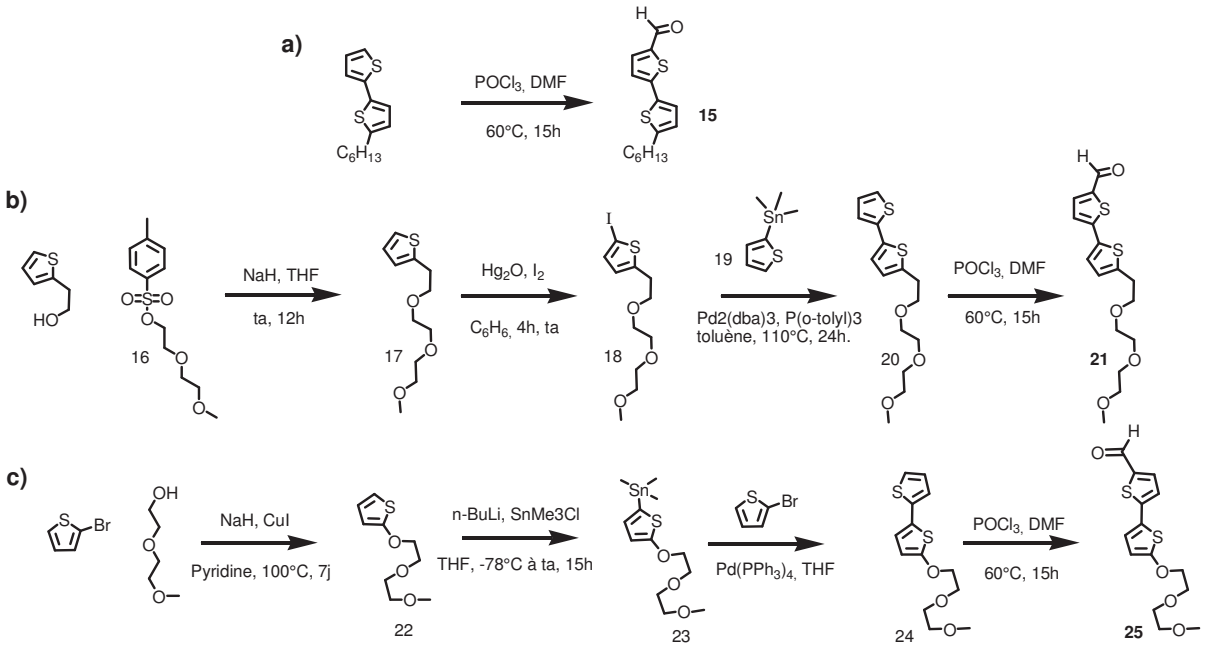


Schéma 4 - Schéma de synthèse des aldéhydes cibles **15**, **21**, et **25**.

2 Synthèse des Bodipys.

Les composés cibles sont ensuite obtenus par la condensation de ces aldéhydes avec le Bodipy **1** (Schéma 5). Cette condensation de type Knoevenagel permet d'obtenir les dérivés di-thiényles correspondant avec des rendements compris entre 58 et 70%. L'obtention des

dérivés dont le bore a été substitué par le bais d'un réactif de Grignard sont obtenus avec des rendements de plus de 90% mise à part le composé **31**. Notons que ces composés sont obtenus aisément avec de bons rendements ce qui est un critère important pour une utilisation commerciale ultérieure.

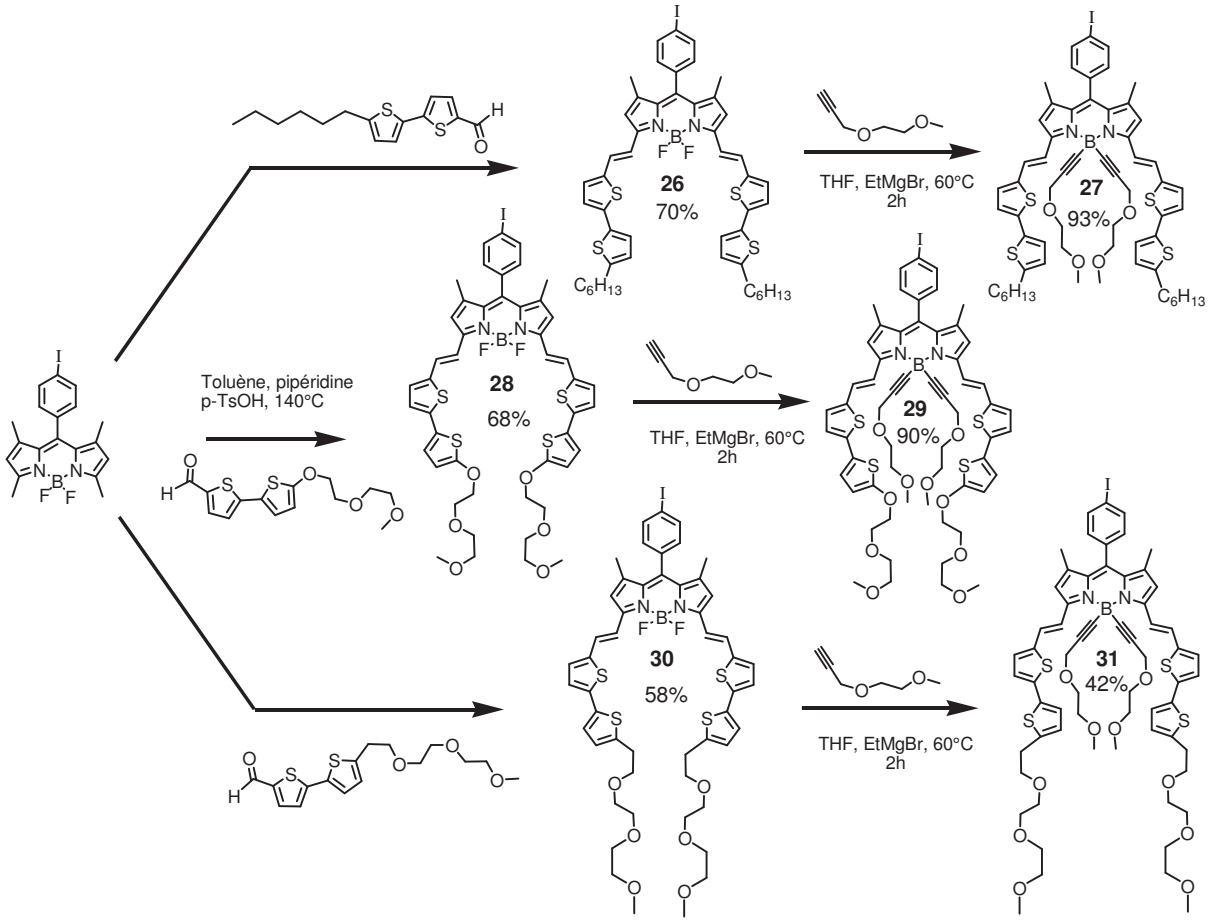


Schéma 5 - Synthèse de la troisième génération de Bodipys.

3 Caractérisations.

3.1 Propriétés photophysiques.

Les spectres d'absorption et d'émission des composés **26**, **28** et **30** mesurés dans du THF à température ambiante sont représentés Figure 26. Toutes les données photophysiques de ces composés ainsi que ceux des composés **27**, **29** et **31** sont rassemblées dans le Tableau 10.

En superposant les spectres d'absorption des dérivés BF_2 nous pouvons constater que les composés **26** et **30** ont un profil d'absorption identiques avec une longueur d'onde maximale d'absorption située à 714 nm pour un coefficient d'extinction molaire d'environs

100000 $M^{-1}.cm^{-1}$. Le maximum d'absorption de **28** est légèrement décalé vers le rouge et se situe à 724 nm (ε = 97000 $M^{-1}.cm^{-1}$). Ce léger déplacement peut être attribué au caractère donneur d'électron plus prononcé de la fonction PEG comparé à une chaîne alkyle. Comme pour les composés **11-14** l'intense absorption à 430-435 nm (ε = 90000-95000 $M^{-1}.cm^{-1}$) est due aux fonctions thiényles du Bodipy. La présence de la fonction PEG sur le bore n'influence pas les propriétés optiques en solution de la molécule comme nous avons déjà pu le constater pour la seconde génération (**11-14**).

Les spectres d'émissions de ces six nouveaux composés présentent les caractéristiques d'une transition radiative de type singulet caractérisée par des faibles déplacements de Stokes, des temps de vie de l'état excité de l'ordre de la nanoseconde et un spectre d'émission qui est l'image miroir par rapport au spectre d'absorption.

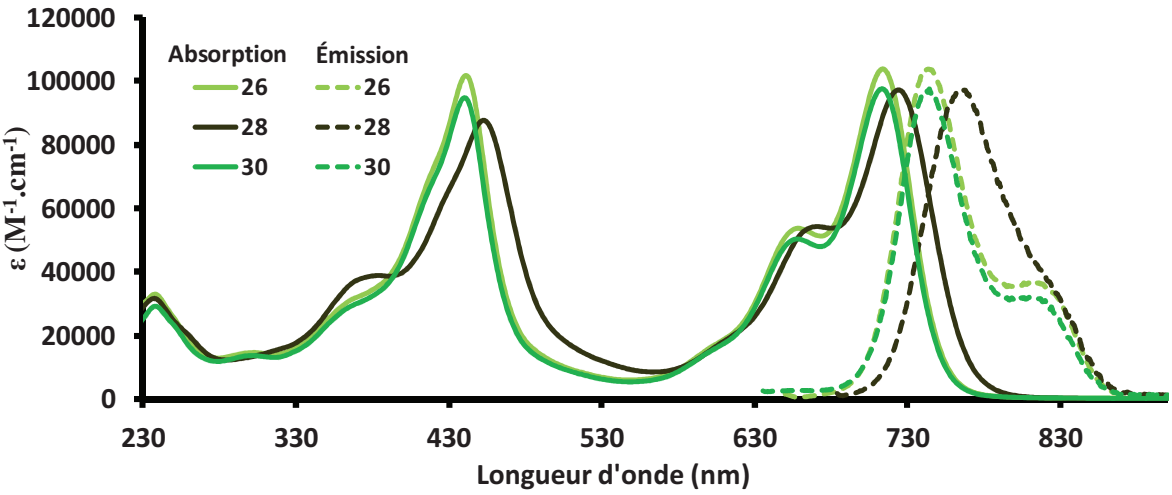


Figure 26 - Spectres d'absorption et d'émission (excitation à 620 nm) des composés **26**, **28** et **30** enregistrés dans du THF à température ambiante.

Les spectres d'absorption de ces composés déposés sur un substrat en verre ont été mesurés et sont représentés Figure 27. Comme pour les générations précédentes nous constatons un déplacement bathochrome du maximum d'absorption accompagné d'un profil d'absorption élargi et non structuré dû à des interactions intermoléculaires.

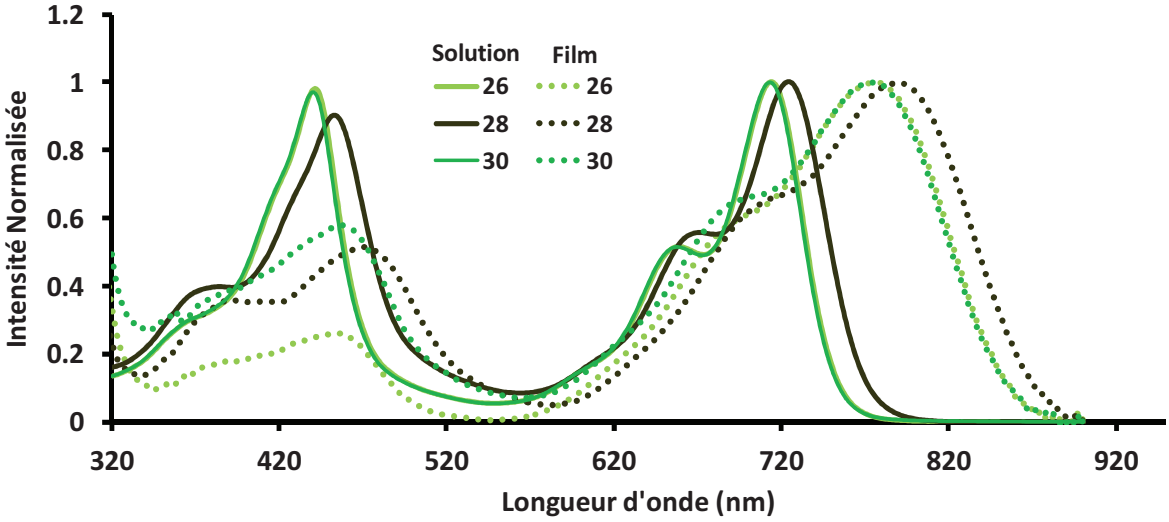


Figure 27 - Superposition des spectres d'absorption des composés **26**, **28** et **30** en solution (THF) et déposés sur un substrat en verre.

La superposition des spectres d'absorption mesurés sur un substrat en verre des composés **26** à **31** est représentée Figure 28.

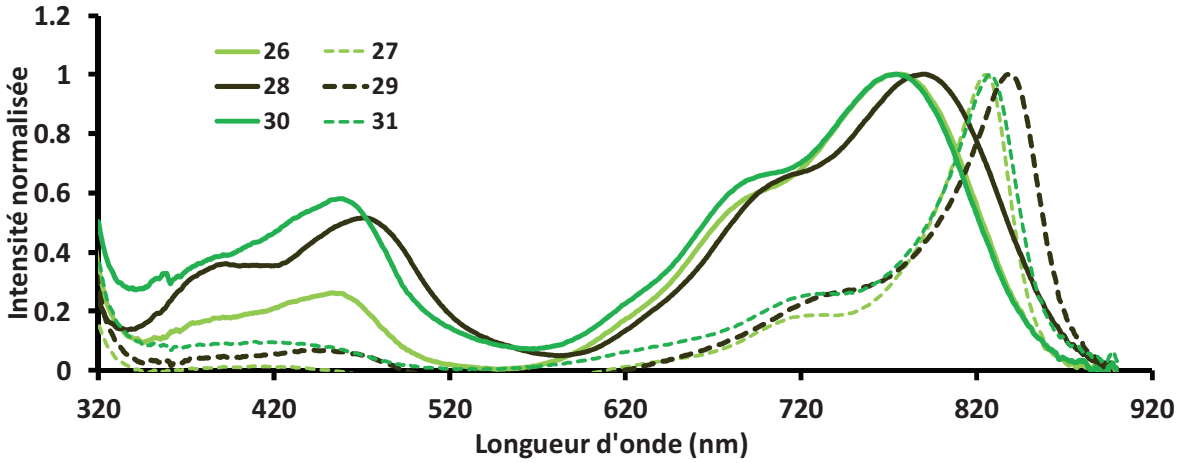


Figure 28 - Spectres d'absorptions des composés **26** à **31** déposés sur un substrat en verre.

Les profils d'absorptions fin et structurés des dérivés B-PEG suggèrent une agrégation intermoléculaire atténuée au sein du film. Nous pensons que la configuration tétraédrique du bore substitué occasionnerait une gène stérique sur un empilement vertical de ces composés. Nous constatons aussi une diminution de l'intensité d'absorption dans comprises entre 350 et 450 nm. Cependant ces modifications n'influencent pas la valeur du gap optique déterminé sur film (Tableau 10).

Tableau 10 - Récapitulatif des données spectroscopiques des composés **26** à **31**.

Composés	λ_{abs} (nm)	ε ($M^{1}.cm^{-1}$)	$\lambda_{émi}$ [a] (nm)	Φ_F [b]	τ (ns)	**Eg** (eV) **solution**	**Eg** (eV) **film**
26	714	104000	743	0,075	0,87	1,65	1,45
27	711	99000	741	0,1	0,95	1,65	1,44
28	724	97000	763	0,025	0,68	1,62	1,42
29	719	102000	760	0,05	0,75	1,62	1,42
30	713	98000	749	0,065	0,85	1,65	1,48
31	711	104500	748	0,55	0,96	1,65	1,39

a) Excitation à 620 nm. b) Rendements quantiques calculés avec pour référence le tetramethoxydiisoindomethene-difluoroborate (MeOH, ϕ_{em} = 51%).[24]

3.2 Propriétés électrochimiques.

Les voltamogrammes des composés **26**, **28** et **30** sont représentés Figure 29 et les données électrochimiques des composés **26** à **31** sont rassemblées Tableau 11.

Si l'on compare les premiers potentiels d'oxydations de **12** et **26** nous observons une oxydation plus facile en faveur de **12** de 60 mV. Cela peut s'expliquer par le nombre mais surtout la position de la chaîne alkyle sur le groupement 2,2'-bithiophène. L'effet inductif donneur de la chaine alkyle en position 5' sur **26** est atténué par la distance le séparant du cœur indacène comparé au composé **12**.

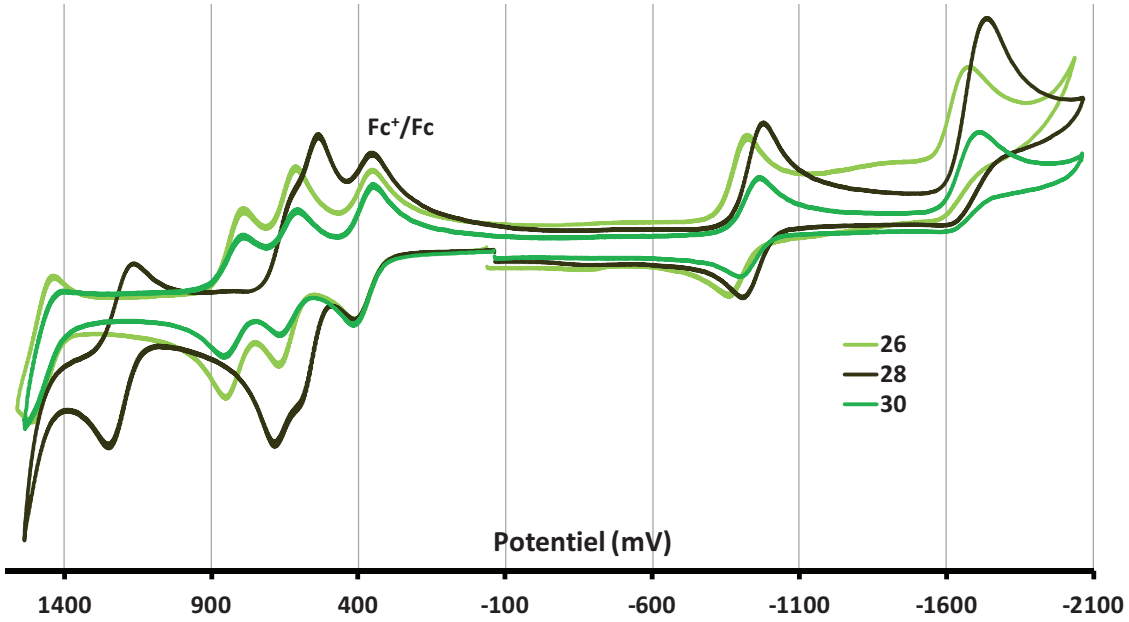


Figure 29 - Voltamogrammes des composés **26**, **28** et **30** mesurés dans du CH_2Cl_2 à température ambiante avec comme référence interne le couple Fc^+/Fc.

Les potentiels redox mesurés pour les composés **26** et **30** sont similaires. Une différence de potentiel entre ces derniers et **28** est observable. Cette différence peut être attribuée à la fonction PEG qui de part le caractère mésomère donneur de l'oxygène voit ses potentiels d'oxydation diminuer et ses potentiels de réductions augmenter du fait d'une densité électronique légèrement supérieure. Comme précédemment la substitution des atomes de fluors provoque des perturbations des potentiels redox pour les mêmes raisons évoquées pour les composés **12** et **14**.

Tableau 11 - Récapitulatif des données électrochimiques des composés **26** à **31**.

Composés	**$E_{1/2}$Ox V** (ΔE mV)	**$E_{1/2}$Red V** (ΔE mV)	**E_{HOMO}** (eV)	**E_{LUMO}** (eV)	**$\Delta E_{élec}$** (V)
26	0.64 (64) 0.82 (65) 1.47 (76)	-0.89 (61) -1.62 (irr)	-5.32	-3.86	1,46
27	0,58 (57) 0,82 (65)	-1,07 (60) 1,81 (irr.)	-5,31	-3,86	1,45
28	0.57 (68) 0.65 (64) 1.2 (81)	-0.94 (69)	-5.30	-3.85	1,45
29	0,54 (54) 0,65 (56)	-1,05 (66)	-5,25	-3,81	1,44
30	0.63 (64) 0.82 (65)	-0.93 (64)	-5.34	-3.84	1,50
31	0,59 (61) 0,83 (66)	-1,06 (70) 1,81 (irr.)	-5,28	-3,88	1,40

Mesuré dans CH_2Cl_2 à température ambiante avec comme sel de fond Bu_4NPF_6 à une concentration de 0,1 M.

En résumé

Cette troisième génération présente des gaps optiques compris entre 1,45 et 1,50 eV avec une largeur spectrale s'étendant de 620 à 850 nm et de forts coefficients d'absorption molaire. Les niveaux respectifs des orbitales HOMO-LUMO des composés permettent d'envisager un transfert d'électron avec le $PC_{61}BM$ et une valeur théorique de V_{OC} disponible de 0,9 V peut être prédite[7](Figure 30).

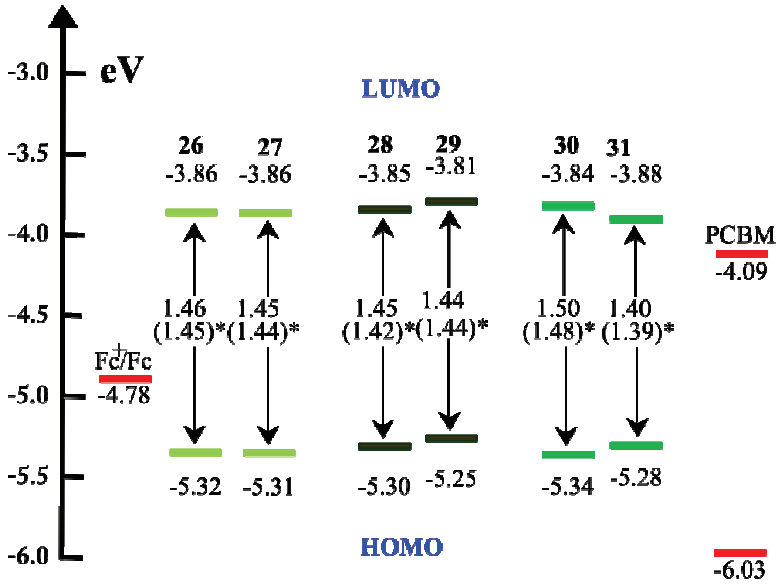


Figure 30 - Représentation graphique des niveaux HOMO-LUMO des composés **26** à **31** et du **$PC_{61}BM$**. Ces niveaux (donneur et accepteur) ont été déterminés par rapport au ferrocène (Fc). * gap optique déterminé à l'aide des spectres d'absorption des composés déposés sur un substrat en verre.

4 Cellules Photovoltaïques

Les cellules réalisées à partir de **28** et **29** (D) ont été entreprises en conservant les conditions de dépôt à la tournette utilisées pour la seconde génération et les différents ratios en D/A (1/1, 1/2 et 1/3) ont été comparés. Les mélanges D/A (A étant le $PC_{61}BM$) ont été pour cette série solubilisés dans du chloroforme.

4.1 Composé 28

La valeur de la mobilité de trou mesurée pour ce composé par OFET est de 1.10^{-8} $cm^2.V^{-1}.s.^{-1}$. Les cellules à base de **28/$PC_{61}BM$** présentent les meilleures performances pour un ratio 1/2. Dans ces conditions le dispositif PV fournit une V_{OC} de 0,565 V, une J_{CC} de 5,10 $mA.cm^{-2}$, un FF de 30% pour un rendement de conversion de 0,87% (Figure 31, Tableau 12). Nous avons entrepris de faire varier l'épaisseur de la couche active par le biais d'une augmentation de la concentration en D et A de 5 à 20 puis 40 $mg.ml^{-1}$ (Tableau 12).

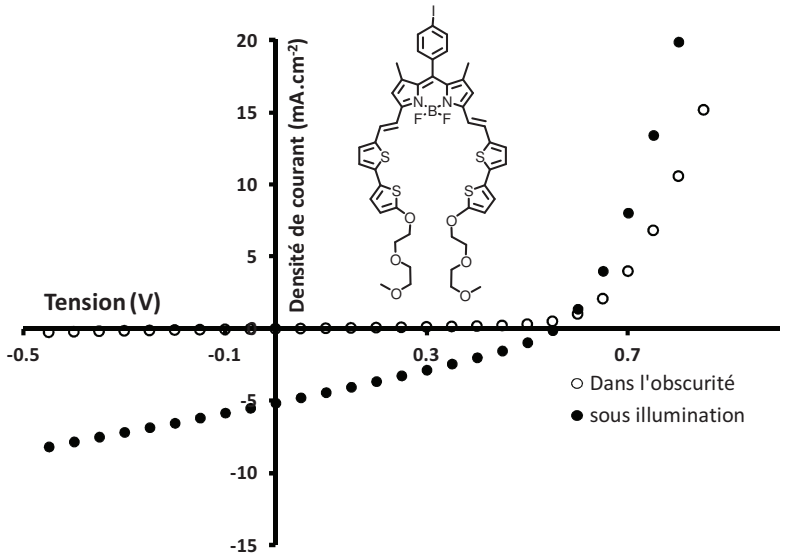


Figure 31 - courbe J = f(V) du dispositif à base de **28/ $PC_{61}BM$** pour un ratio 1/2 à 5 $mg.ml^{-1}$.

Pour des raisons de solubilité du donneur et de l'accepteur ces mélanges ont été dissous dans du chlorobenzène. Néanmoins, la solubilité limitée ne nous a pas permis de déposer des couches actives homogènes avec des ratios de 1/2 et 1/3. À une concentration de 20 $mg.ml^{-1}$ les caractéristiques mesurées présentent des similitudes avec celles obtenues à 5 $mg.ml^{-1}$. En comparaison du dispositif à base de **12/ $PC_{61}BM$**, nous constatons une augmentation de la J_{CC} et ce malgré une mobilité mesurée inférieure de quatre ordres de grandeurs. La J_{CC} dépendant fortement de la morphologie et de la mobilité des porteurs de charges il se peut que ce dispositif possède une morphologie favorable à un meilleur transport des charges libres. À une concentration de 40 $mg.ml^{-1}$ les caractéristiques chutent ce qui est en accord avec la faible mobilité mesurée, qui limite de ce fait l'épaisseur maximale de la couche active. Les valeurs de la V_{OC} et du FF restent du même ordre de grandeur dans tout les cas reflétant un problème de collecte des charges au sein des dispositifs. Différents tests de recuit et de dépôt d'une couche de calcium sur les dispositifs ont été entrepris mais aucune amélioration n'a été constatée.

L'image AFM de la couche active du dispositif **28/$PC_{61}BM$** ayant donné les meilleurs résultats est représentée Figure 32. Ce cliché montre une surface amorphe de la couche active relativement classique dont il est difficile de tirer plus d'informations.

Tableau 12 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **28** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

Solvant	Ratio D/A	28 ($mg.ml^{-1}$)	V_{OC} (V)	J_{CC} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	Rendement (%)	Épaisseur (nm)[c]
$CHCl_3$	1/2	5[a]	0,56	5,1	30	0,87	110
	1/3	5[a]	0,54	3,45		0,6	
CB	1/1	20[b]	0,47	5,3	29,6	0,74	
CB	1/1	40[b]	0,53	3,2		0,53	165

CB = Chlorobenzène. [a] Condition 2 de dépôt. [b] Condition 1 de dépôt. [c] Incertitude de +/- 10 nm.

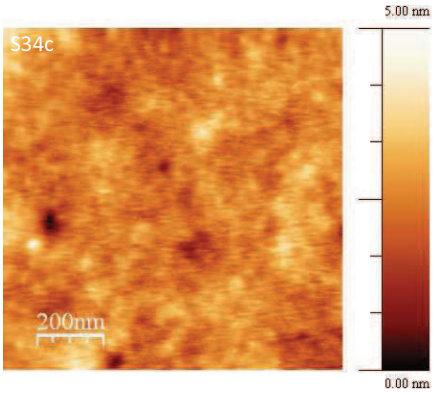


Figure 32 - Image AFM du dispositif **28/$PC_{61}BM$/ /Al**.

4.2 Composé 29

Les caractéristiques des cellules PV à base de **29/$PC_{61}BM$** en fonction du ratio D/A sont reportées dans le Tableau 13. Pour ce composé nous pouvons constater une diminution des performances en fonction de la densité en donneur présent dans la couche active. Ainsi pour un ratio 1/1 la cellule présente les meilleures caractéristiques avec une J_{CC} de 9,6 $mA.cm^{-2}$, une V_{OC} de 0,390 V un FF de 42% pour un rendement de conversion de 1,6% (Figure 33). La J_{CC} et le FF ont significativement augmentée en comparaison au dispositif **28/$PC_{61}BM$**. Par contre, la V_{OC} diminue à un niveau peu en adéquation avec la V_{OC} théorique attendue.

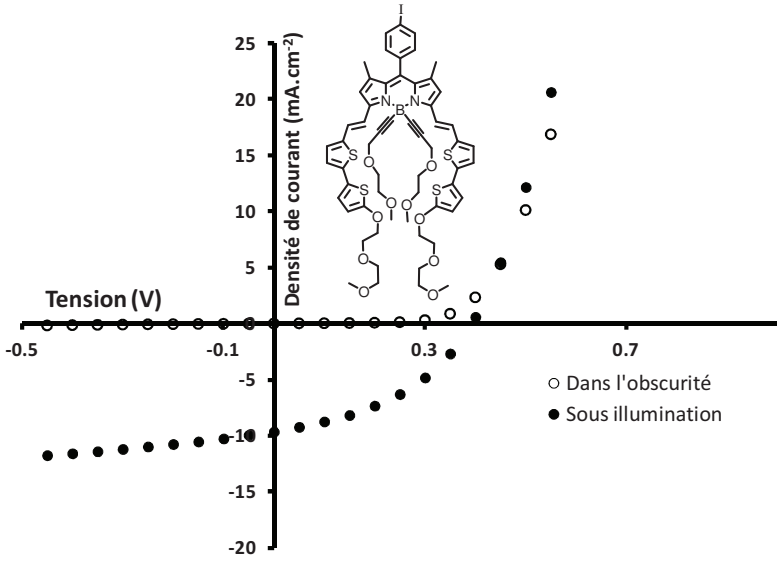


Figure 33 - courbe J = f (V) du dispositif à base de **29/PC$_{61}$BM** à un ratio 1/1 à 5 mg.ml^{-1}.

Tableau 13 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **29** (D) et **PC$_{61}$BM** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 mW.cm^{-2}.

Ratio D/A[a]	V_{OC} (V)	J_{CC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	Rendement (%)	Épaisseur (nm)[b]
1/1	0,395	9,6	42	1,6	80
1/2	0,460	4,90	37,2	0,85	
1/3	0,39	2,2	38%	0,32	

Solvant $CHCl_3$. Condition 1 de dépôt. [a] Concentration D = 5 mg.ml^{-1}. [b] Incertitude de +/- 10 nm.

En résumé

De ces premières mesures il semble que l'architecture moléculaire proposée pour la troisième génération favorise de meilleurs résultats en particulier une augmentation sensible de la J_{CC}. Comme constaté jusqu'à présent la substitution du bore influence positivement les caractéristiques PV sans que l'on puisse rationnaliser ce résultat par rapport à nos connaissances actuelles. Le remplacement de la fonction styryle par une fonction thiényle à permis d'augmenter le rendement de conversion de 1,3 à 1,6%.

4.3 Composé 26.

Les conditions de dépôts précédemment utilisées ont été optimisées donnant naissance à un nouveau protocole décrit ci-dessous.

- **Condition 3**. Étape 1 : vitesse de rotation de 2200 rpm avec une accélération de 600 rpm.s^{-1} pendant 180 s. Étape 2 : vitesse de rotation de 2500 rpm avec une accélération de 600 rpm.s^{-1} pendant 120 s.

Les mesures de transport de charges par OFET ont mis en évidence une nature particulière de ce composé. En effet, non seulement il présente une mobilité élevée d'environ $10^{-3}cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ mais surtout, il a montré un caractère ambipolaire unique pour cette famille de Bodipy. En effet, une mobilité d'électron d'environs $10^{-3}cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ a également été mesurée. La DSC (*Differential scanning calorimetry)* a confirmé la nature singulière de ce composé, puisqu'elle nous a permis de mettre en évidence un caractère cristallin avec une température de fusion à 245°C et une température de recristallisation de 220°C. Ce qui n'est pas le cas des autres composés (**27**, **28**, **29**, **30** et **31**)

Les dispositifs testés en fonction des ratios D/A établis à 1/1, 1/2 et 1/3 montrent de meilleures caractéristiques pour un ratio 1/1. En vue d'optimiser ce ratio nous avons fait varier la concentration en accepteur et le Tableau 14 fait part des résultats obtenus et souligne l'influence de la proportion D/A sur l'efficacité de la cellule PV. À l'exception du ratio 1/1,2 toutes les cellules présentent après traitement thermique une amélioration de leurs caractéristiques, le ratio 1/0,5 en est un bon exemple. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un ratio de 1/0,8 donnant un rendement de conversion de 2,1% (Figure 34) dans des conditions identiques à celles déjà utilisées précédemment. Les traitements thermiques ont pour effet une réorganisation positive de la couche active caractérisée par une augmentation systématique de la J_{CC} et du Facteur de Forme (FF).

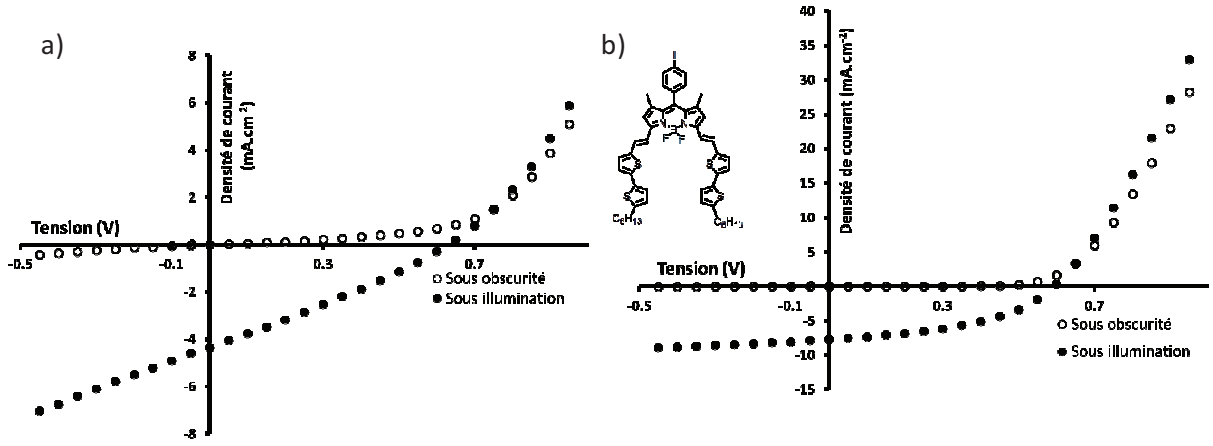


Figure 34 - courbes J = f (V) du dispositif à base de **26/PC$_{61}$BM** pour un ratio 1/0,8 avant recuit (a) et après recuit 100°C 20 min (b).

Tableau 14 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **26** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

	Ratio D/A[b]	**V_{OC}** (V)	**J_{CC}** ($mA.cm^{-2}$)	**FF** (%)	**Rendement** (%)	**Épaisseur** (nm)[c]
	1/0,5	0,234	1,2	4	0,01	110
Recuit[a]	1/0,5	0,620	6	39,2	1,46	
	1/0,8	0,631	4,3	28,7	0,78	110
Recuit[a]	1/0,8	0,596	7,73	44,7	2,1	
	1/1	0,612	5,30	29	0,96	
Recuit [a]	1/1	0,627	6,5	45,1	1,84	
	1/1,2	0,625	3,9	28,5	0,69	
Recuit[a]	1/1,2	0,608	3,2	39,4	0,57	

[a] Recuit 100°C pendant 20 min. [b] Concentration D = 5 $mg.ml^{-1}$. Condition 3 de dépôt solvant $CHCl_3$. [c] Incertitude de +/- 10 nm.

Dans le but d'optimiser ces résultats, des dispositifs **26/$PC_{61}BM$** comportant une couche de calcium dans des conditions similaires ont été testés (Tableau 15). Ainsi pour un ratio D/A de 1/0,5 la cellule PV fournit une J_{CC} de 9,8 $mA.cm^{-2}$ une Voc de 0,650 V et un FF de 44% donnant un rendement de 2,83% (Figure 35). Ces améliorations peuvent êtres attribuées à une interface SCO/métal de meilleure qualité et une collecte des charges au sein de l'électrode améliorée en accord avec la valeur de la V_{OC} proche da la valeur théorique envisageable (0,9V). Cependant, ces améliorations ne sont pas observées pour un dispositif à un ratio de 1/0,8 montrant la sensibilité de ces cellules quant à leur mise en œuvre.

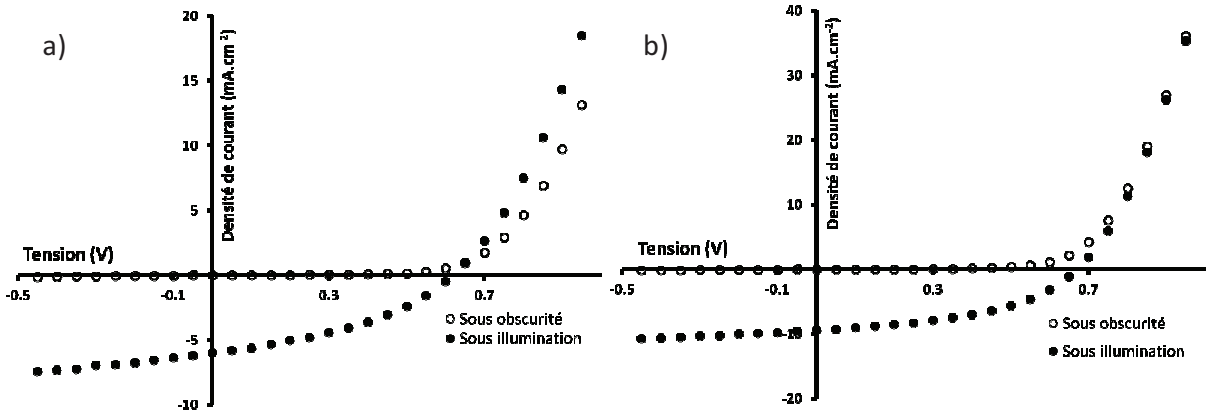


Figure 35 - courbes J = f (V) du dispositif à base de **26/$PC_{61}BM$** pour un ratio1/0,5 sans (a) et avec Calcium (b).

Une étude portant sur l'influence de l'épaisseur de la couche active a été entreprise. Afin de faire varier l'épaisseur, nous avons joué sur la concentration initiale de la solution déposée, soit 20, 40, 50 et 60 $mg.ml^{-1}$ (Tableau 16).

Tableau 15 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **26** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

Cathodes[a]	**Ratio D/A**[b]	**V_{OC}** (V)	**J_{CC}** ($mA.cm^{-2}$)	**FF** (%)	**Rendement** (%)	**Épaisseur** (nm) [c]
Ca/Al	1/0,5	0,651	9,8	44	2,83	110
Ca/Al	1/0,8	0,660	5,4	33,2	1,2	

[a] Recuit 100°C pendant 20 min avant dépôt sous vide des cathodes Ca/Al. [b] Concentration D = 5 $mg.ml^{-1}$, condition 3 de dépôt, solvant $CHCl_3$. [c] Incertitude de +/- 10 nm.

Pour des concentrations de 20 et 40 $mg.ml^{-1}$ nous obtenons un très bon rendement de photoconversion de 4,3 et 4,5% respectivement avec des épaisseurs de couches actives de 165 nm. À 20 $mg.ml^{-1}$ le traitement thermique améliore considérablement les caractéristiques de la cellule alors que pour une concentration de 40 $mg.ml^{-1}$ le recuit n'influence plus vraiment le rendement (Figure 35). Ainsi, la valeur de la Voc est de 0,74 V et une haute Jcc de 14 $mA.cm^{-2}$ est obtenue pour ces cellules. Le facteur de forme atteint les 42%. Cette haute valeur de J_{CC} est en accord avec la valeur de mobilité mesurée et traduit une bonne mobilité des porteurs de charges libres au sein de la couche active et cela avec une épaisseur de 165 nm. Les concentrations à 50 et 60 $mg.ml^{-1}$ ne donnent pas d'aussi bon résultat et nous observons une importante chute des caractéristiques des cellules. Pour ces hautes concentrations le problème principal réside dans la solubilité des matériaux utilisés qui mène à une faible homogénéité des couches actives.

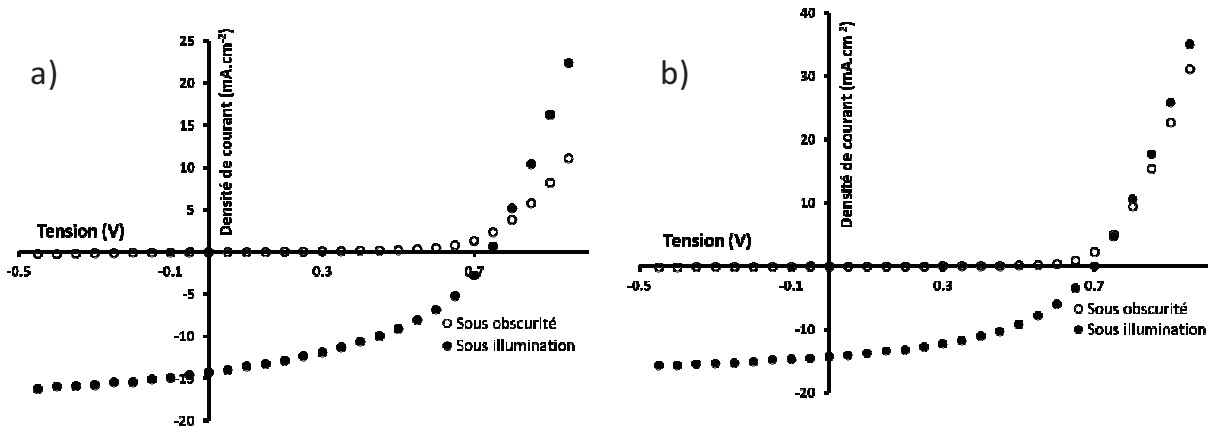


Figure 35 - courbes J = f (V) du dispositif à base de **$26/PC_{61}BM$** (a) pour un ratio 1/0,8 à 40 $mg.ml^{-1}$ après recuit. (b) pour un ratio 1/0,5 à 40 $mg.ml^{-1}$ avec une électrode Ca/Al.

Des dispositifs à base de **$26/PC_{61}BM$** dans un ratio 1/0,5 comportant une anode Ca/Al ont permis une légère augmentation du rendement de conversion passant de 4,5 à 4,7% (Tableau 17, Figure 35). L'image AFM de la couche active du dispositif **$26/PC_{61}BM$** donnant les meilleurs résultats est représenté Figure 36. Étrangement, ce cliché montre une structure qui

ressemble fortement à de gros cristallites. C'est très différent de ce qu'observent généralement les chercheurs lorsqu'ils étudient par AFM la couche active d'un film efficace. Néanmoins, il est difficile de conclure sur la ségrégation de phase de ce mélange et à ce stade, il apparait nécessaire de réaliser des études plus poussées par DRX ou TEM par exemple.

Tableau 16 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **26** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

	Ratio D/A	**26** ($mg.ml^{-1}$)	**V_{OC}** (V)	**J_{CC}** ($mA.cm^{-2}$)	**FF** (%)	**Rendement** (%)	**Épaisseur** (nm)[b]
CB	1/0,8	20	0,600	10,5	39,8	2,51	165
Recuit[a]			0,725	11,9	49,7	4,30	
CB	1/0,8	40	0,696	15,8	41,1	4,5	165
Recuit[a]			0,743	14,2	42,8	4,5	
o-DCB	1/0,8	50	0,380	5,6	36,9	0,79	
o-DCB	1/0,8	60	0,302	5,9	29,8	0,57	

CB = Chlorobenzène. *o*-DCB = *ortho*-dichlorobenzène. Condition 3 de dépôt. [a] Recuit 100°C pendant 10 min. [b] Incertitude de +/- 10 nm.

Tableau 17 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **26** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

Cathodes[a]	**Ratio D/A**[b]	**V_{OC}** (V)	**J_{CC}** ($mA.cm^{-2}$)	**FF** (%)	**Rendement** (%)	**Épaisseur** (nm)[c]
Ca/Al	1/0,5	0,700	14,3	46,6	4,7	165
Ca/Al	1/0,8	0,703	10,1	42,4	3,0	

[a] Recuit 100°C pendant 10 min avant dépôt sous vide des cathodes Ca/Al. [b] Condition 3 de dépôt, solvant Chlorobenzène, Concentration D = 40 $mg.ml^{-1}$. [c] Incertitude +/- 10 nm.

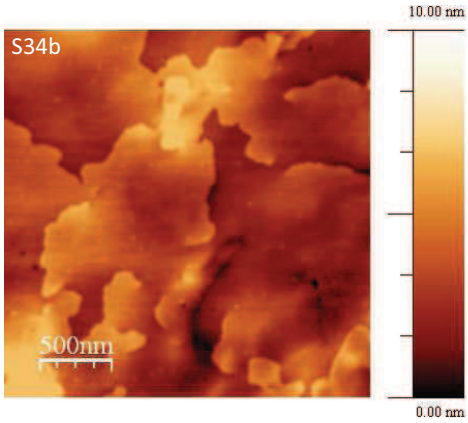


Figure 36 - Image AFM du dispositif **26/$PC_{61}BM$/Ca/Al**

La Figure 37 représente la réponse spectrale (EQE) du dispositif **26/$PC_{61}BM$/Ca/Al** pour un ratio 1/0,5. Ce dispositif montre une réponse spectrale d'au minimum 40% sur toute la gamme UV-Visible de 375 à 900 nm. Nous observons un premier pic à 60% vers 450 nm dû à

la bande d'absorption des fonctions thiényles. La bande plus intense à 775-800 nm de 55% correspond au maximum d'absorption du composé **26**. Dans la gamme 500-600 nm nous observons une réponse spectrale en moyenne de 40% alors que **26** possède un faible coefficient d'absorption dans cette fenêtre spectrale, ce qui est particulièrement positif.

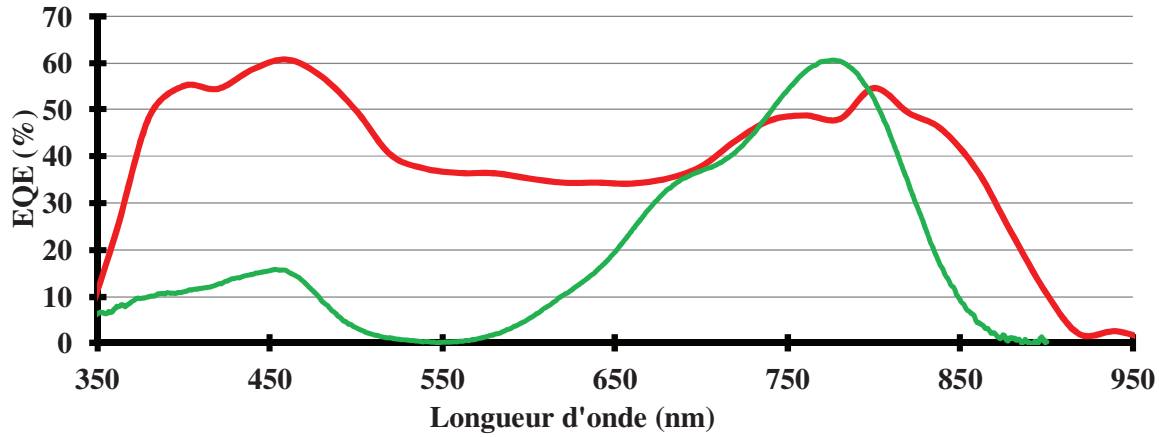


Figure 37 - Superposition du spectre EQE du dispositif **26/$PC_{61}BM$/Ca/Al** (rouge) avec le spectre d'absorption sur film de **26** (vert).

4.4 Composé 27

Les premiers essais sur ce composé avec différents ratios (1/1, 1/2 et 1/3) ont montré des résultats encourageants (Tableau 18). Pour des concentrations à 5 $mg.ml^{-1}$ avec un ratio de 1/1 et après recuit nous obtenons un rendement de 1,65% avec une V_{OC} de 0,480 V, une J_{CC} de 7,7 $mA.cm^{-2}$ et un FF de 44% (Figure 38). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour le composé **29**. L'étude de ce composé n'a pas été finalisée, des essais comprenant différentes concentrations et électrodes restent à faire.

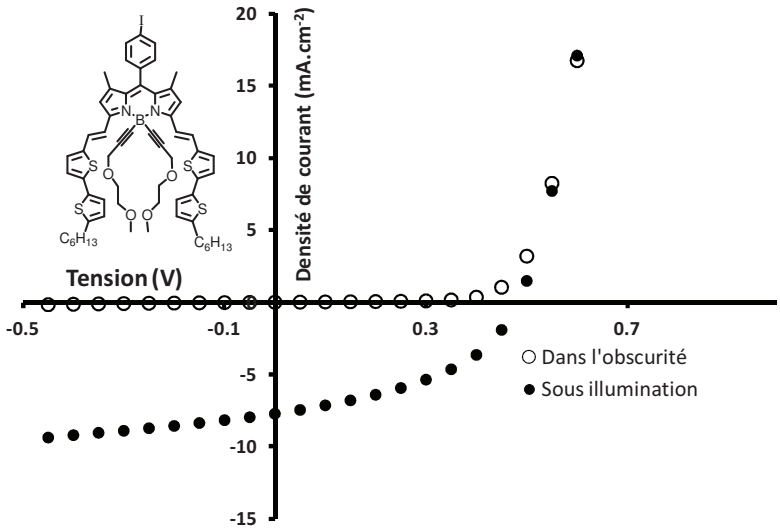


Figure 38 - courbes J = f(V) du dispositif à base de **27/$PC_{61}BM$** pour un ratio 1/1 à 5 $mg.ml^{-1}$.

Tableau 18 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **27** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

	Ratio D/A[b]	**V_{OC}** (V)	**J_{CC}** ($mA.cm^{-2}$)	**FF** (%)	**Rendement** (%)	**Épaisseur** (nm)[c]
	1/1	0,460	7,17	42	1,5	95
Recuit[a]		0,480	7,7	43,9	1,64	
	1/2	0,360	3,04	22	0,25	

[a] Recuit 100°C pendant 20 min. [b] Concentration D = 5 $mg.ml^{-1}$, Condition 3 de dépôt, solvant $CHCl_3$. [c] Incertitude +/- 10 nm.

En résumé

Les diverses caractérisations de **26** ont montré que ce composé possédait un caractère cristallin, un gap otique de 1,45 eV, une bonne mobilité pour un composé organique et un coefficient d'absorption molaire élevé. Ces propriétés permettent d'obtenir une épaisseur de couche active élevée de 165 nm permettant ainsi de collecter une densité importante de photon incident. La combinaison de toutes ces caractéristiques ont permis d'obtenir une cellule efficace avec une haute valeur de J_{CC} et des valeurs de V_{OC} proche de celle théoriquement disponible. L'influence de la position et de la nature de la chaine solubilisante sur le groupement thiophène paraît claire au vu de ces résultats. Le manque de données sur le composé **27** ne nous permet pas de vérifier une influence positive de la substitution du bore comme cela a été constaté pour les précédents dérivés. Il est intéressant de noter que malgré une faible différence des niveaux LUMO du donneur et de l'accepteur dans le cas du mélange **26/$PC_{61}BM$**, la dissociation ne semble pas poser de problème étant donné les valeurs de rendements atteints. Par contre, vis-à-vis de rendements de conversion élevés, le FF apparait plutôt faible. Une hypothèse, permettant d'expliquer le faible facteur de forme, pourrait être dû à un transfert en retour de l'électron de la LUMO du PCBM vers celle du composé **26** favorisant ainsi la recombinaison.

4.5 Composé 30 et 31.

La valeur de la mobilité de trou mesuré par OFET pour le composé **30** est de 6.10^{-7} $cm^2.V^{-1}.s.^{-1}$. Pour des concentrations à 5 $mg.ml^{-1}$ la cellule fournit un rendement après traitement thermique de 1,50% avec une V_{OC} de 0,55 V, une J_{CC} de 8,50 $mA.cm^{-2}$ et un FF de 31,6% (Tableau 19). Le comportement de ce dispositif **30/$PC_{61}BM$** est assez similaire aux cellules à base de **26** et **28** du moins pour de faibles concentrations. À des concentrations plus élevées nous observons une diminution des valeurs du Jcc et du rendement de

photoconversion. La faible valeur de la mobilité mesurée ainsi qu'une épaisseur de couche active élevée d'environ 160 nm pourrait expliquer cette tendance.

Tableau 19 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **30** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

	Ratio D/A	**30** ($mg.ml^{-1}$)	**V_{OC}** (V)	**J_{CC}** ($mA.cm^{-2}$)	**FF** (%)	**Rendement** (%)	**Épaisseur** (nm)[b]
$CHCl_3$	1/1	5	0,643	5,4	30,6	1,07	110
Recuit[a]			0,55	8,50	31,6	1,50	
CB	1/0,8	20	0,483	4,95	30,4	0,72	
CB	1/0,8	40	0,569	2,30	29,8	0,39	165

CB = Chlorobenzène. Condition 3 de dépôt. [a] Recuit 80°C 20 min. [b] Incertitude +/- 10 nm.

L'image AFM de la couche active du dispositif **30/$PC_{61}BM$** donnant les meilleurs résultats est représentée Figure 39. Les dispositifs à base de **30/$PC_{61}BM$** présentent une surface amorphe et une ségrégation de phase conventionnelle peut être observée. Cependant en comparaison avec le cliché du composé **28** nous pouvons observer la présence de micro-domaines favorisant un meilleur transport des charges et cela est caractérisé par des valeurs de J_{CC} et du rendement de conversion doublés.

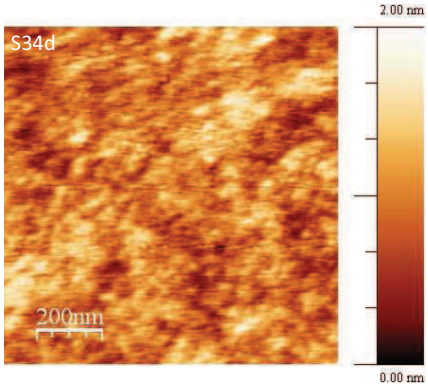


Figure 39 - Image AFM du dispositif **30/$PC_{61}BM$/Al**.

Les essais effectués sur le composé **31** n'ont pas été concluants. Les différents ratios et concentrations testés ont donné des résultats très médiocres ne dépassant pas les 0,1%. Ces résultats ne seront donc pas discutés ici.

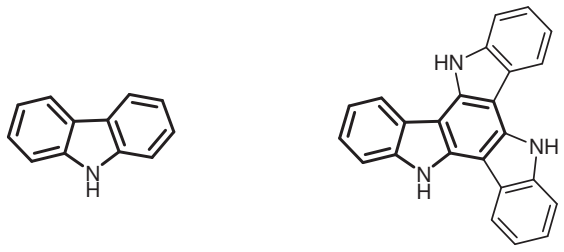
En résumé

Les modifications structurales apportées sur le cœur indacène ont donné des résultats très encourageants. Ces résultats soulignent l'influence de la position et de la nature de la chaîne

solubilisante sur l'efficacité du dispositif PV. En effet, les composés **12**, **26** et **30** présentent des propriétés optiques et électrochimiques similaires mais leur incorporation dans une cellule PV ne fournit pas les mêmes résultats. Nous pensons que la différence majeure entre ces composés réside dans le caractère cristallin de **26** qui lui permet outre une ségrégation de phase particulière avec le $PC_{61}BM$, d'afficher une bonne mobilité de trou (et d'électron), responsable des hautes J_{CC} obtenues.

E. Quatrième génération.

Lors des études réalisées sur les molécules efficaces pour l'OPV, il est souvent fait référence à la capacité des molécules à s'organiser en film mince. En effet, le transport de charges est lié à la propension des molécules à créer des plans d'empilement intermoléculaires principalement par interactions π-π. On peut dès lors imaginer l'introduction de structures aromatiques planes en périphérie de la structure moléculaire, capable de favoriser des interactions π-π intermoléculaires. Par exemple Schmidt-Mende et coll. dans un article paru dans *Science* en 2001[33] ont montré que l'utilisation d'hexabenzocoronene possédant des propriétés de cristal liquide à température ambiante possèdait une mobilité de trou extraordinaire de 0,22 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. L'arrangement vertical par rapport au plan de la molécule favoriserait le transport de charge au sein du matériau.[34] Cette constatation nous a incité à nous intéresser à la synthèse d'une molécule aromatique plane ayant des capacités d'auto-organisation, le TriAzaTruxène (TAT). Les références bibliographiques sur ce composé montrent une forte similitude avec le carbazole. En effet, cette plateforme peut être vue comme trois unités carbazoles fusionnées autour d'un unique cycle phényle central (Figure 40).



9H-carbazole TriAzaTruxène TAT

Figure 40 - Représentation du carbazole et du triazatruxène.

Les excellentes propriétés électriques, optiques et électrochimiques du carbazole et de ses dérivés ont fait de cette famille des composants de choix quant à leur utilisation dans la conception de diodes électroluminescentes, de transistors à effet de champ et de cellules

photovoltaïques.[35] Si effectivement une analogie peut être faite entre le carbazole et le TAT notre intérêt pour cette nouvelle plateforme apparait d'autant plus justifié.

De plus, la capacité d'auto-organisation de la plateforme TAT en particulier au travers de matériaux cristal liquide a été démontrée par Gomez-Lor et Garcia-Frutos.[36] Les mobilités de charges mesurées pour ces composés dans leurs phase cristalline sont de l'ordre de 0,1 à 1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.[37] Cette capacité d'auto-organisation associée aux hautes valeurs de mobilités mesurées dans ces structures organisées nous a encouragé à développer une nouvelle molécule à base de TAT pour l'application aux dispositifs photovoltaïques. Nous avons donc commencé par introduire ce motif en position 3,5 et en position méso d'une unité Bodipy, comme représenté Figure 41.

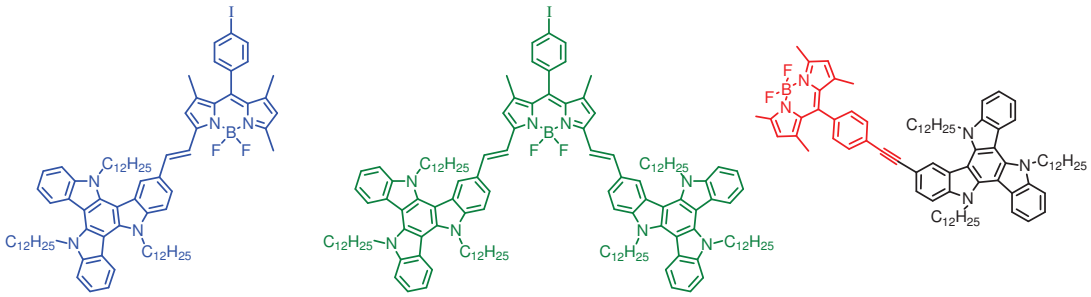


Figure 41 - Représentation des molécules cibles.

1 Synthèse de la plateforme TAT.

Le composé TAT peut être obtenu par deux approches différentes. Une première voie de synthèse (Schéma 6a) fait réagir l'indole avec trois équivalents de Br_2 pour former l'adduit Hexabromo-TAT (13 % de rendement) qui se trouve être insoluble dans la plupart des solvants organiques. L'insertion de fonctions ou groupements solubilisants peut être envisagée par une N-Alkylation ou par le biais d'un couplage de type Ulmman. Ce composé soluble peut ensuite subir diverses réactions de couplage grâce aux six fonctions bromo en position 2,3,7,8,12 et 13.

Une seconde voie de synthèse (Schéma 6b) est la cyclo-trimérisation symétrique de l'oxo-indole dans du $POCl_3$ à reflux conduisant au composé non substitué avec des rendements moyens de 40 à 50%. En termes de temps et de rendement cette voie est sans doute la meilleure façon d'obtenir le TAT.[38] Cette voie a été privilégiée dans notre travail.

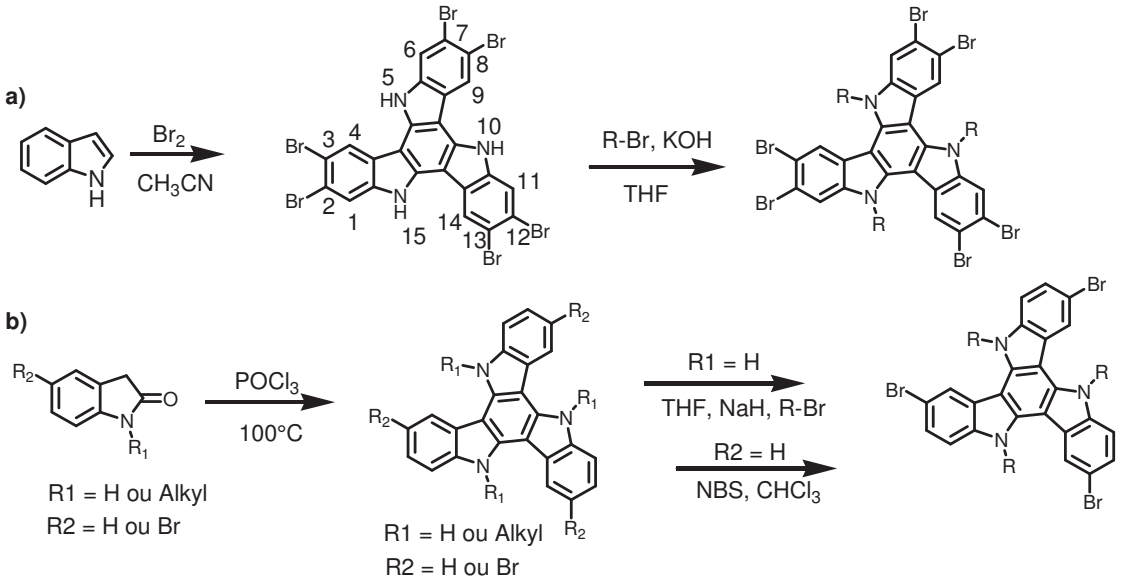


Schéma 6 - Principales voies de synthèses du triazatruxène.

2 Synthèse des composés cibles.

La première étape de synthèse consiste en l'introduction d'une chaîne solubilisante dodécane par le biais d'une substitution nucléophile sur l'oxo-indole commercial (Schéma 7). Le composé **32** ainsi obtenu est traité dans du $POCl_3$ ce qui nous permet d'obtenir directement le TAT-N substitué avec un rendement de 40%. Le composé pivot **34** est obtenu par le biais d'une substitution électrophile aromatique avec une quantité sous-stœchiométrique de NBS (0,9-1,1 équiv.). Après séparation du mélange mono- et di-bromo- la molécule **34** est obtenue avec un rendement de 66%. Une carboformylation catalysée au palladium permet d'obtenir l'aldéhyde **37** avec un rendement de 40%. Une condensation de type Knoevenagel entre ce dernier et le Bodipy **1** devrait donner le composé cible. Cependant nous n'avons pas observé la formation du dérivé di-styryle et ce malgré l'utilisation de quatre équivalents d'aldéhyde **37**. Malgré plusieurs tentatives le dérivé di-styryle n'a pu être obtenu. Nous pensons qu'il s'agit d'un problème d'encombrement stérique lié à la taille du dérivé TAT accompagné de trois chaînes alkyles. Le composé **39** est obtenu avec un rendement de 90% dans les conditions préalablement décrites.

La seconde molécule cible, **36**, est obtenue à partir de **34** et **35** par l'intermédiaire d'un couplage catalysé au palladium de type Sonogashira et est isolée avec un faible rendement de 18%.

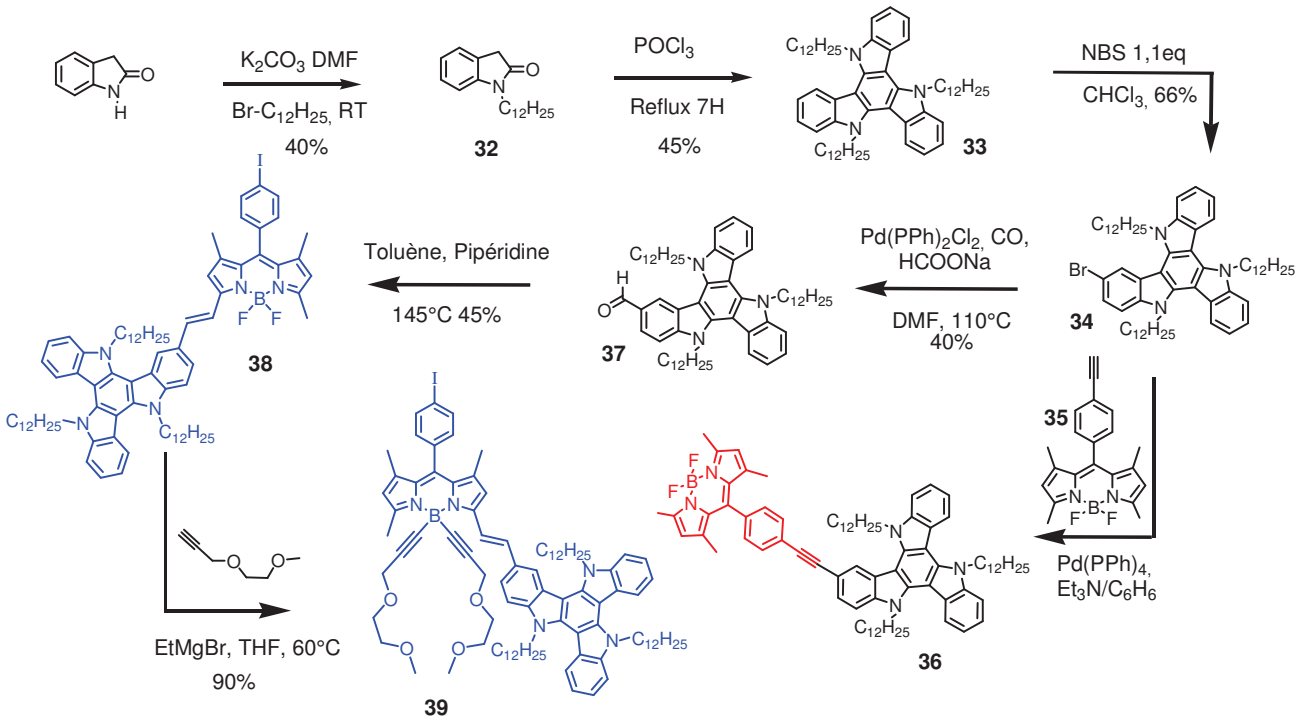


Schéma 7 - Synthèse des composés cibles **38**, **39** et **36**.

3 Caractérisations.

3.1 Propriétés photophysiques.

Les spectres d'absorption et d'émission du composé **36** mesurés dans du THF sont représentés Figure 42 et les données associées sont rassemblées dans le Tableau 20. Les bandes d'absorptions présentes dans la gamme 230-330 nm avec un maximum à 317 nm (ε = 80000 $M^{-1}.cm^{-1}$) sont attribuées à la plateforme TAT.[39] Ceci est confirmé par la superposition du spectre avec celui du compose **34**. L'épaulement présent à 368 nm serait du à la conjugaison du phényle en position méso du Bodipy avec la plateforme par le biais de la liaison triple. Le maximum d'absorption situé à 501 nm (ε = 87000 $M^{-1}.cm^{-1}$) est attribué à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du cœur indacène. Lors d'une excitation à 460 nm le composé présente un maximum d'émission à 512 nm avec un rendement quantique de 46% et un temps de vie de 2 ns provenant de la désexcitation radiative du premier état excité du Bodipy ($S_1 \rightarrow S_0$).

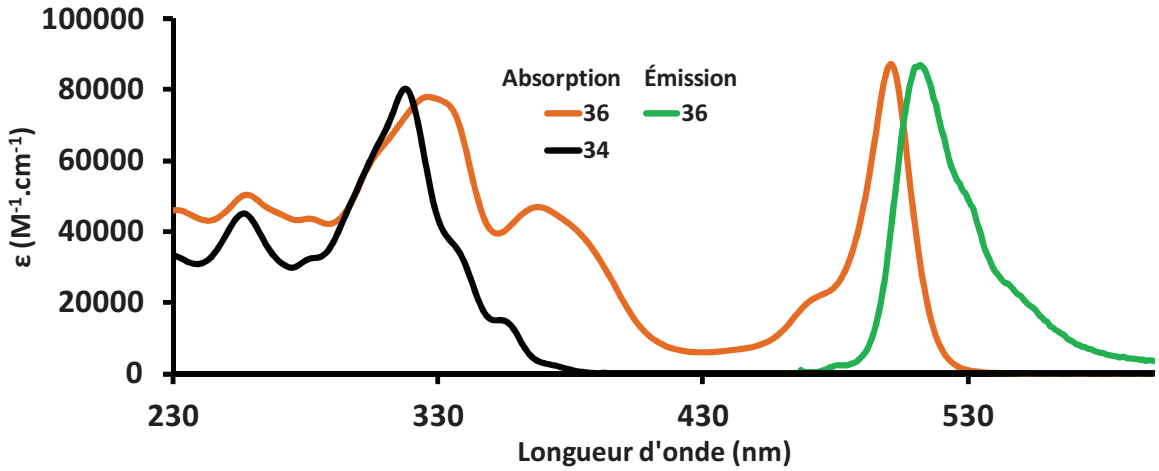


Figure 42 - Spectres d'absorption et d'émission (excitation à 460 nm) des composés **34** et **36** mesurés dans du THF à température ambiante.

Les spectres d'absorption et d'émission du composé **38** sont représentés Figure 43 et les données associées sont rassemblées dans le Tableau 20. Comme pour **36** les bandes d'absorption situées dans une gamme de 230-330 nm sont attribuées au fragment TAT avec une contribution de la fonction styryle. Le maximum d'absorption à 620 nm présentant un ε de 107000 $M^{-1}.cm^{-1}$ correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du Bodipy. Ce déplacement bathochrome de plus de 120 nm démontre le fort caractère donneur du fragment TAT. Le maximum d'émission situé à 655 nm avec un rendement quantique de 43% a été obtenu lors d'une excitation à 550 nm. Le profil non-structuré de cette émission nous fait penser à la présence d'un état possédant un caractère de transfert de charge. Cependant nous n'avons pas entrepris les différentes mesures nécessaires pour confirmer cette hypothèse comme par exemple l'utilisation de divers solvants possédant des indices de polarité différents.

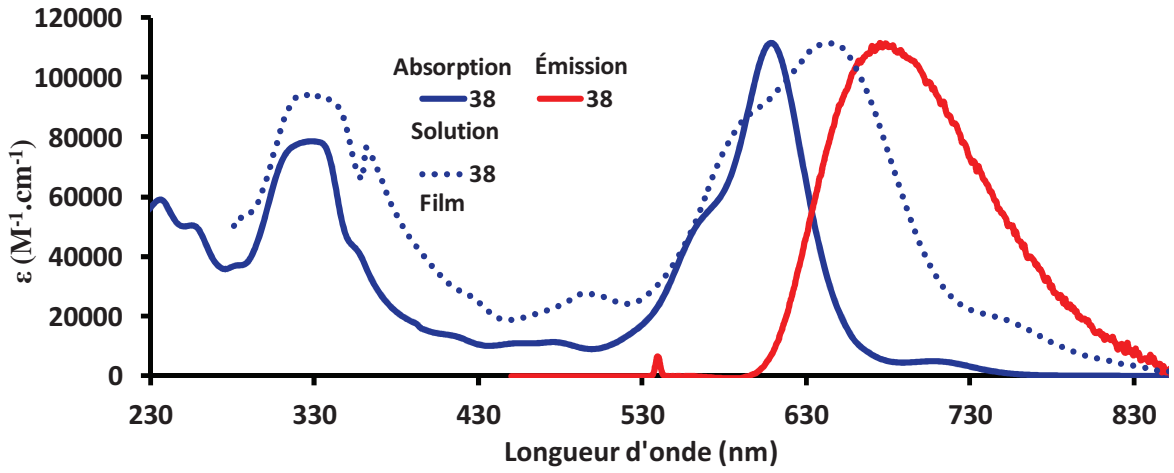


Figure 43 - Spectres d'absorption et d'émission (excitation à 550 nm) du composé **38** mesurés dans du C_6H_6 à température ambiante.

Tableau 20 - Récapitulatif des données spectroscopiques des composés **34**, **36**, **37**, **38**, et **39**.

Composés/ solvant	λ_{abs} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\lambda_{émi}$ (nm)	Φ_F (λ_{exc} nm) [a)]	τ (ns)	**Eg** (eV) **Solution**	**Eg** (eV) **film**
34/THF	317 256	80000 45000	395	3% (280)[a]	0.5	-	-
37/THF	386 321	30100 66000	487	6.5% (280)[a]	4.6	-	-
36/THF	501 368 326	87000 47000 78000	512	46% (460)[b]	2	2,4	-
38/C_6H_6	620 337	103000 68800	655	43% (550)[c]	4.1	1,88	1,70
39/THF	607 334	125000 87000	675	37% (550)[c]	3.8	1,87	1,72

Rendements quantiques calculés avec pour référence a) Sulfate de quinine (Φ_F = 0.55 dans H_2SO_4 1 N). b) rhodamine 6G (Φ_F = 0.78 dans l'eau).[23] c) tetramethoxydiisoindomethene-difluoroborate (Φ_F = 0.51 dans du méthanol).[24]

3.2 Propriétés électrochimiques.

La Figure 44 représente le voltamogramme des composés **36** et **38**. Le composé **36** présente dans la région anodique trois processus d'oxydation mono-électronique réversibles. Le premier processus, à un potentiel de 0,74 V (Tableau 21), est attribué à l'oxydation de la plateforme TAT en accord avec les potentiels redox déterminés par Wu et Coll. pour un dérivé non substitué.[37]

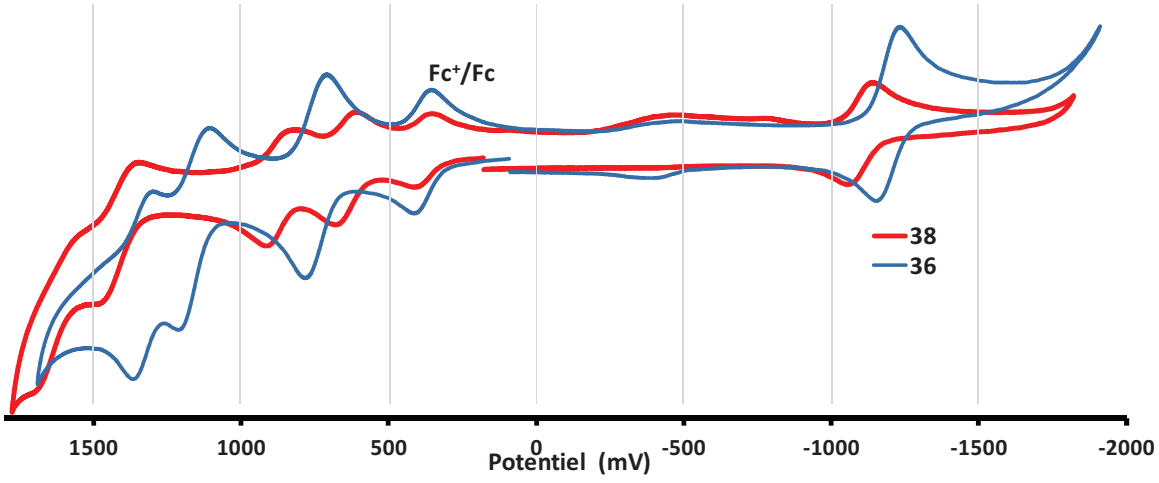


Figure 44 - Voltamogrammes des composés **36** et **38** mesurés dans du CH_2Cl_2 à température ambiante.

Ces valeurs similaires montrent une très faible interactions électronique entre le TAT et le Bodipy. Cela est aussi confirmé par les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction du

fragment Bodipy situé à 1,16 V ($B/B^{\bullet+}$) et -1,20 eV ($B/B^{\bullet-}$).[40] La troisième vague d'oxydation située à 1,33 eV correspond au second processus d'oxydation de la plateforme TAT. Dans la région cathodique nous constatons seulement la présence du processus de réduction du cœur indacène et aucun processus de réduction n'a été observé pour la plateforme TAT en accord avec sa haute densité électronique.

Tableau 21 - Récapitulatif des données électrochimiques des composés **34**, **36**, **37**, **38** et **39**.

Composés	$E_{1/2}$Ox V (ΔE [mV])	$E_{1/2}$Red V (ΔE [mV])	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{élec}$ (V)	E_{opt}[a] (eV)
34	0.76 (80) 1.36 (80)	-	-	-	-	-
37	0.80 (70) 1.39 (70)	-	-	-	-	-
36	0.74 (70) 1.16 (80) 1.33 (70)	-1.20 (70)	-5,41	-3,64	1,77	-
38	0.65 (60) 0.87 (80) 1.42 (80)	-1.10 (80)	-5,38	-3,73	1,65	1,70
39	0.62 (60) 0.82 (60) 1.40 (80)	-1.24 (70)	-5,37	-3,6	1,77	1,72

Mesuré dans CH_2Cl_2 à température ambiante avec comme sel de fond Bu_4NPF_6 à une concentration de 0,1 M.

L'introduction de la plateforme en position 3 du Bodipy influence clairement les potentiels Redox du cœur indacène et du TAT montrant cette fois-ci une interaction électronique entre ces deux entités (Tableau 21). Ainsi l'oxydation du Bodipy est observée de 51 mV plus bas et son potentiel de réduction se situe à -1,10 V. Cette délocalisation modifie aussi le potentiel d'oxydation du TAT qui se trouve plus difficile à oxyder de 130 mV, montrant un transfert électronique du TAT vers le cœur indacène. Le second potentiel d'oxydation subit la même perturbation et se situe à un potentiel plus élevé de 1,42 V.

4 Cellules photovoltaïques.

4.1 Composé 36

Les dispositifs PV réalisés à partir de ce composé n'ont montré quasiment aucun photocourant. L'orthogonalité du phényle en position méso du Bodipy pourrait être la cause de ce non-fonctionnement. Dans ce cas, la plateforme et le Bodipy se trouve être quasiment

perpendiculaires l'un à l'autre ce qui ne favorise pas une organisation intermoléculaire. Le fait que l'on n'ait pas été capable de mesurer une mobilité de charges dans ce composé tendrait ainsi à confirmer ce manque d'organisation intermoléculaire défavorable au transport de charges.

4.2 Composé 38

La première série de cellules est consacrée à l'optimisation du ratio D/A pour une concentration en donneur constante (5 $mg.ml^{-1}$ dissous dans $CHCl_3$) et comme précédemment nous avons sélectionné des ratios de 1/1, 1/2 et 1/3. De cette série, il ressort que le ratio optimum est à 1/1. Les cellules testées avec des ratios 1/3 ne montrent quasiment aucun photocourant ($\eta < 0,01\%$). L'homogénéité de la couche active déposée dans différentes conditions n'était pas satisfaisante et les cellules ont présenté pour la plupart des caractéristiques de court-circuit. Dans le cas du ratio 1/2 la qualité de la couche active était satisfaisante mais néanmoins de très faibles rendements de conversion inférieure à 0,1% ont été obtenus. Ces résultats ne vous seront donc pas présentés.

Les conditions optimales en ratio étant caractérisées, nous avons donc entrepris de confectionner des cellules en faisant varier l'épaisseur de la couche active. Pour faire varier ce paramètre, différentes conditions de dépôt à la tournette ont été choisies et sont énumérées ci-dessous.

- **Condition 4.** Étape 1 : vitesse de rotation 500 rpm à 100$rpm.s^{-1}$ pendant 180 s. Étape 2 : vitesse de rotation 2500 rpm à 100 $rpm.s^{-1}$ pendant 120 s.
- **Condition 5**. Étape 1 : vitesse de rotation 500 rpm à 200$rpm.s^{-1}$ pendant 180 s. Étape 2 : vitesse de rotation 2500 rpm à 100 $rpm.s^{-1}$ pendant 120 s.
- **Condition 6**. Étape 1 : vitesse de rotation 2200 rpm à 600$rpm.s^{-1}$ pendant 180 s. Étape 2 : vitesse de rotation 2500 rpm à 600 $rpm.s^{-1}$ pendant 120 s.

Les résultats obtenus en fonction des conditions de dépôts sont répertoriés dans le Tableau 22. Ainsi, nous observons une diminution des performances lorsque l'épaisseur de la couche active augmente. Les meilleures caractéristiques sont obtenues avec les conditions de dépôt 6 donnant une épaisseur de couche active de 50-55 nm (mesurée par profilomètrie). Généralement cette tendance traduit une mauvaise mobilité au sein des matériaux et une mauvaise extraction des charges libres. Cependant les mobilités de ces composés mesurées par SCLC (4.10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$pour **38** et 1.10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour **39**) représentent des valeurs

raisonnables pour des composés organiques. Reste qu'il apparait difficile dans ce genre de cas de conclure sur la seule valeur de mobilité mesurée sur le matériau pur sachant que la couche active consiste en un mélange avec le PCBM et il n'est donc pas interdit de penser qu'un problème d'extraction des charges peut être responsable de ce comportement.

Tableau 22 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **38**, **39** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

Composés	Condition de dépôt[a]	D ($mg.ml^{-1}$)	V_{OC} (V)	J_{CC} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	Rendement (%)
38	4	5	0,77	1,06	21,7	0,17
	5		0,75	1,98	26,3	0,37
	6		0,71	2,9	29	0,66
39	6	5	0,68	2,1	30,2	0,43
	5		0,66	1,97	29,6	0,38
	4		0,54	1,74	29,6	0,28

[a] Solvent $CHCl_3$, Ratio D/A de 1/1.

Une optimisation de ces résultats a été entreprise par l'utilisation d'une couche de calcium entre la couche active et l'électrode d'aluminium.

Dans ces conditions une légère amélioration est observée menant ainsi à un modeste rendement de conversion de 0,9% avec de faibles valeurs de J_{CC} et de FF (Tableau 23, Figure 45).

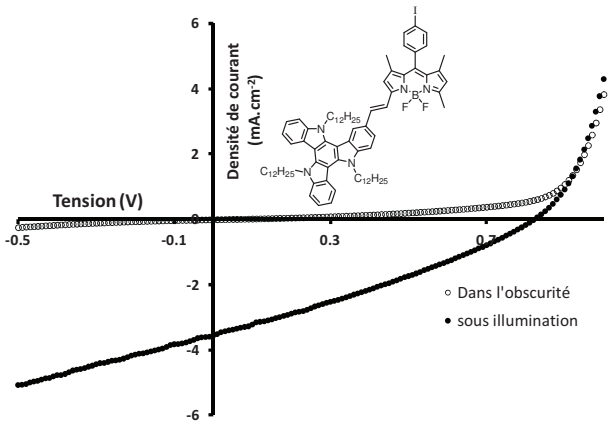


Figure 45 - courbe J = f (V) du dispositif à base de **38/$PC_{61}BM$/Ca/Al** pour un ratio de 1/1.

Tableau 23 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **38**, **39** (D) et **$PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

Cathodes	Composés	Condition de dépôt[a]	V_{OC} (V)	J_{CC} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	Rendement (%)
Ca/Al	38	6	0,83	3,60	29,5	0,90
Ca/Al	39	6	0,84	2,15	30	0,54

[a] Solvant $CHCl_3$, ratio D/A de 1/1, Concentration D = 5 $mg.ml^{-1}$.

En résumé

Les résultats obtenus ne nous permettent pas de conclure que le TAT est une bonne plateforme d'empilement intermoléculaire améliorant l'efficacité des dispositifs. Mais l'intuition du chimiste nous pousse à remettre en question, dans ce cas spécifique, la structure dissymétrique et encombré des dérivés **38** e **39**. D'une part les dérivés mono-styryles absorbent dans une région moins efficace du spectre solaire et d'autre part l'encombrement du TAT peut créer une molécule présentant des torsions négatives au bon mélange avec le $PC_{61}BM$. Les différents résultats obtenus dans ce chapitre nous laissen penser qu'un axe de symétrie passant par l'atome de bore est nécessaire afin d'obtenir des dispositifs PV efficaces à partir de Bodipys.

F. Dicétopyrrolopyrrole DPP.

Parmi tous les colorants utilisés dans des dispositifs photovoltaïques la famille des dicétopyrrolopyrroles (DPP) est probablement celle qui a le plus attirée l'attention de la communauté scientifique et des industriels.

Le composé DPP fut mentionné pour la première fois en 1974 par Farnum et coll.[41] alors obtenu en tant que produit secondaire. Un protocole de synthèse développé par Iqbal et coll.[42] a permis d'obtenir le motif DPP avec de meilleurs rendements. Depuis, les composés dérivés du DPP ont connu de multiples applications en tant que pigment dans le domaine de la plasturgie, des encres ou des peintures par exemple. Du fait de leurs propriétés spectroscopiques intéressantes et de leurs stabilités ces composés ont été utilisés dans le domaine de l'optoélectronique pour l'absorption bi-photonique,[43] la conception de lasers,[44] les diodes électroluminescentes[45] et bien sur dans le domaine du photovoltaïque organique.[46]

Cet intérêt est justifié par la possibilité de modifier assez facilement ces propriétés photophysiques en fonction du cycle aromatique greffé à sa périphérie et des substituants se trouvant sur ce même cycle. Il présente en outre une très bonne solubilité, modulable grâce aux chaînes greffées sur les azotes de part et d'autre du motif central, et un très bon coefficient d'extinction molaire dans la région UV-Visible. Ces propriétés ont été mises en avant dans la conception de dispositifs photovoltaïques aussi bien à base de polymères que de petites molécules.

En 2008 le groupe du Prof. Nguyen[47] décrit la synthèse et les propriétés d'un motif DPP comportant trois unités thiophènes en périphérie avec un groupement t-BOC greffé sur l'azote

en tant que solubilisant (Figure 46a). Les dispositifs PV à base de ce composé ont donné des rendements de conversion de 2,3%. Afin d'augmenter la stabilité thermique et la solubilité, les groupements t-BOC sur les azotes ont été remplacés par des chaînes éthylhexyle (Figure 46b) et un rendement de 3% à pu être obtenu.[48] En 2009 le même groupe utilise un DPP avec en périphérie un motif benzo-furanne (Figure 46c) et obtient après traitement thermique un rendement record de 4,4% avec une haute valeur de V_{OC} de 0,92 V et une J_{CC} de 10 $mA.cm^{-2}$.[49]

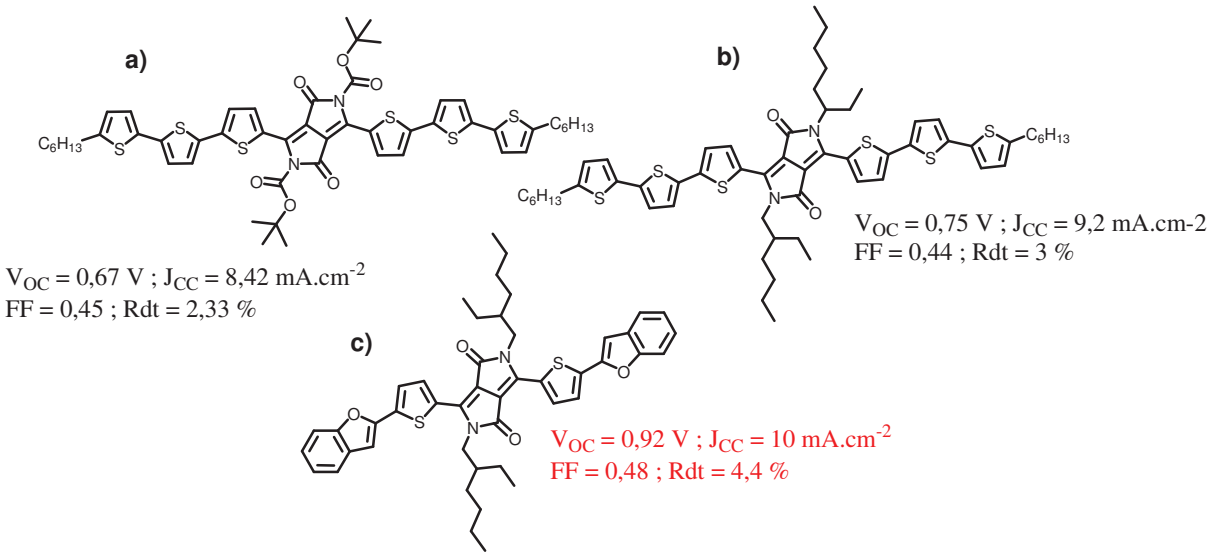


Figure 46 - Représentation des dérivés de DPP synthétisés par Nguyen et coll.

Dans le but d'améliorer la morphologie au sein du film et d'améliorer les caractéristiques des dispositifs, le groupe du Prof. Fréchet introduit en périphérie du DPP plusieurs structures aromatiques (Figure 47).[50] Parmi ces groupements aromatiques le pyrène associé avec une chaîne hexyldecyle fournit un rendement de 4,1%. Des mesures GIXS sur la couche active de ce mélange ont montré une cristallinité et une interconnectivité d'alignements supérieurs aux autres motifs DPP, menant à des valeurs de mobilités correctes. Ces résultats mettent en avant le rôle des groupements aromatiques plans aux extrémités sur la morphologie de la couche active.

Ces résultats couplés avec les différentes études parues dans la littérature sur le motif DPP nous ont encouragés à coupler la plateforme TAT en périphérie du DPP. Ainsi la capacité de la plateforme à former des interactions π-π pourra être mise en avant.

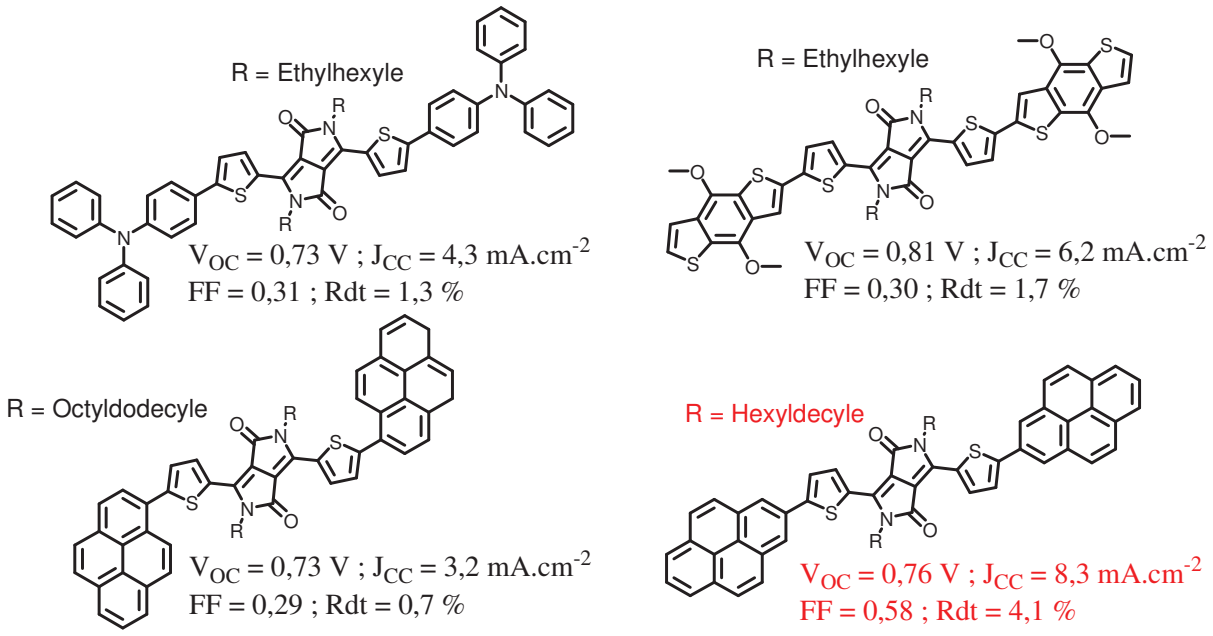


Figure 47 - Représentation des dérivés de DPP synthétisés par Fréchet et coll.

1 Synthèse.

Plusieurs voies de synthèse permettant d'obtenir le cœur DPP ont été décrites mais la plus répandue est celle faisant intervenir l'ester succinique (Schéma 8).

Ce composé est obtenu par le biais d'une cyclisation entre un dérivé aromatique comportant une fonction nitrile et l'ester succinique. La première étape consiste à traiter cet ester par une base ici le 2-butanolate de méthyle, (préparée *in-situ* en présence de Na° et de l'alcool correspondant), afin de déprotoner en position α de la fonction ester. Cet anion va ensuite attaquer le carbone électrophile de la fonction nitrile. Une substitution nucléophile aromatique intramoléculaire forme le premier cycle lactame. Ce mécanisme réactionnel se répète, initié par la déprotonation du cycle en α de la fonction lactame par l'excès de base et forme le cœur DPP. Le composé souhaité est ensuite obtenu par précipitation du milieu réactionnel par ajout de méthanol, puis plusieurs lavages nous permettent d'isoler le composé sous la forme d'une poudre brillante.

L'insolubilité de la plupart de ces pigments ne nous permet pas d'obtenir un spectre RMN du proton satisfaisant.

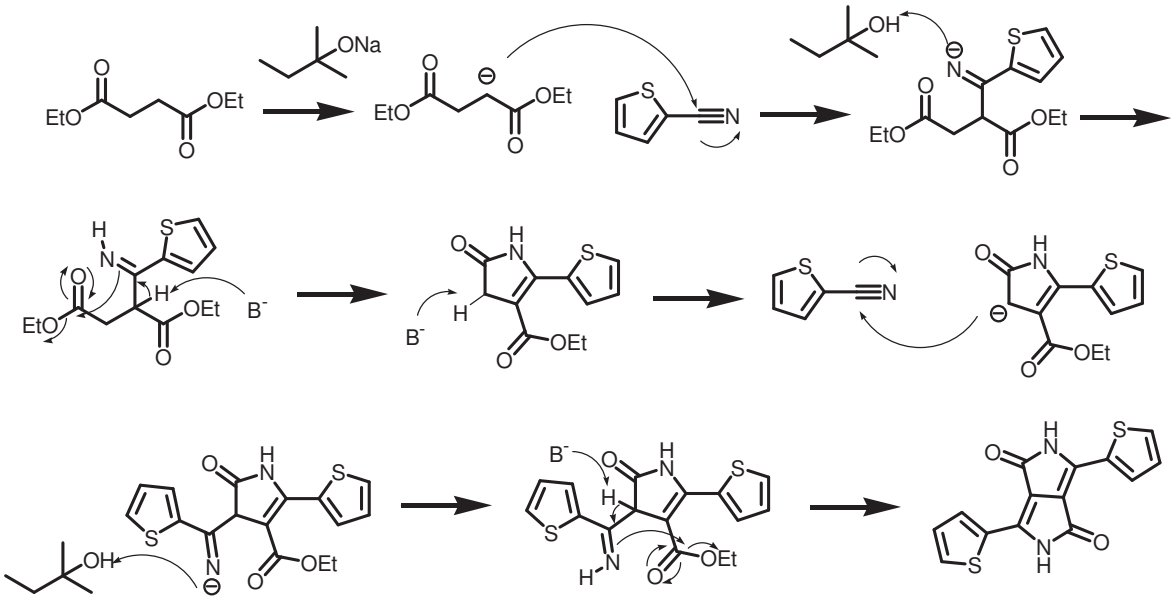


Schéma 8 - Schéma de synthèse du cœur DPP. B- représente le 2-méthyl-2-butanolate

Afin d'améliorer la solubilité des divers dérivés l'insertion d'une chaîne alkyle est nécessaire. Ainsi le traitement de ces pigments par du K_2CO_3 en présence d'un halogénure d'alkyle dans du DMF anhydre permet d'obtenir le composés **41** (Schéma 9). L'insertion d'une fonction halogénure, donnant la possibilité de divers couplages pallado-catalysés, est assurée par une substitution électrophile aromatique à l'aide de NBS dans du chloroforme (Schéma 9).

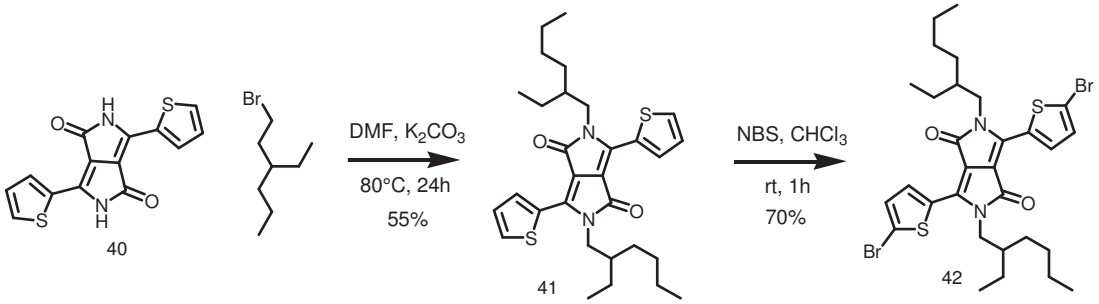


Schéma 9 - Fonctionnalisation du DPP.

La fonction boronate essentielle à un couplage de type Suzuki se fait par couplage du dérivé mono-bromé du TAT **43** avec du bispinacolatoborane en présence de $[(Pd(dppf)_2Cl_2]$ comme catalyseur (Schéma 10). Le dérivé boronate correspond **44** est obtenu avec un rendement de 95%. Le composé **43** a été synthétisé en utilisant le même protocole que celui utilisé pour le composé **34** mais en insérant une chaîne hexyle au lieu d'une chaîne dodécyle.

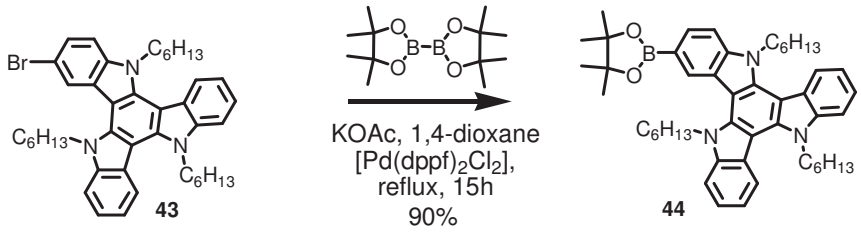


Schéma 10 - Synthèse du dérivé TAT mono ester boronique.

Un couplage de type Suzuki entre le composé **42** et **44** permet d'obtenir le composé DPP-TAT **45** correspondant avec un très bon rendement de synthèse de 80% (Schéma 11).

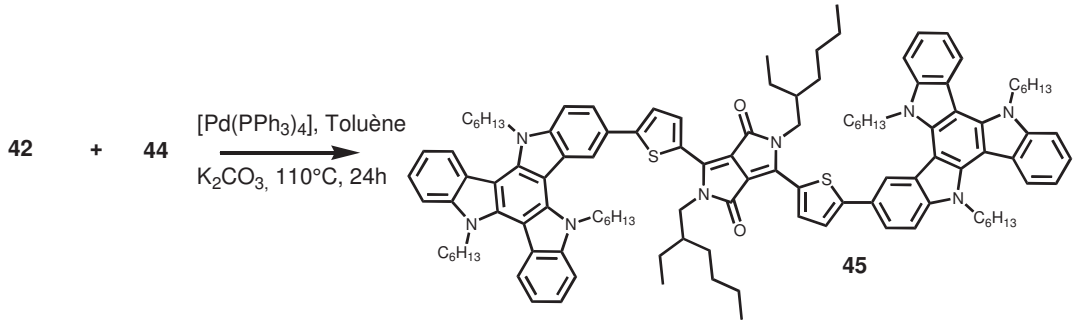


Schéma 11 - Schéma de synthèse du composé **DPP-$(TAT)_2$**.

Les différentes études reportées dans la littérature sur les polymères dérivés du carbazole ont montré qu'en fonction de la position utilisée pour la polymérisation ces composés ne possédaient pas les mêmes propriétés optique et électrochimique.[51] En effet, il existe principalement deux dérivés du carbazole. Le dérivé fonctionnalisé en position 3 (et 6) ou dérivé *para* et le dérivé fonctionnalisé en position 2 (et 7) ou dérivé *méta*. Cette dernière position donne une longueur de conjugaison supérieure par rapport au dérivé *para* dont la délocalisation passe par l'azote. En considérant le TAT comme l'assemblage de trois unités carbazoles fusionnées autour d'un unique cycle aromatique central, nous avons décidé de synthétiser également le dérivé en méta (composé **50** dans le Schéma 12) afin de constater que l'on retrouve le même comportement sur le TAT que sur le carbazole.

Pour ce faire nous utilisons le composé **2-bromoisatin** disponible commercialement. Après insertion de la chaine hexyle par une substitution nucléophile une réduction de Wolff-Kishner permet d'obtenir le 2-bromo-oxoindole **47**. Le traitement de ce composé avec deux équivalents de l'oxo-indole permet d'obtenir un mélange de dérivé tri-, di-bromé et l'isomère désiré **48** (mono-bromé) avec un rendement de 18%. À partir de cette étape la molécule cible s'obtient dans les mêmes conditions que pour la synthèse du composé **45**. On peut remarquer ici que le composé **48** est décrit pour la première fois.

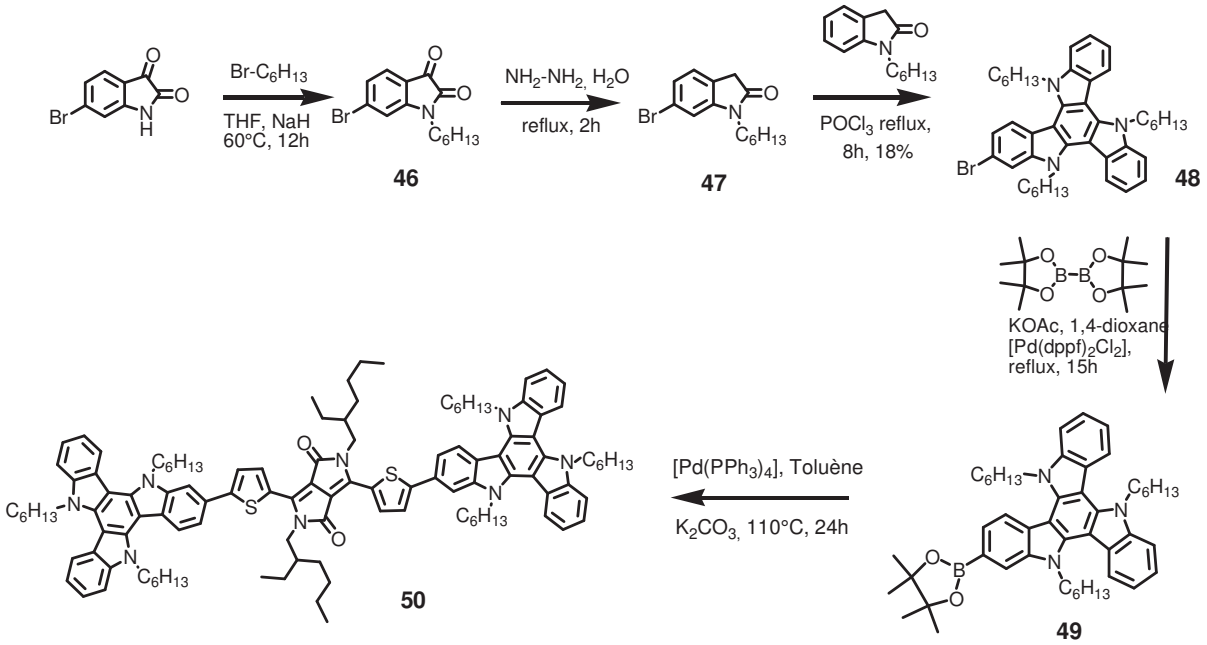


Schéma 12 - Synthèse des dérivés en *méta* du **TAT** et de son homologue **DPP-TAT$_2$**.

2 Caractérisation

2.1 Propriétés photophysiques.

Les spectres d'absorption et d'émission des composés **45** et **50** ont été mesurés dans du THF à température ambiante et sont représentés Figure 48. La première constatation est qu'ils sont à peu près identiques contrairement à ce que l'on pouvait imaginer. La superposition de l'absorption des deux isomères **45** et **50** montre une très faible influence du chemin de délocalisation sur les propriétés optiques de ces composés. Cela est en contradiction avec les différents articles paru faisant part de l'utilisation de ces deux isomères.[52] Ces composés présentent des maxima d'absorption centrés à 340 et 640 nm avec des coefficients d'absorption molaire de plus de 100000 $M^1.cm^{-1}$ (Tableau 24). Le maximum d'absorption situé à 340 nm est attribué aux fragments TAT alors que celle centrée à 640 nm correspond à la transition de type singulet $S_0 \rightarrow S_1$ du cœur DPP. L'absorption moins intense à 440 nm (17000 $M^1.cm^{-1}$) est attribuée à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ du DPP. L'émission de ces composés présentent de faibles déplacements de Stokes un profil structuré et un temps de vie de l'ordre de la nanoseconde montrant une transition radiative de type singulet $S_1 \rightarrow S_0$ provenant du premier état excité de la molécule.

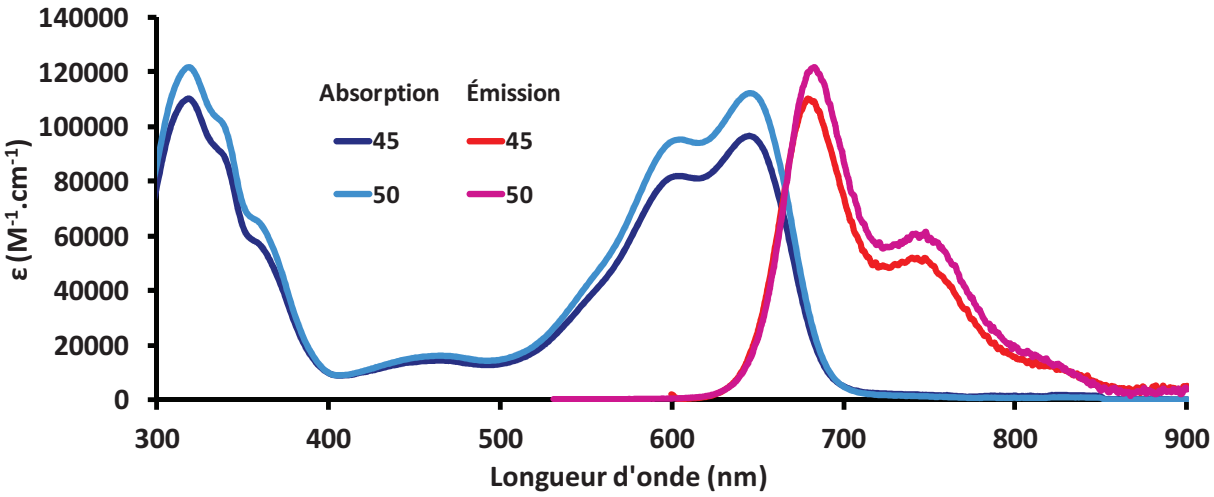


Figure 48 - Spectres d'absorption et d'émission (excitation à 520 nm) des composés **45** et **50** mesurés dans du THF à température ambiante.

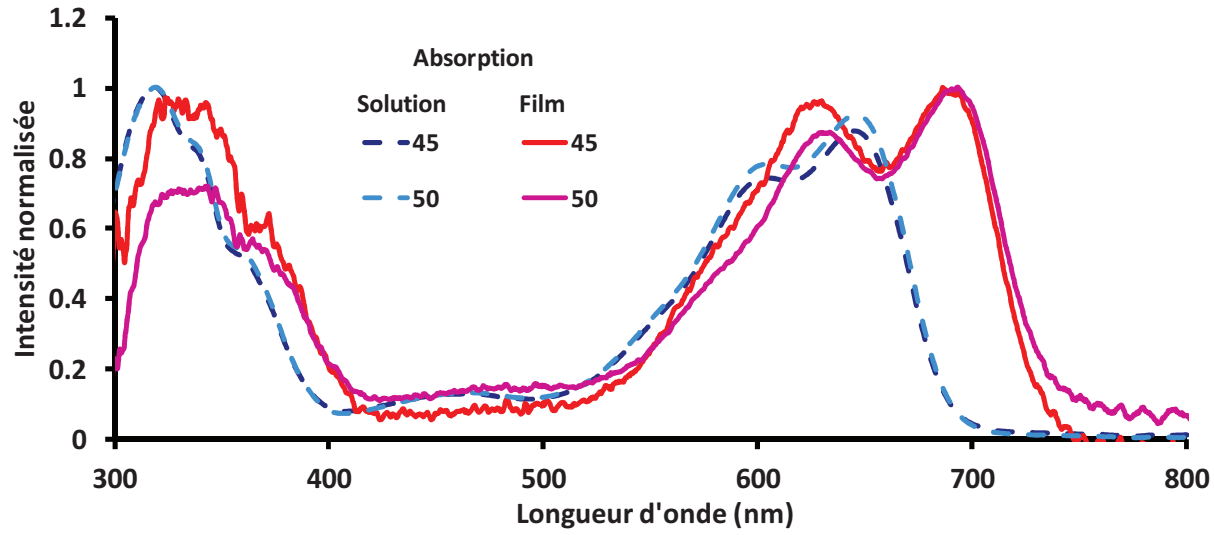


Figure 49 - Spectres d'absorption en solution et déposé sur un substrat en verre des composés **45** et **50**.

L'absorption de ces composés déposés sur un substrat en verre montre un profil plus large s'étendant jusqu'à 750 nm confirmant la faible différence entre les deux isomères (Figure 49).

Le gap optique déterminé au seuil de l'absorption est de 1,70 et 1,69 eV pour **45** et **50** respectivement. Le maximum d'absorption centrée à 620 nm serait dû à un transfert de charge intramoléculaire entre le cœur DPP et la plateforme TAT alors que celle à 700 nm est attribuable à des interactions intermoléculaires au sein de film.[53]

Tableau 24 - Récapitulatif des données spectroscopiques des composés **45** et **50**.

Composés	λ_{abs} (nm)	ε ($M^{1}.cm^{-1}$)	$\lambda_{émi}$ [a] (nm)	Φ_F [b]	τ (ns)	**Eg** (eV) **solution**	**Eg** (eV) **film**
45	645	97000	680	38%	2,3	1,79	1,69
50	645	112000	683	36%	2,4	1,79	1,68

a) Excitation à 520 nm. b) Rendements quantiques calculés avec pour référence le tetramethoxydiisoindomethene-difluoroborate (Φ_F = 0.51 dans du méthanol).[24]

2.2 Propriétés électrochimiques.

Le voltamogramme du composé **45** est représenté Figure 50, avec comme référence interne le $PC_{61}BM$ et le ferrocène. Les deux processus de réduction réversibles mono-électronique situés à des potentiels de -1,20 et -1,76 V sont attribués à la réduction du motif DPP en accord avec les données de la littérature.[54] Comme précédemment, le TAT ne présente pas de potentiel de réduction.

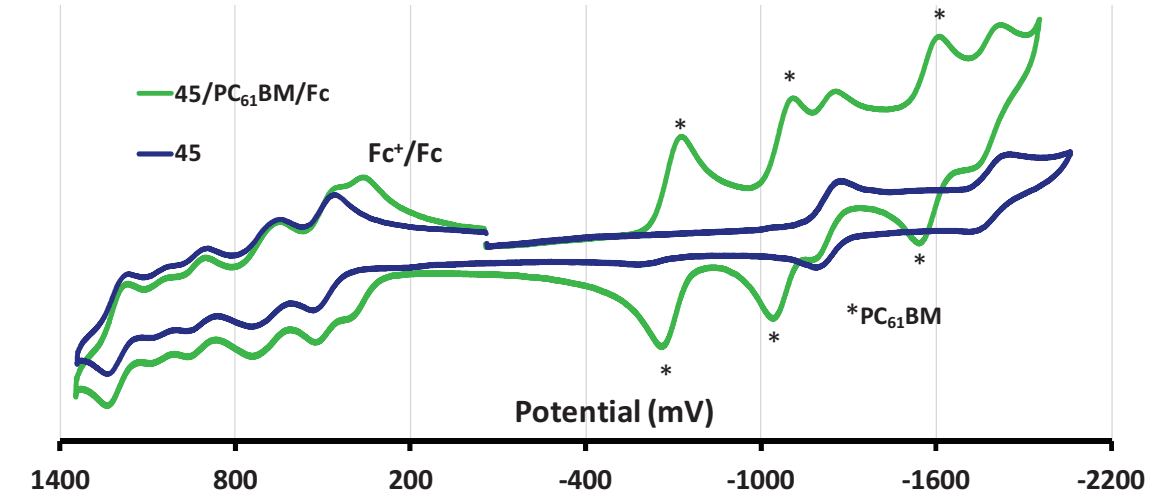


Figure 50 - Voltamogramme du composé **45** mesuré dans du CH_2Cl_2 à température ambiante avec pour références interne le ferrocène et le $PC_{61}BM$.

Dans la région anodique du voltamogramme on constate la présence de cinq processus d'oxydation mono-électroniques réversibles. Les vagues d'oxydation situées à des potentiels de 0,49 V et 1 V sont attribuées au fragment DPP en accord avec les données de la littérature. Les processus d'oxydation observés à 0,69, 0,92 et 1,21 V sont donc attribués aux fragments TAT. Pour plus de clarté le voltamogramme du composé **50** n'a pas été superposé. Cependant en comparant les potentiels redox de ces deux isomères (Tableau 25) nous constatons des valeurs de potentiels similaires. Ces données corroborent les observations faites sur les propriétés optiques et soulignent la faible influence de la position liant le DPP et le TAT sur les propriétés optiques et électrochimiques de nos composés.

Tableau 25 - Récapitulatif des données électrochimiques des composés **45** et **50**.

Composés	$E_{1/2}$Ox V (ΔE [mV])	$E_{1/2}$Red V (ΔE [mV])	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
45	0,490 (66) 0,690 (98) 0,926 (58) 1,055 (52) 1,210 (50)	-1,222 (81) -1,780 (84)	-5,31	-3,60
50	0,493 (54) 0,684 (104) 0,930 (60) 1,046 (51) 1,212 (40)	-1,204 (78) -1,750 (84)	-5,30	-3,62

Mesuré dans CH_2Cl_2 à température ambiante avec comme sel de fond Bu_4NPF_6 à une concentration de 0,1 M.

Les calculs théoriques réalisés par densité fonctionnelle (ou DFT pour *Density Functional Theory* en anglais) confirment l'attribution des potentiels d'oxydation et de réduction de ces deux isomères ainsi que la très faible différence des propriétés optiques et électrochimiques. Comme nous pouvons le constater Figure 51, il y a une très faible influence de la position liant les deux entités DPP et TAT. Pour l'isomère **45** nous constatons que les orbitales HOMO et LUMO sont essentiellement centrées sur le cœur DPP. Pour **50** nous observons une légère délocalisation des orbitales HOMO sur le fragment TAT mais l'ensemble de la densité électronique reste centré sur le cœur DPP. Les orbitales HOMO-LUMO ainsi centrées sur le DPP sont à l'origine des faibles différences des propriétés optiques et électrochimiques observées sur **45** et **50**.

En résumé

Les composés **45** et **50** n'ont montré aucune différence du point de vue de leurs propriétés optiques et électrochimiques. Ces composés possèdent de forts coefficients d'absorption molaire (100000 $M^1.cm^{-1}$ en moyenne) et absorbent sur une large gamme du spectre UV-visible s'étendant de 300 à 750 nm. Le gap optique déterminé sur film est de 1,70 eV. Les niveaux HOMO-LUMO déterminés par CV montrent une différence d'énergie entre les LUMOs du donneur et de l'accepteur de 0,47 eV favorable à un transfert d'électron entre ces deux entités. Une valeur théorique de V_{OC} de 0,8 à 1 V pourrait être obtenue pour des dispositifs incorporant ces composés en fonction de l'accepteur utilisé (Figure 52).

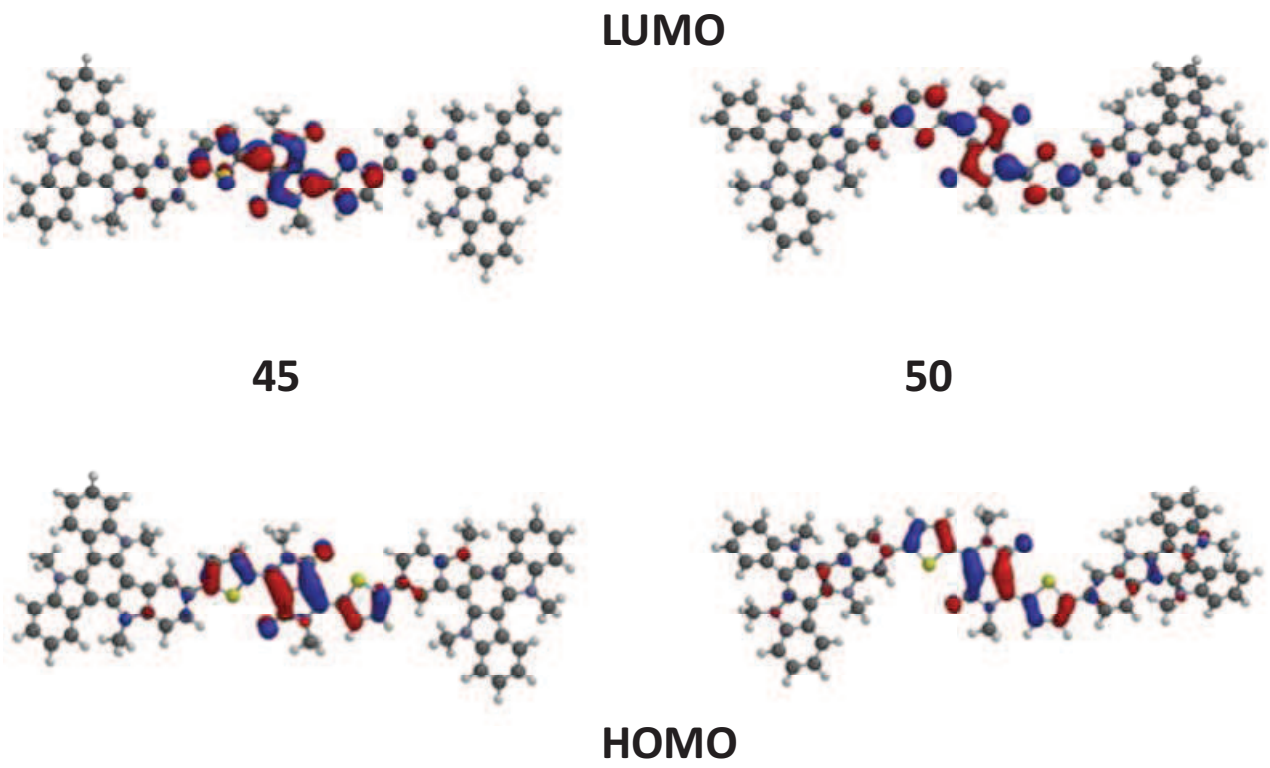


Figure 51 - Représentation des orbitales HOMO-LUMO calculées par DFT.

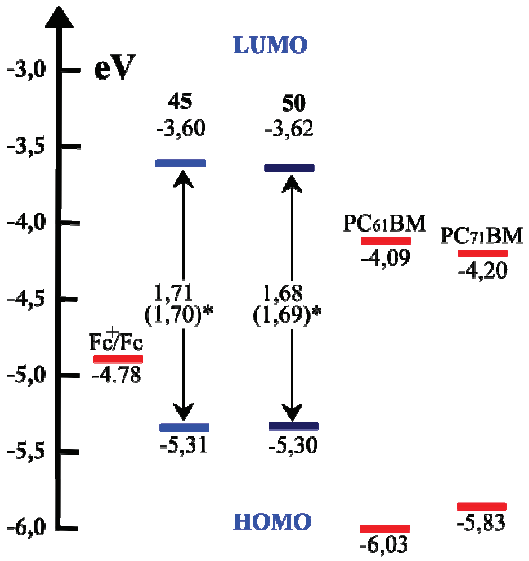


Figure 52 - Représentation graphique des niveaux HOMO-LUMO des différents composés constituant le dispositif photovoltaïque. Ces niveaux ont été déterminés par rapport au ferrocène (Fc).

3 Cellules photovoltaïques

Les dispositifs réalisés dans cette partie reprennent les conditions de dépôts précédemment utilisées à savoir les conditions de dépôt 3 avec comme solvant le chlorobenzène pour solubiliser le mélange D/A. Les structures des dispositifs étudiées sont comme précédemment sous la forme **ITO/PEDOT:PSS/D:A/Al**.

Les mobilités de trous déterminées par OFET de **45** et **50**, mesurées par le Dr Roni Béchara, sont de l'ordre de 10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Encore une fois aucune différence n'est constatée entre ces deux isomères.

Les premières cellules à base du mélange **45/PC_{61}BM** montrent l'influence de la concentration de la solution et donc de l'épaisseur de la couche active (Tableau 26). Bien que celle-ci n'ait pas été mesurée de façon systématique, il est relativement clair qu'avec des conditions de dépôt identiques, elle augmente avec la concentration de la solution. Ainsi, il semble exister un optimum dans la valeur d'épaisseur. Nous constatons à partir de 15 $mg.ml^{-1}$ une diminution des caractéristiques du dispositif, corrélée avec une augmentation de l'épaisseur de la couche active. La valeur de la J_{CC} ne cesse de diminuer passant de 10,8 à 6,6 $mA.cm^{-2}$ et le FF diminue parallèlement passant de 58,5% à 39%. Ces tendances reflètent certainement une extraction des charges qui diminue pour les grandes épaisseurs de couche active. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 15 $mg.ml^{-1}$ après traitement thermique, donnant lieu à une réorganisation positive de la couche active caractérisée par une augmentation nette du FF atteignant les 58,5% (Figure 53).

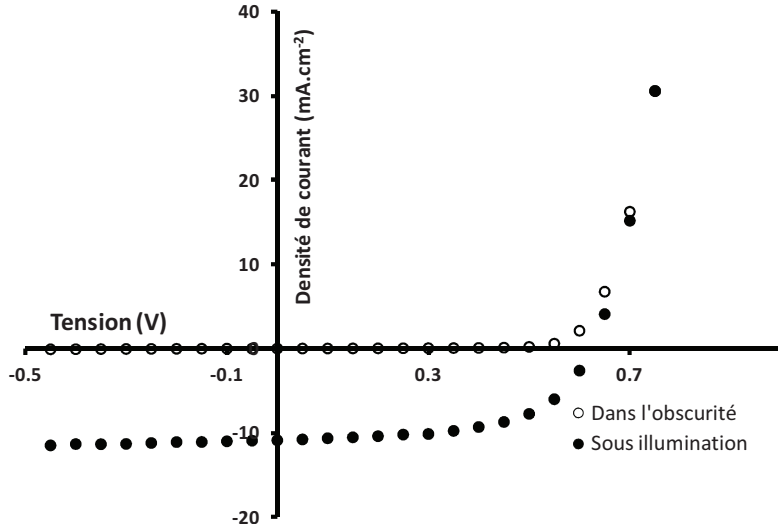


Figure 53 - Courbe J = f(V) du dispositif à base de **45/PC_{61}BM** pour un ratio de 1/1 à 15 $mg.ml^{-1}$ après recuit 100°C 20 min.

Par analogie au travail de Fréchet, cette bonne valeur de FF pour un système moléculaire est attribuée à une inter-connectivité des molécules au sein du film mince grâce aux capacités d'empilement des plateformes aromatiques TAT.

Tableau 26 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **45 (D) et $PC_{61}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

	45[b] **($mg.ml^{-1}$)**	**V_{OC} (V)**	**J_{CC} ($mA.cm^{-2}$)**	**FF (%)**	**Rendement (%)**	**Épaisseur (nm)**[c]
	5	0,339	2,8	28	0,27	
	15	0,595	10,5	45,8	2,87	
Recuit[a]		0,622	10,84	58,5	3,95	70
	20	0,594	8,42	52,3	2,62	
Recuit[a]		0,610	8,3	52,3	2,65	
	30	0,572	7.7	39,1	1,72	
Recuit[a]		0,592	6,65	39,6	1,56	

[a] Recuit 100°C pendant 20 min. [b] Solvant chlorobenzène, ratio D/A de 1/1, Conditions 3 de dépôt. [c] Incertitude +/- 10 nm.

Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par les groupes des Professeurs Fréchet et Nguyen, le **$PC_{61}BM$** est remplacé par son homologue le **$PC_{71}BM$** et les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 27. Les dispositifs confectionnés avec divers ratios D/A montrent un ratio optimum de D/A de 1/0,75. Après traitement thermique ce dispositif fournit une V_{OC} de 0,615 V une J_{CC} de 13,1 $mA.cm^{-2}$ un FF de 51,7% donnant un rendement de conversion de 4,2% (Figure 54). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par les deux groupes références avec néanmoins quelques différences. Par exemple Nguyen obtient une V_{OC} de 0,92 V alors que le niveau HOMO mesuré à -5,2 eV est sensiblement inférieur au notre mesuré à -5,3 eV. Notre dispositif fournit la plus haute valeur de J_{CC} à 13,1 $mA.cm^{-2}$ pour une mobilité de trous déterminée par OFET à $10^{-4}cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Cette valeur plutôt moyenne de mobilité associée à une haute valeur de J_{CC} confirme le potentiel d'auto-organisation de la plateforme TAT.

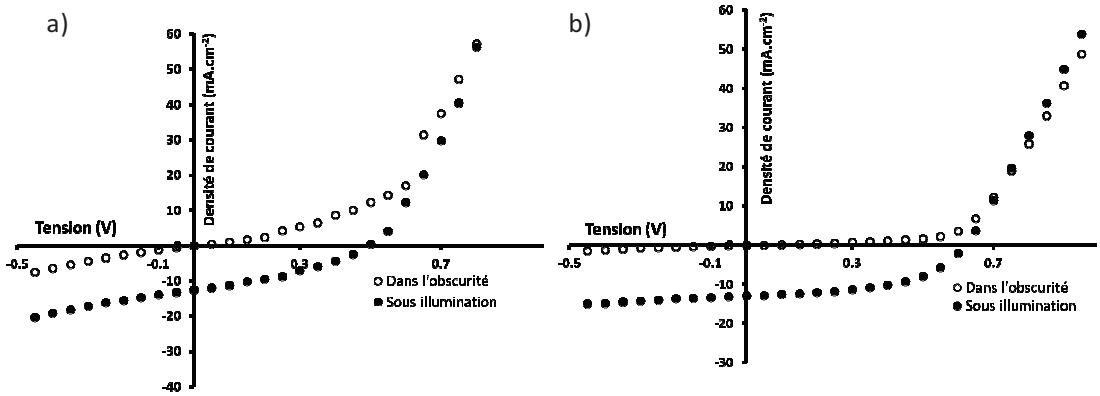


Figure 54 - Courbe J = f (V) du dispositif à base de **45/$PC_{71}BM$** pour un ratio de 1/0,75 à 15 $mg.ml^{-1}$ avant a) et après recuit 100°C 20 min b).

Tableau 27 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **45** (D) et **$PC_{71}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

	Ratio D/A[a]	**45** ($mg.ml^{-1}$)	**V_{OC}** (V)	**J_{CC}** ($mA.cm^{-2}$)	**FF** (%)	**Rendement** (%)	**Épaisseur** (nm)[d]
	1/1	15	0,362	6,7	13,2	0,32	
Recuit[b]			0,630	11,6	44,6	3,25	
	1/0,75	15	0,354	12,2	26	1,1	
Recuit[b]			0,615	13,1	51,7	4,2	70
	1/0,5	15	0,655	8,2	47,2	2,5	
Recuit[b]			0,662	9,3	53,6	3,3	
Référence 48	1/0,66	12	0,96	1,5	24	0,33	95
Recuit[c]			0,92	10	48	4,4	
Référence 49	1/0,5	15	0,76	8,3	58	3,7	

[a] Solvant chlorobenzène, Conditions 3 de dépôt. [b] Recuit 100°C 20 min. [c] Recuit 100°C [d] Incertitude +/- 10 nm.

L'incorporation d'une couche de calcium a été entreprise afin d'optimiser les rendements et les résultats sont répertoriés dans le Tableau 28. Dans ces conditions nous observons une nette amélioration des caractéristiques. Ainsi nous obtenons un FF de 58% et un rendement de conversion de 5,3%. Les valeurs de la V_{OC} et de la J_{CC} sont légèrement supérieures.

Tableau 28 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **45** (D), **$PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

	Ratio D/A [a]	**45** ($mg.ml^{-1}$)	**V_{OC}** (V)	**J_{CC}** ($mA.cm^{-2}$)	**FF** (%)	**Rendement** (%)	**Épaisseur** (nm) [c]
$PC_{61}BM$ Ca/Al[b]	1/1	15	0,614	10,2	53	3,30	
$PC_{71}BM$ Ca/Al[b]	1/0,75	15	0,622	14,6	58	5,30	70

[a] Solvant Chlorobenzène, Conditions 3 de dépôt. [b] Recuit 100°C 20 min avant dépôt sous vide des cathodes Ca/Al. [c] Incertitude +/- 10 nm.

La Figure 55 représente la réponse spectrale du dispositif **45/$PC_{71}BM$** présentant les meilleures caractéristiques. Nous observons une largeur spectrale s'étendant de 350 à 750 nm. Le pic le plus intense situé à 610 nm correspond au maximum d'absorption du composé **45** alors que celui situé à 450 nm est attribué à l'absorption de l'accepteur ($PC_{71}BM$).

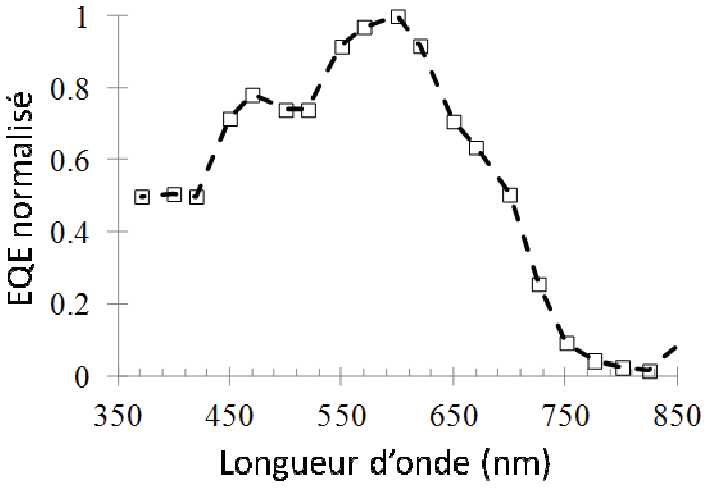


Figure 55- Spectre EQE normalisé du dispositif à base de **45/PC$_{71}$BM** donnant un rendement de 5,3%.

Des images AFM des dispositifs **45/PC$_{71}$BM** dans un ratio 1/0,75 avant et après recuit sont représentées Figure 56. Sur les dispositifs n'ayant pas subi de traitement thermique nous pouvons observer une distribution aléatoire de la taille des grains. Après recuit nous constatons une augmentation de la taille des nanodomaines. Ces observations confirment l'effet positif du traitement thermique sur les caractéristiques du dispositif.

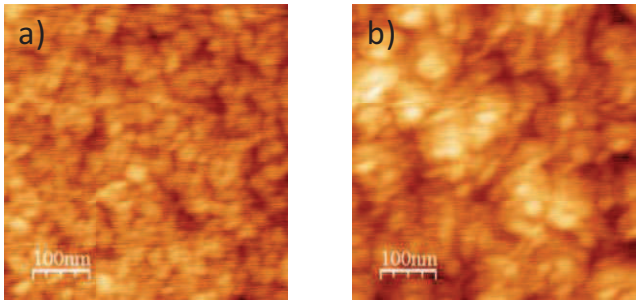


Figure 56 - Images AFM des dispositifs **45/PC$_{71}$BM** a) avant recuit et b) après recuit.

Les dispositifs à base de **50/PC$_{61}$BM** ou bien **50/PC$_{71}$BM** montrent des rendements de conversion légèrement inférieurs comparés aux cellules à base de **45** (Tableau 29). Ces données confirment la faible influence du chemin de délocalisation entre les deux isomères. Les valeurs légèrement inférieures pour **50** pourraient être dues à une morphologie moins adaptée. Néanmoins, les résultats restent prometteurs.

Tableau 29 - Caractéristiques photovoltaïques des dispositifs à base des composés **45, 50** (D) et **$PC_{71}BM$** (A) avec une surface éclairée de 9 mm^2 sous illumination à 100 $mW.cm^{-2}$.

	Ratio D/A[a]	**V_{OC}** (V)	**J_{CC}** ($mA.cm^{-2}$)	**FF** (%)	**Rendement** (%)	**Épaisseur** (nm)[d]
45	1/0,75	0,354	12,2	26	1,1	
Recuit[b]		0,615	13,1	51,7	4,2	70
50	1/0,75	0,497	7,3	35,7	1,29	
Recuit[c]		0,627	11	53,3	3,7	90
45 Ca/Al[b']	1/0,75	0,622	14,6	58	5,30	70
50 Ca/Al[c']	1/0,75	0,651	13,1	52	4,43	90

[a] Concentration D = 15 $mg.ml^{-1}$, Solvant chlorobenzène, conditions 3 de dépôt. [b] Recuit 110°C pendant 20 min. [c] Recuit 120°C pendant 10 min. [b'] & [c'] Recuit avant dépôt sous vide des cathodes Ca/Al. [d] Incertitude +/- 10 nm.

Les images AFM pour le dispositif **50 /$PC_{71}BM$** (Figure 57) montrent très peu de différence en comparaison avec l'isomère **45** et cela confirme toutes les observations précédentes sur la faible différence entre ces deux composés.

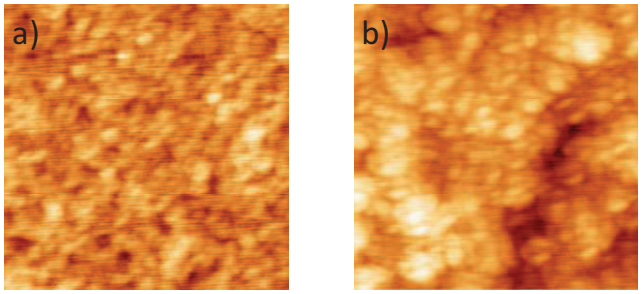


Figure 57 - Images AFM des dispositifs **50/$PC_{71}BM$** a) avant recuit et b) après recuit.

En résumé.

L'insertion d'un groupement aromatique plan en périphérie du cœur DPP a permis d'obtenir des dispositifs PV efficaces avec un FF d'une valeur de 58,5% considérable pour des matériaux moléculaires SCO. Ainsi comme l'avait constaté le groupe du Prof. Fréchet ces groupements permettent d'obtenir une morphologie adéquate de la couche active assurant un transport de charges efficace par empilement intermoléculaire donnant lieu à des rendements de conversion intéressants. L'influence des isomères de position n'a pas révélé de grosses différences. On suppose que c'est dû à la position extérieure des motifs TAT dans nos composés, qui limite la délocalisation des orbitales frontières sur ces plateformes.

4 Conclusion.

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent tout le potentiel des Bodipys en vue d'une application dans le domaine du photovoltaïque organique. En effet, les modifications architecturales apportées à la première génération ont abouti à une nouvelle famille de composés possédant des niveaux énergétiques adéquats. Ainsi, un gap optique de 1,45 eV avec de forts coefficients d'absorption molaire et une différence d'énergie entre les niveaux LUMOs de l'accepteur et du donneur d'électrons suffisante ont été obtenus. Malgré ces caractéristiques favorables, les composés **12** et **14** ont montré une efficacité limitée et de ce fait ont mis en avant l'importance de l'architecture moléculaire sur le comportement à l'état solide du matériau pur mais également en mélange avec un accepteur. En particulier, la troisième a souligné l'influence de la nature de la chaîne solubilisante sur les propriétés de transport de charges du Bodipy et par conséquent sur l'efficacité du dispositif PV. Les rendements de conversion passent ainsi de 0,9% pour une chaine PEG à 4,7% pour une chaine hexyle. Il est intéressant de noter que la version hybride de ces deux chaînes fournit un rendement de conversion intermédiaire de 1,5%. La dernière génération a été conçue dans le but d'optimiser la morphologie de la couche active avec pour concept l'introduction d'un groupement aromatique plan ayant un potentiel d'auto-organisation. Malheureusement cela ne s'est pas vérifié et une efficacité limitée des dispositifs a été observée. Cependant, ces résultats couplés avec ceux obtenus en utilisant divers dérivés mono-styryles nous font penser qu'une symétrie axiale autour de l'atome de bore serait nécessaire au bon fonctionnement de ces composés donnant ainsi des pistes de recherche pour des développements futurs.

Étant convaincu du potentiel du triazatruxène nous avons entrepris de l'insérer sur un dérivé de DPP. Dans ce cas le potentiel du TAT a pu être mis en avant et un nouveau record de conversion de 5,3% a été obtenu concernant la famille TAT-DPP.

En conclusion une étude systématique nous a permis de dégager quelques pistes à suivre pour la conception des matériaux de demain, en gardant à l'esprit que la moindre modification structurale influe profondément sur les performances du dispositif PV. Cependant cette complexité a le goût de donner du sens à l'imagination sans limites des chimistes pour la création des molécules et matériaux du futur.

Références bibliographiques

1) Schott, M. ; *C. R. Acad. Sci. Paris, IV*, **2000**, 381-402.

2) a) Adam, D. ; Shuhmacher, P. ; Simmerer, J. Häusling, L. ; Siemensmeyer, K. ; Etzbach,, K. H. ; Ringsdorf, H. ; Haarer, D. ; *Nature*, **1994**, *371*, 141-143. b) Van de Craats, A. M. ; Warman, J. M. ; Fechten-Kötter, A. ; Brand, J. D. ; Harbison, M. A. ; Müllen, K. ; *Adv. Mat*., **1999**, *11*, 1469-1472. c) Bock, H. ; Babeau, A. ; Seguy, I. ; Jolinat, P. ; Destruel, P. ; *Chem. Phys. Chem*., **2002**, *3*, 532-535.

3) Jurchescu, O. D. ; Baas, J. ; Palstra, T. T. M. ; *Appl. Phys. Lett.*, **2004,** *84*, 3061-3063.

4) Tang, C. W., *Appl. Phys. Lett.,* **1986**, *48*, 183-185.

5) Ray, B. ; Nair, P. R. ; Alam, M., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2011**, *95*, 3287-3294

6) Destruel, P. ; Seguy, I. *Dossier techniques de l'ingénieur* RE 25 **11-2004**.

7) Scharber, M. C. ; Mühlbacher, D. ; Koppe, M. ; Denk, P. ; Waldauf, C. ; Heeger, A. J. ; Brabec, C. J., *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 789-794.

8) Kroon, R. ; Lenes, M. ; Hummelen, J. C. ; Blom, P. ; De Boer, B., *Polymer Reviews*, **2008**, *48*, 531-582.

9) Peumans, P. ; Forrest, S. R., *Appl. Phys. Lett*., **2004**, *84*, 3013-3016.

10) Xue, J. G. ; Rand, B. P. ; Uchida, S. ; Forrest, S. R., *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 66-71.

11) Xue, J. G. ; Uchida, S. ; Rand, B. P. ; Forrest, S. R., *Appl. Phys. Lett*., **2004**, *85*, 5757-5760.

12) Mutolo, K. L. ; Mayo, E. I. ; Rand, B. P. ; Forrest, S. R. ; Thompson, M. E., *J. Am. Chem. Soc*., **2006**, *128*, 8108-8109.

13) Mei, J. ; Graham, K. R. ; Stalder, R. ; Reynolds, J. R. *Org. Lett*. **2010**, *4*, 660-663.

14) Graham, K. R. ; Mei, J. ; Stalder, R. ; Shim, J. W. ; Cheun, H. ; Steffy, F. ; So, F. ; Kippelen, B. ; Reynolds, J. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3,* 1210-1215.

15) Schmidt, A. H. *In Oxocarbons* ; West, R., Ed. ; Academic Press : New-york **1980**.

16) Silvestri, F. ; Irwin, M. D. ; Beverina, L. ; Fachetti, A ; Pagani, G. A. ; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc*., **2008**, *130*, 17640-17641.

17) Bagnis, D. ; Beverina, L. ; Huang, H, Silvestri, F. ; Yao, Y. ; Yan, H. ; Pagani, G. A. ; Marks, T. J. ; Fachetti, A., *J. Am. Chem. Soc*., **2010**, *132*, 4074-4075.

18) Mayerhöffer, U. ; Deing, K. ; Gruβ, K. ; Braunschweig, H. ; Meerholz, K. ; Würthner, F., *Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 8776-8779.

19) Wei, G. ; Wang, S. ; Sun, K. ; Thompson, M. E. ; Forrest, S. R., *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 184-187.

20) Kronenberg, N. M. ; Deppisch, M. ; Würthner, F. ; Lademan, H. W. A. ; Deing, K. ; Meerholz, K., *Chem. Commun.,* **2008**, 6489-6491. Bürckstümmer, H. ; Kronenberg, N. M. ; Gsänger, M. ; Stolte, M. ; Meerholz, K. ; Würthner, F., *J. Mater. Chem*., **2010**, *20*, 240-243.

21) Kronenberg, N. M. ; Steinmann, V. ; Bürckstümmer, H. ; Hwang, J. ; Hertel, D. ; Würthner, F. ; Meerholz, K., *Adv, Mater*, **2010**, *22*, 4193-4197.

22) Steinmann, V. ; Kronenberg, N. M. ; Lenze, M. R. ; Graf, S. V. ; Hertel, D. ; Meerholz, K. ; Bürckstümmer, H. ; Tulyakova, E. V. ; Würthner, F., *Adv. Energy Mater*. **2011**, *1*, 888-893.

23) Olmsted, J. *J. Phys. Chem*., **1979**, *83*, 2581-2584.

24) Ulrich, G. ; Goeb, S. ; De Nicola, A. ; Retailleau, P. ; Ziessel, R. *Synlett*, **2007**, *10*, 1517-1520.

25) a) Pommerehene, J. ; Vesweber, H. ; Guss, W. ; Marht, R. F. ; Bässler, H. ; Porsch, M. ; Daub, J., *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551-554. b) Guo, X. ; Ortiz, P. ; Zheng, Y. ; Hu, H. ;Noh, Y.-Y. ; Baeg, K.-J. ; Fachetti, A. ; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc*., **2011**, *133*, 1405-1418.

26) Ziessel, R. ; Bonardi, L. ; Retailleau, P. ; Ulrich, G. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3093-3102.

27) a) Mishra, A. ; Ma, C.-Q. ; Bäuerle, P., *Chem. Rev.* **2009,** *109,* 1141-1276. b) Gronowitz, S. Thiophene and Its Derivatives. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Weissberger, A., Taylor, E. C., Eds.; John Wiley & Sons: New York, **1985-1992**; Vol. 44, Parts 1-5. c) Gronowitz, S.; Hörnfeldt, A.-B. *Thiophenes*; Elsevier Academic Press: San Diego, CA, **2004**.

28) Zhang, F. ; Wu, D. ; Xu, Y. ; Feng, X. *J. Mater. Chem*., **2011**, *21*, 17590-17600.

29) a) Rihn, S. ; Retailleau, P. ; Bugsaliewicz, N. ; De Nicola, A. ; Ziessel, R., *Tetrahedron Letters*, **2009**, *50*, 7008-7013. b) Rousseau, T. ; Cravino, A. Ripaud, E. ; Leriche, P. ; Rihn, S. De Nicola, A. ; Ziessel, R. ; Roncali, J. *Chem. Commun*. **2010**, *46*, 5082-5084.

30) Goze, C. ; Ulrich, G. ; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 313-322.

31) a) Biniek, L.; Fall, S.; Chochos, C. L.; Anokhin, D. V.; Ivanov, D. A.; Leclerc, N.; Lévêque, P.; Heiser, T. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9779–9786. b) Fall, S.; Biniek, L.; Leclerc, N.; Lévêque, P.; Heiser, T. *Appl. Phys. Lett*. **2012**, *101*, 123301-1–123301-4.

32) Biniek, L. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2011**.

33) Schmidt-Mende, L. ; Fechtenkötter, A. ; Müllen, K. ; Moons, E. ; Friend, R. H. ; MacKenzie, J. D., *Science*, **2001**, *293*, 1119-1122.

34) O'Neil, M. ; Kelly, S. M., *Adv. Mater*. **2003**, *15*, 1135-1147.

35) a) Wakim, S. ; Aïch, B.-R. ; Tao, Y. ; Leclerc, M. *Polymer Reviews*, **2008**, *48*, 432-462. b) Blouin, N. ; Leclerc, M., *Accounts of chemical research* **2008**, *41*, 1110-1119.

36) a) Gomez-Lor, B. ; Alonso, B. ; Omenat, A. ; Serrano, J. L., *Chem. Commun*., **2006**, 5012-5014. b) Talarico, M. ; Termine, R ; Garcia-Frutos, E. M. ; Omenat, A. ; Serrano, J. L. ; Gomez-Lor, B. ; Golemme, A., *Chem. Mater*. **2008**, *20*, 6589-6591.

37) Zhao, B. ; Liu, B. ; Png, R. Q. ; Zhang, K. ; Lim, K. A. ; Luo, J. ; Shao, J. ; Ho, P. K. H. ; Chi, C. ; Wu, J., *Chem, Mater*., **2010**, *22*, 435-449.

38) Franceschin, M. ; Ginnari-satriani, L. ; Alvino, A. ; Ortaggi, G. ; Bianco, A., *Eur. J. Org. Chem*., **2010,** *1*, 134-141.

39) Lai, W.-Y. ; He, Q.-Y. ; Zhu, R. ; Chen, Q.-Q. ; Huang, W., *Adv. Funct. Mater*. **2008**, *18*, 265-276.

40) Ziessel, R. ; Retailleau, P. ; Elliot, K. J. ; Harriman, A. ; *Chem. Eur . J*. **2009**, *15*, 10369-10374.

41) Farnum, D. G. ; Mehta, G. ; Moore, G. I. ; Siegel, F. P., *Tetrahedron, Lett.,* **1974**, *29*, 2549-2552.

42) (a) A. Iqbal, L. Cassar, *European Patent 61426*, Ciba-Geigy, **29.09.1982** ; (b) L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, *EP 98808*, Ciba-Geigy, **18.01.1984** ; (c) A. Iqbal, J. Pfenninger, A. C. Rochat, F. Babler, *EP 181290*, Ciba-Geigy, **18.01.1986** ; (d) A. Iqbal, L. Cassar *US Patent 4415685*, Ciba-Geigy, **15.11.1983** ; (e) A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, *EP 94911*, Ciba-Geigy, **23.11.1983**.

43) Jiang, Y. ; Wang, Y. ; Hua, J. L. ; Qu, S. Y. ; Qian, S. ; Tian, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.,* **2009**, *47*, 4400-4408.

44) Fukuda, M. ; Kodama, K. ; Yamamoto, H. ; Mito,K. *Dyes Pigm*., **2004**, *63*, 115-125.

45) Qiao, Z. ; Xu, Y. ; Lin, S. ; Peng, J. ; Cao, D. *Synth. Met*., **2010**, *160*, 1544-1550.

46) a) Gendron, D. ; Leclerc, M. *Energy Environ. Sci*., **2011**, *4*, 1225-1237. b) Qu, S. ; Tian, H. *Chem. Commun.,* **2012**, *48*, 3039-3051.

47) Tamayo, A. B. ; Walker, B. ; Nguyen, T.-Q., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11545-11551.

48) Tamayo, A. B. ; Dang, X.-D. ; Walker, B. ; Seo, J. ; Kent, T. ; Nguyen, T.-Q., *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 103301-103304.

49) Walker, B. ; Tamayo, A. B. ; Dang, X.-D. ; Zalar, P. ; Seo, J. H. ; Garcia, A. ; Tantiwiwat, M. ; Nguyen, T.-Q. ; *Adv. Funct. Mater*., **2009**, *19*, 3063-3069.

50) Lee, O. P. ; Yiu, T. ; Beaujuge, P. ; Woo, C. H. ; Holcombe, T. W. ; Millstone, J. E. ; Douglas, J. D. ; Chen, M. S. ; Fréchet, J. M. J., *Adv. Mater.,* **2011**, *23*, 5359-5363.

51) a) J. F. Morin, M. Leclerc, D. Ades, A. Siove, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2005**, *26*, 761-778. b) J. Kim, Y. S. Known, W. S. Shin, S.-J. Moon, T. Park, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1909-1919.

52) Ji,J. ; Fang, Q. ; Yuan, M.-S. ; Liu, Z.-Q. ; Shen, Y.-X. Chen, H.-F. *Org. Letters.* **2010**, *12*, 5192-5195.

53) Tamayo, A. B. ; Kent, T. ; Tantitiwat, M. ; Dante, M. A. ; Rogers, J. ; Nguyen, T.-Q., *Energy Environ. Sci.*, **2009**, *2*, 1180-1186.

54) Hablot, D. ; Retailleau, P. ; Ziessel, R. ; *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13346 – 13351.

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur la synthèse et les applications de nouveaux composés fluorescents à base d'unité boradiaza-s-indacène (Bodipys). Chacune de ces applications est régie par un cahier de charge spécifique. Les nombreuses positions fonctionnalisables du cœur indacène permettent dans une grande majorité des cas de répondre favorablement à chaque contrainte liée à l'application visée. Par exemple, nous avons vu au premier chapitre l'intérêt et la nécessité d'utiliser une sonde fluorescente hydrosoluble en vue d'un marquage biologique. Tirant profit des diverses positions réactives du cœur indacène nous avons obtenu des sondes fluorescentes hydrosolubles possédant des propriétés d'absorption et d'émission s'étalant de 500 à 750 nm. Une fonctionnalisation adéquate des positions 3,5 à permis d'élaborer de nouvelles sondes fluorescentes pour la détection d'analyte se traduisant par des perturbations réversibles des propriétés photophysiques du cœur indacène. L'extension de conjugaison du système électronique π a permis de synthétiser plusieurs édifices multichromophoriques servant de support à l'étude du transfert directionnel d'énergie. L'utilisation des réactivités particulières des positions 8, 3,5 et 4,4' a permis d'obtenir plusieurs concentrateurs d'énergies constitués uniquement de fragments Bodipys. Dans le cas de l'utilisation d'une plateforme structurante, telle que le triptycène ou le fluorène, des couplages croisés catalysés par du palladium (0) font intervenir la position méso du Bodipys qui de part sa position orthogonale par rapport au plan de l'indacène n'influence pas les propriétés optiques et permet à chaque module fluorescent de conserver son intégrité structurelle et optique. La réactivité des postions 3,5 ouvre la voie à une multitude d'application notamment dans le domaine du photovoltaïque organique. Cette fonctionnalisation fournit des colorants de couleur verte possédant un gap optique s'approchant de l'optimum (≈ 1,6 eV). L'incorporation de motif Bodipy-thiophène dans des cellules solaires organiques a donné des résultats prometteurs atteignant 4,7 % de conversion photovoltaïque. Au-delà des propriétés exceptionnelles de ce composé, il me paraît important de signaler que les travaux de recherches décrits dans ce manuscrit ont été facilités par la maîtrise de méthodologies de synthèse mise en place sur les Bodipys au laboratoire depuis plus de 10 ans. La substitution des atomes de fluors, les réactions de carboalkoxylation, les condensations de Knoevenagel sont des réactions mises en places et optimisées au sein du laboratoire par les doctorants et post-doctorants et largement utilisées dans les synthèses décrites dans ce manuscrit. De plus il me paraît tout aussi important de souligner le fait que

les nombreuses collaborations du laboratoire ont permis de valoriser la synthèse des composés et notamment leur propriétés optiques aboutissant ainsi à la rédaction du second chapitre. La dernière partie de ce manuscrit bénéficie de la collaboration entre le LCOSA et les laboratoires du LIPHT et de l'INESS. Cette entente strasbourgeoise a été des plus bénéfiques et enrichissantes de part son efficacité et sa proximité et la pluridisciplinarité des acteurs engagés dans cette collaboration. Cette proximité m'a donné l'opportunité de réaliser des cellules photovoltaïques avec des colorants préparés au laboratoire et d'en mesurer les caractéristiques électriques du dispositif. Ce travail d'équipe entre Chimistes et Physiciens au quotidien a donné naissance à une émulsion de groupe positive donnant lieu à des discussions des plus enrichissantes et formatrices. Sans les rencontres, discussions et débats issus de ces différentes collaborations ce travail de thèse n'aurait pas été aussi enrichissant.

Experimental section
General methods

Nuclear Magnetic Resonnance Spectroscopy.

The ^{1}H and ^{13}C spectra were recorded at room temperature on a Brucker AC 200 MHz, a Brucker Avance 300 MHz and a Brucker Avance 400 MHz spectrometers using perdeuterated solvents as internal standards: δ (H) in ppm relative to residual protiated solvent; δ (C) in ppm relative to the solvent. The 162 MHz (^{31}P) NMR spectra were recorded at room temperature using H_3PO_4 85% in H_2O as internal standards.

Chromatography.

Chromatographic purification was conducted using standardized Silica gel 60 (0.063-0.200 mm) or deactivated aluminium oxide (Al_2O_3 + 6% H_2O weight). Thin layer chromatography (TLC) was performed on silica gel or alumina plates coated with fluorescent indicator.

Solvent.

Anhydrous solvents were obtained by distillation under Ar : anhydrous CH_2Cl_2 and CH_3CN over P_2O_5, anhydrous THF over sodium-benzophenone, anhydrous toluene over sodium and DMF under reduced pressure over KOH or aluminium oxide.[1] Another solvent were used without purification.

Electrochemical Measurements

Electrochemical studies employed cyclic voltammetry with a conventionnal 3-electrode system using a BAS CV-50W voltammetric analyser equipped with a platinum microdisk (2 mm^2) working electrode and a silver wire counter electrode. Ferrocene was used as an internal standard and was calibrated against a saturated calomel reference electrode solution (SCE) separated from the electrolysis cell by a glass frit presoaked with electrolyte solution. Solutions contained the electroactive substrate in deoxygenated and anhydrous

dichloromethane or acetonitrile containing doubly crystallized tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) as supporting electrolyte.

Infra-red, UV-visible and Luminescence Measurements.

FT-IR spectra were recorded using a Perkin-Elmer "spectrum one" equipped with an ATR "diamond" apparatus on thin solid layers.

Absorption spectra were recorded on a Schimadzu UV-3000 absorption spectrometer.

The steady-state fluorescence emission and excitation spectra were obtained by using a HORIBA JOBIN YVON FLUOROMAX 4. All fluorescence spectra were corrected. The fluorescence quantum yield (ϕ_{exp}) was calculated from equation 1.[2]

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

Here, *F* denotes the integral of the corrected emission spectrum, *A* is the absorbance at the excitation wavelength and *n* is the refractive index of the medium. The refererence sytems used were rhodamine 6G (ϕ_F = 0.78 in H_2O),[3] cresyl violet (ϕ_F = 0.53 in CH_3OH)[3] and tetramethoxydiisoindomethene-difluoroborate (MeOH, ϕem = 51%).[4] Luminescence lifetimes were measured on an Edimburgh Instruments spectrofluorimeter equipped with a R928 photomultiplier and a PicoQuant PDL 800-D pulsed diode connected to a G^{w}Instect 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 a light-scattering solution (LUDOX) for instrument response.

Differential scanning calorimetry analyses were performed on a DSC Q200 apparatus from TA Instruments. The analyses were carried out under nitrogen at a heating rate of 10°C.min^{-1}.

Field Effect Transistors elaboration.

Bottom contact field-effect transistors (FETs) were elaborated on commercially available pre-patterned test structures whose source and drain contacts were composed of a 30 nm thick gold layer on top of a 10 nm thick Indium Tin Oxide (ITO) layer. A 230 nm thick silicon oxide was used as gate dielectric and n-doped ($3x10^{17}$ /cm^3) silicon crystal as gate electrode. The channel length and channel width were 20 µm and 10 mm, respectively. The test structures were cleaned in acetone and isopropyl alcohol and subsequently for 15 minutes in

an ultra-violet ozone system. Then, hexamethyldisilazane (HMDS) was spin coated (500 rpm for 5 s and then 4000 rpm for 50 s) under nitrogen ambient and followed by an annealing step at 135°C for 10 minutes. Finally, 4 mg/ml anhydrous chloroform molecule solutions were spin coated (2200 rpm for 180s and 2500 rpm for 120s) to complete the FET devices. The samples were then left overnight under vacuum ($<10^{-6}$ mbar) to remove residual solvent traces. Both, the FET elaboration and characterizations were performed in nitrogen ambient.

Photovoltaic devices elaboration and characterization.

Bulk heterojunction devices were elaborated using the different synthesized molecules as electron donor and C_{60}-PCBM or C_{70}-PCBM as electron acceptor. The standard device structure was the following: ITO/PEDOT:PSS(~40 nm)/molecule:PCBM/Al(~120 nm). Indium Tin Oxide coated glass with a surface resistance lower than 20 Ω/sq was used as transparent substrate. ITO was cleaned sequentially by ultrasonic treatments in acetone, isopropyl alcohol, and deionized water. After an additional cleaning for 45 minutes under ultra-violet generated ozone, a highly conductive polyethylene dioxythiophene: polystyrene-sulphonate PEDOT:PSS was spin coated (1500 rpm: 40 nm) from an aqueous solution and dried for 30 minutes at 120°C under vacuum before being transferred to the nitrogen filled glove box. The chloroform or chlorobenzene molecule:PCBM solutions were stirred for at least 24 hours at room temperature before spin-coating. An extra stirring for a couple of hours at 70°C was added for chlorobenzene solutions. The molecule concentration of the solution was varied from 5 mg/ml for chloroform solutions up to 40 mg/ml for chlorobenzene solutions in order to obtain different active layer thicknesses and morphologies. Finally, a 120 nm thick aluminum layer was thermally evaporated and used as cathode. The device active area was 9 mm^2, while each sample included four independent diodes. With the most promising molecule, an extra series of devices was elaborated with and an additional Ca (20 nm) layer between the active layer and the aluminum cathode. Current versus Voltage (J-V) characteristics were measured under darkness and under AM1.5 (100 mW/cm^2) illumination using an Oriel 150 W solar simulator. External Quantum Efficiency (EQE) measurements were performed using a focused light beam (on a standard silicon reference cell or on the solar cell under study) from a 250 W halogen lamp passing through a filter wheel. The photovoltaic cells elaboration after substrate preparation and the characterizations were performed in nitrogen ambient except the EQE measurements.

Reagents.

All reagents were purchased from commercial sources and used without further purification. $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$,[5] $[Pd(PPh_3)_4]$,[6] $[Pd(dppf)_2Cl_2]$,[7] were prepared and purified according to literature procedures.

General procedure 1 for the boron substitution via a Grignard reagent.

In a Schlenk flask, ethylmagnesiumbromide 1M in THF (2.5 eq.) was added to a stirred solution of corresponding ethynyl derivative (3eq) in anhydrous THF. The mixture was stirred at 60 °C for 2 h. The resulting anion was then transferred via cannula to a solution of the corresponding **BODIPY** (1 eq.) in anhydrous THF. The solution was stirred at 60 °C overnight. Water was added, and the solution was extracted with CH_2Cl_2. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on silica.

General procedure 2 for the TIPS deprotecting of the alcohols.

In a round bottom flask we dissolved the Bodipy derivative in a mixture of ethanol/HCl 1M (3/1 v/v), at room temperature and the course of the reaction was monitored by TLC. The mixture was dissolved in CH_2CL_2 and washed with water three times. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on SiO_2.

General procedure 3 for the preparation of the phosphonate derivative.

In a Schlenk flask, the BODIPY derivative was added to a stirred solution of NaH (2.3 eq.) in anhydrous THF. The mixture was stirred at room temperature 10 min. Afterward $TfOCH_2P(O)(OEt)_2$ (3 eq.) was added and the mixture was stirred 12h and then extracted with dichloromethane and washed with water three times. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on SiO_2.

General procedure 4 for the carboalkoxylation reaction.

In a two-neck flask, equipped with a reflux condenser, a gas bubbler, and a magnetic stirring bar, $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (10 mol %) was added to a solution of the corresponding BODIPY derivative in a mixture of benzene/NEt_3/EtOH (3/1/1). The reaction mixture was degassed

under a continuous flow of CO at atmospheric pressure and stirred along with heating during 12h. After cooling to room temperature, the mixture was extracted with dichloromethane and washed with water three times. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on SiO_2.

General procedure 5 for the simultaneous hydrolysis of the carboxylate and phosphonate.

In a round bottomed flask, equipped with a reflux condenser and a magnetic stirring bar, was added to a solution of the corresponding BODIPY derivative in ethanol, 50 eq. of NaOH. The mixture was heating at reflux until complete consumption of starting material. The reaction was monitored by reverse phase TLC-C18. The reaction mixture was then cooled to room temperature and washed three times with ethyl acetate.

General procedure 6 for the Knoevenagel condensation.

In a round bottomed flask equipped with a Dean-Stark apparatus, the formyl derivative, (1-2.5 eq.), piperidine and a crystal of *p*-TsOH were added to a stirred solution of Bodipy (1 eq.) in toluene. The solution was heated at its boiling point until it had evaporated to dryness. The resulting solid was washed with water three times and extracted with dichloromethane. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on silica.

General procedure 7 for the alkylation of the phenol and naphtol.

In a Schlenk flask, BODIPY derivative was added to a stirred solution of K_2CO_3 (4 eq.) in anhydrous CH_3CN. The mixture was stirred at reflux during 1h. After cooling at room temperature the derivative phosphonate (3 eq.) was added and the mixture was stirred at reflux during 12h. The reaction mixture was then cooled to room temperature and extracted with dichloromethane and washed with water three times. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on SiO_2.

General procedure 8 for the TIPS deprotection of the phenol and naphtol.

In a round bottomed flask, equipped with a reflux condenser and a magnetic stirring bar, was added to a solution of the corresponding BODIPY derivative in methanol, 8 eq. of KOH. The mixture was heating at reflux until complete consumption of starting material. The reaction mixture was then cooled to room temperature and extracted with dichloromethane and washed with HCl 2M and water. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on SiO_2.

General procedure 9 for the carboformylation reaction.

In a two-neck flask, equipped with a reflux condenser, a gas bubbler, and a magnetic stirring bar, $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (10 mol %), sodium formiate (1-1.5 eq.) was added to a solution of the Bodipy derivative (1 eq.) in DMF. The reaction mixture was degassed under a continuous flow of CO at atmospheric pressure and stirred along with heating. After cooling to room temperature, the mixture was extracted with dichloromethane and washed with water three times. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on SiO_2, eluted with ethyl acetate/petroleum ether (50:50).

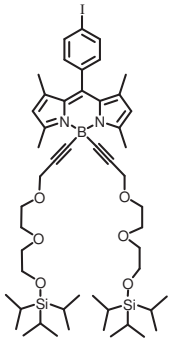
General procedure 10 for the Vilsmeier reaction.

In a Schlenk tube containing anhydrous DMF at 0°C was added 1.2 equivalent of $POCl_3$. The mixture was stirred and then gradually warmed at room temperature over a period of 1h. The aromatic derivative was added in the mixture and then heated at 60°C during 12h. The solution was poured into ice-water. The pH was adjusted to 7 with sodium hydroxide solution. The reaction mixture was extracted with ether. The organic layer was washed three times with water and dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure and purified by silica-gel column chromatography to afford the desired compound.

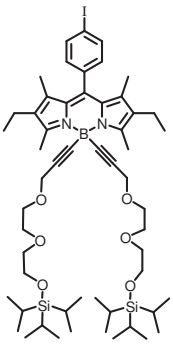
Chapitre II

2-Naphthalenecarboxaldehyde-6-[[tris(1-methylethyl)silyl]oxy] (compound **11**)[8] and 4-(Triisopropylsilyloxy)benzaldehyde (compound **10**)[8] were prepared according to the respective references.

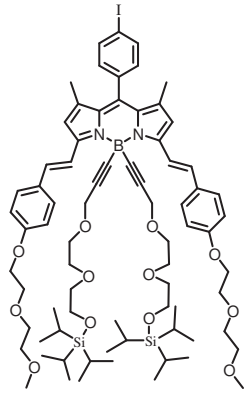
Compound 6a was prepared according to the general procedure 2 from 620 mg (2.06 mmol) of **PEG 1**, 1.7 mL of EtMgBr 1M in THF (1.7 mmol) and 310 mg of compound **5a** (0.69 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate/Petroleum ether (15/85) and afforded **6a** (626 mg, 90 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 300 MHz): 1.01-1.10 (m, 42H), 1.40 (s, 6H), 2.71 (s, 6H), 3.56 (t, 4H, ^3J = 5.8 Hz), 3.65 (s, 8H), 3.82 (t, 4H, ^3J = 5.8 Hz), 4.18 (s, 4H), 6 (s, 2H), 7.06 (d, 2H, ^3J = 8.3Hz), 7.82 (d, 2H, ^3J = 8.3Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): 12.1, 15.0, 16.2, 18.1, 59.8, 63.1, 69, 70.8, 72.9, 94.6, 121.8, 129.4, 130.4, 135.3, 138.3, 140.1, 140.9, 155.7. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1010.6 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{51}H_{80}BIN_2O_6Si_2$ (Mr = 1011.07): C, 60.58; H, 7.98; N, 2.77. Found: C, 60.78; H, 8.14; N, 2.54.



Compound 6b was prepared according to the general procedure 2 from 711 mg (2.4 mmol) of **PEG 1**, 1.97 mL of EtMgBr 1M in THF (1.97 mmol) and 400 mg of compound **5b** (0.79 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /Petroleum ether (15/85) and afforded **6b** (805 mg, 95 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 300 MHz): 0.95-1.12 (m, 48H), 1.29 (s, 6H), 2.30 (t, 4H, ^3J = 7.2 Hz), 2.68 (s, 6H), 3.56 (t, 4H, ^3J = 6.1 Hz), 3.64 (s, 8H), 3.82 (t, 4H, ^3J = 6.1 Hz), 4.18 (s, 4H), 7.05 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 7.81 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz):12.1, 14.0, 14.8, 17.3, 18.0, 59.7, 62.9, 68.8, 70.7, 72.7, 94.3, 128.8, 130.6, 133.0, 136.0, 138.1, 138.4, 153.9. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1066.4 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{55}H_{88}BIN_2O_6Si_2$ (Mr = 1067.18): C, 61.90; H, 8.31; N, 2.62. Found: C, 61.72; H, 8.04; N, 2.44.

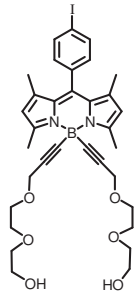


Compound 6c was prepared according to the general procedure 2 from 308 mg (1.02 mmol) of **PEG 1**, 0.85 mL of EtMgBr 1M in THF (0.85 mmol) and 280 mg of compound **5c** (0.34mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /Petroleum ether (50/50) and afforded **6c** (435 mg, 92 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 200 MHz): 1.01 (s, 42H),

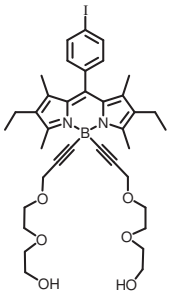


1.45 (s, 6H), 3.23-3.27 (m, 4H), 3.33-3.41 (m, 10H), 3.46-3.50 (m, 4H), 3.57-3.62 (m, 4H), 3.68-3.76 (m, 8H), 3.86-3.91 (m, 4H), 4.14-4.21 (m, 8H), 6.61 (s, 2H), 6.95 (d, 4H, ^3J = 8.8Hz), 7.06-7.14 (m, 4H), 7.56 (d, 4H, ^3J = 8.8Hz), 7.84 (d, 2H, ^3J = 8.1Hz), 8.06 (d, 2H, ^3J = 16.1Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz): 12.8, 15.2, 18.0, 59.5, 61.7, 68.4, 70.1, 72.3, 91.5, 94.6, 118.1, 119.0, 120.5, 128.9, 130.2, 130.7, 131.3, 134.3, 135.3, 136.8, 138.2, 140.1, 152.2, 157.2. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1422.6 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{75}H_{108}BIN_2O_{12}Si_2$ (Mr = 1423.55): C, 63.28; H, 7.65; N, 1.97; Found: C, 63.40; H, 7.97; N, 2.24.

Compound 7a was prepared according to the general procedure 6. 300 mg compound **6a** was dissolved in 30 mL of ethanol and 10 mL of HCl 2M was added. The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /ethanol (80/20) and afforded **7a** (186 mg, 90 %). ^1H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 1.39 (s, 6H), 2.72 (s, 6H), 3.56-3.74 (m, 16H), 4.18 (s, 4H), 6.02 (s, 2H), 7.06 (d, 2H, ^3J = 8.2 Hz), 7.83 (d, 2H, ^3J = 8.2 Hz). *The two OH protons are likely exchanged with residual water.* ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz): 15.0, 16.2, 29.8, 59.8, 61.9, 68.9, 70.4, 72.6, 94.7, 121.9, 123.4, 129.4, 130.3, 135.1, 138.4, 140.2, 141.1, 155.6, 197.5. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 697.7 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{33}H_{40}B_2IN_2O_6$ (Mr = 698.39): C, 56.75; H, 5.77; N, 4.01. Found: C, 56.57; H, 5.47; N, 3.72.

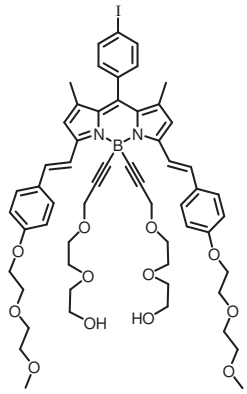


Compound 7b was prepared according to the general procedure 6. 300 mg compound **6b** was dissolved in 30 mL of ethanol and 10 mL of HCl 2M was added. The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /ethanol (80/20) and afforded **7b** (190 mg, 90 %). ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.97 (t, 6H, ^3J = 7.2 Hz), 1.29 (s, 6H), 2.31(q, 4H, ^3J = 7.2 Hz), 2.68 (s, 6H), 3.54-3.70 (m, 16H), 4.16 (s, 4H), 7.04 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 7.80 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz). *The two OH protons are likely exchanged with residual water.* ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 12.1, 14.1, 14.8, 17.3, 59.7, 61.7, 68.7, 70.3, 72.5, 90.5, 94.3, 128.7, 130.5, 133.0, 135.9, 136.1, 138.1, 138.5, 153.9. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 755.2 ([M+H$^+$], 100). Anal. Calcd for $C_{37}H_{48}BIN_2O_6$ (Mr = 754.50): C, 58.90; H, 6.41; N, 3.71. Found: C, 58.74; H, 6.44; N, 3.47.



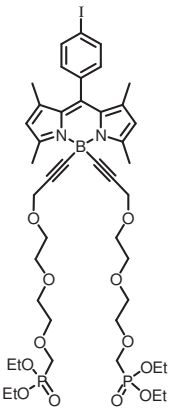
Compound 7c was prepared according to the general procedure 6. 430 mg compound **6c** was dissolved in 40 mL of ethanol and 15 mL of HCl 2M was added. The column (SiO_2) was

performed with a mixture of ethyl acetate /ethanol (80/20) and afforded **7c** (300 mg, 91 %).

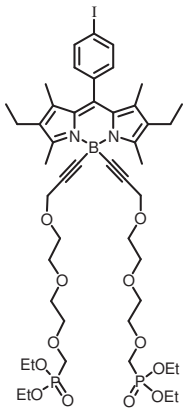


^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 1.47 (s, 6H), 3.28-3.30 (m, 4H), 3.40-3.42 (m, 10H), 3.54-3.63 (m, 12H), 3.74-3.76 (m, 4H), 3.89-3.91 (m, 4H), 4.16 (s, 4H), 4.19-4.22 (m, 4H), 6.64 (s, 2H), 6.99 (d, 4H, ^{3}J = 9.05Hz), 7.11-7.15 (m, 4H), 7.59 (d, 4H, ^{3}J = 8.6Hz), 7.85 (d, 2H, ^{3}J = 8.6Hz), 8.10 (d, 2H, ^{3}J = 16.4Hz). *The two OH protons are likely exchanged with residual water.* ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 15.3, 29.2, 59.6, 61.7, 67.7, 68.5, 69.9, 70.2, 72.1, 72.4, 94.7, 115.3, 118.2, 119.2, 128.9, 130.2, 130.8, 131.4, 134.2, 135.3, 136.9, 138.3, 140.2, 152.2, 159.7. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1110.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{57}H_{68}BIN_2O_{12}$ (Mr = 1110.87): C, 61.63; H, 6.17; N, 2.52. Found: C, 61.41; H, 6.44; N, 2.71.

Compound 8a was prepared according to the general procedure 4 from 36 mg (0.91 mmol) of NaH, 330 mg of compound **7a** (0.4 mmol) and 322 mg of $TfOCH_2P(O)(OEt)_2$ (1.2 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /ethanol (80/20) and afforded **8a** (140 mg, 35 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 1.32 (t, 12H, ^{3}J = 7.2 Hz), 1.39 (s, 6H), 2.70 (s, 6H), 3.60-3.73 (m, 16H), 3.83 (d, 2H, $^2J_{P,H}$ = 7.9 Hz), 4.10-4.20 (m, 12H), 6 (s, 2H), 7.06 (d, 2H, ^{3}J = 8.3 Hz), 7.82 (d, 4H, ^{3}J = 8.3 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): 14.9, 16.1, 16.5, 16.6, 59.7, 62.4, 62.5, 67.1, 68.8, 70.5, 72.5, 72.7, 90.8, 94.6, 121.8, 129.4, 130.3, 135.1, 138.3, 140.1, 140.9, 155.5. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 21.4. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 998.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{43}H_{62}BIN_2O_{12}P_2$ (Mr = 998.62): C, 51.72; H, 6.26; N, 2.81. Found: C, 51.49; H, 5.97; N, 2.62.

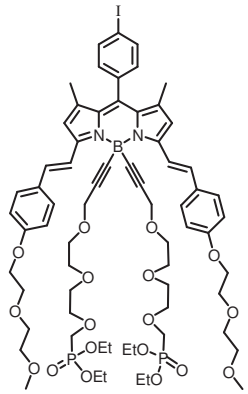


Compound 8b was prepared according to the general procedure 4 from 1 mg (0.52 mmol) of NaH, 200 mg of compound **7b** (0.23 mmol) and 182 mg of $TfOCH_2P(O)(OEt)_2$ (0.27 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /ethanol (80/20) and afforded **8b** (83 mg, 35 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.96 (t, 6H, ^{3}J = 7.2 Hz), 1.28-1.33 (m, 18H), 2.29 (q, 6H, ^{3}J = 7.2 Hz), 2.66 (s, 6H), 3.59-3.72 (m, 16H), 3.82 (d, 2H, $^2J_{P,H}$ = 7.9 Hz), 4.09-4.18 (m, 12H), 7.04 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 7.80 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz): 12.1, 14.0, 14.8, 16.5, 17.4, 59.7, 62.5, 63.8, 67.1, 68.8, 70.5, 72.5, 94.3, 128.7, 130.6, 133.0, 135.9, 136.1, 138.2, 138.5, 153.8.



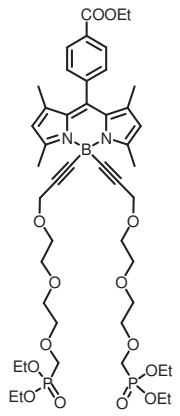
^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 21.3. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1055.2 ([M+H$^+$], 100). Anal. Calcd for $C_{47}H_{70}BIN_2O_{12}P_2$ (Mr = 1054.72): C, 53.52; H, 6.69; N, 2.66. Found: C, 53.27; H, 6.32; N, 2.41.

Compound 8c was prepared according to the general procedure 4 from 14mg (0.2 mmol) of



NaH, 100 mg of compound **7c** (0.009 mmol) and 73 mg of $TfOCH_2P(O)(OEt)_2$ (0.68 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /ethanol (80/20) and afforded **8c** (55 mg, 45 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 1.29 (t, 12H, ^{3}J = 7.1Hz), 1.45 (s, 6H), 3.19-3.23 (m, 4H), 3.40-3.49 (m, 14H), 3.57-3.63 (m, 8H), 3.71-3.80 (m, 8H), 3.86-3.91 (m, 4H), 4.04-4.25 (m, 16H), 6.62 (s, 2H), 6.93-7.13 (m, 8H), 7.55 (d, 4H, ^{3}J = 7.7Hz), 7.83 (d, 2H, ^{3}J = 8.4Hz), 8.04 (d, 2H, ^{3}J = 16.4Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz): 15.2, 16.5, 27.0, 59.2, 59.5, 62.4, 62.5, 63.7, 67, 67.6, 68.4, 69.8, 70.3, 70.9, 72.1, 72.4, 72.6, 94.7, 115.2, 118.2, 119.1, 128.9, 130.2, 130.8, 131.3, 134.2, 135.3, 136.8, 138.3, 140.1, 152.2, 159.6. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 21.4. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1409.5 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{67}H_{90}BIN_2O_{18}P_2$ (Mr = 1411.1): C, 57.03; H, 6.43; N, 1.99. Found: C, 57.38; H, 6.74; N, 1.84.

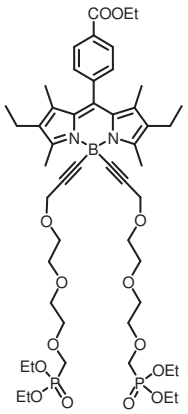
Compound 9a was prepared according to the general procedure 3 from 60 mg (0.06 mmol) of



8a, 3 mL of ethanol and 5 mg of $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ in a benzene/NEt_3 mixture (10 mL/3 mL). The reaction mixture was stirred at 70°C overnight. The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /ethanol (80/20) and afforded **9a** (50 mg, 88 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 1.28-1.38 (m, 18H), 1.40 (t, 3H, ^{3}J = 7.3Hz), 2.69 (s, 6H), 3.59-3.73 (m, 16H), 3.83 (d, 2H, $^2J_{P,H}$ = 7.9 Hz), 4.08-4.18 (m, 12H), 4.38 (q, 4H, ^{3}J = 8.3 Hz), 6 (s, 2H), 7.39 (d, 2H, ^{3}J = 8.3 Hz), 8.14 (d, 2H, ^{3}J = 8.3 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz): 14.4, 14.8, 16.1, 16.5, 16.7, 59.7, 61.4, 62.4, 62.5, 63.8, 67.1, 68.8, 70.5, 70.6, 72.5, 72.7, 121.8, 129.1, 130.3, 131.0, 140.3, 140.9, 155.6, 166.1. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 21.4. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 943.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{46}H_{67}BN_2O_{14}P_2$ (Mr = 944.78): C, 58.48; H, 7.15; N, 2.97. Found: C, 58.71; H, 6.95; N, 2.75.

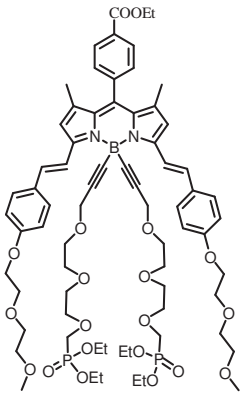
Compound 9b was prepared according to the general procedure 3 from 80 mg (0.07 mmol) of **8b,** 3 mL of ethanol and 5 mg of $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ in a benzene/NEt_3 mixture (10 mL/3 mL).

The reaction mixture was stirred at 70°C overnight. The column (SiO_2) was performed with a



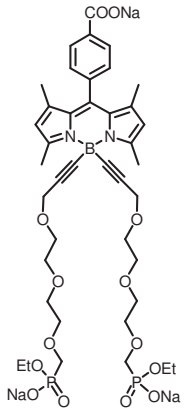
mixture of ethyl acetate /ethanol (80/20) and afforded **9b** (47 mg, 62 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 300 MHz): 0.97 (t, 6H, ^{3}J = 7.3 Hz), 1.22 (s, 6H), 1.31 (t, 12H, ^{3}J = 7.3 Hz), 1.41 (t, 3H, ^{3}J = 6.9 Hz), 2.29 (q, 4H, ^{3}J = 7.3 Hz), 2.67 (s, 6H), 3.60-3.74 (m, 16H), 3.82 (d, 4H, $^{2}J_{P,H}$ = 7.9 Hz), 4.09-4.19 (m, 12H), 4.40 (q, 2H, ^{3}J = 7.3 Hz), 7.39 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz), 8.14 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz): 12.0, 14.0, 14.4, 14.8, 16.5, 16.6, 17.4, 59.7, 61.4, 62.4, 63.8, 67.1, 68.8, 70.5, 72.5, 72.7, 90.6, 128.6, 128.9, 130.2, 130.8, 133.1, 136.1, 138.8, 141.2, 154.0, 166.3. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 21.3. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1000.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{50}H_{75}BN_2O_{14}P_2$ (Mr = 1000.89): C, 60.00; H, 7.55; N, 2.80. Found: C, 60.29; H, 7.21; N, 2.61.

Compound 9c was prepared according to the general procedure 3 from 140 mg (0.09 mmol)



of **8c,** 3 mL of ethanol and 5 mg of $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ in a benzene/NEt_3 mixture (10 mL / 3 mL). The reaction mixture was stirred at 70°C overnight. The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /ethanol (60/40) and afforded **9c** (110 mg, 80 %).^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 1.28 (t, 12H, ^{3}J = 7.1Hz), 1.38-1.44 (m, 9H), 3.21-3.24 (m, 4H), 3.38-3.49 (m, 14H), 3.56-3.61 (m, 8H), 3.70-3.78 (m, 8H), 3.86-3.89 (m, 4H), 4.06-4.19 (m, 16H), 4.41 (q, 2H, ^{3}J = 7.2Hz), 6.60 (s, 2H), 6.94 (d, 4H, ^{3}J = 8.9Hz), 7.10 (d, 2H, ^{3}J = 16.2Hz), 7.45 (d, 2H, ^{3}J = 8.2Hz), 7.54 (d, 4H, ^{3}J = 8.9Hz), 8.05 (d, 2H, ^{3}J = 16.2Hz), 8.16 (d, 2H, ^{3}J = 8.2Hz). ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 21.4. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1356.6 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{70}H_{95}BN_2O_{20}P_2$ (Mr = 1357.26): C, 61.94; H, 7.05; N, 2.06;. Found: C, 62.25; H, 7.23; N, 2.28.

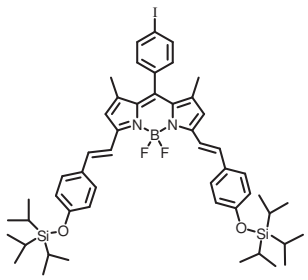
Compound SV1 was prepared according to the general procedure 8 from 50 mg (0.05mmol)



of compound **9a** and 100 mg of NaOH (2.5 mmol). After recrystalisation we obtained 25mg of compound **SV1** (50%). ^{1}H NMR (CD_3OD, 200 MHz): 1.29 (t, 6H, ^{3}J = 7.12 Hz), 1.38 (s, 6H), 2.70 (s, 6H), 3.74-3.82 (m, 20H), 4.05-4.15 (m, 8H), 6.10 (s, 2H), 7.46 (d, 2H, ^{3}J = 8.34Hz), 8.18 (d, 2H, ^{3}J = 8.34Hz). ^{13}C NMR (CD_3OD, 75 MHz): 11.1, 14.1, 16.3, 59.1, 60.6, 66.3, 67.8, 68.5, 70.0, 71.9, 72.1, 121.1, 128.1, 129.0, 130.1, 133.1, 136.5, 138.3, 138.9, 140.8, 153.5. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 16.2. ESI-MS

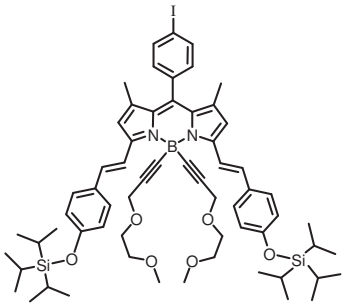
CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1% TFA 904.1 ([M-Na+H], 100). Anal. Calcd for $C_{40}H_{52}BN_2Na_3O_{14}P_2$ (Mr = 926.57): C, 51.85; H, 5.66; N, 3.02. Found: C, 51.58; H, 5.49; N, 2.85.

Compound SV2 was prepared according to the general procedure 8 from 50 mg (0.05 mmol) of compound **9b** and 100 mg of NaOH (2.5 mmol). After recrystalisation (CH_2Cl_2/Petroleum ether)we obtained 24 mg of compound **SV2** (48%). ^{1}H NMR (CD_3OD, 400 MHz): 0.99 (t, 6H, ^{3}J = 7.8Hz), 1.24 (t, 6H, ^{3}J = 7.0Hz), 1.32 (s, 6H), 2.36 (q, 4H, ^{3}J = 7.4Hz), 2.69 (s, 6H), 3.61-3.67 (m, 20H), 3.96 (m, 4H), 4.19 (s, 4H), 7.32 (d, 2H, ^{3}J = 8.2Hz), 8.12 (d, 2H, ^{3}J = 8.1Hz). ^{13}C NMR (CD_3OD, 75 MHz): 12.1, 14.3, 15.2, 17.2, 18.0, 23.4, 54.8, 60.2, 61.6, 67.3, 68.9, 69.5, 71.1, 73.1, 129.2, 130.1, 131.1, 134.1, 137.5, 139.3, 139.9, 141.9, 154.6, 1 74.6. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 16.1. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 959.2 ([M-Na], 100). Anal. Calcd for $C_{44}H_{60}BN_2Na_3O_{14}P_2$ (Mr = 982.68): C, 53.78; H, 6.15; N, 2.85. Found: C, 53.58; H, 5.95; N, 2.45.

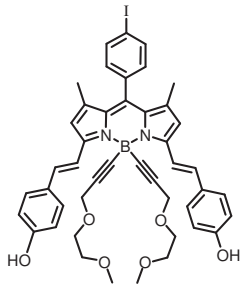


Compound 12 was prepared according to the general procedure 1 from 500 mg (1.11 mmol) of compound **5a**, 465 mg of 4-(triisopropylsilyloxy)benzaldehyde (compound **10**, 1.5eq., 1.66 mmol), dissolved in 20mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with a mixture of toluene/Petroleum ether (50/50) and afforded **12** (273 mg, 25 %). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz): 1.14 (d, 36H, ^{3}J = 7.1Hz), 1.26-1.40 (m, 6H), 1.52 (s, 6H), 6.86 (s, 2H), 7.02 (d, 4H, ^{3}J = 8.7Hz), 7.31 (d, 2H, ^{3}J = 8.3Hz), 7.47 (d, 2H, ^{3}J=16.2), 7.57-7.63 (m, 6H), 8.01 (d, 2H, ^{3}J = 8.3Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz): 12.8, 15.1, 18.1, 94.8, 117.3, 117.8, 120.5, 129.2, 129.9, 130.7, 133.0, 135.1, 136.3, 138.4, 141.6, 153.2, 157.4. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 970.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{51}H_{66}BF_2IN_2O_2Si_2$ (Mr = 970.97): C, 63.09; H, 6.85; N, 2.89. Found: C, 63.17; H, 6.97; N, 3.05.

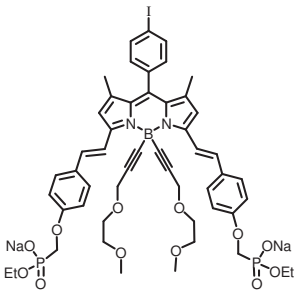
Compound 13 was prepared according to the general procedure 2 from 176 mg (1.54 mmol) of **PEG 2**, 1.28 mL of EtMgBr 1M in THF (1.28 mmol) and 500 mg of compound **12** (0.51 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate/Petroleum ether (10/90) and afforded **13** (532 mg, 90 %).^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 200 MHz): 1.15 (d, 36H, ^{3}J = 6.4Hz), 1.26-1.37 (m, 6H), 1.41-1.50 (m, 6H), 3.16 (s, 6H), 3.20-3.28 (m, 4H), 3.50-3.55 (m,



4H), 4.07 (s, 4H), 6.86 (s, 2H), 7.03 (d, 4H, ^3J = 8.6Hz), 7.28 (d, 2H, ^3J = 8.3Hz), 7.38 (d, 2H, ^3J = 16.4Hz), 7.64 (d, 4H, ^3J = 8.6Hz), 8.01 (d, 2H, ^3J = 8.3Hz), 8.2 (d, 2H, ^3J = 16.4Hz). ^{13}C NMR ($(CD_3)_2CO$, 50 MHz): 13.4, 15.2, 18.3, 58.7, 59.5, 69.1, 72.4, 95.2, 119.1, 120.0, 121.3, 129.8, 131.9, 135.3, 136.0, 139.2, 140.9, 153.2, 157.9, 193.6. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1158.6 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{63}H_{84}BIN_2O_6Si_2$ (Mr = 1159.24): C, 65.27; H, 7.30; N, 2.42. Found: C, 65.04; H, 7.18; N, 2.19.

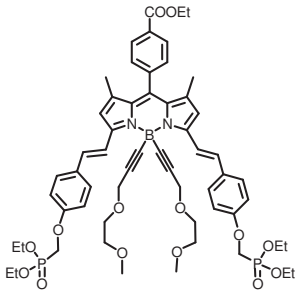


Compound 14 was prepared according to the general procedure 7 from 500 mg (0.43 mmol) of compound **13** and 195 mg of KOH (3.4 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/ ethyl acetate (80/20) and afforded **14** (328 mg, 90 %). ^1H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 1.48 (s, 6H), 3.08 (s, 6H), 3.13-3.16 (m, 4H), 3.49-3.64 (m, 4H), 4.29 (s, 4H), 6.65 (s, 2H), 6.93 (d, 4H, ^3J = 8.3Hz), 7.10-7.16 (m, 4H), 7.59 (d, 4H, ^3J = 9.1Hz), 7.85 (d, 2H, ^3J = 8.2Hz), 8.12 (d, 2H, ^3J = 15.8Hz). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 50MHz): 10.7, 11.7, 19.2, 55.2, 55.9, 64.9, 68.1, 91.5, 112.9, 114.7, 115.2, 125.9, 127.6, 131.4, 131.9, 135.2, 137.4. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 846.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{45}H_{44}BIN_2O_6$ (Mr = 846.56): C, 63.84; H, 5.24; N, 3.31. Found: C, 63.51; H, 5.54; N, 3.11.



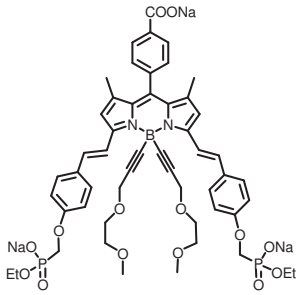
Compound 15 was prepared according to the general procedure 5 from 150 mg (0.75 mmol) of K_2CO_3, 210 mg of compound **14** (0.25 mmol) and 206 mg of $TfOCH_2P(O)(OEt)_2$ (1 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/ ethyl acetate (50/50) and afforded **15** (250 mg, 88 %). ^1H NMR ($CDCl_3$, 300MHz): 1.37 (t, 12H, ^3J = 7.2Hz), 1.46 (s, 6H), 3.15-3.19 (m, 10H), 3.48-3.52 (m, 4H), 4.14 (s, 4H), 4.21-4.33 (m, 12H), 6.62 (s, 2H), 7.02 (d, 4H, ^3J = 8.6Hz), 7.09-7.14 (m, 4H), 7.59 (d, 4H, ^3J = 8.6Hz), 7.84 (d, 2H, ^3J = 8.2Hz), 8.10 (d, 2H, ^3J = 16.2Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz): 15.2, 16.5, 58.9, 59.5, 60.7, 63.1, 64.1, 68.3, 71.6, 91.7, 94.7, 115.1, 118.2, 119.7, 128.9, 130.7, 131.2, 131.4, 133.8, 135.2, 137.1, 138.3, 140.2, 152.1, 159.2, 159.5. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 19.9. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1147.3 ([M+H$^+$], 100). Anal. Calcd for $C_{55}H_{66}BIN_2O_{12}P_2$ (Mr = 1146.78): C, 57.60; H, 5.80; N, 2.44. Found: C, 57.47; H, 5.60; N, 2.19.

Compound 16 was prepared according to the general procedure 3 from 130 mg (0.11 mmol)



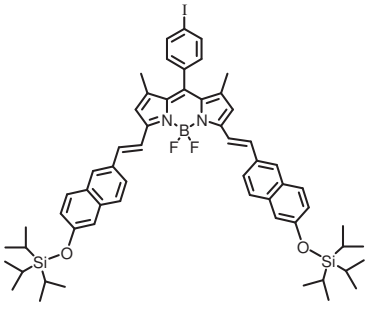
of **15,** 3 mL of ethanol and 8 mg of $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ in a benzene/NEt_3 mixture (10 mL / 3 mL). The reaction mixture was stirred at 70°C overnight. The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/methanol (98/2) and afforded **16** (120 mg, 97 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 1.36-1.46 (m, 21H), 3.16-3.20 (m, 10H), 3.49-3.52 (m, 4H), 4.15 (s, 4H), 4.21-4.33 (m, 12H), 4.40 (q, 2H, ^{3}J = 7.3Hz), 6.62 (s, 2H), 7.02 (d, 4H, ^{3}J = 8.6Hz), 7.12 (d, 2H, ^{3}J = 16.2Hz), 7.46 (d, 2H, ^{3}J = 8.2Hz), 7.60 (d, 4H, ^{3}J = 8.6Hz), 8.12 (d, 2H, ^{3}J = 16.2Hz), 8.18 (d, 2H, ^{3}J = 8.2Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz): 14.4, 15.1, 26.6, 58.9, 59.5, 60.7, 61.04, 63.0, 64.1, 68.3, 71.6, 115.1, 118.2, 119.7, 128.9, 129.1, 130.2, 131.1, 133.8, 137.4, 140.2, 140.5, 152.2, 159.2, 159.5, 166.2. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 20.1. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1092.3 ([M+H$^+$], 100). Anal. Calcd for $C_{58}H_{71}BN_2O_{14}P_2$ (Mr = 1092.45): C, 63.74; H, 6.55; N, 2.56. Found: C, 63.54; H, 6.27; N, 2.44.

Compound SR2 was prepared according to the general procedure 8 from 45 mg (0.04 mmol)



of compound **16** and 80 mg of NaOH (2 mmol). After recrystalisation we obtained 37 mg of compound **SR2** (85%). ^{1}H NMR (CD_3OD, 400 MHz): 1.28 (t, 6H ^{3}J = 6.96Hz), 1.48 (s, 6H), 3.17 (s, 6H), 3.20-3.22 (m, 4H), 3.53-3.55 (m, 4H), 4.03-4.15 (m, 12H), 6.76 (s, 2H), 7.09, (d, 4H, ^{3}J = 9.05Hz), 7.26 (d, 2H, ^{3}J = 16.4Hz), 7.39 (d, 2H, ^{3}J = 8.2Hz), 7.62 (d, 4H, ^{3}J = 9.1Hz), 8.11-8.15 (m, 4H). ^{13}C NMR (CD_3OD, 50 MHz): 15.2, 17.3, 17.4, 18.4, 58.4, 59.0, 60.0, 62.1, 62.3, 69.2, 72.6, 116.1, 119.0, 120.4, 129.5, 129.9, 131.2, 131.8, 132.5, 138.8, 139.9, 141.7, 153.5, 162.0, 162.3. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 13.7. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1% TFA 1127.3 ([M-Na + H$^+$], 100). Anal. Calcd for $C_{52}H_{56}BN_2Na_3O_{14}P_2$ (Mr = 1074.73): C, 58.11; H, 5.25; N, 2.61. Found: C, 57.80; H, 5.07; N, 2.31.

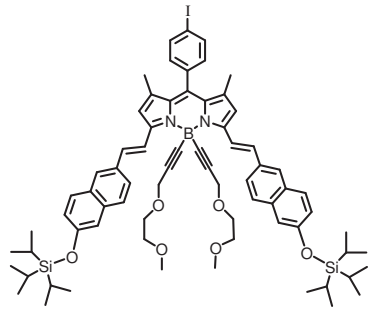
Compound 17 was prepared according to the general procedure 1 from 530 mg (1.17 mmol)



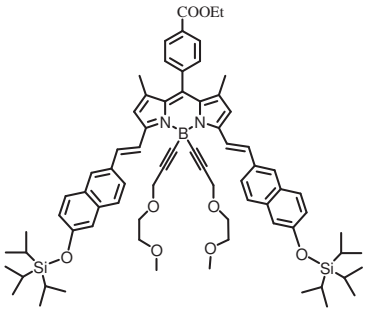
of compound **5a**, 582 mg 2-naphthalenecarboxaldehyde-6-[[tris(1-methylethyl)silyl]oxy] (compound **11**, 1.5 eq., 1.77 mmol), dissolved in 20 mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with a mixture of toluene/Petroleum ether (60/40) and afforded **17** (376 mg, 30 %). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 200 MHz):

1.15 (d, 36H, ^{3}J = 6.7Hz), 1.26-1.44 (m, 6H), 1.52 (s, 6H), 6.74 (s, 2H), 7.12-7.26 (m, 6H), 7.45 (d, 2H, ^{3}J = 16.2Hz), 7.72-7.91 (m, 12H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 50 MHz): 13.2, 15.1, 18.1, 95.2, 115.1, 118.3, 118.6, 123.1, 124.5, 127.7, 128.6, 129.6, 130.3, 131.0, 132.6, 133.6, 135.1, 135.6, 137.2, 137.5, 138.8, 142.5, 153.1, 155.43. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1070.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{59}H_{70}BF_2IN_2O_2Si_2$ (Mr = 1071.08): C, 66.16; H, 6.59; N, 2.62. Found: C, 66.28; H, 6.78; N, 2.52.

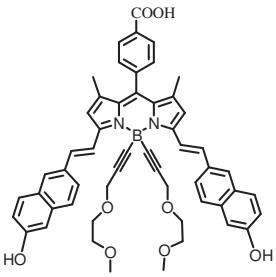
Compound 18 was prepared according to the general procedure 2 from 88 mg (0.77 mmol) of PEG 1, 0.65 mL of EtMgBr 1M in THF (0.65 mmol) and 275 mg of compound 17 (0.26 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/Petroleum ether (70/30) and afforded 18 (255 mg, 78 %). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 200 MHz):1.15 (d, 36H, ^{3}J = 6.9Hz), 1.26-1.39 (m, 6H), 1.53 (s, 6H), 3.0 (s, 6H), 3.03-3.08 (m, 4H), 3.44-3.49 (m, 4H), 4.12 (s, 4H), 6.78 (s, 2H), 7.15-7.27 (m, 6H), 7.39 (d, 2H, ^{3}J = 16.1Hz), 7.74-7.91 (m, 10H), 8.29 (d, 2H, ^{3}J = 16.1Hz). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 50 MHz): 13.2, 15.3, 18.1, 58.7, 59.5, 68.8, 71.9, 95.1, 115.1, 118.7, 120.5, 123.1, 124.3, 127.9, 128.6, 129.6, 130.3, 131.1, 131.9, 133.1, 134.4, 135.5, 137.8, 138.7, 141.1, 152.5, 155.3. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1257.7 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{71}H_{88}BIN_2O_6Si_2$ (Mr = 1258.53): C, 67.71; H, 7.04; N, 2.22. Found: C, 67.49; H, 6.72; N, 1.87.



Compound 19 was prepared according to the general procedure 3 from 250 mg (0.2 mmol) of **18,** 3 mL of ethanol and 13 mg of $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ in a benzene/NEt_3 mixture (10 mL/3 mL). The reaction mixture was stirred at 70°C overnight. The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/Petroleum ether (90/10) and afforded **19** (225 mg, 95 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 200 MHz): 1.19 (d, 36H, ^{3}J = 6.9Hz), 1.25-1.49 (m, 15H), 3.04-3.06 (m, 10H), 3.51-3.56 (m, 4H), 4.20 (s, 4H), 4.44 (q, 2H, ^{3}J = 7 Hz), 6.70 (s, 2H), 7.12-7.24 (m, 4H), 7.33 (d, 2H, ^{3}J = 16.2Hz), 7.48 (d, 2H, ^{3}J = 8.1Hz), 7.73-7.91 (m, 8H), 8.20 (d, 2H, ^{3}J = 8.3Hz), 8.34 (d, 2H, ^{3}J = 16.1Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz):12.9, 14.5, 15.2, 58.7, 59.5, 61.5, 68.3, 71.6, 91.9, 114.9, 118.5, 120.5, 122.7, 124.2, 127.7, 128.3, 129.2, 130.0, 130.3, 131.1, 131.5, 132.8, 135.1, 137.4, 140.2, 140.6, 152.3, 154.9, 166.2. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1204.5 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{74}H_{93}BN_2O_8Si_2$ (Mr = 1205.52): C, 73.73; H, 7.78; N, 2.32. Found: C, 73.60; H, 7.49; N, 2.02.

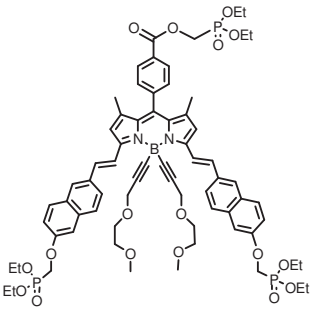


Compound 20 was prepared according to the general procedure 7 from 50 mg (0.04 mmol) of



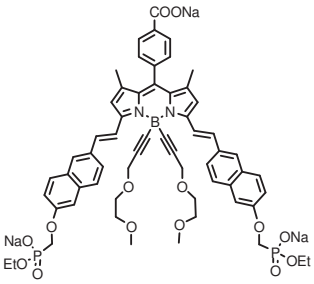
compound **19** and 18 mg of KOH (0.33mmol). The column (SiO_2) was performed with a ethyl acetate and afforded **20** (20 mg, 55 %). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz): 1.49 (s, 6H), 3.05 (s, 6H), 3.16-3.19 (m, 4H), 3.54-3.57 (m, 4H), 4.12 (s, 4H), 6.95 (s, 2H), 7.17-7.27 (m, 4H), 7.56-7.67 (m, 4H), 7.80-7.98 (m, 8H), 8.27 (d, 2H, ^{3}J = 8.3Hz), 8.43 (d, 2H, ^{3}J = 16.6Hz). *The two OH and COOH protons are likely exchanged with residual water* ^{13}C NMR ($(CD_3)_2CO$, 75MHz): 15.1, 58.5, 59.5, 69.1, 72.2, 110.2, 119.4, 119.8, 120.9, 124.8, 128.0, 129.3, 129.5, 130.2, 131.1, 131.3, 132, 133.1, 136.2, 136.4, 138.5, 141, 153.3, 15.2. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 864.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{54}H_{49}BN_2O_8$ (Mr = 864.79): C, 75.00; H, 5.71; N, 3.24. Found: C, 74.8; H, 5.39; N, 3.10.

Compound 21 was prepared according to the general procedure 5 from 22 mg (0.15 mmol) of



K_2CO_3, 46 mg of compound **20** (0.05 mmol) and 42 mg of derivative phosphonate (0.2 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /ethanol (80/20) and afforded **21** (52 mg, 80 %). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$ 300 MHz): 1.34-1.37 (m, 18H), 1.46 (s, 6H), 3.15 (s, 6H), 3.16-3.19 (m, 4H), 3.53-3.58 (m, 4H), 4.12-4.30 (m, 18H), 4.52 (d, 4H, $^2J_{P,H}$ = 10.2 Hz), 4.72 (d, 2H, $^2J_{P,H}$ = 8.3 Hz), 6.95 (s, 2H), 7.25-7.31 (m, 2H), 7.52-7.69 (m, 6H), 7.90-8.02 (m, 8H), 8.27 (d, 2H, ^{3}J = 16.6 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz):15.2, 16.7, 58.8, 59.6, 63.2, 68.4, 71.7, 107.3, 118.6, 119.2, 120.9, 124.7, 127.9, 128.2, 129.4, 129.7, 130.3, 130.7, 131.4, 133.3, 134.7, 134.9, 137.2, 140.3, 141.2, 152.4, 157.7. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 19.1; 18.9. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1314.4 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{69}H_{82}BN_2O_{17}P_3$ (Mr = 1315.12): C, 63.02; H, 6.28; N, 2.13;. Found: C, 63.37; H, 6.56; N, 2.37.

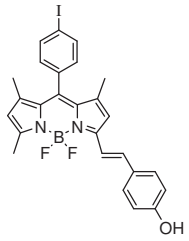
Compound SR3 was prepared according to the general procedure 8 from 40 mg (0.03 mmol)



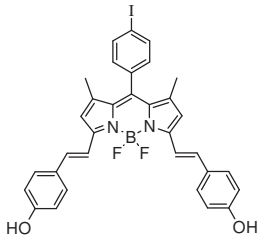
of compound **21** and 60 mg of NaOH (1.5 mmol). After recrystalisation we obtained 28 mg of compound **SR3** (80%). ^{1}H NMR (CD_3OD, 400 MHz): 1.29 (t, 6H, ^{3}J = 6.9 Hz), 1.51 (s, 6H), 3.01 (s, 6H), 3.08-3.10 (m, 4H), 3.53-3.56 (m, 4H), 4.11 (q, 4H, ^{3}J = 6.9Hz), 4.23 (d, 4H, $^2J_{P,H}$ = 10.2 Hz), 4.83 (s, 4H), 6.86 (s, 2H), 7.26-7.29 (m, 2H), 7.37-7.42 (m, 4H), 7.47 (d, 2H, ^{3}J = 16.4 Hz), 7.84-7.96 (m, 8H), 8.16 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz), 8.36 (d, 2H, ^{3}J = 16.4 Hz). ^{13}C NMR (CD_3OD, 50 MHz): 15.1, 17.2, 17.3, 58.8, 59.9, 62.1, 69.2, 72.4, 107.9, 119.2, 120.5, 121.7, 125.3,

128.9, 129.0, 129.4, 130.7, 131.0, 131.2, 132.7, 134.2, 135.9, 136.5, 138.7, 140.1, 140.3, 141.8, 153.4, 160.2, 174.5. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): 13.9. ESI-MS CH_2Cl_2/MeOH (50/50) 1% TFA 1127.3 ([M-Na + H^+], 100). Anal. Calcd for $C_{60}H_{60}BN_2Na_3O_{14}P_2$ (Mr = 1174.85): C, 61.34; H, 5.15; N, 2.38. Found: C, 61.01; H, 4.93; N, 2.12.

Compound 22a and **22b** was prepared according to the general procedure 6 from 560 mg (1.24 mmol) of compound **1**, 230 mg of 4-hydroxybenzaldehyde (1.88 mmol), dissolved in 20mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/ethyl acetate (90/10) and afforded **22a** (175 mg, 25%) and **22b** (400 mg, 48%).

Compound **22a** 

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz) : 1.43 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 6.03 (s, 1H), 6.59 (s,1H), 6.82 (d, 2H, ^3J = 8.6 Hz), 7.07 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 7.34 (d, 1H, ^3J = 17 Hz), 7.41-7.47 (m, 3H), 7.84 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz). *The phenol proton is likely exchanged with residual water.* ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75MHz): 14.2, 14.8, 15.1, 22.7, 34.5, 95.1, 116.2, 116.9, 117.9, 121.7, 129.5, 129.7, 130.7, 131.8, 132.9, 135, 136.7, 138.8, 139.1, 143.4, 153.8, 155.5, 157.3. ESI-MS 554.0 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{26}H_{22}BF_2IN_2O$ (Mr = 554.17): C, 56.35; H, 4.00; N, 5.05. Found: C, 56.04; H, 3.69; N, 4.74 %.

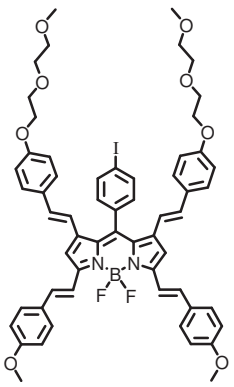
Compound **22b**. 

^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$ 300 MHz): 1.51 (s, 6H), 6.84 (s, 2H), 6.95 (d, 4H, ^3J = 8.6Hz), 7.32 (d, 2H, ^3J = 8.6 Hz), 7.42-7.60 (m, 8H), 8.01 (d, 2H, ^3J = 8.6 Hz), 8.82 (s, 2H). ^{13}C NMR ($(CD_3)_2CO$, 50MHz):14.8, 95.2, 116.9, 118,7, 129.3, 129.9, 131.8, 137.4, 139.2, 142.3, 159.7. ESI-MS 659.1([M+H^+], 100). Anal. Calcd for $C_{33}H_{26}BF_2IN_2O_2/H_2O$(Mr = 676.12): C, 58.61; H, 4.17; N, 4.14. Found: C, 58.54; H, 3.99; N, 3.94.

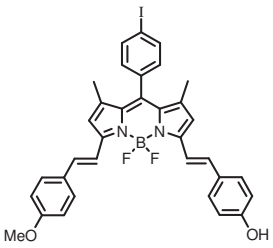
Compound A was prepared according to the general procedure 6 from 56 mg (96 µmol) of compound **23**, 17 mg of 4-hydroxybenzaldehyde (0.14 mmol), dissolved in 20mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/ethyl acetate/petroleum ether (50/10/40) and afforded **A** (45 mg, 68%). ^{1}H NMR (DMSO, 300 MHz) 1.42 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 3.00 (s, 6H), 6.77-6.93 (m, 6H), 7.22-7.51 (m, 10H), 7.93 (d, 2H, ^{3}J=8.3 Hz), 9.93 (s, 1H). ^{13}C NMR (DMSO, 50 MHz) 14.4, 14.5, 54.9, 95.6, 112.2, 112.9, 115.2, 116.1, 117.6, 118.30, 118.36, 118.42, 123.7, 127.5, 128.9, 129.0, 130.9, 131.7, 132.4, 134.0, 135.2, 136.2, 138.0, 138.5, 139.9, 140.7, 141.4, 151.1, 121.3, 153.6, 158.9. ESI-

MS 685.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{35}H_{31}BF_2IN_3O$ (Mr = 685.35): C, 61.34; H, 4.56; N, 6.13. Found: C, 61.04; H, 4.19; N, 5.87.

Compound B was prepared according to the general procedure 6 from 55 mg (80 µmol) of compound **25**, 90 mg of 4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)-benzaldehyde (0.4 mmol), dissolved in 20mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/ethyl acetate/petroleum ether (50/10/40) and afforded **B** (40 mg, 45%). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz) : 3.36 (s, 6H), 3.53-3.56 (m, 4H), 3.66-3.68 (m, 4H), 3.82 (t, 4H, ^{3}J = 4.7 Hz), 3.86 (s, 6H), 4.13 (t, 4H, ^{3}J = 4.7 Hz), 5.71 (d, 2H, ^{3}J = 16.4 Hz), 6.85-6.98 (m, 14H), 7.09 (s, 2H), 7.28 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 7.38 (d, 2H, ^{3}J = 16.4 Hz), 7.59-7.64 (m, 6H), 8.04 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 50 MHz) : 59.1, 67.9, 71.1, 72.3, 95.8, 111.4, 114.8, 115.3, 117.2, 119.4, 128.4, 129.5, 129.7, 130.2, 131.9, 132.8, 135.6, 136.9, 139.1, 142.7, 153.9, 159.4, 161.3. ESI-MS 1098.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{59}H_{58}BF_2IN_2O_8$ (Mr = 1098.81): C, 64.49; H, 5.32; N, 2.55. Found: C, 64.22; H, 5.02; N, 2.41.



Compound 26 : In a round bottomed flask containing K_2CO_3 (85.6 mg, 0.62 mmol) and 30 mL of CH3CN, was added compound **22b** (370 mg, 0.56 mmol) and the mixture was stirred at 80°C for 1h. After cooling to room temperature CH_3I (91.7 mg, 0.56 mmol) was added and the mixture was stirred at 80°C overnight. The mixture was washed with water three times and extracted with dichloromethane. The organic phase was dried over absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on SiO_2, eluted with CH_2Cl_2/ethyl acetate (90/10) and afforded 188 mg of **5** (50%). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 200 MHz) 1.50 (s, 6H), 3.86 (s, 3H), 6.85 (s, 2H), 6.95 (d, 2H, ^{3}J = 8.4 Hz), 7.04 (d, 2H, ^{3}J = 8.7 Hz), 7.31 (d, 2H, ^{3}J = 8.4 Hz), 7.50-7.64 (m, 8H), 8.01 (d, 2H, ^{3}J = 8.4 Hz), 8.91 (s, 1H). ^{13}C NMR ($(CD_3)_2CO$, 50 MHz) 15.3, 15.4, 56.1, 95.7, 115.7, 117.3, 119.1, 129.6, 130.5, 130.3, 130.7, 132.2, 136.0, 137.3, 138.1, 139.6, 160.2, 162.1. ESI-MS 672.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{34}H_{28}BF_2IN_2O_2$ (Mr = 672.31): C, 60.74; H, 4.20; N, 4.17. Found: C, 60.52; H, 4.35; N, 4.02.



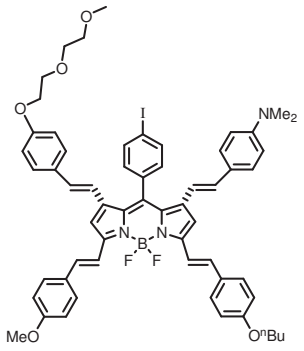
Compound 27. In a round bottomed flask containing K_2CO_3 (55 mg, 0.39 mmol) and 30 ml of CH_3CN was added compound **26** (132 mg, 0.19 mmol) and the mixture was stirred at 80°C

for 1h. After cooling to room temperature bromobutane (55 mg, 0.39 mmol) was added and the mixture was strirred at 80°C overnight. The mixture was washed with water three times. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on SiO_2, eluted with CH_2Cl_2 and afforded 167 mg of **27** (85%).^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 200 MHz) : 0.96 (t, 3H, ^{3}J = 7.3 Hz), 1.45-1.54 (m, 8H),1.75 (q, 2H, ^{3}J = 7.0 Hz), 3.81 (s, 3H), 3.98 (t, 2H, ^{3}J = 6.4 Hz), 6.62 (s, 2H), 6.89-6.93 (m, 4H), 7.06 (d, 2H, ^{3}J = 8.3 Hz), 7.22 (d, 2H, ^{3}J = 16.5 Hz), 7.51-7.57 (m, 6H), 7.83 (d, 2H, ^{3}J = 8.3 Hz). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 50 MHz) : 13.7, 14.8, 19.3, 31.3, 55.4, 68.4, 94.8, 114.4, 114.9, 116.6, 116.8, 117.6, 129.1, 129.2, 129.4, 130.7, 132.9, 134.8, 136.1, 136.3, 136.7, 138.4, 141.9, 142.0, 152.7, 152.9, 160.4, 160.7. ESI-MS 728.2 ([M], 100).Anal. Calcd for$C_{38}H_{36}BF_2IN_2O_2$ (Mr=728.41): C, 62.66; H, 4.98; N, 3.85. Found: C, 62.52; H, 4.75; N, 4.05.

Compound 28 was prepared according to the general procedure 6 from 100 mg (0.13 mmol) of compound **27**, 154 mg of 4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)-benzaldehyde (0.68 mmol), dissolved in 20mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/ethyl acetate/petroleum ether (50/10/40) and afforded **28** (45 mg, 35%). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz) : 0.99 (t, 3H, ^{3}J = 7.4 Hz), 1.49-1.56 (m, 2H), 1.63 (s, 3H), 1.75-1.83 (m, 2H), 3.30 (s, 3H), 3.49-3.53 (m, 2H), 3.64-3.67 (m, 2H), 3.82 (t, 2H, ^{3}J = 4.6 Hz), 3.88 (s, 3H), 4.08 (t, 2H, ^{3}J = 6.4 Hz), 4.16 (t, 2H, ^{3}J = 4.6 Hz), 5.57 (d, 1H, ^{3}J = 16.1 Hz), 6.94-7.07 (m, 10H), 7.34-7.41 (m, 3H), 7.57-7.66 (m, 8H), 8.11 (d, 2H, ^{3}J = 8.3 Hz). ^{13}C NMR (CDCl3, 50MHz) : 14.0, 15.6, 19.4, 31.4, 55.5, 59.3, 67.6, 68.3, 69.9, 70.9, 72.1, 95.3, 110.7, 114.4, 114.5, 114.97, 115.0, 115.3, 117.3, 117.2, 118.5, 118.5, 119.1, 128.5, 129.2, 129.3, 129.5, 129.6, 129.8, 130.1, 131.21, 131.25, 131.6, 135.2, 137.1, 137.4, 138.5, 158.9, 160.2, 160.5, 160.8. ESI-MS 934.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{50}H_{50}BF_2IN_2O_5$ (Mr = 934.65): C, 64.25; H, 5.39; N, 3.00. Found: C, 64.50; H, 5.60; N, 3.15.

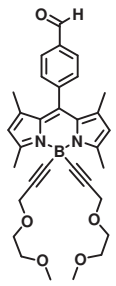
Compound C was prepared according to the general procedure 6 from 10 mg (11 µmol) of compound **28**, 3 mg of 4-(dimethylamino)benzaldehyde (21 µmol), dissolved in 10 mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/ethyl acetate/petroleum ether (50/10/40) and afforded **C** (13 mg, 56 %). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300MHz) : 0.99 (t, 3H,

^{3}J = 7.4 Hz), 1.48-1.56 (m, 2H), 1.74-1.84 (m, 2H), 2.99 (s, 6H), 3.31 (s, 3H), 3.49-3.53 (m, 2H), 3.64-3.67 (m, 2H), 3.80-3.83 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 4.07 (t, 2H, ^{3}J = 6.4 Hz), 4.15 (t, 2H, ^{3}J = 4.8 Hz), 5.70 (d, 1H, ^{3}J = 16.2 Hz), 5.76 (d, 1H, ^{3}J= 16.2 Hz), 6.71 (d, 2H, ^{3}J = 8.9 Hz), 6.90-7.05 (m, 12H), 7.33-7.41 (m, 4H), 7.57-7.68 (m, 8H), 8.16 (d, 2H, ^{3}J = 8.3 Hz). ^{13}C NMR ($(CD_3)_2CO$, 50MHz) : 14.1, 19.9, 32.3, 40.2, 55.7, 58.8, 68.40, 68.46, 70.2, 71.2, 72.7, 96.2, 111.3, 113.1, 115.4, 115.8, 115.9, 117.2, 117.2, 119.8, 125.9, 126.2, 128.8, 128.9, 129.7, 129.8, 130.1, 130.2, 130.3, 130.8, 132.2, 133.3, 133.9, 136.3, 136.8, 137.7, 137.5, 137.7, 139.7, 151.6, 160.1, 161.2, 161.3, 161.7. ESI-MS 1065.7 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{59}H_{59}BF_2IN_3O_5$ (Mr = 1065.82): C, 66.49; H, 5.58; N, 3.94. Found: C, 66.24; H, 5.37; N, 3.76.



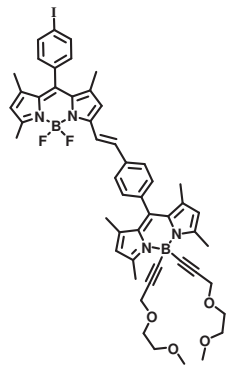
Chapitre III

Compound 3 was prepared according to the general procedure 9 from 238 mg (0.35 mmol) of **2**, 40 mg (0.56 mmol) of NaHCOO and 10 mol% of $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$. The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (50:50) and afforded **3** (140 mg, 70 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) : 1.32 (s, 6H), 2.72 (s, 6H), 3.35 (s, 6H), 3.51-3.55 (m, 4H), 3.62-3.67 (m, 4H), 4.19 (s, 4H), 6.01 (s, 2H), 7.76 (d, 4H, ^{3}J =7.8 Hz), 10.09 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50MHz): 14.8, 16.2, 59.0, 59.7, 68.6, 71.8, 91.0, 121.9, 129.0, 129.4, 130.3, 136.6, 139.7, 140.7, 142.0, 155.9, 191.6. ESI-MS 540.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{32}H_{37}BN_2O_5$ (Mr = 540.1): C, 71.11; H, 6.90; N, 5.18. Found: C, 70.74; H, 6.54; N, 4.87.

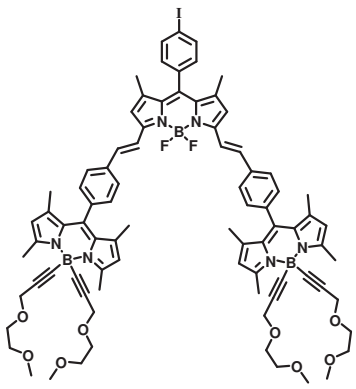


Compound 4 and **5** were prepared according to the general procedure 6 from 55 mg (0.12 mmol) of compound **1**, 100 mg of **3** (0.18 mmol), dissolved in 20mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/ethyl acetate (90/10) and afforded **4** (40 mg, 33%) and **5** (124 mg, 66%).

Compound **4** : ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 200 MHz) : 1.46 (s, 9H), 1.50 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 2.71 (s, 6H), 3.31 (s, 6H), 3.47-3.52 (m, 4H) 3.57-3.62 (m, 4H), 4.14 (s, 4H), 6.08 (s, 3H), 6.68 (s, 1H), 7.11 (d, 2H, ^{3}J = 8.5Hz), 7.27-7.37 (m, 3H), 7.67-7.75 (m, 3H), 7.89 (d, 2H, ^{3}J = 8.5Hz). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 50MHz): 14.9, 16.2, 58.9, 59.7, 69.2, 72.1, 95.2, 120.0, 121.9, 122.3, 128.3, 129.2, 129.7, 130.6, 134.8, 135.3, 136.2, 137.5, 138.9, 141.9, 155.7. ESI-MS 972.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{51}H_{53}B_2F_2IN_4O_4$ (Mr = 972.51): C, 62.99; H, 5.49; N, 5.76. Found: C, 62.72; H, 5.39; N, 5.52.



Compound **5** : ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): 1.46 (s, 12H), 1.52 (s, 6H), 2.70 (s, 12H), 3.31 (s, 12H), 3.47-3.50 (m, 8H) 3.56-3.60 (m, 8H), 4.13 (s, 8H), 6.07 (s, 4H) 6.73 (s, 2H), 7.52 (d, 4H, ^{3}J = 8.1 Hz), 7.35-7.39 (m, 6H) 7.75-7.81 (m, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): 14.9, 16.2, 58.9, 59.7, 69.2, 72.1, 91.6, 95.3, 118.5, 119.9, 121.9, 128.5, 129.3, 129.7, 130.8, 133.8, 134.8, 136.1, 136.4, 137.4, 138.6, 138.9, 141.8, 141.8, 143.1, 152.9, 155.8. ESI-MS 1495 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{83}H_{88}B_3F_2IN_6O_8$ (Mr = 1494,96): C, 66.68; H, 5.93; N, 5.62. Found: C, 66.42; H, 5.64; N, 5.32.



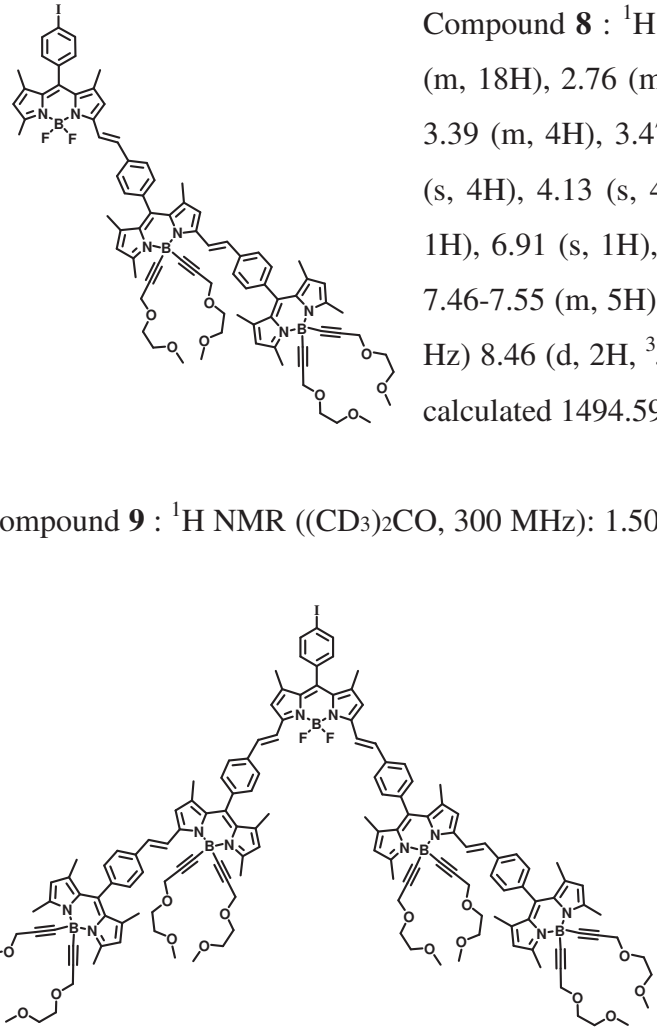
Compound 6 was prepared according to the general procedure 1 from 135 mg (1.18 mmol) of 2,5-dioxaoct-7-yne, 1 mL of EtMgBr 1M in THF (1 mmol) and 330 mg of compound **4** (0.34 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/ethyl acetate/ (80/20) and afforded **6** (200 mg, 52 %): ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz) : 1.48-1.52 (m, 12H), 2.74-2.76 (m, 9H), 3.19 (s, 6H), 3.27 (s, 6H), 3.35-3.63 (m, 16H), 4.10 (s, 4H), 4.13 (s, 4H), 6.17 (s, 2H), 6.23 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 7.29 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 7.47 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 7.89 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 7.96 (d, 2H, ^{3}J = 16.2 Hz), 8.01 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 15.0, 15.1, 16.2, 16.5, 58.7, 59.5, 59.6, 69.3, 72.3, 92.1, 92.8, 95.3, 119.1, 122.4, 122.7, 123.1, 128.6, 129.8, 130.2, 131.0, 131.2, 131.4, 133.9, 135.6, 136.2, 138.8, 139.2, 140.9, 141.7, 143.4, 142.5, 152.1, 156.0, 157.3. ESI-MS 1161.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{63}H_{71}B_2IN_4O_8$ (Mr = 1160.79): C, 65.19; H, 6.17; N, 4.83. Found: C, 64.89; H, 5.87; N, 4.55.

Compound 7 was prepared according to the general procedure 9 from 200 mg (0.17 mmol) of **6**, 13 mg (0.19 mmol) of NaHCOO and 10 mol% of $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$. The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate/CH_2Cl_2 (20:80) and afforded **6** (127 mg, 70 %). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz) : 1.42 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.50 (s, 6H), 2.75 (s, 6H), 2.79 (s, 3H), 3.19 (s, 6H), 3.27 (s, 6H), 3.35-3.62 (m, 16H), 4.11 (s, 4H), 4.13 (s, 4H), 6.17 (s, 2H), 6.24 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 7.45-7.48 (m, 3H), 7.71 (d, 2H, ^{3}J = 8.3Hz), 7.89 (d, 2H, $_3$J= 8.3Hz), 7.97 (d, 2H, ^{3}J =16.5Hz), 8.17 (d, 2H, ^{3}J = 8.3Hz). ^{13}C NMR ($(CD_3)_2CO$, 75MHz): 15.0, 16.3, 16.4, 58.7, 59.6, 69.2, 72.3, 92.1, 92.9, 119.2, 122.4, 122.7, 123.2, 128.6, 129.8, 130.2, 130.4, 130.8, 131.0, 134.1, 136.3, 137.9, 138.9, 140.5, 141.0, 141.7, 141.9, 142.3, 142.5, 152.3, 156.1, 157.5. ESI-MS 1063.4 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{64}H_{72}B_2N_4O_9$ (Mr = 1062.9): C, 72.32; H, 6.83; N, 5.27. Found: C, 72.04; H, 6.71; N, 5.02.

Compound 8 and **9** were prepared according to the general procedure 6 from 30 mg (0.062 mmol) of compound **1**, 100 mg of **7** (0.094 mmol), dissolved in 20mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2/ethyl acetate (70/30) and afforded **8** (9 mg, 10%) and **9** (110 mg, 70%).

Compound **8** : ^{1}H NMR ((CD$_3$)$_2$CO, 400 MHz): 1.49-1.57 (m, 18H), 2.76 (m, 12H), 3.20 (s, 6H), 3.27 (s, 6H), 3.37-3.39 (m, 4H), 3.47-3.49 (m, 4H), 3.52-3.62 (m, 8H), 4.12 (s, 4H), 4.13 (s, 4H), 6.17 (s, 2H), 6.21 (s, 1H), 6.24 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 7.33 (d, 2H, ^{3}J = 8.4 Hz), 7.46-7.55 (m, 5H), 7.79-7.91 (m, 5H), 8.03 (d, 2H, ^{3}J = 8.4 Hz) 8.46 (d, 2H, ^{3}J = 16 Hz). HRMS-EI: Found 1494.5918 calculated 1494.5956 for $C_{83}H_{88}F_2IB_3IN_6O_8$.

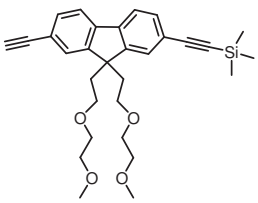
Compound **9** : ^{1}H NMR ((CD$_3$)$_2$CO, 300 MHz): 1.50 (s, 12H), 1.51 (s, 6H), 1.53 (s, 6H), 1.56 (s, 6H) 2.75 (s, 12H), 2.77 (s, 6H), 3.17 (s, 12H), 3.27, (s, 12H), 3.34-3.60 (m, 32H), 4.09 (s, 8H), 4.13 (s, 8H), 6.16 (s, 4H), 6.22 (s, 2H), 6.88 (s, 2H), 6.99 (s, 2H), 7.34 (d, 2H, ^{3}J = 8.1 Hz) 7.43-7.51 (m, 10H), 7.68 (d, 2H, ^{3}J = 15.8 Hz), 7.86-7.91 (m, 10H), 8.04 (d, 2H, ^{3}J = 8.1 Hz), 8.44 (d, 2H, ^{3}J = 16.50Hz). ^{13}C NMR ((CD$_3$)$_2$CO, 100 MHz) 15.1, 15.2, 16.1, 16.6, 58.7, 59.7, 69.2, 69.4, 72.4, 72.5, 83.0, 119.1, 122.5, 123.1, 124.4, 128.7, 128.9, 129.9, 130.3, 131.2, 131.5, 136.3, 136.8, 139.0, 141.2, 141.8, 142.6, 142.6, 145.1, 152.1, 156.1, 156.5, 157.3, 159.2. ESI-MS 2540.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{147}H_{158}F_2IB_5N_{10}O_{16}$ (Mr = 2539.84): C, 69.52; H, 6.27; N, 5.51. Found: C, 69.21; H, 6.07; N, 5.16.



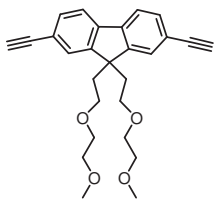
Compound 13. Compound **12** (370 mg, 0.7 mmol) was dissolved in THF (20 ml) and triethylamine (5 ml) in a Schlenk tube. After bubbling argon through the mixture for 30 min, [Pd(PPh$_3$)$_2$Cl$_2$)] (50 mg, 0.07 mmol), trimethylsilylacetylene (0.3 ml, 2.1 mmol) and CuI (14mg, 0.07mmol) were added and the mixture stirred at room temperature for 48 h. The solvent was evaporated and the residue treated with dichloromethane, washed with water and brine, filtered over hydroscopic cotton wool and rotary evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyle acetate-petroleum ether (*v/v* 20/80) to give 162 mg (40%) of **13 :** ^{1}H NMR

($CDCl_3$, 200MHz): 0.28 (s, 18H), 2.38 (t, 4H, ^3J=7.32 Hz), 2.69 (t, 4H, ^3J=7.67 Hz) 3.12-3.17 (m, 4H), 3.26-3.31 (m, 10H) 7.43-7.59 (m, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): 0.12, 39.72, 51.37, 59.13, 66.89, 70.06, 71.85, 95.09, 105.70, 120.05, 122.38, 127.02, 131.62, 140.17, 149.33. EI-MS 562.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{33}H_{46}O_4Si_2$ (Mr = 562.29): C, 70.41; H, 8.24. Found: C, 70.32; H, 8.18.

Compounds F and 14. Compound 2,7-ditrimethylsilylacetylene-9,9-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)fluorene (157 mg, 0.28 mmol) was dissolved in methyl alcohol (30 ml). K_2CO_3 (38 mg, 0.28 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 30 min. The mixture was then treated with water, extracted with dichloromethane, washed with brine and filtered over hydroscopic cotton wool. After rotary evaporation the residue was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyle acetate-petroleum ether (*v/v* 40/60) to give 50 mg (36%) of compound **14** and 68 mg (58%) of compound **F**. Compound **14**: ^1H NMR ($CDCl_3$, 200MHz): 0.27 (s, 9H), 2.37 (t, 4H, ^3J = 7.35 Hz), 2.70 (t, 4H, ^3J = 7.35 Hz), 3.13-3.30 (m, 15H), 7.43-7.61 (m, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): 0.10, 39.6, 51.4, 59.1, 66.9, 70.0, 71.8, 84.2, 95.1, 105.6, 120.1, 121.3, 122.5, 127.0, 124.1, 131.62, 131.7, 140.1, 140.4, 149.3, 149.4. EI-MS 490.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{30}H_{38}O_4Si$ (Mr = 490.25): C, 73.43; H, 7.41; Found: C, 73.59; H, 7.63.



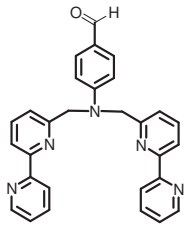
Compound **F**: ^1H NMR ($CDCl_3$, 200MHz): 2.37 (t, 4H, ^3J = 7.52 Hz), 2.73 (t, 4H, ^3J = 7.39 Hz), 3.13-3.30 (m, 16H), 7.54-7.62 (m, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): 39.57, 51.44, 59.08, 66.91, 70,71.29, 84.16, 120.18 121.40, 127.17, 131.77, 140.33, 149.46. ESI-MS 418.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{27}H_{30}O_4$ (Mr = 418.21): C, 77.48; H, 7.22. Found: C, 77.27; H, 7.04.



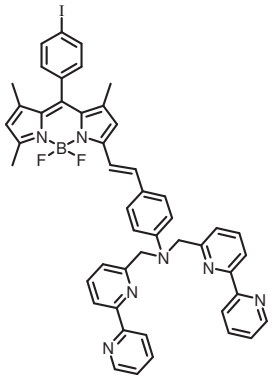
Compound 18 :In a Schlenk tube compound 16 (200 mg, 0.8 mmol), compound 17 (80 mg, 0.36 mmol) were dissolved in 15 ml of dry acetonitrile. Then K_2CO_3 (900 mg, 7.2 mmol) was added and the solution was heated at 80°C during four days. After cooling to rt, the mixture was washed with water and brine. The organic phase was filtered over hydroscopic cotton wool and rotary evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel eluting with a gradient of ethyl acetate/petroleum ether (20/80 to 50/50) to give compound 18 (160 mg, 80%). ^1H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) : 4.91 (s, 4H), 6.59 (d, 2H, ^3J = 8.85 Hz), 7.24-7.43 (m, 6H), 7.71-7.83 (m, 4H), 8.27 (d, 2H, ^3J = 7.8 Hz), 8.37 (d, 2H, ^3J = 7.8 Hz), 8.68 (d, 2H, ^3J = 4.3 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz) : 57.6, 91.2, 115.2, 119.6, 121.0, 121.3, 123.9, 137.0,

137.9, 148.3, 149.4, 156.2, 156.4, 157.9. ESI-MS: m/z: 555.1 (100) [M]+; elemental analysis calcd for $C_{28}H_{22}IN_5$ (Mr = 555.41): C, 60.55; H, 3.99; N, 12.61%. Found: C, 60.7; H, 3.85; N, 12.84%.

Compound 19 was prepared according to the general procedure 9 from 100 mg (0.22 mmol) of **18**, 23 mg (0.32 mmol) of NaHCOO and 10 mol% of $Pd(PPh_3)_2Cl_2$. The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (50:50) and afforded **19** (83 mg, 83 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) : 5.07 (s, 4H), 6.89 (d, ^{3}J = 8.8 Hz, 2H), 7.21-7.32 (m, 4H), 7.67-7.82 (m, 6H), 8.28 (d, ^{3}J = 8,04 Hz, 2H), 8.34 (d, ^{3}J = 8.04 Hz, 2H), 8.66 (d, ^{3}J = 4.02 Hz, 2H) 9.71 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz) : 57.3, 112.2, 119.8, 120.9, 121.2, 123.9, 126.4, 132.1, 137.0, 137.9, 149.2, 153.5, 155.8, 156.3, 156.8, 171.2, 190.3. ESI-MS: m/z: 457.2 (100) [M]+; elemental analysis calcd for $C_{29}H_{23}N_5O$ (Mr = 457.53): C, 76.13; H, 5.07; N, 15.31 %. Found: C, 76.4; H, 5.3; N, 15.5%.

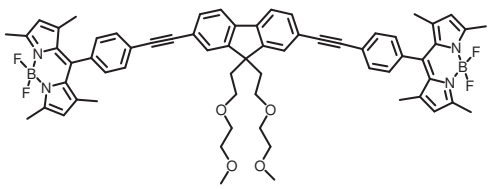


Compound A: was prepared according to the general procedure 6 from 85 mg (0.185 mmol) of compound **19**, 55 mg of **1** (0.123 mmol), dissolved in 20mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (30/70) and afforded **A** (72 mg, 65%). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): 1.40 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 4.99 (s, 4H), 5.97 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 6.85 (d, ^{3}J = 9 Hz, 2H), 7.07 (d, ^{3}J = 8.3 Hz, 2H), 7.18 (d, ^{3}J = 16.15 Hz, 1H), 7.27–7.31 (m, 5H), 7.41 (d, ^{3}J = 8.6 Hz, 2H), 7.73–7.84 (m, 6H), 8.29 (d, ^{3}J=7.9 Hz, 2H), 8.41 (d, ^{3}J = 7.9 Hz, 2H), 8.64 (d, ^{3}J = 4.1 Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.2, 15.0, 46.3, 57.6, 78.6, 83.1, 112.9, 115.1, 118.0, 119.7, 120.8, 121.1, 121.4, 122.9, 123.9, 125.8, 128.7, 129.5, 132.8, 136.1, 137.1, 137.6, 137.9, 138.0, 141.0, 142.7, 149.3, 149.7, 153.7, 154.8, 156.2 ppm; ESI-MS: m/z: 889.2 (100) [M]+; elemental analysis calcd for $C_{48}H_{39}BF_2IN_7$ (Mr = 889.58): C, 64.81; H, 4.42; N, 11.02%. Found: C, 64.52; H, 3.98; N, 10.84%.

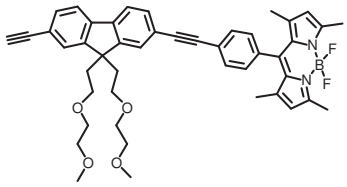


Compounds FD$_2$ and FD. 8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-4,4difluoro-4bora-3a,4a-diaza-s-indacene (90 mg, 0.21 mmol) and **F** (90 mg, 0.2 mmol) were dissolved in a mixture of benzene (20 ml) and triethylamine (5 ml). Argon was bubbled through the mixture for 30 min. $[Pd(PPh_3)_4]$ (25 mg, 0.02 mmol) was added and the mixture was stirred at 65°C for 18 h. The solvent was then rotary evaporated and the residue treated with dichloromethane, washed

with water and brine, filtered over hydroscopic cotton wool and rotary evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyle acetate-dichloromethane (*v/v* 10/90) to give 50 mg of compound **FD$_2$** and 33 mg of compound **FD**. Compound **FD$_2$**. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200MHz): 1.44 (s, 12H), 2.45-2.61 (m, 16H), 2.79 (t, 4H, ^{3}J= 7.30Hz), 3.17-3.35 (m, 14H), 6 (s, 4H), 7.29-7.72 (m, 14H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz):

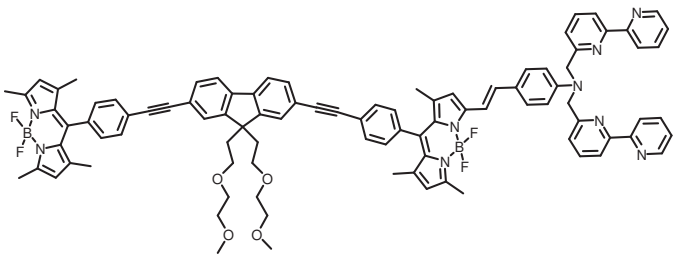


14.7, 29.8, 39.7, 51.4, 59.1, 67.0, 70.0, 71.8, 89.6, 91.4, 120.3, 121.5, 122.1, 124.1, 126.7, 128.4, 131.1, 132.4, 135.1, 140.2, 140.9, 143.1, 149.6, 155.9. ESI-MS 1062.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{65}H_{64}B_2F_4N_4O_4$ (Mr = 1062.5): C,73.45; H,6.07; N, 5.27. Found: C,73.12; H, 5.62; N, 5.09. Compound **FD**. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200MHz): 1.44 (s, 6H), 2.41 (t, 4H, ^{3}J= 7.30Hz), 2.56 (s,



6H), 2.76 (t, 4H, ^{3}J= 7.30Hz), 3.17-3.32 (m, 15H), 6 (s, 2H), 7.29-7.71 (m, 10H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): 14.7, 29.8, 39.6, 51.5, 59.1, 66.9, 70.0, 71.8, 84.1, 89.6, 91.4, 120.2, 120.3, 121.4, 122.1, 124.2, 126.7, 127.2, 128.4, 131.2, 131.8, 132.4, 135.1, 140.2, 140.4, 140.9, 143.1, 149.4,149.6, 155.9. EI-MS 740.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{46}H_{47}BF_2N_2O_4$ (Mr = 740.36): C, 74.59; H, 6.40; N, 3.78. Found: C, 74.38; H, 6.18; N, 3.56.

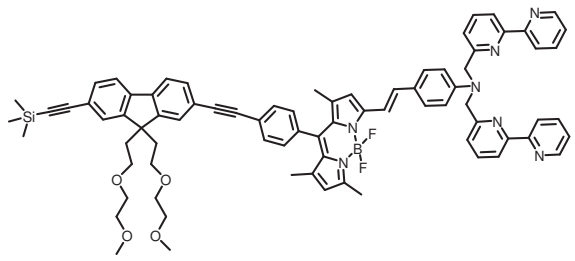
Compound FDA. Compound **A** (85 mg, 96 µmol) and compound **FD** (59 mg, 80 µmol) were



dissolved in a mixture of benzene (20ml) and triethylamine (5ml). Argon was bubbled through the mixture for 30 min. [$Pd(PPh_3)_4$] (10 mg, 8 µmol) was added and the mixture was stirred at 65°C for 18 h. The solvent was then rotary evaporated and the residue treated with dichloromethane, washed with water and brine, filtered over hydroscopic cotton wool and rotary evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane-petroleum ether (*v/v* 60/40) to give 50mg of compound **FDA**. ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 400MHz): 1.45 (s, 3H), 1.48 (s, 9H), 2.39 (t, 4H, ^{3}J = 6.98 Hz), 2.50 (s, 9H), 2.79 (t, 4H, ^{3}J = 7.3 Hz), 3.13-3.24 (m, 14H), 5.00 (s, 4H), 5.99 (s, 1H), 6.02 (s, 2H), 6.59 (s, 1H), 7.21-7.82 (m, 28H), 8.30 (d, 2H, ^{3}J = 8Hz,), 8.41 (d, 2H, ^{3}J = 7.8Hz,), 8.63 (d, 2H, ^{3}J = 3.7Hz,). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): 14.6, 14.7, 15.0, 29.8, 39.8, 51.5, 57.5, 59.1, 67.0, 70.1, 71.8, 89.6, 89.8, 91.3, 91.5, 112.9, 115.1, 117.9, 119.7, 120.3, 120.8, 121.1, 121.3, 122.1,

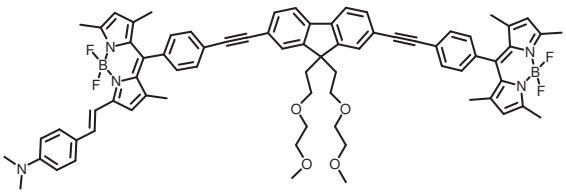
122.2, 123.8, 124.0, 124.2, 125.8, 126.7, 128.4, 128.8, 129.4, 131.3, 132.3, 132.4, 132.9, 135.1, 135.5, 137.0, 137,5, 137.8, 138.2, 140.2, 140.3, 140.9, 142.7, 143.1, 149.3, 149.6, 153.7, 154.8, 155.9, 156.2, 156.3, 157.8. EI-MS 1501.5 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{94}H_{85}B_2F_4N_9O_4$ (Mr = 1501.68): C, 75.15; H, 5.10; N, 8.39. Found: C, 74.87; H, 5.44; N, 8.19.

Compound FA. Compound **A** (98 mg, 0.11 mmol) and compound **14** (45 mg, 92 µmol) were



dissolved in a mixture of benzene (20ml) and triethylamine (5ml). Argon was bubbled through the mixture for 30 min. [$Pd(PPh_3)_4$] (10 mg, 8 µmol) was added and the mixture was stirred at 65°C for 18 h. The solvent was then rotary evaporated and the residue treated with dichloromethane, washed with water and brine, filtered over hydroscopic cotton wool and rotary evaporated. The residue was purified by column chromatography on alumina eluting with dichloromethane (100%) to give 40mg of **FA** (40%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300MHz): 0.28 (s, 9H), 1.47 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 2.43 (t, 4H, ^{3}J = 7.3 Hz), 2.55 (s, 3H), 2.75 (t, 4H, ^{3}J = 7.3 Hz), 3.16-3.31 (m, 14H), 5.00 (s, 4H), 5.97 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 7.15-7.33 (m, 8H, overlap with solvent), 7,45-7.86 (m, 16H), 8.32 (d, 2H, ^{3}J = 7.9Hz), 8.41 (d, 2H, ^{3}J = 7.9Hz), 8.70 (d, 2H, ^{3}J = 4.1Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 400MHz): 0.1, 14.1, 14.6, 15.0, 22.4, 34.28, 39.7, 51.4, 57.6, 59.1, 66.9, 70.1, 71.8, 89.6, 91.4, 105.7, 112.9, 117.9, 119.8, 120.1, 120.3, 121.2, 121.5, 122.1, 122.5, 123.9, 124.0, 125.9, 126.7, 127.0, 128.8, 129.4, 131.2, 131.7, 132.3, 135.5, 137.4, 138.0, 140.1, 140.3, 142.2, 142.7, 149.0, 149.3, 149.6, 153.75, 154.8, 155.9, 157.9. EI-MS 1193.4 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{78}H_{76}BF_2N_7O_4Si$ (Mr = 1193.58): C, 74.44; H, 6.16; N, 5.87. Found: C, 74.13; H, 6.36; N, 5.71.

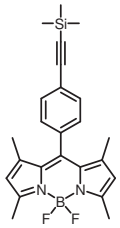
Compound FDA' was prepared according to the general procedure 6 from 69 mg (0.06



mmol) of compound **FD_2**, 8 mg of 4-dimethylaminobenzaldehyde (0.06 mmol), dissolved in 20 mL of toluene. The column (SiO_2) was performed with gradient of ethyl acetate/ petroleum ether (20/80 to 60/40) to give 32 mg of compound **FDA'** (45%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) : ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 400MHz):1.47 (s, 3H), 1.51 (s, 9H), 2.41 (t, 4H, ^{3}J = 7.20 Hz), 2.52 (s, 6H), 2.55 (s, 3H), 2.82 (t, 4H, ^{3}J = 7.20 Hz), 3.03 (s, 6H), 3.16-3.27 (m, 14H), 6.02 (s, 1H), 6.04 (s, 2H), 6.65 (s, 1H),

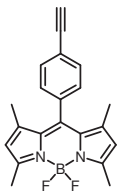
6.71 (d, 2H, ^{3}J = 9Hz), 7.24 (d, 1H, ^{3}J = 15.9Hz), 7.33-7.39 (m, 5H), 7.50 (d, 2H, ^{3}J = 9Hz), 7.59 (m, 2H), 7.68-7.75 (m, 8H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 400MHz): 14.56, 15.65, 14.97, 39.69, 51.42, 59.04, 66.92, 70.01, 71.77, 89.56, 89.71, 91.29, 91.40, 117.93, 120.28, 120.80, 121.42, 122.06, 122.15, 123.93, 124.12, 126.65, 128.34, 128.75, 129.33, 131.25, 132.23, 132.34, 132.91, 135.07, 135.47, 140.17, 140.23, 140.86, 142.63, 143.06, 149.52, 155.82. ESI-MS 1193.4 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{74}H_{73}B_2F_4N_5O_4$ (Mr = 1193.58): C, 74.44; H, 6.16; N, 5.87. Found: C, 74.21; H, 5.72; N, 5.59.

Compound 23. In a Schlenk tube compounds **1** (250 mg, 0.55 mmol) and



trimethylsilylacetylene (0.120 mL, 0.83 mmol) were dissolved in a mixture of benzene (10 mL) and diisopropylamine (5 mL). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, then [$Pd(PPh_3)_2Cl_2$] (40 mg), CuI (10 mg) were added and the mixture was stirred at 45°C for 18h. The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed three times with water and dried over absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (30/70) and afforded compound **23** as an orange powder (185 mg, 80 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 0.32 (s, 9H), 1.44 (s, 6H), 2.62 (s, 6H), 5.99 (s, 2H), 7.10 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz), 7.60 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz).

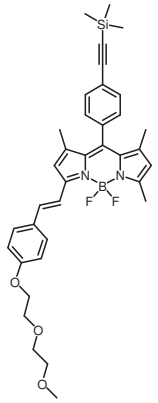
Compound A. In the round bottom flask with MeOH (5 mL) was added compound **23** (200



mg, 0.47 mmol) and K_2CO_3 (430 mg, 3.12 mmol). The reaction was agitated during 1 h at rt. Then the solvent was evaporated to dryness. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (30/70) and afforded compound **A** as an orange powder (142 mg, 86 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 1.40 (s, 6H), 2.59 (s, 6H), 3.18 (s, 1H), 6.01 (s, 2H), 6.98 (d, 2H, ^{3}J = 8.8 Hz), 7.48 (d, 2H, ^{3}J = 8.8 Hz).

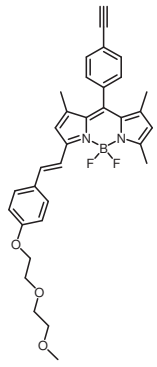
Compound 24 see experimental section chapter IV compound 6.

Compound 25. In a Schlenk tube compounds **24** (560 mg, 0.86 mmol) and



trimethylsilylacetylene (0.150 mL, 1.03 mmol) were dissolved in a mixture of benzene (15 mL) and diisopropylamine (10 mL). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, then $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (65 mg), CuI (16 mg) were added and the mixture was stirred at 50°C for 18h. The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed three times with water and dried over absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (30/70) and afforded compound **25** as a purple powder (400 mg, 74%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 0.32 (s, 9H), 1.44 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.60-3.64 (m, 2H), 3.74-3.79 (m, 2H), 3.88-3.93 (m, 2H), 4.18-4.23 (m, 2H), 6.03 (s, 1H), 6.61 (s, 1H), 6.95 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz), 7.18-7.31 (overlapping with solvent m, 3H), 7.54-7.66 (m, 5H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 0.0, 59.2, 67.6, 69.8, 70.8, 72.1, 95.9, 104.4, 115.0, 117.1, 117.8, 121.3, 124.0, 128.5, 129.1, 129.6, 132.8, 135.5, 136.4, 139.1, 142.1, 142.5, 153.8, 154.9, 159.8. EI-MS 626.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{36}H_{41}BF_2N_2O_3Si$ (Mr = 626.62): C, 69.00; H, 6.60; N, 4.47; Found: C, 68.73; H, 6.50; N, 4.17%.

Compound B. In the round bottom flask with MeOH (5 mL) was added compound **25** (195

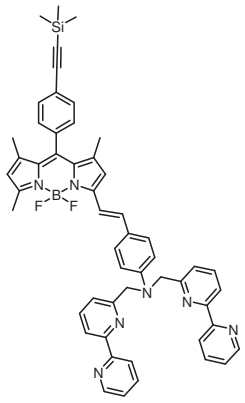


mg, 0.312 mmol) and K_2CO_3 (430 mg, 3.12 mmol). The reaction was agitated during 1 h at rt. Then the solvent was evaporated to dryness. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (30/70) and afforded compound **B** as a purple powder (75 mg, 44%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 1.40 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 3.18 (s, 1H), 3.39 (s, 3H), 3.56-3.60 (m, 2H), 3.70-3.75 (m, 2H), 3.84-3.89 (m, 2H), 4.14-4.19 (m, 2H), 5.99 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 6.92 (d, 2H, ^{3}J = 8.8 Hz), 7.20 (d, 1H, ^{3}J = 16.1 Hz), 7.28 (d, 2H, ^{3}J = 8.1 Hz), 7.50-7.64 (m, 5H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.6, 15, 59.2, 67.6, 69.8, 70.9, 72.1, 78.7, 83.1, 115,1, 117.1, 117.8, 121.4, 123.1, 128.6, 129.2, 129.6, 132.1, 132.9, 135.9, 136.5, 138.9, 155.1, 159.8, 163.9. EI-MS 554.4 ([M], 100) Anal. Calcd for $C_{33}H_{33}BF_2N_2O_3$ (Mr = 554.43): C, 71.49; H, 6.00; N, 5.05; Found: C, 71.17; H, 5.70; N, 4.72%.

Compound 26 see compound A in this chapter.

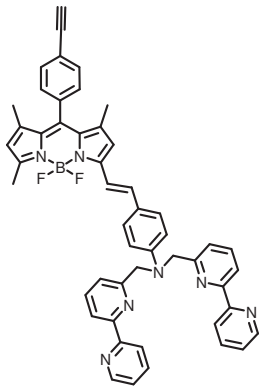
Compound 27. In a Schlenk tube compound **26** (120 mg, 0.13 mmol) and trimethylsilylacetylene (0.025 mL, 0.16 mmol) were dissolved in a mixture of benzene (10

mL) and diisopropylamine (5 mL). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, then



$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (10 mg), CuI (3 mg) were added and the mixture was stirred at 50°C for 18h. The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed three times with water and dried over absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (30/70) and afforded compound **27** as a dark powder (400 mg, 74%). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 200 MHz): 0.2 (s, 9H), 1.39 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 5.09 (s, 4H), 6.05 (s, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.97 (d, 2H, ^{3}J = 8.8 Hz), 7.41-7.44 (m, 10H), 7.64 (d, 2H, ^{3}J = 7.8 Hz), 7.82-7.89 (m, 4H), 8.37 (d, 2H, ^{3}J = 7.5 Hz), 8.48 (d, 2H, ^{3}J = 7.8 Hz), 8.65 (d, 2H, ^{3}J = 4.1 Hz). ^{13}C NMR ($(CD_3)_2CO$, 50 MHz): -0.1, 14.5, 14.9, 27.4, 58.1, 95.9, 105.3, 113.9, 115.0, 118.9, 119.9, 121.5, 122.3, 124.6, 124.8, 126.1, 129.7, 133.3, 136.4, 137.7, 138.5, 138.9, 139.1, 141.3, 143.5, 150.1, 150.8, 153.7, 155.7, 156.7, 159.0. EI-MS 859.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{53}H_{48}BF_2N_7Si$ (Mr = 859.89): C, 74.03; H, 5.63; N, 11.40; Found: C, 73.80; H, 5.40; N, 11.23%.

Compound C. In the round bottom flask with MeOH (5 mL) and THF (1 mL) was added

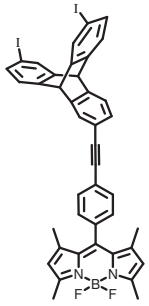


compound **27** (40 mg, 0.046 mmol) and K_2CO_3 (64 mg, 0.46 mmol). The reaction was agitated during 1 h at rt. Then the solvent was evaporated to dryness. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of petroleum ether/CH_2Cl_2/Et_3N (70/27/3) and afforded **C** (30 mg, 82%). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz): 1.41 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 3.81 (s, 1H), 5.13 (s, 4H), 6.07 (s, 1H), 6.80 (s, 1H), 7.01 (d, 2H, ^{3}J = 8.7 Hz), 7.38-7.48 (m, 10H), 7.70 (d, 2H, ^{3}J = 7.7 Hz), 7.86-7.92 (m, 4H), 8.37 (d, 2H, ^{3}J = 7.9 Hz), 8.48 (d, 2H, ^{3}J = 7.9 Hz), 8.66 (d, 2H, ^{3}J = 3.8 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 11.4, 14.5, 15.0, 46.3, 57.6, 83.1, 112.9, 117.9, 119.7, 121.1, 121.4, 122.9, 123.9, 125.8, 128.7, 129.5, 132.8, 136.1, 137.1, 137.6, 137.9, 138.0, 149.3, 149.7, 156.2, 156.3, 157.8. EI-MS 787.2 ([M], 100) Anal. Calcd for $C_{50}H_{40}BF_2N_7$ (Mr = 787.71): C, 76.24; H, 5.12; N, 12.45 Found: C, 76.04; H, 4.79; N, 12.12%.

Compound TA and **TA_3**. In a Schlenk tube compounds **T** (121 mg, 0.19 mmol) and **A** (100 mg, 0.29 mmol) were dissolved in a mixture of benzene (10 mL) and diisopropylamine (5

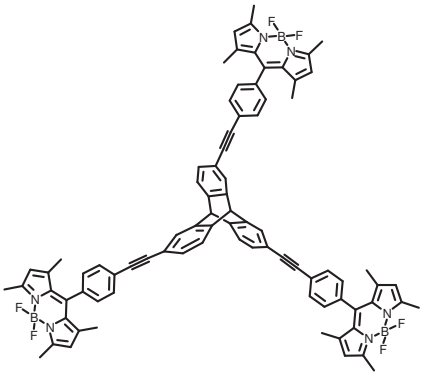
mL). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, then [$Pd(PPh_3)_4$] (8 mg) was added and the mixture was stirred at 70°C for 18h. The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed three times with water and dried over absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (30/70) and afforded compound **TA** as an orange powder (57 mg, 35%) and **TA_3** as an orange powder (52 mg, 21%).

TA: ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 1.43 (s, 6H), 2.56 (s, 6H), 5.33-5.34 (m, 2H), 5.99 (s, 2H),



7.14 (d, 2H, ^{3}J = 7.8 Hz), 7.22-7.29 (overlapping with solvent m, 3H), 7.36-7.40 (m, 3H), 7.57-7.63 (m, 3H), 7.75 (s, 2H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.7, 22.8, 29.5, 59.8, 32.1, 52.9, 88.3, 90.5, 120.3, 121.5, 124.1, 124.2, 125.7, 125.8, 127.1, 128.3, 129.4, 132.4, 132.9, 134.7, 135.1, 143.1, 144, 144.3, 144.4, 144.7, 146.7, 146.9, 155.9. EI-MS 852.0 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{41}H_{29}BF_2I_2N_2$ (Mr = 852.3): C, 57.78; H, 3.43; N, 3.29 Found: C, 57.57; H, 3.27; N, 3.12%.

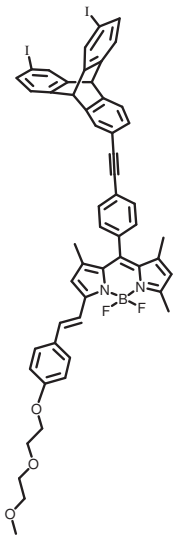
TA_3 : ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz): 1.46 (s, 18H), 2.51 (s, 18H), 5.89 (s, 2H), 6.14 (s,



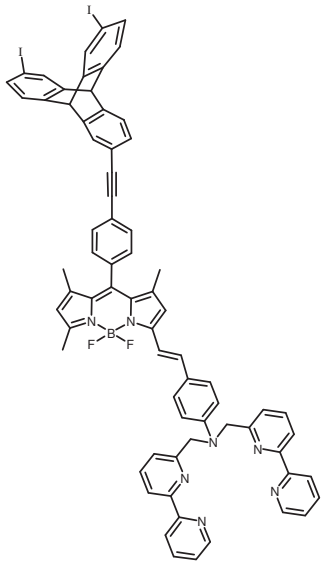
6H), 7.33-7.36 (m, 3H), 7.47 (d, 6H, ^{3}J = 8.4 Hz), 7.60-7.63 (m, 3H), 7.74-7.76 (m, 9H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.7, 22.8, 29.5, 29.8, 32.1, 52.9, 53.0, 88.3, 90.5, 120.3, 121.5, 124, 124.1, 124.2, 125.7, 127.1, 128.3, 129.4, 132.4, 132.8, 132.9, 133.0, 134.4, 134.7, 135.1, 143.1, 144.1, 144.3, 144.4, 144.7, 146.6, 146.8, 155.9. EI-MS 1273.4 ([M-F], 100). Anal. Calcd for $C_{83}H_{65}B_3F_6N_6$ (Mr = 1292.87): C, 77.11; H, 5.07; N, 6.50. Found: C, 76.84; H, 4.97; N, 6.17%.

Compound TB. In a Schlenk tube compounds **T** (310 mg, 0.49 mmol) and **B** (200 mg, 0.37 mmol) were dissolved in a mixture of benzene (10 mL) and diisopropylamine (5 mL). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, than [$Pd(PPh_3)_4$] (43 mg) was added and the mixture was stirred at 70°C for 18h. The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed three times with water and dried over absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (60/40) and afforded compound **TB** as a purple powder (88 mg, 22%). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz): 1.45 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 3.30 (s, 3H), 3.49-3.51 (m, 2H), 3.52-3.65 (m,

2H), 3.81-3.84 (m, 2H), 4.18-4.21 (m, 2H), 5.73 (s, 2H), 6.13 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 7.03 (d, 2H, ^{3}J= 8.7 Hz), 7.28-7.34 (m, 3H), 7.41-7.60 (m, 9H), 7.69-7.74 (m, 3H), 7.87 (s, 2H). ^{13}C NMR ($(CD_3)_2CO$, 50 MHz): 14.2, 14.7, 15, 22.9, 27.4, 34.8, 52.9, 53.1, 58.8, 68.5, 70.2, 71.2, 72.6, 88.9, 90.6, 115.9, 117.4, 118.7, 120.7, 122.1, 124.9, 125.1, 125.2, 126.8, 126.9, 127.7, 127.8, 129.7, 130, 130.2, 133.1, 133.7, 135.3, 135.9, 137.4, 140.4, 142.8, 143.4, 145.5, 145.8, 145.9, 146.2, 148.1, 148.4, 154.5, 155.4, 161.1 EI-MS 1058.1 ([M], 100). ([M], 100) Anal. Calcd for $C_{53}H_{43}BF_2I_2N_2O_3$ (Mr = 1058.54): C, 60.14; H, 4.09; N, 2.65 Found: C, 59.94; H, 4.04; N, 2.40%.



Compound TC. In a Schlenk tube compounds **T** (100 mg, 0.16 mmol) and **C** (112 mg, 0.14 mmol) were dissolved in a mixture of benzene (10 mL) and diisopropylamine (5 mL). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, then [$Pd(PPh_3)_4$] (7 mg) was added and the mixture was stirred at 70°C for 18h. The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed three times with water and dried over absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (30/70) and afforded compound **TC** as a dark powder (57 mg, 35%) : ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz): 1.42 (s, 3H), 1.42 (s, 3H), 2.48(s, 3H), 5.12 (s, 4H), 5.75 (s, 2H), 6.07 (s, 1H), 6.79 (s, 1H), 7.01 (d, 2H, ^{3}J = 9 Hz), 7.28-7.55 (m, 16H), 7.69-7.72 (m, 3H), 7.86-7.91 (m, 6H), 8.37 (d, 2H, ^{3}J = 7.5 Hz), 8.48 (d, 2H, ^{3}J = 7.9 Hz), 8.67 (d, 2H, ^{3}J = 4.5 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.6, 15, 29.8, 52.9, 53, 57.6, 88.4, 90.5, 112.9, 115.1, 117.9, 119.7, 120.3, 121.1, 121.4, 123.9, 124.1, 125.8, 127.1, 128.7, 129.5, 132.3, 132.9, 134.7, 135.4, 137.1, 137.5, 137.9, 141.1, 142.7, 144.1, 144.3, 144.6, 146.6, 146.9, 149.3, 149.6, 153.7, 154.8, 156.2, 156.3, 157.8. EI-MS ([M], 100). ([M], 100) Anal. Calcd for $C_{70}H_{50}BF_2I_2N_7$ (Mr = 1291.81): C, 65.08; H, 3.90; N, 7.59 Found: 64.84; H, 3.74; N, 7.48%.



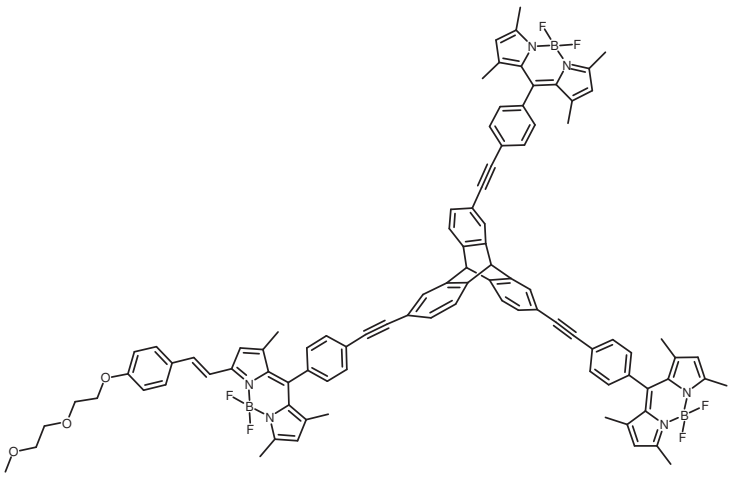
Compound TAB. In a Schlenk tube compounds **TA** (63 mg, 0.096 mmol) and **B** (40 mg, 0.096 mmol) were dissolved in a mixture of benzene (10 mL) and diisopropylamine (5 mL).

Argon was bubbled through the mixture for 30 min, than [$Pd(PPh_3)_4$] (11 mg) was added and the mixture was stirred at 70°C for 18h. The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed three times with water and dried over absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether (30/70) and afforded compound **TAB** as a purple powder (45 mg, 37%). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz): 1.45-1.50 (m, 12H), 2.50 (s, 6H), 2.54 (s, 3H), 3.30 (s, 3H), 3.49-3.52 (m, 2H), 3.64-3.67 (m, 2H), 3.81-3.84 (m, 2H), 4.18-4.21 (m, 2H), 5.81 (s, 2H), 6.12 (s, 3H), 6.84 (s, 1H), 7.05 (d, 2H, ^{3}J = 8.7Hz), 7.30-7.60 (m, 14H), 7.72-7.74 (m, 6H), 7.91 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 14.8, 15, 53.3, 59.2, 67.6, 69.8, 70.9, 72.1, 88.3, 90.5, 90.7, 115.1, 117.1, 117.8, 120.2, 121.3, 121.5123.9, 124.1, 124.2, 125.8, 127, 128.3, 128.6, 129.2, 129.4, 129.6, 131.3, 131.5, 132.3, 132.8, 132.9, 134.7, 135.1, 135.3, 136.5, 139.2, 140.9, 142.2, 142.6, 143.1, 144.2, 144.6, 144.9, 153.8, 155.1, 155.9, 159.8. EI-MS 1278.3 ([M], 100) Anal. Calcd for $C_{74}H_{61}B_2F_4IN_4O_3$ (Mr = 1278.82): C, 69.50; H, 4.81; N, 4.38; Found: C, 69.22; H, 4.62; N, 4.04%.

Compound TBC. In a Schlenk tube compounds **TB** (72 mg, 0.07 mmol) and **C** (76 mg, 0.096 mmol) were dissolved in a mixture of benzene (10 mL) and diisopropylamine (5 mL). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, then [$Pd(PPh_3)_4$] (11 mg) was added and the mixture was stirred at 70°C for 18h. The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed three times with water and

dried over absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of CH_2Cl_2/petroleum ether/Et_3N (60/37/3) and afforded compound **TBC** as a dark powder (30 mg, 20%). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz): 1.43-1.51 (m, 12H), 2.49 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.49-3.52 (m, 2H), 3.64-3.67 (m, 2H), 3.81-3.85 (m, 2H), 4.18-4.21 (m, 2H), 5.13 (s, 4H), 5.82 (s, 2H), 6.07 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 6.80 (s, 1H), 6.84 (s, 1H), 6.99-7.06 (m, 4H), 7.30-7.33 (d, 2H, ^{3}J = 7.6 Hz), 7.37-7.48 (m, 16H), 7.54-7.60 (m, 5H), 7.86-7.91 (m, 5H), 8.37 (d, 2H, ^{3}J = 7.9 Hz), 8.48 (d, 2H, ^{3}J = 7.9 Hz), 8.67 (d, 2H, ^{3}J = 4.5 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.2, 14.6, 14.7, 15.1, 29.4, 29.8, 53.1, 57.5, 59.2, 63.5, 67.6, 69.8, 70.9, 72.1, 88.4, 90.7, 112.9, 115.1, 117.7, 117.9, 119.7, 120.8, 121.1, 121.4, 123.9, 125.7, 127.1, 128.6, 128.7, 129.1, 129.4, 132.1, 132.3, 132.7, 132.9, 136.4, 137.1, 137.5, 137.9, 144.6, 144.8, 149.3, 149.6, 153.6, 156.1, 157.7, 159.7. EI-MS 1717.5 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{103}H_{82}B_2F_4IN_9O_3$ (Mr = 1718.33): C, 71.99; H, 4.81; N, 7.34 Found: C, 71.68; H, 4.72; N, 7.14%.

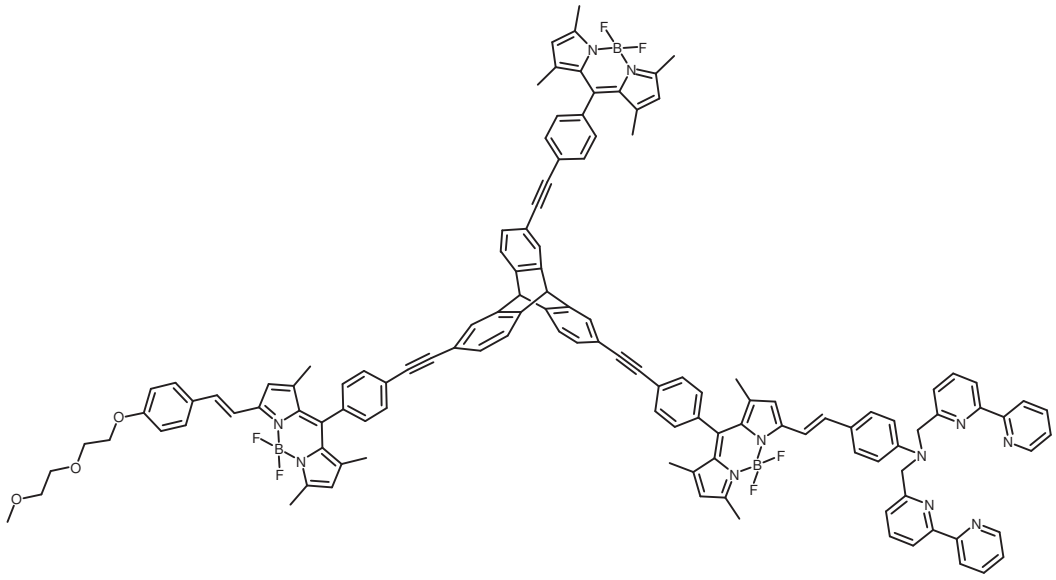
Compound TA$_2$B. In a round bottomed flask equipped with a Dean-Stark apparatus, the *p*-



methoxyethoxyethoxybenzaldehyde, (65 mg, 0.28 mmol), piperidine (0.5 mL) and a crystal of *p*-TsOH were added to a stirred solution of compound **TA$_3$** (370 mg, 0.28 mmol) in toluene (10 mL). The solution was heated at its boiling point until it had evaporated to dryness. The resulting solid was washed with water three times and extracted with dichloromethane. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of CH_2Cl_2/petroleum ether/ethyl acetate (50/40/10) and afforded compound **TA$_2$B** as a purple powder (102 mg, 24%). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz): 1.45 (s, 15H), 1.51 (s, 3H), 2.50 (s, 12H), 2.54 (s, 3H), 3.30 (s, 3H), 3.49-3.52 (m, 2H), 3.64-3.67 (m, 2H), 3.82-3.85 (m, 2H), 4.18-4.21 (m, 2H), 5.88 (s, 2H), 6.13 (s broad, 5H), 6.84 (s, 1H), 7.04 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz), 7.32-7.35 (m, 3H), 7.45-7.50 (m, 7H), 7.54-7.63 (m, 5H), 7.73-7.75 (m, 10H). ^{13}C NMR ($(CD_3)_2CO$, 50 MHz): 14.2, 14.6, 14.7, 15.1, 23.0, 58.8, 68.6, 70.2, 71.3,

72.7, 88.8, 91.5, 116.1, 120.8, 122.2, 122.3, 125.0, 125.2, 127.8, 129.5, 129.8, 130.1, 131.9, 133.1, 133.2, 135.8, 137.5, 143.8, 145.8, 146.1, 146.2, 146.4, 146.5, 156.4, 156.6, 161.1. EI-MS 1498.5 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{95}H_{79}B_3F_6N_6O_3$ (M_r = 1499.11): C, 76.11; H, 5.31; N, 5.61. Found: C, 75.84; H, 5.14; N, 5.42 %.

Compound TABC. In a round bottomed flask equipped with a Dean-Stark apparatus,

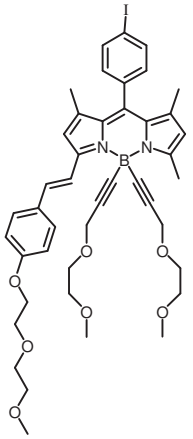


compound **19**, (27 mg, 0.06 mmol), piperidine (0.5 mL) and a crystal of *p*-TsOH were added to a stirred solution of compound **TA$_2$B** (90 mg, 0.06 mmol) in toluene (10 mL). The solution was heated at its boiling point until it had evaporated to dryness. The resulting solid was washed with water three times and extracted with dichloromethane. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on silica-gel eluted with a mixture of CH_2Cl_2/petroleum ether/ethyl acetate (50/40/10) and afforded compound **TABC** as a dark powder (23 mg, 19%). ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 400 MHz): 1.44-1.51 (m, 18H), 2.49-2.54 (m, 12H), 3.29 (s, 3H), 3.49-3.52 (m, 2H), 3.64-3.66 (m, 2H), 3.82-3.84 (m, 2H), 4.18-4.21 (m, 2H), 5.15 (s, 4H), 5.88 (s, 2H), 6.07 (s, 1H), 6.13-6.15 (m, 3H), 6.80 (s,1H), 6.84 (s, 1H), 7.0-7.06 (m, 4H), 7.34 (d, 2H, ^{3}J = 7.8 Hz), 7.39-7.54 (m, 16H), 7.58-7.63 (m, 6H), 7.72-7.76 (m, 8H), 7.87-7.93 (m, 4H), 8.37 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 8.48 (d, 2H, ^{3}J = 7.8 Hz), 8.66-8.68 (m, 2H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.4, 14.6, 14.7, 14.9, 15.2, 53.1, 57.4, 59.1, 62.8, 67.5, 69.7, 70.8, 71.9, 88.2, 90.3, 90.7, 114.9, 116.9, 117.0, 117.6, 118.3, 119.9, 120.1, 121.1, 121.2, 121.4, 123.8, 123.9, 124.1, 125.6, 126.8, 127.1, 128.2, 128.4, 128.5, 129.1, 129.3, 131.6, 132.2, 132.8, 134.6, 134.9, 135.1, 136.4, 139.1, 139.4,

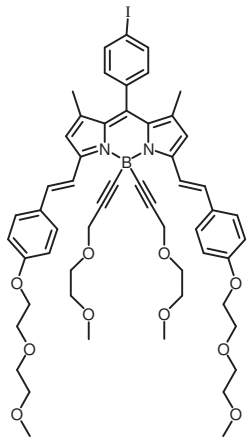
140.8, 143.1, 144.1, 144.5, 146.7, 149.3, 151.8, 153.7, 154.9, 155.7, 156.5, 157.8, 159.7. EI-MS 1938.0 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{124}H_{100}B_3F_6N_{11}O_3$ (Mr = 1938.62): C, 76.82; H, 5.20; N, 7.95; Found: C, 76.64; H, 5.04; N, 7.72 %.

Chapitre IV

Compound 6 was prepared according to the general procedure 1 from 0.25 mL (0.41 mmol) of compound **5**, 1.9 mL of EtMgBr 1M in THF (1.9 mmol) and 273 mg of compound **3** (0.418 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate / petroleum ether (20/80) and afforded **6** (300 mg, 85 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 1.40 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 2.73 (s, 3H), 3.25 (s, 6H), 3.28-3.31 (m, 4H), 3.39 (s, 3H), 3.52-3.59 (m, 6H), 3.71-3.74 (m, 2H), 3.86-3.89 (m, 2H), 4.12-4.18 (m, 6H), 6.02 (s, 1H), 6.59 (s, 1H), 6.91 (d, 2H, ^{3}J = 8.7 Hz), 7.05-7.10 (m, 3H), 7.51 (d, 2H, ^{3}J = 8.7 Hz), 7.82 (d, 2H, ^{3}J = 8.3 Hz), 8.06 (d, 1H, ^{3}J = 16.2 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 300 MHz,) : 14.3, 15, 15.2, 16.3, 58.9, 59.2, 59.6, 67.6, 68.4, 69.8, 70.9, 71.7, 72.1, 91.4, 94.6, 115.1, 118.0, 119.2, 121.8, 128.7, 129.9, 130.2, 130.5, 130.7, 133.9, 135.3, 138.3, 138.6, 140.4, 140.7, 152.4, 155.4, 159.6.



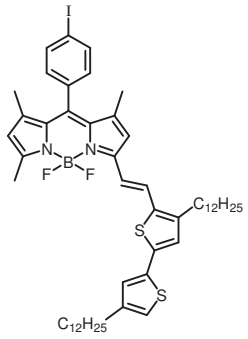
Compound 7 was prepared according to the general procedure 1 from 0.49 mL (4.1 mmol) of compound **5**, 3.7 mL of EtMgBr 1M in THF (3.7 mmol) and 670 mg of compound **4** (0.816 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /petroleum ether (20/80) and afforded **7** (780 mg, 91 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) : 1.46 (s, 6H), 3.14-3.19 (m, 10H), 3.40 (s, 6H), 3.49-3.52 (m, 4H), 3.57-3.60 (m, 4H), 3.72-3.75 (m, 4H), 3.87-3.90 (m, 4H), 4.15-4.20 (m, 8H), 6.62 (s, 2H), 7.26 (d, 8H, ^{3}J = 8.7 Hz), 7.11 (m, 4H), 7.82 (d, 2H), 8.05 (d, 2H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 15.21, 27.01, 58.86, 59.19, 59.50, 67.64, 68.26, 69.80, 70.91, 71.61, 72.07, 91.64, 94.62, 115.20, 118.15, 119.15, 128.89, 130.24, 130.80, 131.33, 134.16, 135.37, 136.82, 138.23, 140.04, 152.26, 159.62.



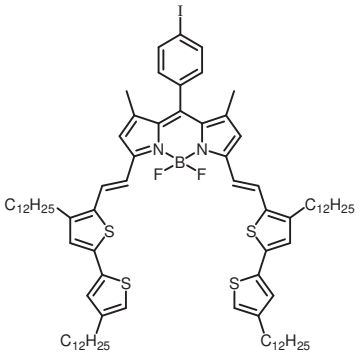
Compound 11 & 12 were prepared according to the general procedure 6 from 430 mg (0.95 mmol) of compound **1** and 720 mg (1.35 mmol) of compound **10**. The purification was

carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of dichloromethane/toluene/petroleum ether (10/40/50) as mobile phase and afforded **11** (140 mg, 15%) and **12** (260 mg, 18%).

Compound **11** : ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.88 (m, 6H), 1.26-1.34 (m, 36H), 1.44 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.55-1.65 (m, 4H), 2.56-2.66 (m, 8H), 6.01 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 7.06-7.09 (m, 3H), 7.36 (s, 2H), 7.85 (d, 2H, ^{3}J= 8.20 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.3, 14.8, 15.1, 22.8, 28.8, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 30.5, 30.6, 31.1, 32.1, 94.8, 117.2, 118.0, 119.9, 121.4, 125.9, 126.1, 127.5, 128.9, 130.4, 131.1, 131.6, 134.9, 135.2, 137.0, 138.3, 138.4, 142.0, 142.2, 144.5, 145.4, 153.2, 155.2. EI-MS, *m/z* (%): 962.4 (100). Anal. Calcd for $C_{52}H_{70}BF_2IN_2S_2$ (Mr = 1475,86) C, 64.86; H, 7.33; N, 2.91. Found: C, 64.97; H, 7.52; N, 3.05.



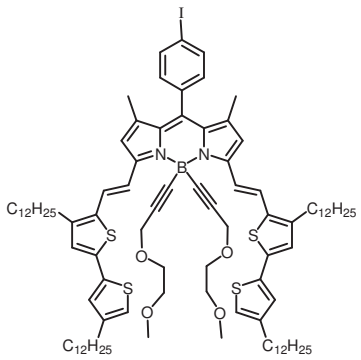
Compound **12** : ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.88 (t, 12H, ^{3}J = 6.35 Hz), 1.26 (m, 72H), 1.49 (s, 6H), 1.60-1.65 (m, 8H), 2.60 (t, 4H, ^{3}J = 7.45 Hz), 2.68 (t, 4H, 7.45 Hz), 6.61 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.97 (s, 2H), 7.10 (d, 2H, ^{3}J= 8.25Hz), 7.15 (s, 2H), 7.40 (s, 4H), 7.85 (d, 2H, ^{3}J = 8.25Hz), ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.3, 15.1, 22.8, 28.8, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 30.5, 30.6, 31.1, 32.1, 94.8, 117.4, 118.3, 119.9, 126, 127.3, 130.9, 133.6, 135.1, 135.5, 137.1, 138.4, 141.2, 144.5, 145.4, 152.5. EI-MS, *m/z* (%): 1474,7 (100). Anal. Calcd for $C_{85}H_{122}BF_2IN_2S_4$ (Mr = 1475,86) C, 69.17; H,8.33; N, 1.90. Found: C, 69.04; H, 8.17; N, 1.74.



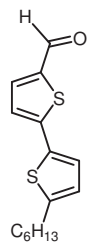
Compound 13 was prepared according to the general procedure 1 from 54 mg (0.47 mmol) of compound **5**, 0.4 mL of EtMgBr 1M in THF (0.4 mmol) and 130 mg of compound **11** (0.135 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /petroleum ether (10/90) and afforded **13** (140 mg, 90 %) : ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) : 0.86-0.90 (m, 6H), 1.27-1.34 (m, 36H), 1.43 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.61-1.67 (m, 4H), 2.57-2.77 (m, 4H), 2.77 (s, 3H), 3.26 (s, 6H), 3.39-3.43 (m, 4H), 3.60-3.71 (m, 4H), 4.24 (s, 4H), 6.05 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 7.07-7.12 (m, 3H), 7.25 (d, 1H, ^{3}J= 15.8 Hz), 7.85 (d, 2H, ^{3}J= 8.20 Hz), 7.92 (d, 1H, ^{3}J= 15.8Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.2, 15, 15.2 ,16.4, 22.8, 28.7, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 30.5, 30.6, 31.1, 32.1, 58.9, 59.6, 68.5, 71.8, 91.5, 94.6, 118.1, 119.3, 119.8, 121.9, 124.9, 125.7,

126.2, 130.2, 130.6, 130.9, 135.3, 135.8, 136.9, 137.6, 138.2, 138.3, 140.2, 140.7, 144.5, 151.7, 155.7. EI-MS, *m/z* (%): 1150.5 (100). Anal. Calcd for $C_{64}H_{88}BIN_2O_4S_2$ (Mr = 1151.24) C, 66.77; H,7.70; N, 2.43. Found: C, 66.42; H, 7.38; N, 2.09.

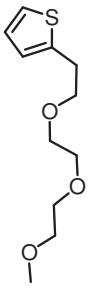
Compound 14 was prepared according to the general procedure 1 from 52 mg (0.45 mmol) of compound **5**, 0.385 mL of EtMgBr 1M in THF (0.385 mmol) and 190 mg of compound **12** (0.129 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /petroleum ether (10/90) and afforded **14** (200 mg, 93 %) : ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.89 (m, 12H) ; 1.27-1.34 (m, 72H) ; 1.48 (s, 6H) ; 1.66 (br, 8H), 2.59-2.71 (m, 8H), 3.20 (s, 6H), 3.35-3.38 (m, 4H), 3.70-3.74 (m, 4H), 4.27 (s, 4H), 6.64 (s, 2H), 6.84 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 7.11-7.14 (m, 4H), 7.32 (d, 2H, ^{3}J= 15.8Hz), 7.86 (d, 2H, ^{3}J= 8.20 Hz), 7.93 (d, 2H, ^{3}J= 15.8 Hz). ^{13}C RMN (50 MHz, $CDCl_3$,): 14.1, 15.1, 22.7, 28.7, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 30.4, 30.5, 31, 31.9, 58.7, 59.4 , 68.2 , 71.7, 91.8 , 94.5, 118.4, 119.1, 119.6, 125.2, 125.8, 126.3, 130.8, 135.3, 135.8, 136.9, 137.7, 138.1, 139.6, 144.4, 144.7, 151.7. EI-MS, *m/z* (%): 1662.8 (100). Anal. Calcd for $C_{97}H_{140}BIN_2O_4S_4$ (Mr = 1664.14) C, 70.01; H,8.48; N, 1.68. Found: C, 69.72; H, 8.34; N, 1.45.



Compound 15 was prepared according to the general procedure 10 from 1g of 5-(5-Hexylthienyl-2-yl)thiophene (4 mmol) and 0.6 mL of $POCl_3$ (6 mmol). The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of CH_2Cl_2/petroleum ether (50/50) as mobile phase and afforded **15** as an yellow oil (1.1 g, 98 %).^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 0.9 (t, 3H, ^{3}J = 6.7 Hz), 1.27-1.42 (m, 6H), 1.62-1.73 (m, 2H), 2.82 (t, 2H, ^{3}J = 7.6 Hz), 6.75 (d, 1H, ^{3}J = 3.4 Hz), 7.16-7.20 (m, 2H), 7.65 (d, 1H, ^{3}J = 3.9 Hz), 9.84 (s, 1H).

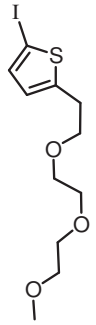


Compound 17. To a slurry of NaH (60 % in paraffine oil, 73 mg, 1.82 mmol) in anhydrous THF (5 mL), 2-thienylethanol (260 µL, 1.56 mmol) was added under argon. The mixture was stirred at rt for 45 min. Then the tosylate **16** (356 mg, 1.30 mmol) was dropwise added and the reaction allowed to stir overnight. The reaction mixture at 0 °C was neutralized by a slow addition of 1 M solution of HCl, washed with H_2O, extracted with ethyl acetate, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of petroleum ether/ethyl acetate (8:2) as mobile phase and



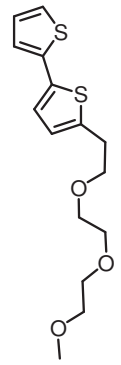
afforded **17** (228.0 mg, 76%) as an yellow oil. ^{1}H NMR ($(CD_3)_2CO$, 300 MHz) : 7.23 (dd, 1H, ^{3}J = 5.1 Hz, ^{4}J = 1.2 Hz), 6.93-6.90 (m, 2H), 3.67 (t, 2H, ^{3}J = 6.6 Hz), 3.59-3.55 (m, 6H), 3.48-3.45 (m 2H), 3.28 (s, 3H), 3.06 (t, 2H, ^{3}J = 6.6Hz). ^{13}C NMR (CDCl3, 75 MHz) : 142.4, 127.4, 126.0, 125.9, 124.2, 72.7, 72.4, 71.2, 71.1, 71.0, 58.8, 31.0. EI-MS, *m/z* (%): 230.1 (100). Anal. Calcd for $C_{11}H_{18}O_3S$ (Mr = 230.32) C, 57.36; H,7.88. Found: C, 57.01; H, 7.53.

Compound 18. To a solution of compound **17** (2.47g, 10.73 mmol) in benzene (110 mL) was



added in small portions of mercuric oxide (2.44g, 11.27 mmol), and iodine (2.86g, 11.27 mmol) at 0°C. The mixture was stirred for 4h at rt and then filtered through a Celite pad. The filtrate was poured into water, and the aqueous layer was extracted with ether. The organic extracts were washed with 5% aqueous $Na_2S_2O_3$ and dried over magnesium sulfate. The organic phase was concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of petroleum ether and ethyl acetate (6:4) as mobile phase to afford compound **18** (3.35 g, 87%) as a yellow oil. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) : 3.07 (t, 2H, ^{3}J = 6.5 Hz), 3.39 (s, 3H), 3.61 (m, 10H), 6.54 (d, 1H, ^{3}J = 3.7 Hz), 7.04 (d, 1H, ^{3}J = 3.7 Hz). ^{13}C NMR ($(CD_3)_2CO$, 75 MHz) : 149.4, 137.5, 128.1, 126.0, 72.7, 71.9, 71.2, 71.1, 71.0, 58.9, 31.5. EI-MS, *m/z* (%): 356.0 (100). Anal. Calcd for $C_{11}H_{17}IO_3S$ (Mr = 356.22): C, 37.09; H, 4.81. Found: C, 36.90; H, 4.62.

Compound 20. 2-trimethyltinthiophene **(19)** (1.68 mmol), compound **18** (0.9 mmol) and



tri(o-tolyl)phosphine (67.5µmol) were dissolved in 5 mL of dry toluene and the solution was degased with argon. Then, [Pd_2dba_3] (17.5 µmol) in catalytic amount was added and the reaction mixture was stirred at 110°C for 24 hours under argon atmosphere. Then, the solution was cooled to room temperature and filtered onto a celite pad. The organic layer was washed three times with water and concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of cyclohexane / ethyl acetate (80/20) as mobile phase to afford compound **20** as a pale yellow oil (177 mg, 63%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) : 3.07 (t, 2H, ^{3}J=6.8 Hz), 3.53-3.57 (m, 2H), 3.63-3.76 (m, 8H), 3.85 (s, 3H), 6.74-6.76 (m, 1H), 6.97-7.01 (m, 2H), 7.09-7.11 (m, 1H), 7.16-7.19 (m, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz) : 30.7, 59.12, 70.5, 70.7, 71.8, 72.1, 123.2, 123.5, 123.9, 126, 127.7, 135.7, 137.9, 140.8. EI-MS, *m/z* (%): 312.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{15}H_{20}O_3S_2$ (Mr = 312.45): C, 57.66; H, 6.45; Found: C, 57.52; H, 6.51.

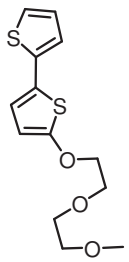
Compound 21 was prepared according to the general procedure 10 from 150 mg of **20** (0.476 mmol) and 66.6 µL of $POCl_3$ (0.715 mmol)**.** The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of petroleum ether/ethyl acetate (50/50) as mobile phase to give **21** as an yellow oil (91 mg, 56%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) : 9.80 (s, 1H), 7.61 (d, 1H, ^{3}J = 4.0 Hz), 7.13-7.16 (m, 2H), 6.78 (d, 1H, ^{3}J = 3.6 Hz), 3.73-3.60 (m, 8H), 3.54-3.50 (m, 2H), 3.35 (s, 3H), 3.06 (t, 2H, ^{3}J = 6.4 Hz). ^{13}C NMR (CDCl3, 75 MHz) : 182.5, 147.7, 144.2, 141.1, 137.5, 134.2, 126.6, 126.0, 123.6, 71.9, 71.3, 70.6, 70.4, 59.0, 30.8. EI-MS, *m/z* (%): 340.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{16}H_{20}O_4S_2$ (Mr = 340.46): C, 56.44; H, 5.92; Found: C, 56.21; H, 5.74.

Compound 22. Copper iodide (12.2 mmol) and sodium hydride (92 mmol) were added to a solution of 2-(2-methoxyethoxy)ethanol (0.3 mol) in 20 mL of dry pyridine and allowed to stir 30 min at rt. 2-bromothiophene (61 mmol) was then added and the mixture was heated at 100°C for 7 days. The mixture was slowly cooled down to rt and then poured into a water-CH_2Cl_2 mixture. Then, the organic solution was extracted three times with HCl 10% to remove pyridine and then water. The CH_2Cl_2 organic phase was dried over Na_2SO_4 and concentrated under vacuum. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of cyclohexane / ethyl acetate (80/20) as mobile phase and afforded **22** as an uncoloured oil (4.2 g, 34%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) : 3.39 (s, 3H), 3.58 (dd, 2H, ^{3}J=4.98 Hz, ^{3}J=6.39 Hz), 3.71 (dd, 2H ^{3}J=5.0 Hz, ^{3}J=6.36 Hz), 3.84 (t, 2H, ^{3}J=4.7 Hz), 4.2 (t, 2H, ^{3}J=4.7 Hz), 6.24 (dd, 1H, ^{3}J=5.82 Hz, ^{4}J=1.35 Hz), 6.55 (dd, 1H, ^{3}J=3.69 Hz, ^{4}J=1.29 Hz), 6.70 (q, 1H, ^{3}J=5.76 Hz, ^{3}J=3.75 Hz). ^{13}C NMR (CDCl3, 50 MHz): 59.1, 69.4, 70.8, 71.9, 73.1, 105.2, 112.2, 124.6, 165.3. EI-MS, *m/z* (%): 202.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_9H_{14}O_3S$ (Mr = 202.27): C, 53.44; H, 6.98; Found C, 53.25; H, 6.84.

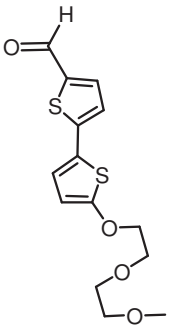
Compound 23: To a solution of compound **22** (13.8 mmol) in dry THF (40 mL) at -78°C, a solution of 2.5M of nBuLi in hexane (15.2 mmol) was added slowly. The resulting solution was then stirred at -78°C for 1h and then a 1.0 M solution of trimethyltin chloride in THF (18 mmol) was added. The solution was warmed to rt and stirred overnight. Then the solution was poured into water and extracted with ethylacetate. The organic layer was washed three times with water and dried over Na_2SO_4. The organic layer was then concentrated under vacuum. The crude product is used without further purification. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.32 (s, 9H),

3.39 (s, 3H), 3.58 (dd, 2H, ^3J = 4.89 Hz, ^3J = 6.36 Hz), 3.71 (dd, 2H, ^3J = 4.95 Hz, ^3J=6.45 Hz), 3.84 (t, 2H, ^3J = 4.98 Hz), 4.21 (t, 2H, ^3J = 4.65 Hz), 6.37 (d, 1H, ^3J = 3.42 Hz), 6.79 (d, 1H, ^3J = 3.51 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): -8.3, 59.1, 69.5, 70.8, 72.0, 73.2, 107.1, 123.0, 133.2, 170.7.

Compound 24: Compound **23** (6.7 mmol) and 2-bromothiophene (6.1 mmol) were dissolved in 25 mL of dry THF and the solution was degassed with argon. Then, [$Pd(PPh_3)_4$] in catalytic amount was added and the reaction mixture was stirred at 80°C for 48 hours under argon atmosphere. Then, the solution was cooled to rt and filtered onto a celite pad. The organic layer was washed three times with water and concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of cyclohexane / ethyl acetate (80/20) as mobile phase and afforded **24** as a pale yellow oil (1.23 g, 65%). ^{1}H NMR (Acetone d_6, 300 MHz): 3.31 (s, 3H), 3.52 (dd, 2H, ^3J = 5.49 Hz, ^3J = 6.66 Hz), 3.64 (dd, 2H, ^3J = 5.04 Hz, ^3J = 6.18 Hz), 3.81 (m, 2H), 4.24 (m, 2H), 6.28 (d, 1H, ^3J = 3.90 Hz), 6.89 (d, 1H, ^3J = 3.87 Hz), 7.03 (q, 1H, ^3J = 5.10 Hz, ^3J = 5.13 Hz), 7.09 (dd, 1H, ^3J = 3.54 Hz, ^4J = 1.08 Hz), 7.31 (dd, 1H, ^3J = 5.10 Hz, ^4J = 1.17 Hz). ^{13}C NMR (Acetone d_6, 50 MHz): 58.8, 69.9, 71.2, 72.7, 74.1, 106.6, 122.4, 123.2, 124.4, 124.5, 128.7, 138.6, 165.3. EI-MS, *m/z* (%): 284.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{13}H_{16}O_3S_2$ (Mr = 284.39): C, 54.90; H, 5.67; Found: C, 54.68; H, 5.74.

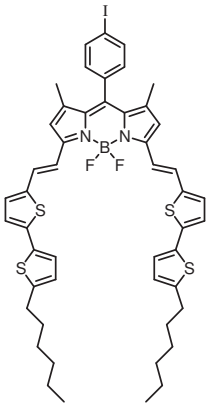


Compound 25 was prepared according to the general procedure 10 from 600 mg of **24** (2.11 mmol) and 0.3 mL of $POCl_3$ (3.16 mmol). The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of petroleum ether/ethyl acetate (50/50) as mobile phase to give an yellow oil (480mg, 70%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 3.39 (s, 3H), 3.55-3.60 (m, 2H), 3.67-3.72 (m, 2H), 3.83-3.87 (m, 2H), 4.22-4.26 (m, 2H), 6.21 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz), 7.01-7.05 (m, 2H), 7.61 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz), 9.80 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 59.2, 69.4, 71, 72.1, 73.3, 106.6, 122.6, 122.8, 124.6, 137.7, 140.5, 148.4, 166.9, 182.4. EI-MS, *m/z* (%): 312.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{14}H_{16}O_4S_2$ (Mr = 312.4): C, 53.82; H, 5.16; Found: C, 53.69; H, 5.04.



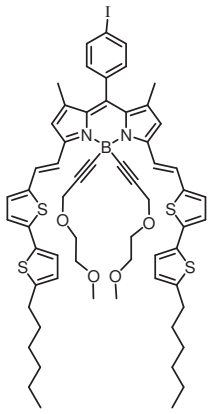
Compound 26 was prepared according to the general procedure 6 from 310 mg (0.68 mmol) of compound **1** and 421 mg (1.51 mmol) of 5-(5-hexylthienyl-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (15). The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a

mixture of dichloromethane/toluene/petroleum ether (20/30/50) as mobile phase and afforded



26 as a dark purple powder (460 mg, 70%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.91 (t, 6H, ^{3}J = 6.6 Hz), 1.26-1.43 (m, 12H), 1.47 (s, 6H), 1.69 (m, 4H), 2.82 (t, 4H, ^{3}J = 7.4 Hz), 6.60 (s, 2H), 6.73 (d, 2H, ^{3}J = 3,3 Hz), 7.04-7.12 (m, 8H), 7.30 (overlapping with solvent d, 2H, ^{3}J = 16.0 Hz), 7.45 (d, 2H, ^{3}J = 16.0 Hz), 7.85 (d, 2H, ^{3}J = 8.1 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.2, 15.1, 22.7, 28.9, 30.4, 31.7, 94.5, 118.0, 118.3, 123.9, 124.4, 125.2, 129.1, 129.8, 130.8, 133.6, 134.8, 135.0, 135.8, 138.4, 140.1, 140.7, 141.5, 146.6, 152.3. EI-MS, *m/z* (%): 970.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{49}H_{50}BF_2IN_2S_4$ (Mr = 970.91): C, 60.62; H, 5.19; N, 2.89; Found: C, 60.52 ; H, 4.97 ; N, 2.70.

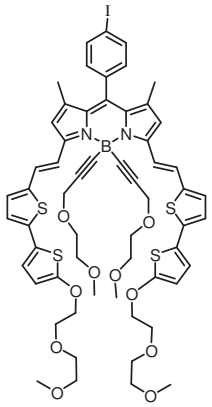
Compound 27 was prepared according to the general procedure 1 from 56 mg (0.49 mmol) of compound **5**, 0.430 mL of EtMgBr 1M in THF (0.430 mmol) and 120 mg of compound **26** (0.123 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of CH_2Cl_2 / petroleum ether (70/30) and afforded **27** (134 mg, 94 %) : ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.91 (t, 6H, 6.9 Hz), 1.27-1.45 (m, 18H), 1.66-1.76 (m, 4H), 2.82 (t, 4H, 7.5 Hz), 3.22 (s, 6H), 3.34-3.37 (m, 4H), 3.68-3.71 (m, 4H), 4.25 (s, 4H), 6.60 (s, 2H), 6.73 (d, 2H, ^{3}J = 3.5 Hz), 7.05-7.26 (m, 10H), 7.84 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 7.99 (d, 2H, ^{3}J = 15.9 Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.2, 15.2 ; 22.7, 28.9, 30.4, 31.7, 58.9, 59.5, 68.3, 71.8, 94.7, 118.6, 120.0, 124.1, 124.4, 125.2, 127.1, 129.2, 130.8, 131.9, 134.7, 135.3, 138.2, 139.5, 140.0, 141.3, 146.5, 151.5. EI-MS, *m/z* (%): 1158.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{61}H_{68}BIN_2O_4S_4$ (Mr = 1159.18): C, 63.20; H, 5.91; N, 2.42; Found: C, 63.04 ; H, 5.77 ; N, 2.09.



Compound 28 was prepared according to the general procedure 6 from 165 mg (0.36 mmol) of **1** and 250 mg (0.8 mmol) of compound **25**. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of dichloromethane/ethyl acetate (80/20) as mobile phase to afford **28** as a dark purple powder (510 mg, 62%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 1.47 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), 3.58-3.61 (m, 4H), 3.71-3.74 (m, 4H), 3.86-3.89 (m, 4H), 4.24-4.27 (m, 4H), 6.22 (d, 2H, ^{3}J = 4 Hz), 6.59 (s, 2H), 6.93-6.95 (m, 4H), 7.07-7.10 (m, 4H), 7.29 (overlapping with solvent d, 2H, ^{3}J = 16 Hz), 7.43 (d, 2H, ^{3}J = 16 Hz), 7.85 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 15.1, 59.2, 69.5, 70.9, 72.1, 73.2, 94.8, 106.4, 117.9, 118.3, 122.5, 123.1, 124.2, 129.1, 129.8,

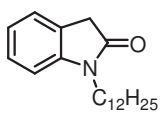
130.7, 135.0, 138.4, 140.2, 141.4, 152.2, 165.1. EI-MS, *m/z* (%): 1038.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{47}H_{46}BF_2IN_2O_6S_4$ (Mr = 1038.85): C, 54.34; H, 4.46 ; N, 2.70; Found: C, 54.17; H, 4.38; N, 2.52.

Compound 29 was prepared according to the general procedure 1 from 88 mg (0.774 mmol) of compound **5**, 0.664 mL of EtMgBr 1M in THF (0.664 mmol) and 230 mg of compound **28** (0.221 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyl acetate /petroleum ether (40/60) and afforded **29** (244 mg, 90 %) : ^{1}H RMN (200 MHz, $CDCl_3$): 1.43 (s, 6H), 3.21 (s, 6H), 3.32-3.36 (m, 4H), 3.40 (s, 6H), 3.57-3.74 (m, 12H), 3.84-3.89 (m, 4H), 4.23-4.27 (m, 8H), 6.21 (d, 2H, ^{3}J = 3.6 Hz), 6.59 (s, 2H), 6.93-6.95 (m, 4H), 7.06-7.10 (m, 4H), 7.20 (d, 2H, ^{3}J = 15.9 Hz), 7.83 (d, 2H, ^{3}J = 8.5 Hz), 7.95 (d, 2H, ^{3}J = 15.9 Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 50 MHz): 15.2, 58.8, 59.2, 59.4, 68.3, 69.4, 70.9, 71.8, 72.0, 73.2, 91.9, 94.6, 106.4, 118.5, 119.8, 122.4, 123.2, 124.1, 127.1, 129.2, 130.8, 131.9, 135.3, 136.1, 138.2, 139.7, 139.9, 140.8, 151.4, 165.0. EI-MS, *m/z* (%): 1226.2 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{59}H_{64}BIN_2O_{10}S_4$ (Mr = 1227.12): C, 57.75; H, 5.26; N, 2.28; Found: C, 57.54; H, 4.92; N, 1.98.



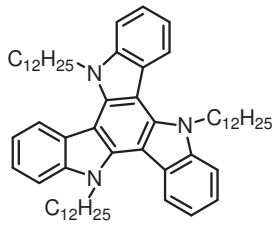
Compound 30 was prepared according to the general procedure 6 from 55 mg (0.12 mmol) of **1** and 90 mg (0.27 mmol) of compound **21**. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of dichloromethane/ethyl acetate (80/20) as mobile phase to afford **30** as a dark purple powder. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 1.47 (s, 6H), 3.10 (t, 4H, ^{3}J= 6.7 Hz), 3.39 (s, 6H), 3.55-3.58 (m, 4H), 3.66-3.69 (m, 12H), 3.75 (t, 4H, ^{3}J = 6.7 Hz), 6.60 (s, 2H), 6.80 (d, 2H, ^{3}J = 3.6 Hz), 7.05-7.14 (m, 8H), 7.30 (overlapping with solvent d, 2H, ^{3}J = 16,0 Hz), 7.45 (d, 2H, ^{3}J = 16.0 Hz), 7.85 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz):15.1, 30.9, 59.2, 70.5, 70.7, 71.7, 72.1, 94.8, 118.0, 118.2, 124.1, 124.3, 126.4, 129.0, 129.7, 130.7, 133.6, 134.9, 135.6, 138.3, 139.8, 140.7, 141.5, 141.9, 152.2. EI-MS, *m/z* (%): 1094.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{51}H_{54}BF_2IN_2O_6S_4$ (Mr = 1094.96): C, 55.94; H, 4.97; N, 2.56; Found: C, 55.78; H, 4.62; N, 2.40.

Compound 32 : In a Schlenk flask, oxo-indole (3g, 14,2 mmol) was added to a stirred solution of K_2CO_3 (3.9g, 28.4 mmol)) in anhydrous DMF. The mixture was stirred room temperature during 1h. Then 1-bromododecane (4.2g, 17.04



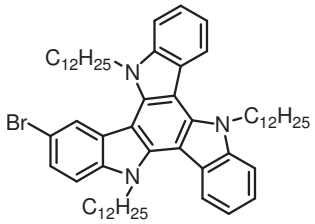
mmol)) was added and the mixture was stirred over night at room temperature. The reaction mixture was then extracted with dichloromethane and washed with water three times. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on SiO_2 using petroleum ether/ CH_2Cl_2 (50/50) as the eluent to afford **32** (40%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 0.88 (t, 3H, ^{3}J = 6,4 Hz), 1.25-1.32 (m, 18H), 1.63-1.67 (m, 2H), 3.52 (s, 2H), 3.70 (t, 2H, ^{3}J = 6.8 Hz), 6.84 (d, 1H, ^{3}J = 7.8 Hz), 6.99-7.07 (m, 2H), 7.24-7.31 (m, overlapping with $CDCl_3$, 1H).

Compound 33 : In the round bottom flask with compounds **32** (1g, 3.31 mmol) was added



10 mL of $POCl_3$ and the mixture was heated at 110°C during 3h. The solution was cooled down to room temperature and was poured into solution of NaOH 6N. The precipitate was collected on paper and washed with water (3x100 mL). Then this precipitate was purified by chromatography on flash silica as static phase with mixture of petroleum ether/CH_2Cl_2 (70/30) as mobile phase and afforded **33** (1.26 g, 45%) as a white powder. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.88 (t, 9H, ^{3}J = 7Hz), 1.18-1.27 (m, 54H), 1.99 (br, 6H), 4.93 (t, 6H, ^{3}J = 7.9 Hz), 7.31-7.34 (m, 3H), 7.37-7.45 (m, 3H), 7.64 (d, 3H, ^{3}J = 8 Hz), 8.29 (d, 3H, ^{3}J = 8 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.3, 22.8, 26.8, 29.4, 29.6, 29.7, 29.9, 30.1, 47.2, 103.4, 110.6, 119.7, 121.6, 122.8, 123.6, 139, 141.2.

Compound 34 : A solution of N-bromosuccinimide (NBS) (103 mg, 5.8 mmol) in



dimethylformamide (5 mL) was added dropwise to a mixture of 4 (550 mg, 6.5 mmol) in $CHCl_3$ (15 mL) at 0°C. The mixture was slowly warmed to room temperature and stirred for an additional hour before it was poured into water. Then, the organic phase was separated and dried over Na2SO4. After the solvent was evaporated, the crude product was purified by silica-gel column chromatography using petroleum ether/ toluene (95/5) as the eluent to afford **34** as a white solide (66%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.88-0.91 (m, 9H),1.18-1.28 (m, 54H), 1.91-2.01 (m, 6H), 4.80-4.92 (m, 6H), 7.32-7.49 (m, 5H), 7.61-7.65 (m, 2H), 7.73 (s, 1H), 8.07-8.10 (m, 1H), 8.23-8.29 (s, 2H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.3, 22.8, 26.7, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.1, 47.2, 102.9, 103.3, 103.7, 110.7, 113.5, 116.2, 119.9, 121.6, 121.7, 122.6, 122.7, 123.1, 123.4, 123.5, 138.6, 139.1, 139.2, 141.2, 142.1. EI-MS 929.5 ([M], 100). 927.5 ([M], 100) Anal. Calcd for $C_{60}H_{86}BrN_3$ (Mr = 929.25): C, 77.55; H, 9.33; N, 4.52 Found: C, 77.24; H, 9.49; N, 4.78.

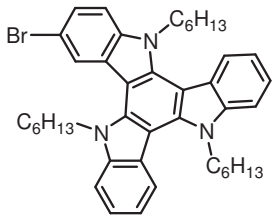
Compound 36 : In a Schlenk tube compounds **34** (100 mg, 1.07 mmol) and **35** (45 mg, 1.30 mmol) were dissolved in a mixture of benzene (5 mL) and triethylamine (2 mL). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, then [$Pd(PPh_3)_4$] (12 mg) was added and the mixture was stirred at 65°C for 30 h. The solvent was then rotary evaporated and the residue treated with dichloromethane, washed with water and brine, filtered over cotton wool, and rotary evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel and eluted with dichloromethane/petroleum ether (60/40) to give compound **36** (22 mg). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 0.83-0.89 (m, 9H), 1.18-1.22 (m, 54H), 1.48 (s, 6H), 1.99 (m, 6H), 2.58 (s, 6H), 4.85-4.95 (m, 6H), 6.01 (s, 2H), 7.30-7.56 (m, 6H), 7.62-7.81 (m, 6H) 8.21-8.30 (m, 3H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.3, 14.8, 22.8, 26.8, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7 29.9, 30, 32.1, 47.2, 88.2, 92.7, 103.3, 103.6, 110.7, 113.7, 116.3, 120, 121.4, 121.6, 121.8, 123.1, 123.5, 124.1, 124.8, 128.3, 131.4, 132.4, 134.8, 138.8, 139.5, 139.9, 140.7, 141.1, 143.2, 155.9. EI-MS 1195.7 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{81}H_{104}BF_2N_5$ (Mr = 1196.53): C, 81.31; H, 8.76; N, 5.85 Found: C, 81.41; H, 8.96; N, 5.97.

Compound 37 : In a two-neck flask, equipped with a reflux condenser, a gas bubbler, and a magnetic stirring bar, [$Pd(PPh_3)_2Cl_2$] (10 mol % , 15 mg), sodium formiate (30 mg, 0.43 mmol) was added to a solution of compound 5 (200 mg, 0.21 mmol) in DMF. The reaction mixture was degassed under a continuous flow of CO at atmospheric pressure and stirred along with heating at 70°C. After cooling to room temperature, the mixture was extracted with dichloromethane and washed with water three times. The organic phase was dried over $MgSO_4$ or absorbent cotton and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude residue was purified by column chromatography on SiO_2, eluted with petroleum ether/ethyl acetate (70/30) to yield compound **37** : ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 300 MHz): 0.88 (t, 9H, ^{3}J = 6.5Hz), 1.17-1.26 (m, 54H), 1.97-1.99 (m, 6H), 4.84-5.0 (m, 6H), 7.34-7.39 (m, 2H) 7.45-7.50 (m, 2H), 7.64 (d, 2H, ^{3}J= 8.1 Hz), 7.84 (d, 1H, ^{3}J = 8.2 Hz), 8.13 (s, 1H), 8.27 (d, 2H, ^{3}J = 8 Hz), 8.33 (d, 1H, ^{3}J = 8.4 Hz), 10.2 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz):14.2, 22.8, 26.7, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.2, 32, 47.2, 47.4, 103.1, 103.8, 110.9, 111.3, 120.2, 121.2, 121.6, 121.8, 122.2, 123.2, 123.4, 123.5, 128.7, 131, 138.9, 140.2, 140.6, 141, 141.3, 192.4. EI-MS 877.5 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{61}H_{87}N_3O$ (Mr = 878.36): C, 83.41; H, 9.98; N, 4.78. Found: C, 83.67; H, 10.05; N, 4.95.

Compound 38 was prepared according to the general procedure 6 from 50 mg (0.11 mmol) of compound **1** and 192 mg (0.218 mmol) of **37**. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of dichloromethane/toluene/petroleum ether (30/20/50) as mobile phase and afforded **38** as a blue powder (65 mg, 45%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.83-0.89 (m, 9H), 1.18-1.25 (m, 54H), 1.45 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 1.98 (br, 6H), 2.64 (s, 3H), 4.88-4.93 (m, 6H), 6.03 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 7.10 (d, 2H, ^{3}J = 82 Hz), 7.32-7.37 (m, 2H), 7.43-7.49 (m, 3H), 7.61-7.71 (m, 4H), 7.81-7.87 (m, 3H), 8.22-8.29 (m, 3H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.2, 14.7, 15.1, 22.8, 26.7, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.9, 32.1, 47.1, 94.8, 103.2, 103.4, 103.6, 110.6, 117.5, 118.2, 119.2, 119.8, 121.2, 121.7, 122.9, 123.4, 124.4, 130.4, 131.1, 131.4, 132.9, 134.9, 138.1, 138.3, 138.5, 138.7, 139,4, 153.9, 154.2. EI-MS 1309.6 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{80}H_{103}BF_2IN_5$ (Mr = 1310.42): C, 73.32; H, 7.92; N, 5.34. Found: C, 73.21; H, 7.85; N, 5.32.

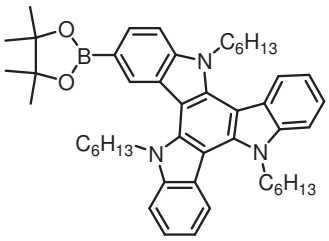
Compound 39 was prepared according to the general procedure 1 from 80 mg (61 µmol) of compound **5**, 0.150 mL of EtMgBr 1M in THF (0.150 mmol) and 120 mg of compound **26** (0.123 mmol). The column (SiO_2) was performed with a mixture of ethyle acetate / petroleum ether (20/80) and afforded **39** (82 mg, 90 %) : ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.83-0.97 (m, 9H), 1.14-1.31 (m, 54H), 1.44 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 1.88-2.05 (m, 6H), 2.79 (s, 3H), 3.11 (s, 6H), 3.23-3.26 (m, 4H), 3.56-3.59 (m, 4H), 4.23 (s, 4H), 4.90-4.98 (m, 6H), 6.06 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 7.13 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz), 7.33-7.39 (m, 2H), 7.44-7.49 (m, 3H), 7.62-7.68 (m, 3H), 7.77 (s, 1H), 7.87 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz), 8.23-8.33 (m, 3H), 8.38 (d, 1H, ^{3}J = 16.2 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.2, 15, 15.3, 16.4, 22.8, 26.8, 26.9, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.9, 32.1, 47.2, 58.9, 59.7, 68.5, 91.4, 94.7, 103.6, 109.9, 110.6, 110.9, 118.3, 119.1, 119.9, 121.7, 121.8, 123, 123.5, 123.6, 124.3, 130.1, 130.6, 131.9, 135.4, 138.3, 138.8, 139.3, 140.1, 140.5, 141.1, 141.6, 152.6, 155.2. EI-MS 1497.9 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{92}H_{121}BIN_5O_4$ (Mr = 1498.69): C, 73.73; H, 8.14; N, 4.67. Found: C, 73.98; H, 8.34; N, 4.32.

Compound 43 was prepared in according with protocol established for compound **34**. ^{1}H



NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 0.85-0.92 (m, 9H), 1.26-1.29 (m broad, 18H), 1.95 (s broad, 6H), 4.71-4.88 (m, 6H), 7.31-7.51 (m, 5H), 7.58-7.64 (m, 2H), 7.70 (s, 1H), 8.03 (d, 1H, ^{3}J = 8.8 Hz), 8.20-8.31 (m, 2H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.0, 22.6, 26.4, 29.8, 31.5, 47.1, 102.9, 103.3, 103.7, 110.7, 113.5, 116.2, 119.9, 121.6, 121.7, 122.6, 122.7, 123.1, 123.4, 123.5, 138.7, 139.1, 139.2, 141.2, 142.1.

Compound 44 : In a Schlenk tube compounds **43** (400 mg, 0.59 mmol),



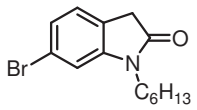
bis(pinacolato)diboron (271 mg, 1.29 mmol) and potassium acetate (161 mg, 1.65 mmol) were dissolved in dioxane (20 mL). Argon was bubbled through the mixture for 45 min, then $[Pd(dppf)_2Cl_2]$ (45 mg) was added and the mixture was stirred at 90°C for 1 day. The solution was cooled down to RT, and the solvent evaporated to dryness. The crude was dissolved in CH_2Cl_2 and was washed with water (3X30 mL) and dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of petroleum ether/CH_2Cl_2 (60/40) as mobile phase and afforded **44** (400 mg, 94%) as a colourless oil. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.85 (t, 9H, ^{3}J = 7.6 Hz), 1.27-1.42 (m, 18H), 1.49 (s, 12H), 1.97-2.02 (m, 6H), 4.93 (t, 4H, ^{3}J = 7.6 Hz), 5.03 (t, 2H, ^{3}J = 7.6 Hz), 7.35-7.41 (m, 2H), 7.46-7.51 (m, 2H), 7.66 (d, 2H, ^{3}J = 7.9 Hz), 7.85 (d, 1H, ^{3}J = 8.2 Hz), 8.15 (s, 1H), 8.31-8.34 (m, 3H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 14.0, 22.5, 22.6, 22.7, 25.0, 25.1, 26.3, 26.4, 26.5, 29.8, 30.1, 31.4, 31.5, 31.6, 46.9, 47.1, 83.8, 103.2, 103.3, 110.5, 117.1, 119.7, 120.8, 121.5, 121.7, 122.8, 123.4, 123.5, 123.6, 126.1, 127.8, 131.4, 134.8, 138.9, 139.4, 139.7, 140.6, 141.0, 141.1.

Compound 45 : In a Schlenk tube compounds **44** (220 mg, 0.304 mmol), **42** (60 mg, 0.088 mmol) and K_2CO_3 (182 mg, 1.32 mmol) were dissolved in dioxane (10 mL). Argon was bubbled through the mixture for 45 min, then [Pd(PPh3)$_4$] (10 mg) was added and the mixture was stirred at 120°C for 1 day. The solution was cooled down to RT, and the solvent evaporated to dryness. The crude was dissolved in CH_2Cl_2 and was washed with water (3X30 mL) and dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of petroleum ether/CH_2Cl_2 (80/20) as mobile phase and afforded **45** (120 mg, 80%) as a blue powder. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.78-0.87 (m, 18H), 0.92 (t, 6H, ^{3}J = 6.6 Hz), 1.0 (t, 6H, ^{3}J = 7.2 Hz), 1.24-1.49 (m with grease, 54H), 1.90-2.06 (m broad, 12H), 4.13 (d, 4H, ^{3}J = 7.9 Hz), 4.74-4.83 (m, 12H), 7.30 (d, 2H, ^{3}J = 7.3 Hz), 7.34-7.39 (m, 2H), 7.42-7.47 (m, 4H), 7.50-7.52 (m, 4H), 7.57-7.62 (m, 4H), 7.70 (d, 2H, ^{4}J = 1.3 Hz), 8.12 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz), 8.18 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 8.26 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 9.12 (d, 2H, ^{3}J = 4.3 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 10.8, 14.0, 14.1, 14.3, 22.6, 23.4, 23.9, 26.4, 26.5, 28.7, 29.8, 30.0, 30.1, 30.5, 31.5, 31.6, 39.5, 46.1, 47.1, 103.2, 103.3, 103.5, 107.4, 107.9, 110.5, 118.0, 119.9, 121.6, 122.9, 123.3, 123.6, 124.1, 127.5, 128.1, 137.4, 138.5, 139.2, 139.4, 139.9, 140.9, 141.1, 141.3, 150.9, 161.7.

Compound 46 : mixture of **2-bromo-isatin** (5 g, 22.12 mmol) and NaH (1.06 g, 26.5 mmol, 60% in mineral oil) in dry THF (50 mL) was stirred at room temperature for 30 min. Then, bromo-hexane (3.75 mL, 26.5 mmol) was added and the mixture was stirred at 60°C for 16 h. The mixture was diluted with CH_2Cl_2 and washed with 10% aqueous HCl and with saturated aqueous NaCl solution, dried (Na_2SO_4) and concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with CH_2Cl_2 as mobile phase and afforded **46** (6 g, 86%) as an orange oil. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.85-0.90 (m, 3H), 1.29-1.45 (m, 6H), 1.62-1.75 (m, 2H), 3.70 (t, 2H, ^{3}J = 7.6 Hz), 6.98 (d, 1H, ^{4}J = 1.4 Hz), 7.12 (d, 1H, ^{3}J = 7.7Hz), 7.20 (dd, 1H, ^{3}J = 7.7 Hz, ^{4}J = 1.4 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.2, 22.8, 26.8, 27.4, 31.7, 35.8, 111.5, 121.7, 123.9, 125.2, 126.3, 146.8, 160.5, 185.3. EI-MS 309.0 ([M], 100), 311.1 ([M],

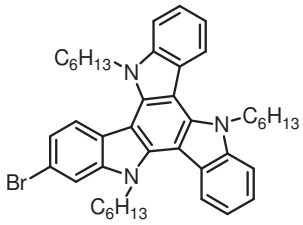
100). Anal. Calcd for $C_{14}H_{16}BrNO_2$ (Mr = 310.19): C, 54.21; H, 5.20; N, 4.52 Found: C, 53.95; H, 5.02 ; N, 4.55.

Compound 47 : 5.5 g of **46** was dissolved in 20 mL Hydrazine Hydrate and refluxed at



140°C for 2h. The reaction mixture was dissolved in ethyl acetate and washed with water (3X30 mL) and dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. Then the crude was dissolved into 40 mL in solution of HCl 6N and heated at 60°C overnight. The reaction mixture was dissolved in ethyl acetate and washed with water (3X30 mL) and dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with CH_2Cl_2 as mobile phase and afforded **47** (4.5 g, 80%) as an orange oil. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.87-0.92 (m, 3H), 1.25-1.39 (m, 6H), 1.60-1.70 (m, 2H), 3.46 (s, 2H), 3.66 (t, 2H, ^{3}J = 7.6 Hz), 6.95 (d, 1H, ^{4}J = 1.4 Hz), 7.09 (d, 1H, ^{3}J = 7.7Hz), 7.16 (dd, 1H, ^{3}J = 7.7 Hz, ^{4}J = 1.4 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.1, 22.7, 26.7, 27.4, 31.6, 35.5, 40.3, 111.8, 121.4, 123.6, 124.9, 125.8, 146.2, 174.8. EI-MS 295.1 ([M], 100), 297.0 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{14}H_{18}BrNO$ (Mr = 296.2): C, 56.77; H, 6.13; N, 4.73 Found: C, 56.95; H, 6.02 ; N, 4.55.

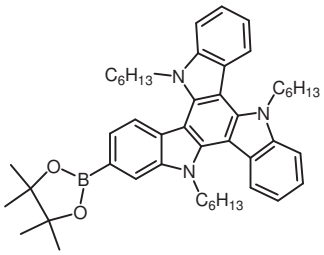
Compound 48 : In the round bottom flask with compounds **47** (1g, 3.37 mmol) 1-



hexylindolin-2-one (1.5g, 6.74 mmol) was added 10 mL of $POCl_3$ and the mixture was heated at 110°C during 3h. The solution was cooled down to room temperature and was poured into solution of NaOH 6N. The precipitate was collected on paper and washed with water (3x100 mL). Then this precipitate was purified by chromatography on flash silica as static phase with mixture of petroleum ether/toluene (90/10) as mobile phase and afforded **48** (410 mg, 18%) as a white powder. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 0.87 (s broad, 9H), 1.28-1.30 (m, 18H), 1.97 (s, broad, 6H), 4.74-4.89 (m, 6H), 7.37-7.52 (m, 5H), 7.59-7.66 (m, 2H), 7.71 (s, 1H), 8.03 (d, 1H, ^{3}J = 8.6 Hz), 8.21-8.29 (m, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.0, 22.6, 26.3, 26.4, 29.8, 29.9, 31.5, 46.9, 102.7, 103.1, 103.5, 110.6, 113.3, 116.1, 119.8, 121.5, 121.7, 122.4, 122.5, 122.6, 122.9, 123.2, 123.4, 138.5, 138.9, 139.1, 141,0, 141.9. EI-MS 675.2 ([M], 100) 677.3 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{42}H_{50}BrN_3$ (Mr = 676.77): C, 74.54; H, 7.45; N, 6.21 Found: C, 74.78; H, 7.74; N, 6.01.

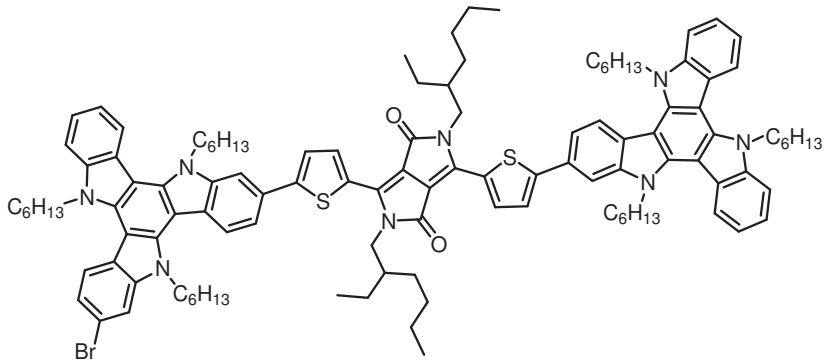
Compound 49 : In a Schlenk tube compounds **48** (300 mg, 0.44 mmol), bis(pinacolato)diboron (190 mg, 0.90 mmol) and potassium acetate (130 mg, 1.32 mmol) were dissolved in dioxane (15 mL). Argon was bubbled through the mixture for 45 min, then

[Pd(dppf)$_2$Cl$_2$] (30 mg) was added and the mixture was stirred at 90°C for 1 day. The solution



was cooled down to room temperature and the solvent evaporated to dryness. The crude was dissolved in CH_2Cl_2 and was washed with water (3X30 mL) and dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of petroleum ether/CH_2Cl_2 (60/40) as mobile phase and afforded **49** (220 mg, 90%) as a colourless oil. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.85 (t, 9H, ^{3}J = 7.6 Hz), 1.26-1.42 (m, 18H), 1.50 (s, 12H), 1.95-1.99 (m, 6H), 4.94 (t, 4H, ^{3}J = 7.6 Hz), 5.04 (t, 2H, ^{3}J = 7.6 Hz), 7.36-7.42 (m, 2H), 7.46-7.51 (m, 2H), 7.68 (d, 2H, ^{3}J = 7.9 Hz), 7.87 (d, 1H, ^{3}J = 8.2 Hz), 8.14 (s, 1H), 8.31-8.35 (m, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 14.0, 22.5, 22.6, 25.1, 26.3, 26.4, 26.5, 29.8, 30.1, 31.4, 31.5, 31.6, 46.9, 47.1, 67.2, 83.8, 103.2, 103.3, 103.4, 110.5, 110.6, 117.1, 119.7, 118.8, 120.8, 121.5, 121.7, 122.8, 123.4, 123.6, 126.1, 127.8, 131.4, 134.9, 138.9, 139.4, 139.7, 140.6, 141.0, 141.1, 141.2.

Compound 50 : In a Schlenk tube compounds **49** (150 mg, 0.207 mmol), **42** (50 mg, 0.083 mmol) and K_2CO_3 (186 mg, 1.35 mmol) were dissolved in dioxane (10 mL). Argon was



bubbled through the mixture for 45 min, then [Pd(PPh3)$_4$] (20 mg) was added and the mixture was stirred at 120°C for 1 day. The solution was cooled down to room temperature and the solvent evaporated to dryness. The crude was dissolved in CH_2Cl_2 and was washed with water (3X30 mL) and dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by chromatography on flash silica as static phase with a mixture of petroleum ether/CH_2Cl_2 (80/20) as mobile phase and afforded **50** (100 mg, 70%) as a blue powder. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.78-0.87 (m, 18H; CH_3), 0.92 (t, 6H, ^{3}J = 6.6 Hz), 1.0 (t, 6H, ^{3}J = 7.2 Hz), 1.24-1.49 (m with grease, 54H), 1.90-2.06 (m broad, 12H), 4.13 (d, 4H, ^{3}J = 7.9 Hz), 4.74-4.83 (m, 12H), 7.30 (d, 2H, ^{3}J = 7.3 Hz), 7.34-7.39 (m, 2H), 7.42-7.47 (m, 4H), 7.50-7.52 (m, 4H), 7.57-7.62 (m, 4H), 7.70 (d, 2H, ^{4}J = 1.3 Hz), 8.12 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz), 8.18 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 8.26 (d, 2H, ^{3}J = 8.2 Hz), 9.12 (d, 2H, ^{3}J = 4.3 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 10.8, 14.0, 14.1, 14.3, 22.6, 23.4, 23.9, 26.4, 26.5, 28.7, 29.8, 30.0, 30.1,

30.5, 31.5, 31.6, 39.5, 46.1, 47.1, 103.2, 103.3, 103.5, 107.4, 107.9, 110.5, 118.0, 119.9, 121.6, 122.9, 123.3, 123.6, 124.1, 127.5, 128.1, 137.4, 138.5, 139.2, 139.4, 139.9, 140.9, 141.1, 141.3, 150.9, 161.7. EI-MS 1715.1 ([M], 100). Anal. Calcd for $C_{114}H_{138}N_8O_2S_2$ (Mr = 1716.5): C, 79.77; H, 8.10; N, 6.53 Found: C, 79.93; H, 8.35; N, 6.32.

Additionnal references

1) *Purification of labotary chemicals, Third Edition*. Perrin, D. D. ; Armarego, W. L. F. Pergamon Press.

2) Lipset, F. R. *Prog. Dielectr.* **1967***, 7,* 217.

3) Olmsted, J. *J. Phys. Chem*. **1979**, *83*, 2581.

4) Ulrich, G. ; Goeb, S. ; De Nicola, A. ; Rateilleau, P. ; Ziessel, R. *Synlett*, **2007**, 1517.

5) Dangles, O. ; Guibe, F. ; Balavoine, G. ; Lavielle, S. ; Marquet, A. *J. Org. Chem*. **1987**, *52*, 4984-4993.

6) Coulson, D. R. ; Satek, L. C. ; Grim, S. O. *Inorg. Synth*. **1972**, *13*, 121-124.

7) C.E. Housecroft and al. *Organometallics*, **1990**, *9*, 1617-1623. P. Four and al. J. *Org. Chem.*, **1981**, *46*, 4439-4445.

8) Moody, C. J.; Miller, D. J. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2257.

Thomas BURA

Construction de nouveaux Bodipys solubles pour la concentration d'énergie et les cellules photovoltaïques

Résumé

Les travaux réalisés durant ces années de doctorat ont été axés sur la conception de fluorophores pour diverses applications en fluorescence ou dispositifs de conversion d'énergie. Ainsi, plusieurs composés de la famille des Bodipys et triazatruxène ont été synthétisés, caractérisés et étudiés. En fonction des modifications structurales apportées à ces molécules, il est possible d'obtenir un panel de composés possédant une gamme d'absorption et d'émission pouvant s'étendre de 500 à 800 nm. La modulation de ses propriétés optiques a un intérêt dans un grand nombre d'applications. Ainsi, divers Bodipys ont été synthétisés en vue d'une éventuelle application pour le marquage biologique ou bien servant de support à l'étude du transfert d'énergie intramoléculaire. Le fort pouvoir absorbant de ces composés a été mis à contribution pour la réalisation de cellules solaires organiques originales et performantes.

Mots clés : Bodipy, Triazatruxène, Fluorescence, Hydrosolubilisation, cellules photovoltaïques.

Abstract

The work undertaken during this PhD was focused on the design of fluorophores for several applications in fluorescence or energy conversion device. Several compounds from the Bodipy and Triazatruxene families were synthesized, characterized and studied. By structural modifications brought to these molecules, it was possible to obtain a panel of compounds those posses a range of absorption and emission properties which extend from 500 to 800 nm. The modulation of these optical properties has an interest in a large number of applications and field of research. Several Bodipys were synthesized for potential application in biological labeling and specific energy transfer processes. The strong absorption power and dedicated redox properties of these compounds was exploited for the preparation of solar cells.

Keys Word : Bodipy, Triazatruxene, fluorescence, water-soluble, solar cells.