

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**Laboratoire de Chimie Organiques et Spectroscopies Avancées
- ICPEES - UMR 7515 CNRS -**

THÈSE

présentée par

Denis FRATH

soutenue le : **12 juillet 2013**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : Chimie

Nouveaux complexes borates fluorescents
Synthèses, propriétés et applications

THÈSE dirigée par :

Dr. Raymond ZIESSEL

Dr. Gilles ULRICH

Directeur de Recherche, Université de Strasbourg

Directeur de Recherche, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Pr. Pierre-Yves RENARD

Pr. Pierre AUDEBERT

Professeur, Université de Rouen

Professeur, ENS Cachan

MEMBRES DU JURY :

Pr. Anthony HARRIMAN

Pr. Frédéric LEROUX

Professeur, Université de Newcastle

Professeur, Université de Strasbourg

«La science progresse en indiquant l'immensité de l'ignoré. »

Louis Pauwels, *Ce Que Je Crois*

À Diane.

À ma mère, mon frère et mes grands parents.

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique et Spectroscopies Avancées, situé à l'École Européenne de Chimie, Polymère et Matériaux de Strasbourg.

Je tiens en premier lieux à remercier Raymond Ziessel de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir guidé mes travaux durant ces quelques années de thèse. Sa passion pour la science est communicative et a toujours été une grande source de motivation.

Je voudrais aussi remercier chaleureusement Gilles Ulrich. Ses connaissances et ses idées ont été primordiales dans la conduite de cette thèse. Merci à lui pour sa disponibilité et les nombreuses conversations que nous avons partagées.

J'adresse mes remerciements respectueux aux Professeurs Anthony Harriman, Pierre-Yves Renard, Pierre Audebert et Frédéric Leroux. Je suis très sensible à l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Merci au Docteur Michel Schmidt pour sa disponibilité et les analyses RMN qu'il a réalisées. Merci au Docteur Pascal Retailleau pour son efficacité dans la résolution des structures cristallographiques. Merci également au Professeur Félix Castellano pour sa collaboration en mesures photophysiques.

Je remercie également tous les membres du laboratoire et notamment Julien Massue avec qui l'échange scientifique et humain a été très enrichissant. Merci à Antoinette De Nicola, son franc parler est un grand bénéfice pour l'équipe et j'ai toujours apprécié discuter avec elle.

Ces années de thèse n'auraient pas été les mêmes sans tous les gens côtoyés durant cette expérience unique : Karima, Arnaud, Alexandra, Sébastien, Mus', Véro, Adela, Antoine, Élodie... merci à vous ! J'aurais aussi une pensée pour les anciens, qui ont quittés le labo ou sont en instance de départ : Alex, Mathieu, Jub, Songlin, Delphine, Sandra et Thomas.

Un remerciement spécial pour Rodriguez, un artiste méconnu au parcours de vie incroyable, dont le superbe album, *Cold Facts*, a rythmé les trois mois de rédaction de ce manuscrit.

Merci à Anaïs, Romain, Philippe et Pierre avec qui je suis heureux d'avoir partagé bien plus que de la musique.

Merci à Juju, Rémi, J-B, Polo, Pinky, Tonio, Micka et à tous les autres dont l'amitié et les moments partagés m'ont portés où j'en suis aujourd'hui.

Pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté, je veux témoigner de toute ma reconnaissance à ma mère, Martine, mon frère, Rémi et mes grands parents, Berthe et André.

Les mots ne suffisent pas à exprimer ma gratitude, Diane, pour tout ce que je vis avec toi et ce que m'apporte ta présence à mes côtés. Merci de ton soutien et des sacrifices que tu consens pour partager ma vie de chercheur débutant.

Sommaire

Remerciements	4
Introduction	10
Chapitre 1 - Rigidifier un ligand organique N,N ou N,O avec un bore tétraédrique : une stratégie efficace pour créer de nouveaux matériaux fluorescents.....	12
1. La luminescence et les fluorophores organiques.....	12
1.1. Absorption de lumière UV-Visible : l'état excité.....	13
1.2. Fluorescence et autres voies de désexcitations.....	17
1.3. Les principales familles de fluorophores organiques	24
2. État de l'art sur les nouveaux fluorophores à noyaux borate	27
2.1. Nature de la fonction chélatante pour le complexe de bore tétraédrique	27
2.2. Fonctionnalisation post-synthétique	38
3. Propriétés optiques des nouveaux complexes borates.....	41
3.1. Fluorescence en solution	41
3.2. Émetteurs rouges et infrarouges	46
3.3. Transfert photoinduit d'électron ou d'énergie.....	47
3.4. Optique non-linéaire	47
3.5. Fluorescence à l'état solide	48
4. Domaines d'applications potentiels.....	52
4.1. Dispositifs électroluminescents	52
4.2. Autres applications	54
5. Objectifs du travail de thèse	54
Références	55

Chapitre 2 - Synthèse de fluorophores basés sur un motif chélatant salicylaldimine : application des Boranils au transfert d'énergie. 60

1. Contexte et stratégie	60
2. Synthèse et caractérisations	62
2.1. Procédé synthétique général	62
2.2. Caractérisations	63
3. Propriétés physiques	69
3.1. Propriétés optiques en solution.....	69
3.2. Fluorescence à l'état solide	78
3.3. Électrochimie.....	81
4. Complexes polyboranils	81
4.1. Diboranil-naphtalène	81
4.2. Ortho-diboranil	83
4.3. Méta-diboranil	84
4.4. Para-diboranil	85
5. Synthèse de dyades pour le transfert d'énergie	90
5.1. Formation du Boranil-TMS	90
5.2. Dyades Boranil-HBO	92
5.3. Dyade Boranil-BODIPY	95
5.4. Dyade Boranil-Subphthalocyanine.....	97
6. Conclusion et perspectives	98
Références	99

Chapitre 3 – De la modification post-synthétique du BODIPY à celle des Boranils : vers un fluorophore aux applications diversifiées. 101

1. Contexte et stratégie	101
2. Post-fonctionnalisation des Boranils	114
2.1. Accès au synthon clé Boranil-amino	114
2.2. Couplage peptidique	117
2.3. Formation d'urée	125
2.4. Formation de thiourée.....	131
3. Test préliminaire de marquage de protéine	139
4. Utilisation de Boranils pour des applications en cristaux-liquides	142
5. Conclusion et perspectives	146
Références	146
Chapitre 4 - Extension de la conjugaison des Boranils : vers des émissions dans le rouge et le proche infrarouge.	
1. Contexte et stratégie	148
2. Les salicylaldéhydes.....	150
2.1. Série acétylénique.....	150
2.2. Série vinylique.....	154
3. Les Anils.....	159
3.1. Série Acétylénique.....	159
3.2. Série vinylique.....	163
4. Les boranils	167
4.1. Série Acétylénique.....	167
4.2. Série vinylique.....	171
5. Conclusion et perspectives	175

Références	179
Chapitre 5 - Synthèse de fluorophores basés sur un motif chélatant iminocoumarine-benzimidazole.....	180
1. Contexte et stratégie	180
2. Synthèse et caractérisation	182
2.1. Procédé synthétique général	182
2.2. Caractérisations	183
3. Propriétés physiques	186
3.1. Propriétés optiques en solution.....	186
3.2. Propriétés optiques à l'état solide.....	191
3.3. Électrochimie.....	193
4. Post-fonctionnalisation sur les Boricos	193
4.1. Dyade Borico-Boranil	194
4.2. Dyade Borico-BODIPY.....	195
5. Conclusion et perspectives	198
Références	200
Conclusion.....	202
Experimental Part	204
Annexes	244
Lexique	246
Liste des publications	247
Communications orales	247

Introduction

Le domaine des colorants luminescents a de longue date attiré l'intérêt de la communauté scientifique du fait du caractère hautement valorisable de ces molécules. Elles ont en effet été utilisées pour de très nombreuses applications, à la fois à l'échelle du laboratoire mais aussi avec des visées industrielles, dans les domaines des détecteurs moléculaires, des sondes pour des applications biologiques ou bien des matériaux optoélectroniques. Un besoin constant de nouvelles molécules aux propriétés très spécifiques a dynamisé la recherche de nouvelles familles de fluorophores.

Dans ce manuscrit de thèse, il est fait état de l'art dans le domaine des nouveaux matériaux luminescents basés sur la complexation de ligands organiques, présentant un motif de chélation de type N,O ou N,N, autour d'un atome de bore tétraédrique. Ceci est le point de départ d'une réflexion menant à l'élaboration de nouveaux composés fluorescents. Notre stratégie, tout au long de ce projet, a été de développer des synthèses efficaces, simples à mettre en œuvre et facilement transposables à une échelle importante. Partant de ces molécules simples, nous avons ensuite cherché à développer des méthodes post-synthétiques permettant de modifier leurs propriétés afin de répondre au mieux aux contraintes liées à des applications spécifiques.

Notre intérêt s'est notamment porté sur des dérivés de salicylaldimines permettant une chélation N,O de différents fragments de bore (BF_2 , BPh_2) résultant en la formation de fluorophores efficaces (bon coefficient d'absorptions, rendement quantique de fluorescence élevés...) et d'une grande stabilité chimique. Les ligands de type salicylaldimine dérivés d'anilines sont plus couramment appelés *anils*. Nous avons donc nommé nos complexes "Boranils" (Figure 1.).

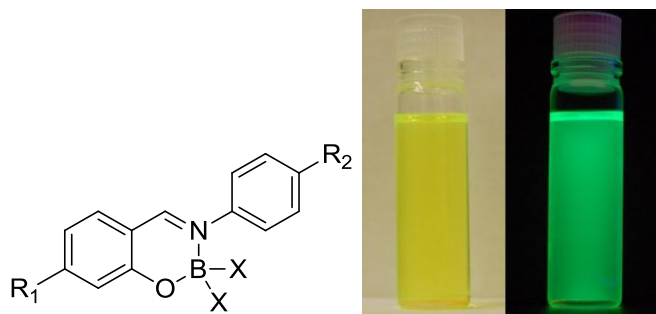


Figure 1. La famille des Boranils.

Du fait de leur bonne stabilité, nous avons pu étudier la réactivité des Boranils et avons décrit de nombreuses méthodes de fonctionnalisation post-synthétiques permettant l'accès à de nouveaux substituants. Cela nous a permis d'envisager différentes applications pour ces composés, telles que :

- la connexion avec d'autres molécules photoactives pour du transfert d'énergie (FRET)
- l'utilisation des fonctions acides, isocyanates et isothiocyanates pour la conjugaison avec du matériel d'intérêt biologique,
- le dopage de matériaux permettant de générer des mésophases (cristaux liquides).

Dans l'objectif d'une utilisation optimale en imagerie biomédicale, un fluorophore se doit de présenter une luminescence intense dans les basses énergies du spectre visible (rouge) et proche des rayonnements infrarouges. Cela permet en effet de contourner certaines contraintes inhérentes aux milieux biologiques. Cette gamme de longueurs d'ondes est communément appelée "fenêtre thérapeutique". Nous avons donc imaginés des Boranils ayant une délocalisation électronique plus étendue permettant ainsi d'abaisser le niveau d'énergie de ces composés et de déplacer leur émission vers la partie rouge du spectre visible.

Enfin, il est décrit la synthèse en trois étapes, à partir de composés aisément accessibles voir commerciaux, d'une nouvelle famille de fluorophores que nous avons nommés "Borico" puisqu'il s'agit de complexes de **BO**re de ligands **I**mino**CO**umarine (Figure 2). Ces fluorophores présentent d'excellentes propriétés spectroscopiques, un comportement électrochimique intéressant ainsi qu'une stabilité chimique remarquable qui ouvrent des perspectives intéressantes dans de nombreux domaines d'applications.

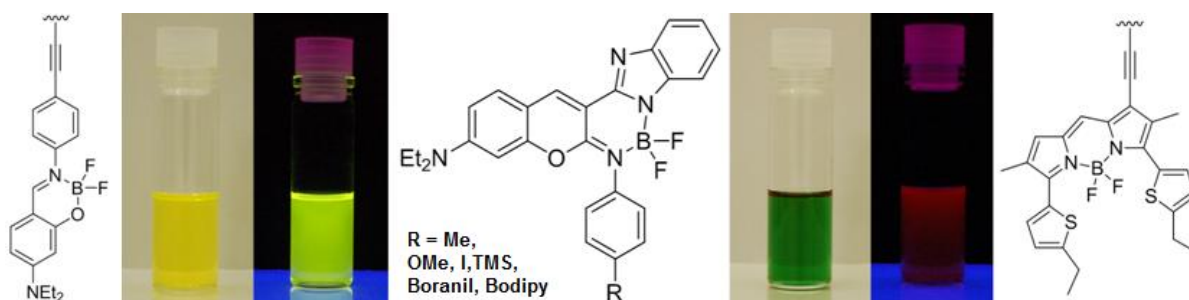


Figure 2. La famille des Boricos.

Chapitre 1 - Rigidifier un ligand organique N,N ou N,O avec un bore tétraédrique : une stratégie efficace pour créer de nouveaux matériaux fluorescents.

1. La luminescence et les fluorophores organiques

Quelques principes généraux concernant la luminescence sont abordés dans ce chapitre introductif et plus particulièrement la fluorescence de composés organiques. Seuls les concepts essentiels sont décrits. Pour plus de précisions, il est possible de se référer au livre *Molecular Fluorescence : Principles and Applications* de Bernard Valeur^[1] dont sont issues les données retranscrites ici. La plupart des figures et schémas de ce paragraphe sont des adaptations de celles trouvées dans cet ouvrage. Le livre de Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, est riche d'informations et également considéré comme manuscrit de référence dans le domaine de la fluorescence moléculaire.^[2]

La luminescence est l'émission de photons ultraviolet, visible ou infrarouge par une espèce électroniquement excitée. Par opposition au phénomène d'incandescence, la luminescence n'est pas uniquement conditionnée par l'augmentation de température. Les différents types de luminescence existants dépendent du mode d'excitation. Le terme électroluminescence, par exemple, est utilisé lorsqu'une espèce est excitée par un champ électrique. D'autres sources peuvent être à l'origine de l'état excité : processus chimique (chimioluminescence) ; ultrasons (sonoluminescence) ; radiation ionisante (radioluminescence)... La photoluminescence, quand à elle, provient de l'interaction entre la matière et la lumière entraînant une absorption de photons. La fluorescence et la phosphorescence en sont deux exemples qui seront explicités dans ce chapitre.

Les composés luminescents peuvent être de différentes natures : composés organiques, inorganiques ou organométalliques. Les composés inorganiques luminescents regroupent par exemple des ions lanthanides ainsi que l'ion uranyle, des verres dopés avec différents métaux de transitions (Mn, Cu, Ag, Sn...) ou encore des cristaux (ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, GaS...). Les composés organométalliques luminescents sont basés sur des ligands organiques (8-hydroxyquinoline, 2,2'-bipyridine, 2,2':6',2''-terpyridine, 2,6-dipyrazolepyridine...) complexés avec des métaux de transitions (Ru, Cu, Zn...) ou des lanthanides (Eu, Tb...). Ce chapitre se concentrera uniquement sur les fluorophores organiques et plus spécifiquement sur les composés contenant un atome de bore tétraédrique.

1.1. Absorption de lumière UV-Visible : l'état excité

1.1.1. Transitions électroniques

Une transition électronique correspond à la promotion d'un électron, depuis une orbitale d'une molécule dans son état fondamental vers une orbitale vide, induite par l'absorption d'un photon. Il existe plusieurs types d'orbitales moléculaires. Une orbitale σ peut être composée de deux orbitales atomiques s, d'une s et d'une p ou de deux orbitales p par recouvrement axial. Une orbitale moléculaire π résulte du recouvrement latéral de deux orbitales atomiques p. Il existe aussi des orbitales moléculaires n associées aux électrons des doublets non-liants portés par les hétéroatomes tels que l'oxygène ou l'azote.



Figure 1. 1. Niveaux énergétiques des orbitales moléculaires du formaldéhyde. Adaptée de *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.^[1]

Les transitions électroniques sont plus ou moins favorables en fonction de l'énergie requise pour la promotion d'un électron d'une orbitale à une autre. L'ordre des transitions suit généralement l'ordre suivant : $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$

Deux types d'orbitales sont d'une importance particulière en spectroscopie. Il s'agit de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale vide de plus basse énergie (LUMO). Dans le cas du formaldéhyde la HOMO est l'orbitale n et la LUMO est l'orbitale π^* (Figure 1. 1). Dans une molécule aussi simple elles sont localisées entre deux atomes

spécifiques. Dans le cas de molécules présentant une alternance entre liaisons simples et liaisons doubles (systèmes conjugués), le recouvrement orbitalaire π permet à l'électron d'être délocalisé à travers tout le système (effet de résonance). Plus le système π est conjugué, plus l'énergie de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est faible et plus la longueur d'onde de la bande d'absorption correspondante est élevée.

1.1.2. Multiplicité des états énergétiques

Lors d'une transition électronique, le spin de l'électron promu est généralement conservé et le nombre quantique de spin S reste égal à 0. La multiplicité d'un état est défini par la relation : $M = 2S + 1$. De manière générale, l'état fondamental et l'état excité ont tous deux une multiplicité de 1, il s'agit donc d'état dit *singulet* (Figure 1. 2). La transition correspondante est donc appelée transition singulet-singulet. L'état fondamental est le plus souvent noté S_0 et les différents états excités S_1, S_2, \dots

Dans certains cas spécifiques, le spin d'un électron peut être inversé lors d'une transition. Le nombre quantique de spin est alors de 1, la multiplicité est 3 et les états énergétiques sont alors appelés *triplet*. Ils sont notés T_1, T_2, \dots



Figure 1. 2. Les différentes multiplicités des états énergétiques. Adaptée de *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.^[1]

1.1.3. Absorbance et coefficient d'absorption molaire

L'efficacité de l'absorption de lumière à une longueur d'onde λ se caractérise, expérimentalement, par l'absorbance $A(\lambda)$ définie par :

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

I_{λ}^0 et I_{λ} sont respectivement l'intensité lumineuse incidente et l'intensité lumineuse sortant du milieu absorbant.

La plupart du temps l'absorbance suit la loi de Beer-Lambert :

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

Dans cette équation, $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire (exprimé en $M^{-1}.cm^{-1}$), c est la concentration (exprimée en M soit $mol.L^{-1}$) du milieu absorbant et l est la longueur du chemin parcouru par la lumière à travers le milieu absorbant. L'absorbance est donc proportionnelle à la concentration.

L'absence de linéarité de l'absorbance par rapport à la concentration peut être due à la formation d'agrégat dans des solutions fortement concentrées ou à la présence d'autres espèces absorbantes.

1.1.4. Concepts associés aux transitions électroniques

Il existe quelques règles et principes qui régissent, dans la plupart des cas, les transitions électroniques. Ils permettent de mieux comprendre et anticiper certaines observations expérimentales.

Les transitions entre des états de multiplicités différentes sont interdites. Les transitions singulet-singulet et triplet-triplet sont autorisées mais les transitions singulet-triplet et triplet-singulet sont interdites. Cependant, du fait du couplage spin-orbite, des interactions entre les fonctions d'onde de multiplicités différentes peuvent donner lieu à des transitions entre état singulet et état triplet.

Une transition peut parfois être interdite pour des raisons de symétrie. La théorie des groupes permet, en utilisant la symétrie d'une molécule, de simplifier les équations qui la décrivent et de calculer ses orbitales moléculaires comme une somme d'orbitales atomiques.

Ce calcul permet de prévoir si une transition peut avoir lieu ou non. Cependant cette règle n'est pas absolue car les vibrations moléculaires peuvent induire des écarts avec la symétrie parfaite.

La forme de la bande d'absorption (mais aussi d'émission) d'une molécule peut dépendre de son environnement proche. D'après l'approximation de Born-Oppenheimer, les transitions électroniques sont beaucoup plus rapides (10^{-15} s) que les vibrations moléculaires (10^{-10} - 10^{-12} s). De cette observation découle le principe Franck-Condon : une transition a lieu sans modification de la position relative des noyaux dans la molécule ni de son environnement direct. Dans cet *état Franck-Condon*, il y a une *transition verticale* depuis l'état fondamental vers l'état excité dont l'énergie potentielle est associée à la configuration des noyaux (Figure 1. 3). La forme de la bande d'absorption dépend alors des transitions liées aux différents niveaux vibrationnels (notés 0-0, 0-1, ...) mais aussi de l'environnement proche (sphère de solvation et substituants) qui définit les positions relatives des noyaux.

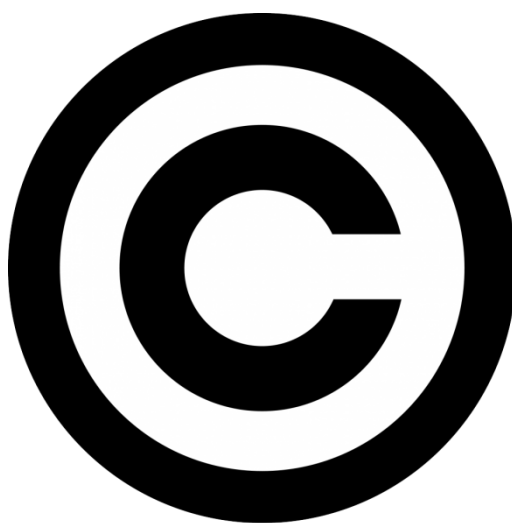


Figure 1. 3. En haut : diagrammes d'énergie potentielle et transition verticale (principe Franck-Condon). En bas : forme de la bande d'absorption résultante. Adaptée de *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.^[1]

Le principe Franck-Condon implique que des décalages et des déformations de la bande d'absorption (et d'émission) peuvent être dus aux substituants de la molécule et/ou à la modification de l'environnement, tel que le solvant par exemple. Un décalage vers des longueurs d'ondes plus élevées est dit *bathochrome* (ou communément déplacement vers le rouge), et le déplacement opposé est dit *hypsochrome* (déplacement vers le bleu). Une augmentation du coefficient d'absorption molaire est appelé *effet hyperchrome* et sa diminution *effet hypochrome*.

1.2. Fluorescence et autres voies de désexcitations

Une fois la molécule dans l'état excité, il existe de nombreuses voies permettant un retour à l'état fondamental (Figure 1. 4). Le terme *transition radiative* est utilisé pour celles qui impliquent l'émission de photons, les autres sont dites *non-radiatives*.



Figure 1. 4. Les voies de désexcitation d'une molécule depuis l'état excité. Adaptée de *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.^[1]

Le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 1. 5) est un moyen efficace de schématiser les différents processus impliqués. La conversion interne (CI) est une transition non radiative entre deux états de même multiplicité, suivi d'une relaxation jusqu'au plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique final. L'énergie est dissipée par vibration moléculaire, échauffement du solvant ou par collision intermoléculaire. Le croisement inter-système (CIS) est une transition vers un état triplet qui peut donner lieu à une désexcitation radiative de durée de vie relativement longue, la phosphorescence. La transition radiative depuis un état singulet est quand à elle appelée fluorescence et possède des temps de vie relativement courts (Figure 1. 5).

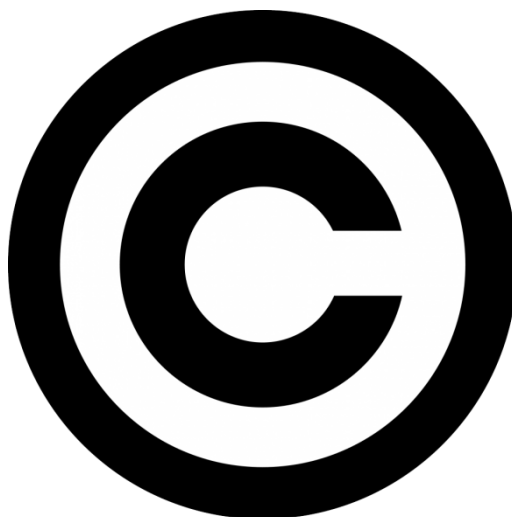


Figure 1. 5. Diagramme de Perrin-Jablonski. Adaptée de *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.^[1]

1.2.1. La fluorescence

1.2.1.1. L'émission

La fluorescence correspond à la transition radiative depuis l'état S_1 . L'émission depuis les états singulets d'énergie supérieur n'est généralement pas observée car le processus de conversion interne est plus rapide (10^{-12} - 10^{-10} s) que l'émission de photons (10^{-10} - 10^{-7} s). Du fait des transitions non-radiatives, l'énergie associée à l'émission de photons est toujours inférieure à celle absorbée. Expérimentalement, cela induit une émission à une longueur d'onde supérieure à l'absorption (Figure 1. 6). Notons dans ce cas que le spectre de fluorescence est l'image miroir de l'absorption de plus basse énergie.



Figure 1. 6. Les bandes d'absorption et d'émission de fluorescence. Adaptée de *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.^[1]

1.2.1.1. Le déplacement de Stokes

Le déplacement de Stokes correspond à l'écart entre le maximum de la bande d'absorption de plus basse énergie et le maximum de la bande d'émission de plus haute énergie (Figure 1. 7). Cette grandeur correspond à une énergie exprimée en cm^{-1} .



Figure 1. 7. Définition du déplacement de Stokes. Adaptée de *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.^[1]

1.2.1.2. Temps de vie de l'état excité

Le temps de vie correspond à la fenêtre de temps durant laquelle tous les phénomènes dynamiques (transitions radiatives et non-radiatives) sont observables. Le temps de vie peut être déterminé expérimentalement par mesure de la décroissance de l'intensité de fluorescence, car ces deux grandeurs sont liées par la relation :

$$I_F(t) = I_F^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$I_F(t)$ correspond à l'intensité de la fluorescence à l'instant t et I_F^0 est l'intensité de fluorescence initiale.

Le temps de vie de l'état excité s'exprime en fonction de la constante de vitesse de transition radiative k_r et de la constante de vitesse de transition non-radiative k_{nr} selon la relation :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

1.2.1.3. Le rendement quantique

Le rendement quantique de fluorescence correspond au rapport entre le nombre de photons émis durant le temps de vie de l'état excité, et le nombre de photons absorbé initialement. Il est défini comme suit :

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau$$

1.2.1.4. Le spectre d'excitation

Le spectre d'excitation, à une longueur d'onde d'observation fixe, correspond à la variation de l'intensité de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Le spectre obtenu se superpose au spectre d'absorption dans le cas où une seule espèce est présente à l'état fondamental. La non superposition des deux spectres indique que plusieurs espèces sont présentes ou bien qu'une seule espèce existe sous différentes formes à l'état fondamental (agrégats, formes tautomères...).

1.2.2. La phosphorescence

Le croisement inter-système est une transition entre deux états électroniques de multiplicités différentes. Bien que cette transition soit théoriquement interdite, elle peut malgré tout être observée lorsque le couplage spin-orbite est important. C'est le cas lorsque la molécule porte un atome lourd (de numéro atomique important : Iode, Métal...) qui possède des orbitales d. Lorsque le croisement inter-système mène à un état triplet, il peut y avoir désactivation par émission de photon. Cette transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$ est appelée phosphorescence (Figure 1. 8). Elle est théoriquement interdite mais peut malgré tout survenir. Ce phénomène n'étant que peu probable, il est généralement lent (de 10^{-6} à quelques secondes voir quelques minutes). Notons que dans ce cas la trace de la phosphorescence n'est pas l'image de l'absorption de plus basse énergie.



Figure 1. 8. Les bandes d'absorption et d'émission de phosphorescence. Adaptée de *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.^[1]

1.2.3. Transfert d'électron

Dans l'état excité, les propriétés oxydantes et réductrices des molécules peuvent être exaltées. Un transfert d'électron oxydant ou réducteur peut survenir et mener à des états à charges séparées (Figure 1. 9). Ce processus est impliqué dans de nombreuses réactions photochimiques et joue un rôle important dans les systèmes photosynthétiques naturels ou artificiels, notamment pour la conversion d'énergie solaire. Le transfert d'électron photoinduit (PET) est souvent responsable d'une inhibition de fluorescence.

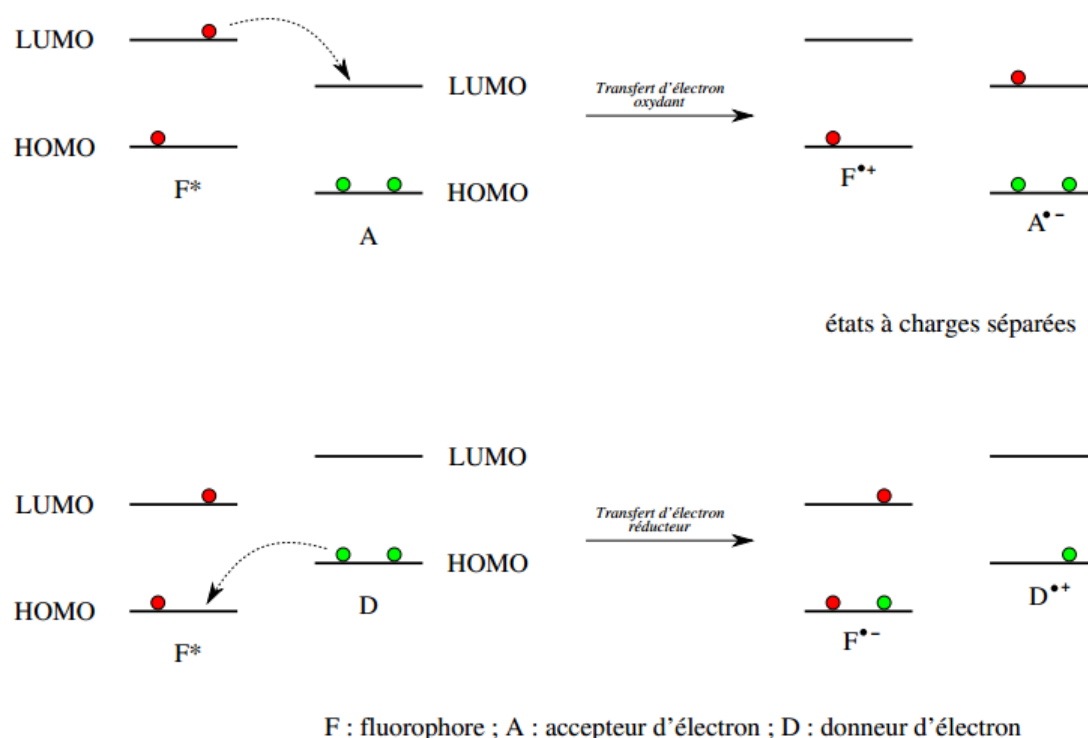


Figure 1. 9. Mécanisme de transfert d'électrons.

1.2.4. Transfert de proton

Un transfert de proton intramoléculaire peut survenir dans l'état excité (Figure 1. 10). Ce phénomène est souvent décrit par son anagramme anglais : ESIPT pour Excited State Intramolecular Proton Transfer.^[3] Une fois le proton transféré, la molécule se retrouve dans un état électronique de plus basse énergie. Une transition radiative peut parfois exister depuis cet état énergétique induisant une émission à une longueur d'onde supérieure à celle de l'émission depuis l'état singulet S_1 . Les composés émissifs présentant un ESIPT sont très intéressants car ils permettent d'obtenir des déplacements de Stokes importants du fait que l'espèce émettrice est différente (forme tautomère) de l'espèce à l'état fondamental.

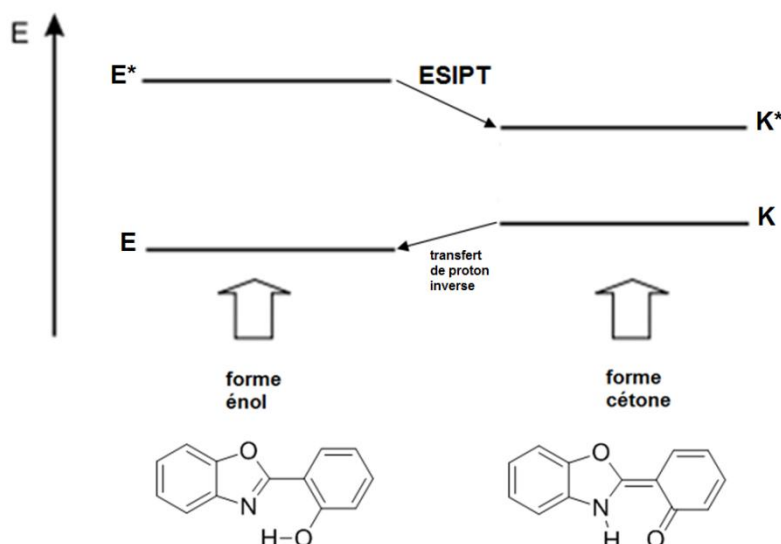


Figure 1. 10. Exemple d'ESIPT pour un Hydroxybenzoxazole (HBO).

Des transferts de protons intermoléculaires peuvent aussi survenir. Les processus impliqués sont relativement complexes car les propriétés acido-basiques sont différentes dans l'état fondamental et l'état excité.

1.2.5. Transfert de charge intramoléculaire

L'excitation d'une molécule fait passer un électron d'une orbitale à une autre. Si ces orbitales sont distantes, cette transition se traduit par une polarisation quasi-instantanée du fluorophore. Lorsque des substituants électrodonneurs ($-\text{NH}_2$, $-\text{NMe}_2$, OMe ...) sont conjugués à des groupes électroattracteurs (CO , NO_2 , CN ...), l'augmentation de moment dipolaire, peut être très importante. Lors de l'excitation en solvant polaire, l'état excité (état localement excité, LE, ou état Franck-Condon) se retrouve en déséquilibre avec les molécules de solvants de la sphère de solvation. Dans un milieu suffisamment fluide, une relaxation des molécules de solvants vers un état thermodynamique plus stable est possible. Il s'agit de l'*état de transfert de charge intramoléculaire* (ICT).

1.2.6. Transfert d'énergie

Dans l'état excité peut aussi intervenir un transfert d'énergie vers une autre partie de la molécule se trouvant dans son état fondamental (transfert intramoléculaire) ou bien vers une autre molécule (transfert intermoléculaire). Ce transfert d'énergie peut être radiatif ou non-radiatif. Le transfert d'énergie radiatif ne nécessite pas d'interaction entre le donneur et l'accepteur. Il dépend du recouvrement spectral des espèces et de leur concentration. Le processus se décompose en deux étapes : dans un premier temps le donneur subit une

désexcitation radiative depuis son état excité en émettant des photons, ensuite les photons émis sont absorbés par l'accepteur qui passe alors dans l'état excité. Le transfert d'énergie non-radiatif requiert une interaction entre le donneur et l'accepteur. Un recouvrement spectral, au moins partiel, entre la bande d'émission du donneur et la bande d'absorption de l'accepteur est nécessaire. Cela garantit une correspondance en énergie entre des transitions vibroniques du donneur et des transitions vibroniques de l'accepteur : ces transitions sont *en résonance*. Le terme de *transfert d'énergie de résonance* est parfois utilisé pour le transfert d'énergie non radiatif. Les interactions mises en jeu peuvent être de nature coulombiennes et/ou dues au recouvrement orbitalaire. Les interactions coulombiennes peuvent résulter d'une interaction dipôle-dipôle à longue distance (mécanisme de Förster). Les interactions liées au recouvrement d'orbitale s'effectuent à courte distance (mécanisme de Dexter).

1.2.6.1. Mécanisme de Förster

Ce mécanisme définit un transfert d'énergie par interaction dipôle-dipôle qui ne nécessite pas de recouvrement orbitalaire. Il peut s'effectuer à travers l'espace sur de longue distance (jusqu'à 100 Å environ).

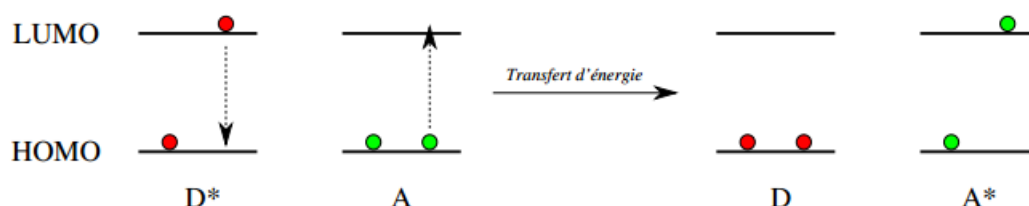


Figure 1. 11. Mécanisme de transfert décrit par Förster.

1.2.6.2. Mécanisme de Dexter

Ce mécanisme décrit un double échange d'électron entre le donneur et l'accepteur d'énergie. Il nécessite un bon recouvrement orbitalaire entre les deux espèces. Ce mécanisme est donc favorisé par l'existence d'un système conjugué entre les deux entités. Il est efficace sur de courtes distances (généralement inférieures à 10 Å).

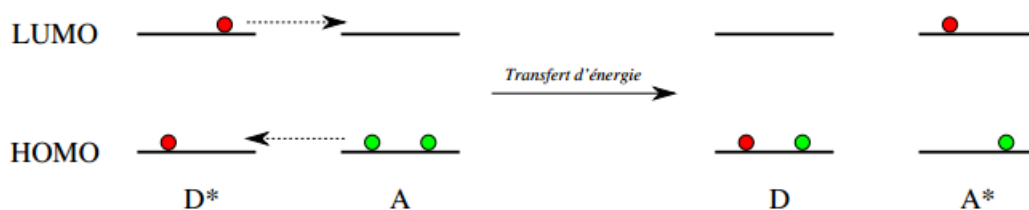


Figure 1. 12. Mécanisme de transfert décrit par Dexter.

1.3. Les principales familles de fluorophores organiques

1.3.1.1. Les polyaromatiques

La plupart des composés organiques fluorescents repose sur des systèmes conjugués et notamment sur des systèmes aromatiques. Plus la conjugaison est importante, plus les maximums d'absorption et d'émission sont déplacés vers les plus grandes longueurs d'onde (déplacement bathochrome). Les hydrocarbures polycycliques sont un excellent exemple de ce phénomène. Le naphthalène, l'anthracène, le tétracène et le pentacène émettent respectivement dans l'ultraviolet, le bleu et le rouge.

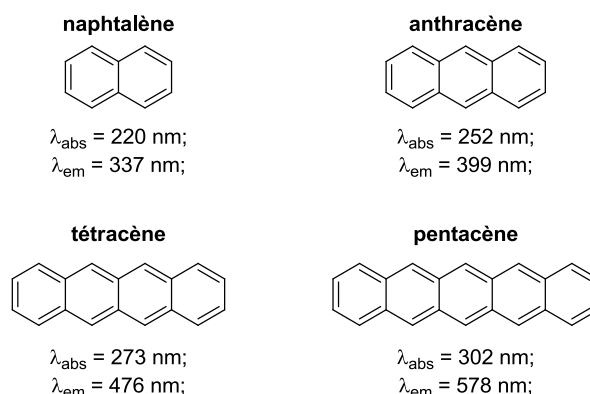


Figure 1. 13. Propriétés optiques de quelques composés polyaromatiques.

1.3.1.2. Les coumarines

De très nombreux fluorophores organiques sont dérivés d'hétérocycles aromatiques. Les dérivés de coumarines en sont un exemple. La coumarine, elle-même, présente un rendement quantique de fluorescence très faible. Cependant, une fonctionnalisation adéquate permet d'obtenir des composés aux propriétés intéressantes. La conjugaison d'un groupe électrodonneur (amino) à un groupe électroaccepteur (carbonyl), confère aux 7-aminocoumarine un caractère de transfert de charge intramoléculaire avec des émissions dans le bleu-vert (400-550 nm).^[4]

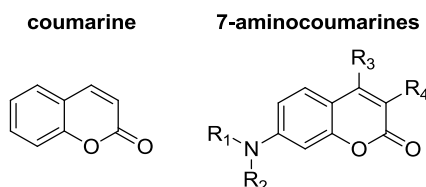


Figure 1. 14. Les dérivés de la coumarine.

1.3.1.3. Les dérivés du xanthène

Le xanthène est probablement à l'origine de deux des familles de fluorophores les plus connues et utilisée : les *rhodamines* et les dérivés de *fluorescéine*. Les rhodamines, telles que la rhodamine 6G ou la rhodamine B, ont généralement des bandes d'absorption et d'émission assez fines et de petites déplacements de Stokes. Ces colorants émettent dans la gamme 500-700 nm.^[5] La fluorescéine, sous forme de sel de sodium, émet une fluorescence jaune-verte caractéristique. Les dérivés de cette famille sont généralement solubles et fluorescent en milieux aqueux. Ils sont par ailleurs sensibles au pH.

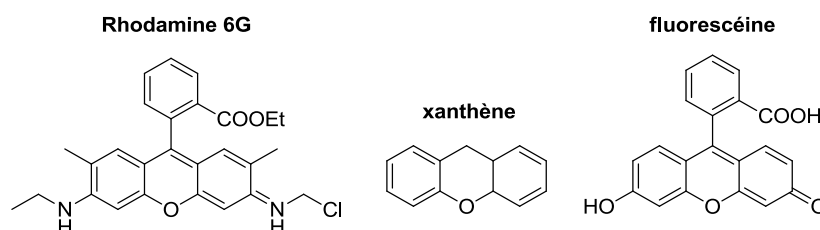


Figure 1. 15. Les dérivés du xanthène

1.3.1.4. Les cyanines

Les cyanines sont des colorants aussi appelés polyméthines, car le système conjugué repose sur le motif ($-\text{CH}=\text{}$) reliant deux atomes d'azotes.^[6] Ces composés présentent souvent des coefficients d'absorption molaire très élevés ($> 100000 \text{ cm}^{-1}$). En modifiant le nombre de doubles liaisons, il est possible de créer des fluorophores absorbant et émettant sur toute la gamme de la lumière visible et jusqu'au proche infrarouge. Cependant la flexibilité de la structure entraîne des pertes de rendement quantique par désactivations non-radiatives vibrationnelles.

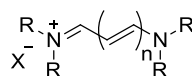
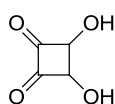


Figure 1. 16. Les cyanines.

1.3.1.5. Les squaraines

Les squaraines sont le produit de la double condensation de molécules conjuguées, généralement des aromatiques, avec l'acide squarique. Le plus souvent cela permet d'introduire un motif cyanine ou mérocyanine qui se délocalise à travers la squaraine. La caractéristique principale de cette famille de composés, est sa bande d'absorption fine et intense, souvent associée à une fluorescence importante en solution.^[7]

Acide squarique



Exemple de squaraine

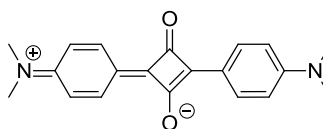
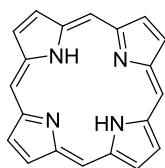


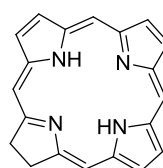
Figure 1. 17. Les squaraines.

1.3.1.6. Les porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles hétérocycliques constituées de quatre pyrroles reliés par des ponts méthines (Figure 1. 18). Elles entrent dans la composition de certaines macromolécules protéiniques indispensables au métabolisme respiratoire. En effet, les *hémoglobines* et les *myoglobines*, permettant le transport de l'oxygène dans le corps, sont constituées de porphyrine complexée sur un atome de fer. Les dérivés, dont l'une des unités pyrrole est remplacée par un cycle azoline, sont appelés *chlorines* et sont des constituants des chlorophylles, impliquées dans le métabolisme de la photosynthèse. Des molécules basées sur des porphyrines ont d'ailleurs aidé à comprendre et recréer des systèmes de photosynthèse artificielle.^[8]



Porphyrine



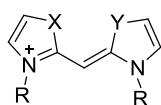
Chlorine

Figure 1. 18 Les porphyrines et les chlorines.

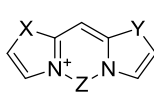
1.3.1.7. Les BODIPY

Les BODIPY sont des dérivés de cyanines monométhines complexés autour d'un atome de bore tétraédrique.^[9,10] Cette structure permet d'obtenir des coefficients d'absorption molaires importants, caractéristique des cyanines, tout en améliorant les rendements quantiques par rigidification de la structure moléculaire ce qui entraîne une atténuation des désactivations non-radiatives dues aux mouvements moléculaires.

cyanine monométhine



cyanine rigidifiée



BODIPY

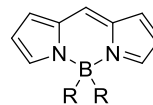


Figure 1. 19. Les cyanine monométhine et le BODIPY.

2. État de l'art sur les nouveaux fluorophores à noyaux borate

Il est fait état ici des avancées en matière de fluorophores organiques faisant intervenir un ligand N,N ou N,O complexé sur un atome de bore. L'approche stratégique sous-jacente est inspirée de la structure des BODIPY et repose sur la rigidification d'un squelette organique incluant une cyanine ou une mérocyanine par un complexe de bore tétraédrique. L'utilisation de bore (III) permet, par la création d'une liaison, de stabiliser une charge négative portée par un atome d'azote ou d'oxygène du ligand et de former un complexe globalement neutre. Cela favorise généralement une structure plane de la molécule et permet une meilleure conjugaison du système π .

Cette étude bibliographique se focalise sur les structures émergentes basées sur des motifs de chélation originaux. Les complexes usuels basés sur des ligands pyrrolyles^[11] tels que les BODIPY, porphyrines, phthalocyanines ainsi que leurs dérivés ne seront pas abordés. L'introduction à ces nouveaux matériaux fluorescents s'appuie en premier lieu sur la structure des composés et sur leurs multiples voies de synthèse. Cette entrée en matière a pour but de mieux appréhender les différentes propriétés optiques qui ont pu être observées et qui ouvrent la voie à de nombreuses applications.

2.1. Nature de la fonction chélatante pour le complexe de bore tétraédrique

Il existe une grande variété de fonctions chélatantes et par voie de conséquence de nombreuses synthèses différentes. Afin de permettre un aperçu aussi exhaustif que possible du dynamisme grandissant de ce champ de recherche, les résultats obtenus jusqu'à présent, ont été organisés d'une part sur les chélates (N,N ou N,O) et d'autre part selon la taille du cycle formé par le complexe. Cette classification a permis de dégager dix types de complexes.

2.1.1. Complexes N,B,N

Concernant les complexes de bore utilisant un ligand N,N, il existe cinq types de chélation distinctes (Figure 1. 20) qui permettent de rigidifier une cyanine tout en conservant un composé globalement neutre. Pour les cycles à cinq chaînons, le bore peut être lié à un seul atome (type I) ou bien à deux atomes d'azotes (type II) inclus dans un système aromatique. Pour les cycles à six chaînons, le bore peut être lié à deux atomes d'azotes n'étant pas inclus dans un système aromatique (type III), à un seul atome (type IV) ou à deux atomes d'azote (type V) inclus dans un système aromatique.

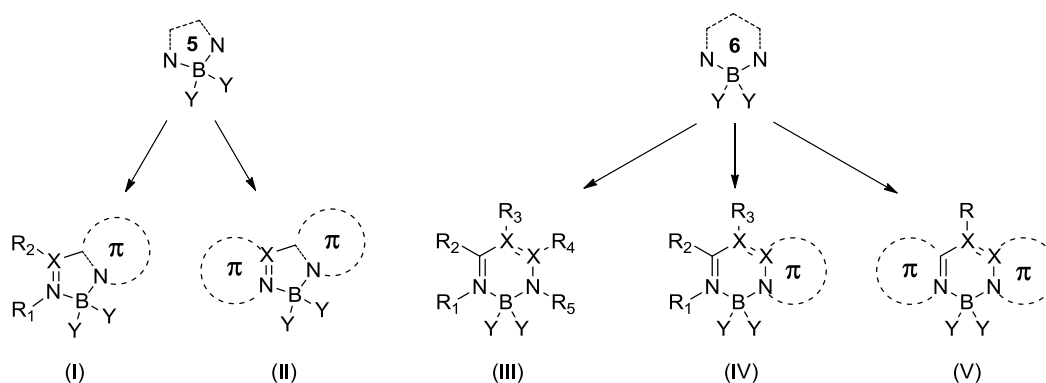


Figure 1. 20. Les différents types de chélation N,B,N.

2.1.1.1. Cycles à 5 chaînons

2.1.1.1.1. Complexation de type I

Les six structures de type I qui ont pu être recensées jusqu'à présent sont décrites dans la Figure 1. 21. Les conditions synthétiques généralement utilisées ont été regroupées dans la légende. Elles sont bien entendu sujettes à variation d'une référence à l'autre selon les substituants, les habitudes de chaque laboratoire... Elles doivent donc surtout être considérées comme illustratives. Pour plus de précision, il sera préférable de se reporter directement à la référence concernée. Les propriétés optiques sont discutées par ailleurs (cf. paragraphe 3) et les données détaillées pour une sélection de composés sont regroupées dans le Tableau 1. 1.

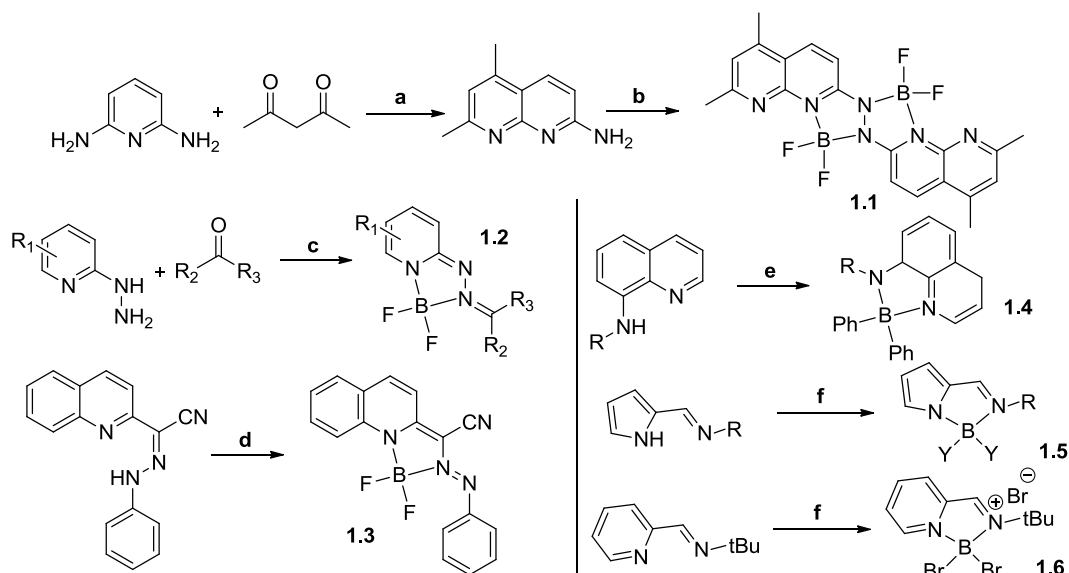


Figure 1. 21. Voies de synthèse pour les complexes N,B,N de type I.

(a) AcOH, H₂SO₄, (b) i) NaClO, ii) AcOH iii) BF₃.OEt₂, 2,6-lutidine, Et₂O (c) i) Pyridine, ii) BF₃.OEt₂, DBU, toluène (d) BF₃.OEt₂, DIEA, CH₂Cl₂ (e) Ph₂B-O-BPh₂, éthanol, reflux (f) BPh₃, toluène (h) BBr₃, n-Hexane

Le Professeur Eberhard Hohauser et ses associés ont décrit, dès la fin des années 1960, bon nombre de complexes de bore qui vont être décrits ici et qui ont souvent été repris par la suite. Dans ces travaux, il est souvent mentionné le caractère fluorescent des composés mais sans plus de détails. C'est le cas par exemple du composé **1.4**^[12] (Figure 1. 21) qui est basé sur une quinoline substitué par une amine en position 8. Le composé **1.1**^[13] peut être obtenu après cyclisation de 2,6-diaminopyridine et d'acétylacétone suivi d'une dimérisation permettant de complexer deux fragments de bore. Le Professeur Arterburn, de l'Université du Nouveau Mexique, a rapporté la préparation de la famille **1.2**,^[14] basé sur un cœur triazaborolopyridinium, qui permet d'accéder à de nombreux composés fluorescents dont certains en milieux aqueux. Une structure proche, dérivée de quinoline **1.3**^[15] présente un comportement original : par irradiation de lumière visible, la liaison azo s'isomérisant entraînant une modification des longueurs d'onde d'absorption de ce chromophore. Les composés **1.5** reposent sur la complexation d'un ligand iminopyridine. Le substituant R, porté par l'imine peut être un simple phényle^[16] mais il peut aussi s'agir d'un pont polyaromatique allant jusqu'à six phényles et permettant la création de complexes de bore binucléaires.^[17] Certains de ces composés ont été utilisés dans des dispositifs électroluminescents. L'analogue **1.8**, utilisant un dérivé de pyridine a été décrit^[18] mais il forme un complexe globalement chargé nécessitant un contre ion bromure.

2.1.1.1.2. Complexation de type II

Les composés **1.7**, famille des phénanthro[9,10-*d*]imidazole-quinoline difluorure de bore, ont été décrits sous l'anagramme PQBD (Figure 1. 22).^[19] Ils sont obtenus à partir de dérivés de quinoline et de 9,10-phenanthrènequinone et génèrent des matériaux fluorescents de basse énergie aussi bien en solution qu'à l'état solide. L'équipe de Shuzhang Xiao, de l'Université de Yichang, est à l'origine des composés **1.8**^[20,21] et **1.9**^[22] qui sont regroupés dans une famille appelée BOPIM. Des calculs *ab initio* ont été effectués^[23] sur certains composés (**1.10** en particulier) qui sont obtenus à partir de dérivés de phenylhydrazine et d'acétylpyridine.^[24] Les maxima d'émission déterminés, pour la photoluminescence et l'électroluminescence, se sont révélés très proches des données obtenues expérimentalement. Les composés **1.11** sont basés sur un motif chélatant pyridine-pyrazole et complexés sur un atome de bore présentant divers substituants tels que des perfluorophényles.^[25] Pour les composés **1.12**, le ligand peut être basé soit sur un motif pyridine indole soit sur un motif pyridine-azaindole.^[26] Des composés basés sur une chélation de type pyridine-pyrrole (**1.13**^[27] et **1.14**^[28]) ont aussi été

décrit. Enfin les composés **1.15** sont obtenus à partir de pyridine ou de quinoline d'une part et de phénylènediamine ou de naphthalènediamine d'autre part.^[29,30]

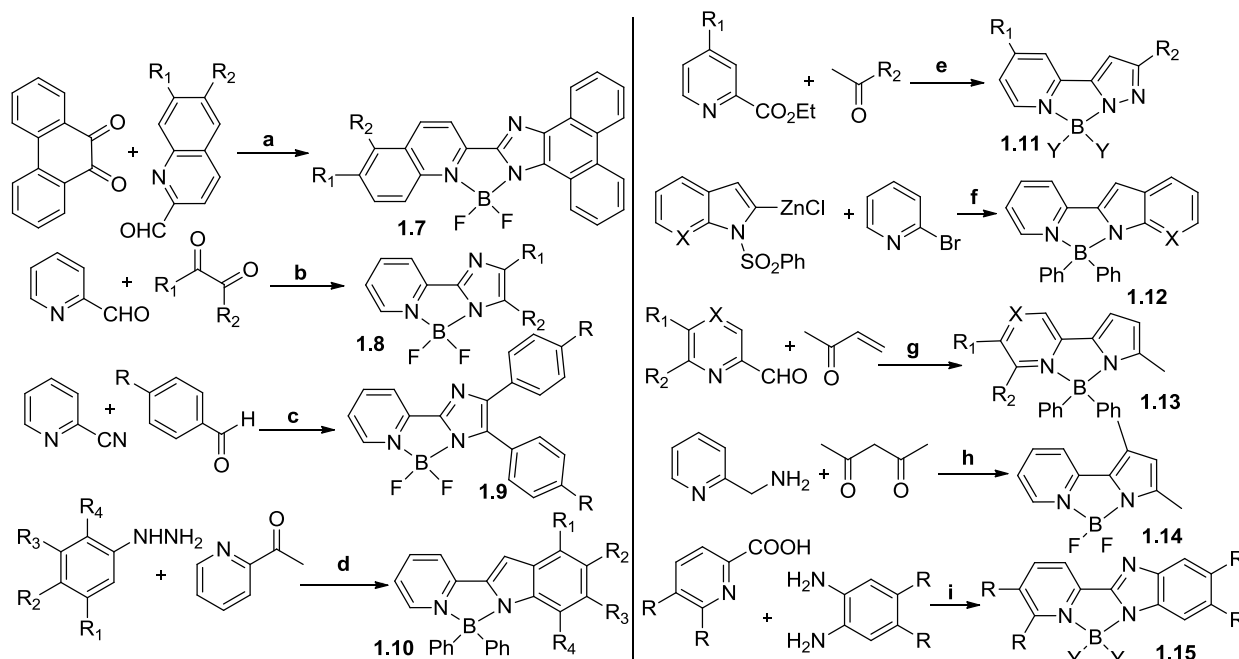


Figure 1. 22. Voies de synthèse pour les complexes N,B,N de type II.

(a) i) AcONH₄, CH₂Cl₂, EtOH ii) BF₃.OEt₂, DIEA, toluène, 80°C (b) i) AcONH₄, AcOH, ii) BF₃.OEt₂, Et₃N, CH₂Cl₂ (c) i) AcOH, ii) BF₃.OEt₂, Et₃N, CH₂Cl₂ (d) i) EtOH ii) AcOH ou PPA iii) BPh₃, toluène; (e) i) NaH, THF, ii) NH₂NH₂.H₂O, EtOH iii) BY₃, THF (f) i) Pd(PPh₃)₂Cl₂, DIBAH, THF ii) NaOH, EtOH iii) BPh₃, toluène (g) i) Et₃N, dioxane, ii) (NH₄)₂CO₃, EtOH, HCl iii) BPh₃, THF (h) i) TsOH, xylène, Δ ii) BF₃.Et₂O, 2,4,6-collidine, THF, Δ (i) i) PPA, Δ ii) BY₃, THF, reflux

2.1.1.2. Cycles à 6 chaînons

2.1.1.2.1. Complexation de type III

Parmi les complexes de type III (Figure 1. 23), les dérivés **1.16** reposent sur la chélation par une base de Schiff obtenue à partir de dérivés d'aniline.^[31] Les complexes **1.17**,^[32] **1.18**^[32] et **1.20**^[33] reposent sur la formation d'un ligand iminoénamine. Enfin, Svobodova *et al.* a décrit le réarrangement de complexes N,B,O pour former les composés **1.19**.^[34] Ce type de chélation mène souvent à des composés peu fluorescents du fait de désactivations vibrationnelles mais certains présentent malgré tout de bonnes propriétés optiques parfois exacerbé à l'état solide. Certains composés **1.20** présentent en effet une fluorescence inférieure à 0,1 % en solution et atteignent un rendement quantique autour de 5-10 % à l'état solide.

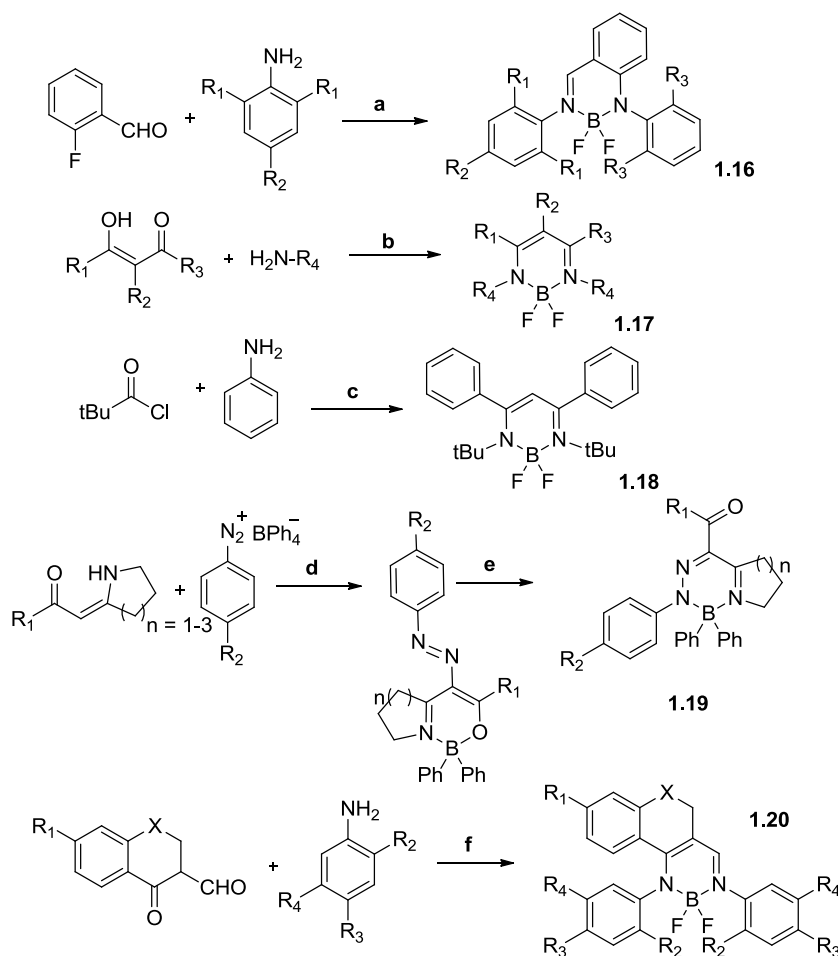


Figure 1.23 Voies de synthèse pour les complexes N,B,N de type III.

(a) i) n-Hexane ii) $\text{LiNHAr}(\text{R}_3)_2$, THF iii) nBuLi , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, toluene, -78°C (b) i) pTsOH , Dean-Stark ii) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, toluène (c) i) Et_3N ii) PCl_5 iii) LiMe iv) n-BuLi , tmeda , tBuC(NPh)Cl (d) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{toluène}$, reflux (e) DMF or DMSO reflux (f) i) Et_3N , CH_2Cl_2 ii) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Et_3N

2.1.1.2.2. Complexation de type IV

L'équipe de Warren E. Piers, basé à Calgary, a décrit une série de trois familles de composés (**1.21**, **1.22**, **1.23**) qui présentent des déplacements de Stokes importants (Figure 1. 24).^[35] Les ligands des composés **1.24** sont obtenus par couplage catalysé au cuivre d'un ou deux cycles pyrazolines.^[36,37] Très récemment, une structure pyridine tridentate N,N,N, vient d'être proposée pour former les complexes **1.25**.^[38] Les composés **1.26**, baptisés BODIHY et fluorescents à l'état solide notamment, font intervenir l'azote d'une hydrazone pour la complexation de difluorure de bore.^[39] L'utilisation d'un colorant indigo a donné lieu à une série de composés homoditopiques (deux sites de chélation de bore) **1.27**.^[40] Ce type de structure a d'ailleurs été exploré au cours de cette thèse (Figure 1. 25), mais abandonnée après la publication de ces résultats par un groupe de recherche basé à Victoria au Canada. Le complexe **1.28** s'obtient en formant un benzimidazole à partir d'aminobenzaldehyde.^[41] Un dernier exemple utilise un cœur indolocarbazole pour former le composé **1.29** dimérique.^[42]

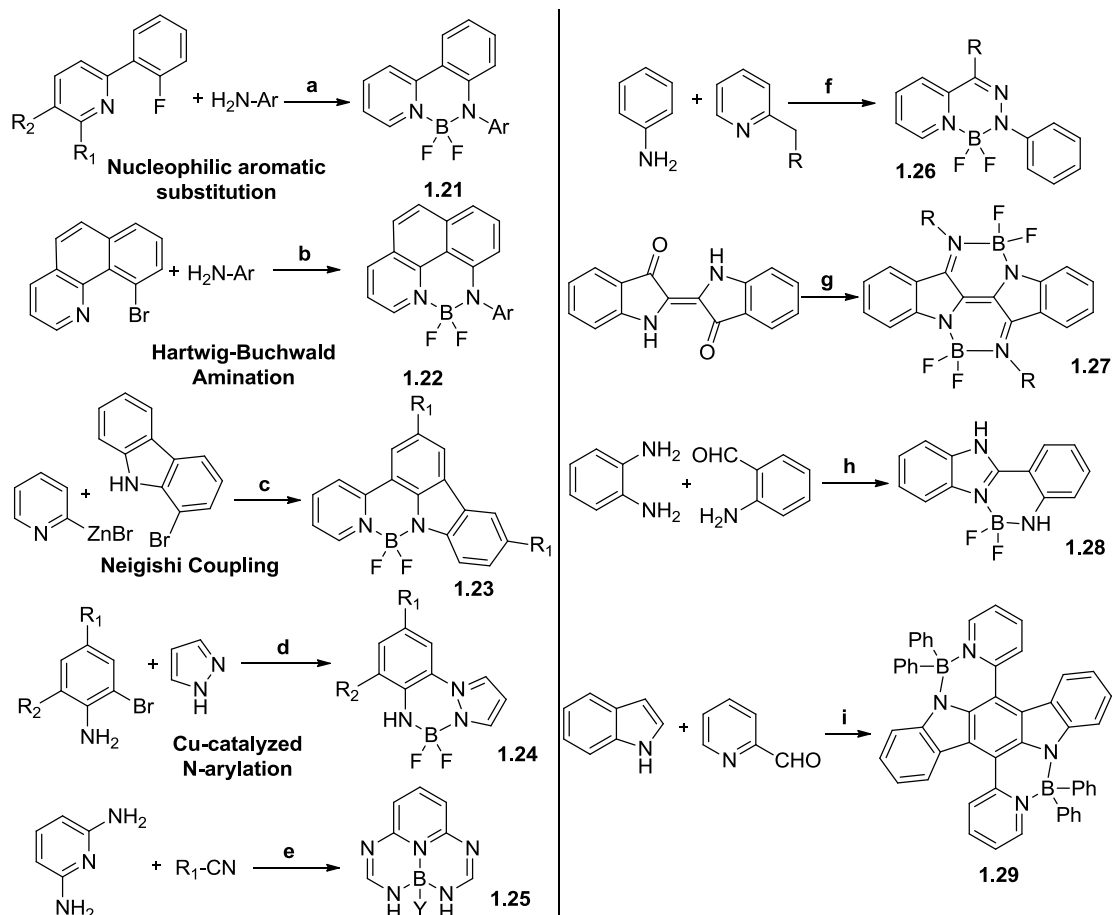


Figure 1. 24. Voies de synthèse pour les complexes N,B,N de type IV.

(a) i) $n\text{BuLi}$, THF, -78°C ii) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Et_3N , toluène, 80°C (b) i) $t\text{BuONa}$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, DPPF, toluène, 85°C ii) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Et_3N , toluène, 80°C (c) i) KH , THF, -78°C ii) $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$, THF iii) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Et_3N , toluène, 80°C (d) i) pyrazole, K_2CO_3 , $\text{N,N}'$ -dimethylethylenediamine, CuI , xylène, reflux, ii) BPh_3 , toluène, reflux; (e) i) AlCl_3 , 180°C ii) $\text{BY}(\text{OH})_2$, toluène (f) i) NaNO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, ii) AcONa , iii) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, DIEA, CH_2Cl_2 (g) TiCl_4 , DABCO, R-NH_2 , bromobenzène, reflux ii) (h) K_2CO_3 , EtOH ii) BPh_2OH , toluène (i) i) KHSO_4 , MeOH ii) I_2 , $o\text{-DCB}$, iii) BPh_3 , toluène

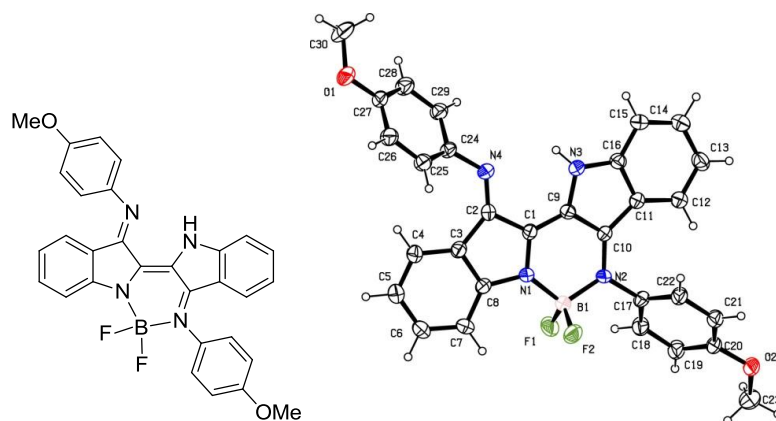


Figure 1. 25 Exemple de complexe de bore basé sur un ligand "Nindigo" synthétisé au cours de cette thèse.

2.1.1.2.3. Complexation de type V

Les complexes de types V (Figure 1. 26) sont constitués de six familles de composés. Les deux premières familles (**1.30**^[43] et **1.31**^[44]) sont constituées à partir d'un cœur pyrrolopyrrole. Ces composés présentent une délocalisation importante du système électronique qui permet généralement d'obtenir de bonnes propriétés de fluorescence à basse énergie (émission rouge et infrarouge). La synthèse et les propriétés des composés **1.32** ont été étudiées^[45] et confrontées aux propriétés théoriques.^[46] Les autres complexes sont basés sur un ligand naphtyridine-pyridine (**1.33**^[47]), quinoline-indole, quinoline-azaindole (**1.34**^[48]) ou pyridométhène (**1.35**^[49]).

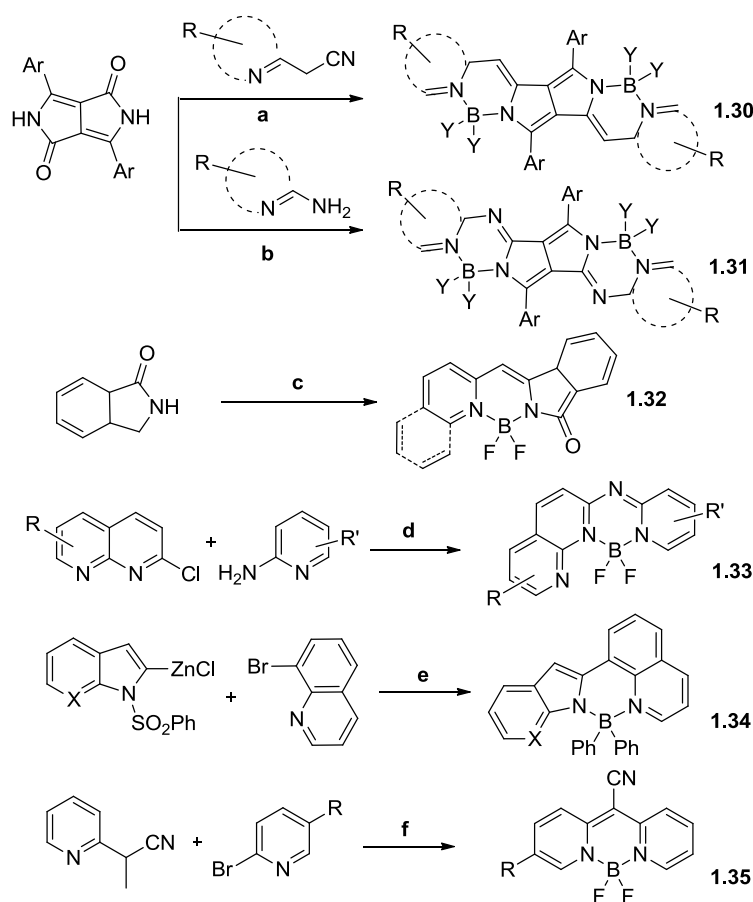


Figure 1. 26. Voies de synthèse pour les complexes N,B,N de type V.

(a) i) POCl₃, toluène ii) BF₃.OEt₂, DIEA, 1,2-dichlorobenzène reflux ou BPh₂Cl, xylène, reflux (b) TiCl₄, Et₃N, toluène, reflux ii) BF₃.OEt₂, toluène (c) i) 2-pyridinecarboxaldéhyde ou 2-quinolinecarboxaldéhyde, K₂CO₃, toluène, reflux iii) BF₃.OEt₂, DIEA (d) i) NaH, toluène ii) BF₃.OEt₂, CHCl₃ (e) i) Pd(PPh₃)Cl₂, DIBAH, THF, reflux ii) NaOH, EtOH iii) BPh₃, toluène (f) i) NaH, THF, reflux ii) BF₃.OEt₂, Et₃N, CH₂Cl₂

2.1.2. Complexes N,B,O

Concernant les complexes de bore utilisant un ligand N,O, il existe cinq types de chélation distinctes (Figure 1. 27) qui permettent de rigidifier une mérocyanine tout en conservant un

composé globalement neutre. Pour les cycles à cinq chaînons, le bore peut être lié à deux atomes qui ne sont pas inclus à un cycle aromatique (type VI) ou bien à un azote inclus dans un système aromatique et un atome d'oxygène qui ne l'est pas (type VII). Pour les cycles à six chaînons, le bore peut être lié à deux atomes qui ne sont pas inclus à un cycle aromatique (type VIII) ou bien à un azote inclus dans un système aromatique et un atome d'oxygène qui ne l'est pas (type IX). Il existe aussi quelques exemples de complexes formant un cycle à sept chaînons dont l'azote est inclus dans un système aromatique (type X).

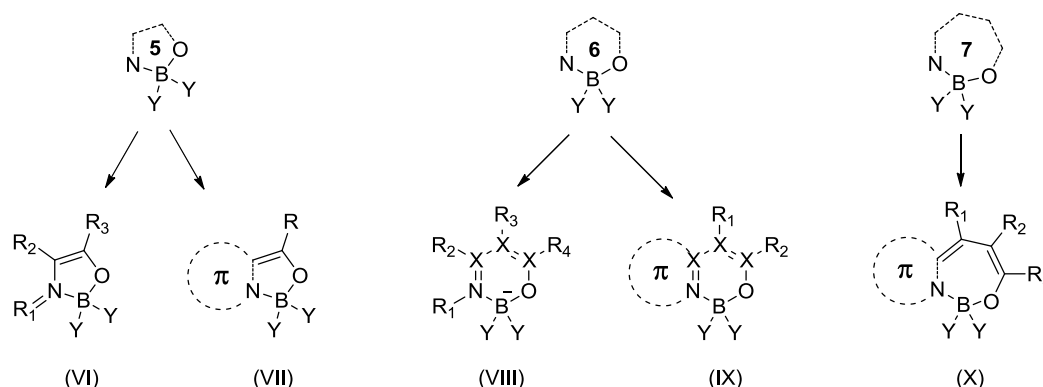


Figure 1. 27. Les différents types de chélation N,B,O.

2.1.2.1. Cycles à 5 chaînons

2.1.2.1.1. Complexation de type VI

Très peu d'exemple de complexe de type VI ont été publiés à ce jour (Figure 1. 28). Les seuls composés décrits sont basés sur la condensation d'aldéhyde, tel que le cynamaldéhyde par exemple, avec le 2-aminophénol.^[50,51] Ces composés ont principalement été utilisés dans le domaine de l'optique non linéaire et permettant la génération de seconde ou de troisième harmonique.

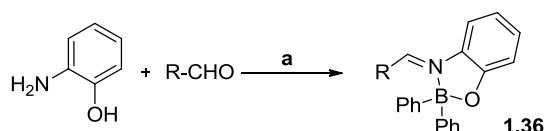


Figure 1. 28. Voie de synthèse pour les complexes N,B,O de type VI.

(a) i) méthanol, reflux ii) BPh₂OH, AcOEt ou Et₂O, reflux

2.1.2.1.2. Complexation de type VII

Les complexes de bore **1.37**, dérivés de 8-hydroxyquinoline, sont des analogues d'Alq₃ qui ont été étudié dès le début des années 2000 (Figure 1. 29).^[52,53] Le cœur quinoline peut porter différents substituants, mais la variété de structures provient essentiellement des substituants

de l'atome de bore utilisé pour la complexation. Des perfluorophényles^[54] ainsi que d'autres substituants préfonctionnalisés ont été utilisés.^[55] Les autres exemples de complexe de type VII sont composés de dérivés de pyridine ou quinoline, **1.38**,^[12] ou de ketopyrrole, **1.39**.^[56]

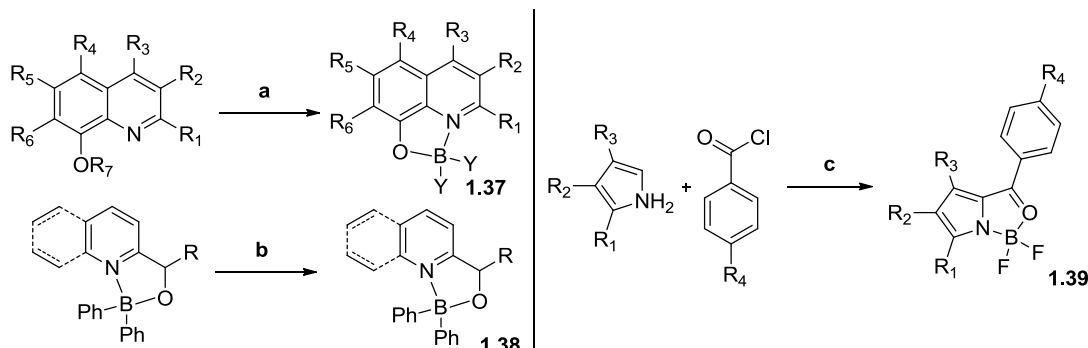


Figure 1.29. Voies de synthèse pour les complexes N,B,O de type VII.

(a) conditions très variables (b) Ph₂B-O-BPh₂, éthanol, reflux (c) i) C₂H₄Cl₂, reflux ii) BF₃.OEt₂, Et₃N, C₂H₄Cl₂, reflux

2.1.2.2. Cycles à 6 chaînons

2.1.2.2.1. Complexation de type VIII

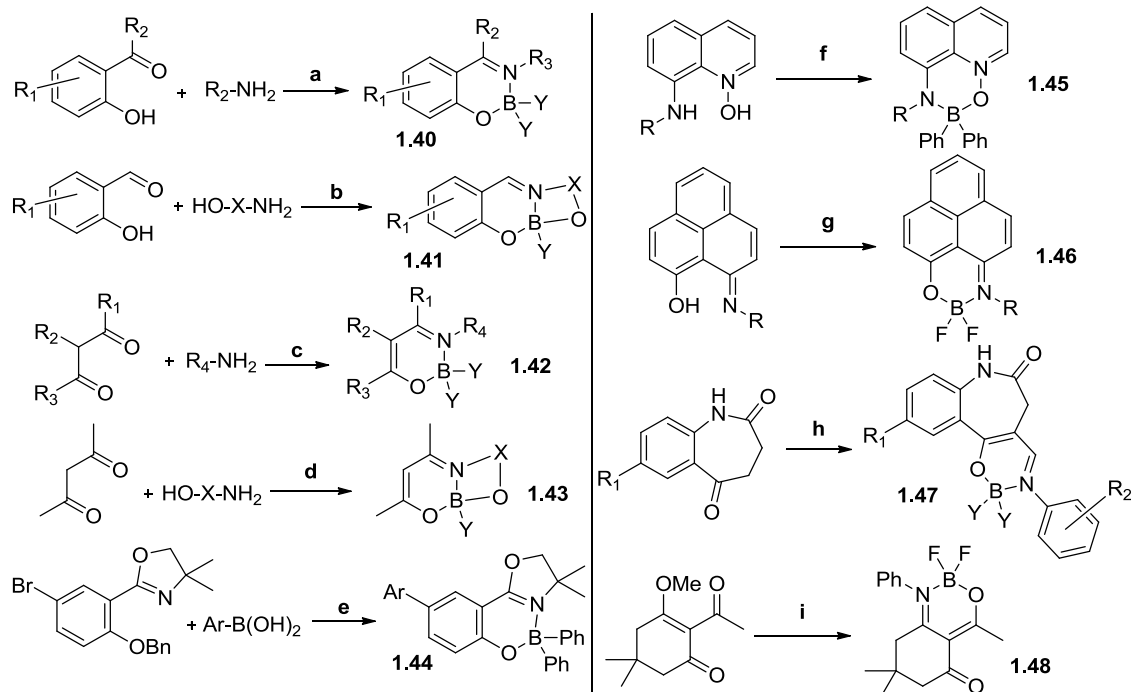


Figure 1.30. Voies de synthèse pour les complexes N,B,O de type VIII.

(a) i) alcool, Δ ii) BY₃ ou BY₂Y' (b) i) alcool, Δ ii) BY(OH)₂ (c) i)) i) pTsOH, Dean-Stark ii) BF₃.OEt₂, toluène ou iPrB(O-Ph-O) (d) B(OH)₂Ph, benzène, reflux (e) i) Pd(OAc)₂, K₃PO₄, P(PhOMe)₃, DME/H₂O ii) H₂, Pd/C, THF/EtOH iii) BPh₃, THF (f) Ph₂B-O-BPh₂, éthanol, reflux (g) i) BF₃.OEt₂, C₂H₄Cl₂, reflux (h) i) DMF-DMA, 120°C ii) R₂-Ph-NH₂, AcOH iii) BPh₃, toluène, reflux ou BF₃.OEt₂, DIEA, toluène, reflux (i) i) PhNH₂, MeOH ii) BF₃.OEt₂, Δ

Les composés les plus nombreux (**1.40** et **1.41**), pour la complexation de type VIII (Figure 1. 30), sont basés sur un ligand salicylaldimine. Encore une fois c'est Hohauser qui est à l'origine des premiers représentants de cette famille.^[57,58] D'autres ont ensuite été synthétisés mais jusqu'à présent très peu d'informations existent sur leurs propriétés optiques.^[59–61] Un système présentant trois complexes **1.40** sur un seul phényl central, présente des propriétés d'auto-assemblage et de luminescence intéressantes.^[62] Par ailleurs, l'introduction d'un atome chélatant supplémentaire sur le substituant de l'imine permet de former les dérivés **1.41**.^[63,64] D'autres composés sont basés sur un motif ketoiminate pour former des complexes bidentates **1.42**^[32,65,66] et tridentates **1.43**.^[67] Les composés **1.44** sont obtenus à partir de ligands oxazolyphénolates fonctionnalisés par couplage de Suzuki.^[68] Les composés **1.45**,^[12] **1.46**,^[69] **1.47**,^[70] et **1.48**^[71] sont plus anecdotiques. Leur intérêt principal réside plus dans l'originalité de leur structure que dans leurs propriétés optiques qui sont généralement modestes.

2.1.2.2.2. Complexation de type IX

Un grand nombre de structures **1.49** ont été décrites (Figure 1. 31). Le complexe de bore repose sur la chélation d'un phénol, d'une part, et d'un benzimidazole^[72,73], d'un benzoxazole ou ^[74–76] ou d'un benzothiazole,^[77,78] d'autre part. Une structure analogue **1.50**, basée sur un phénanthroimidazole est aussi possible.^[73] Les complexes **1.51**,^[64,79] **1.52**,^[80,81] et **1.53**^[82] sont essentiellement des dérivés monotopiques ou homoditopiques de pyridine-phénol qui ont été utilisés dans des dispositifs électroluminescents. Les composés **1.54** sont les analogues O,N,O des tridentates N,N,N **1.25**.^[38] La préparation des composés **1.55** résulte d'une réaction en cascade autour de liaison acétylène dont le mécanisme reste encore incertain.^[83] La famille **1.56** résulte de complexation de ligands obtenus par couplage de quinoline et de dérivés de phénalène ou de pérylène.^[84,85] Les composés **1.57** reposent sur un cœur thiazolothiazole conjugué avec deux phénols.^[86] La formation d'une amide entre une naphtyridine portant une amine et divers esters benzyliques permet de créer les ligands des complexes **1.58**.^[87] Les composés **1.59** sont obtenus à partir de pyrazine et d'esters benzyliques.^[88] Le fluorophore **1.60** dérive d'une coumarine modifiée pour avoir un substituant benzoxazole.^[89]

2.1.2.3. Cycles à 7 chaînons

Les cycles à 7 chaînons se composent d'un seul type de complexation (type X). Il existe très peu d'exemples de ce genre de structures (Figure 1. 32). Pour les trois familles connues, le bore est complexé par l'azote d'un pyrrole et par l'oxygène provenant de salicylaldéhydes (**1.61**^[90]), d'imidazolinones (**1.62**^[91]) ou de coumarines modifiées (**1.63**^[92]).

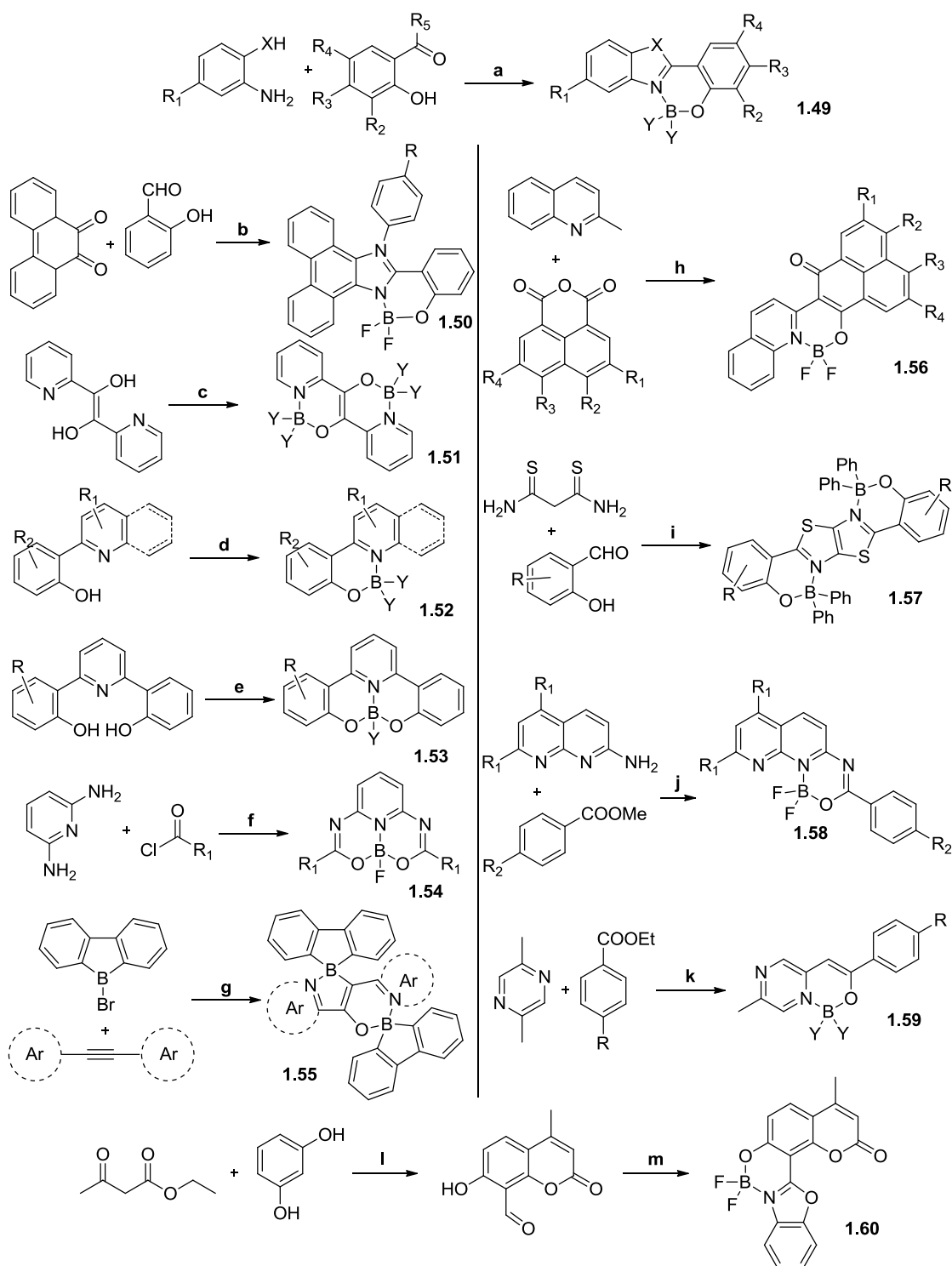


Figure 1.31. Voies de synthèse pour les complexes N,B,O de type IX.

(a) conditions très variables selon les substituants (b) i) AcONH₄, R-Ph-NH₂, AcOH, reflux ii) BF₃.OEt₂, DIEA, C₂H₄Cl₂ (c) BY₃.OEt₂, BPh₃ ou B(OR)₃ (d) BY₃.OEt₂ ou BPh₃ (e) BY(OH)₂ (f) i) Et₃N, THF ii) BF₃.OEt₂, Et₃N, toluène (g) i) THF ii) H₂O (h) i) ZnCl₂, 200°C ii) BF₃.OEt₂, DIEA, toluène, 80°C (i) i) phénol, reflux ii) BPh₃, THF, reflux (j) i) NaH, THF ii) BF₃.OEt₂, Et₃N, CHCl₃ (k) i) NaH, THF, reflux ii) BF₃.OEt₂, Et₃N, CH₂Cl₂ ou BPh₃, THF (l) i) H₂SO₄, THF, reflux ii) acide acétique glacial, hexamine 95°C iii) HCl, 70°C (m) i) ethyl cyanoacétate, acide benzoïque, n-butanol, reflux ii) BF₃.OEt₂, Et₃N, CH₂Cl₂

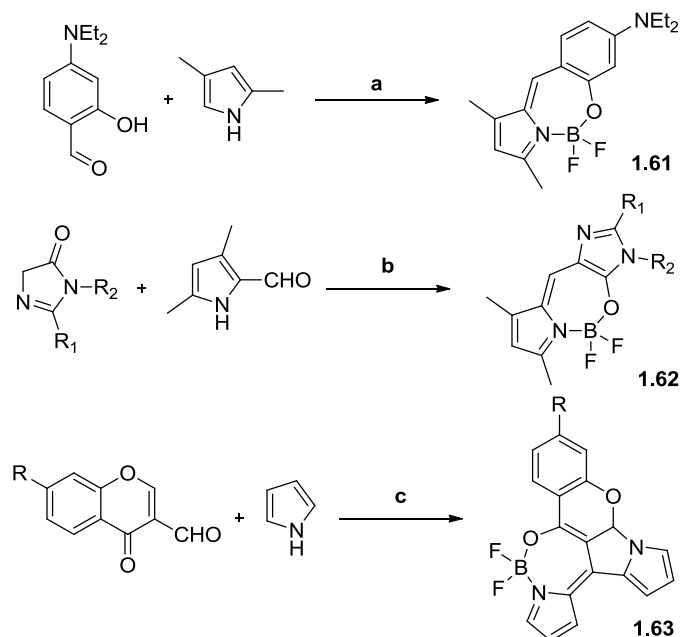


Figure 1. 32. Voies de synthèse pour les complexes N,B,O de type X.

(a) i) DDQ ii) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Et_3N (b) i) pipéridine ou HBr/TFA , MeOH ii) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Et_3N , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, reflux (c) i) TFA ii) DDQ, CH_2Cl_2 iii) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Et_3N

2.2. Fonctionnalisation post-synthétique

Certains de ces nouveaux complexes de bore fluorescents présentent une stabilité chimique importante qui permet de mettre en œuvre des réactions de fonctionnalisation post-synthétiques. Cela permet de varier les substituants présents sur ces fluorophores ou bien d'induire des propriétés spécifiques.

2.2.1. Polymères luminescents

Les équipes du Professeur Jäkle, à Newark^[93,94] et du Professeur Chujo, à Kyoto^[95] sont très actifs dans la synthèse de polymères luminescents. Frédéric Jäkle et ses associés ont par exemple utilisé une quinoline complexée par un atome de bore portant un styrène (Figure 1. 33).^[96]

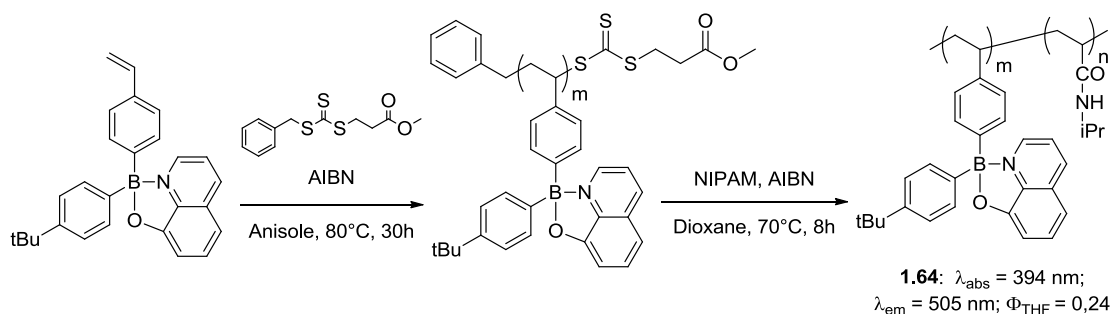


Figure 1. 33. Exemple de synthèse de polymère luminescent décrite par Jäkle *et al.*

Un polymère hybride composé de deux types de fluorophore a aussi été créé à partir d'un BODIPY dont le bore porte deux fonction acétylènes (Figure 1. 34).^[97]

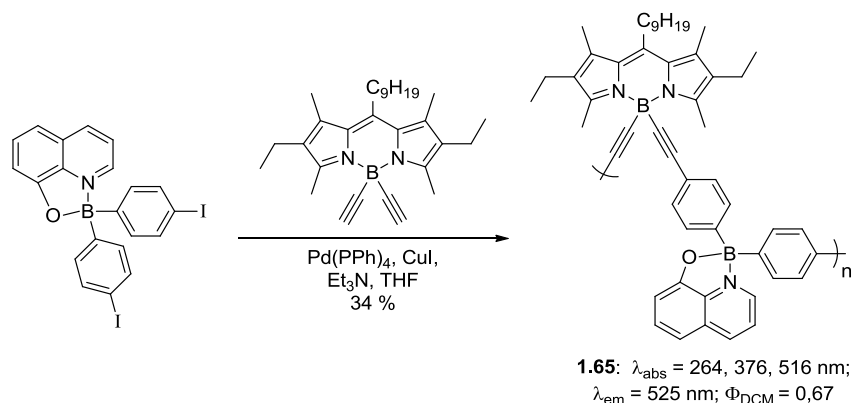


Figure 1. 34. Exemple de synthèse de polymère luminescent décrite par Hewavitharanage *et al.*

Yoshiki Chujo et ses associés ont pour leur part décrit plusieurs complexes dérivés d'un précurseur de bore portant trois substituants iodophényles comme dans l'exemple ci-dessous avec un ligand benzoquinolinol (Figure 1. 35).^[98]

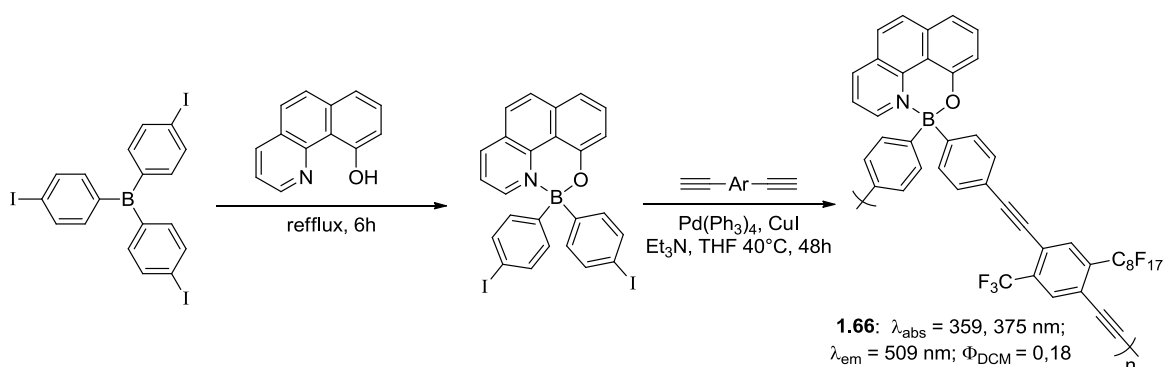


Figure 1. 35. Exemple de synthèse de polymère luminescent décrite par Chujo *et al.*

2.2.2. Post-fonctionnalisation sur des dérivés de salicylaldimines

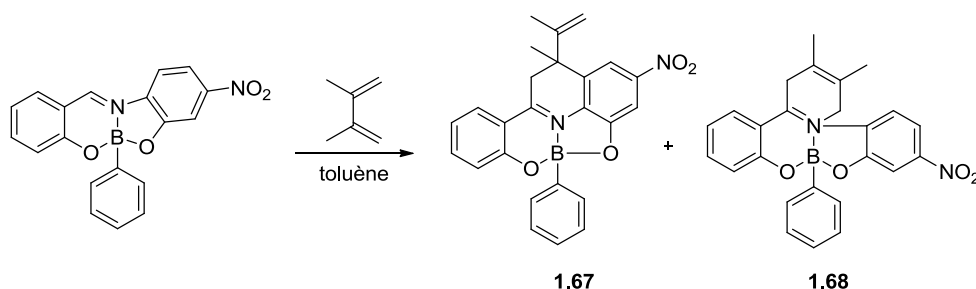


Figure 1. 36. Exemple de post-fonctionnalisation sur un dérivé de salicylaldimine.

L'équipe mexicaine dirigée par le Professeur Rosa Santillan est à l'origine de nombreux exemples de complexes de bore basés sur un ligand tridentate salicylaldimines. Elle a pu

démontrer l'existence d'une réaction de cycloaddition entre certains de ces composés et le diméthylbutadiène (Figure 1. 36).^[99]

2.2.3. Post-fonctionnalisation sur des triazaborolopyridinium

L'équipe d'Arterburn^[14] a démontré la stabilité de fluorophores triazaborolopyridinium en réalisant plusieurs modifications post-synthétiques. Dans un premier temps, le noyau BF₂ a pu être substitué par des groupes méthoxyles. Le complexe ainsi obtenu a ensuite été fonctionnalisé par couplage de Sonogashira, pour permettre l'introduction d'un analogue de triphényl-méthyl-mercaptoethanamine, utilisés comme inhibiteur de KSP (kinesin spindle protein). Les processus associés à cette inhibition de la kinésine (interruption de mitose cellulaire, apoptose...) pourraient ainsi être suivis par imagerie de fluorescence.

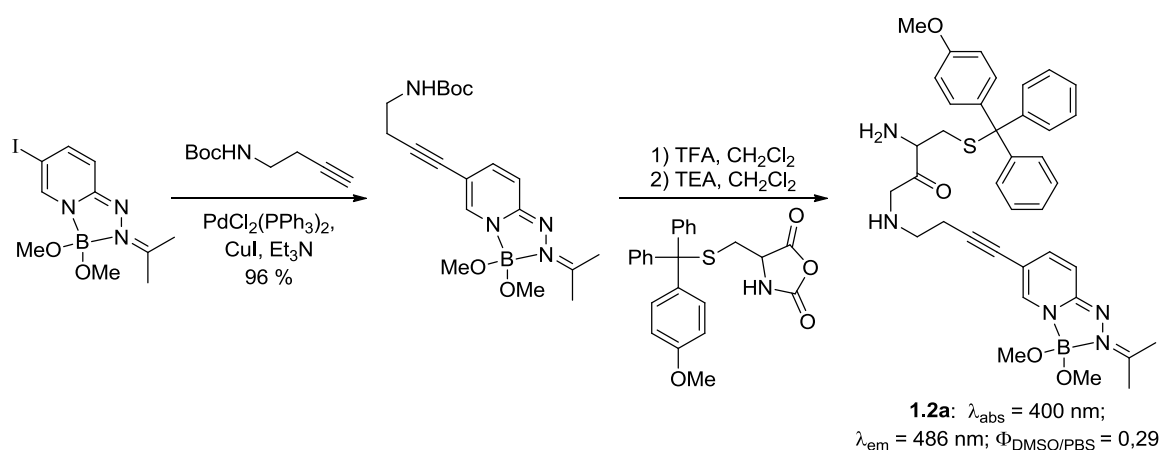


Figure 1. 37. Exemple de post-fonctionnalisation sur un triazaborolopyridinium.

2.2.4. Post-fonctionnalisation sur des complexes pyridométhène-BF₂

De nombreux couplages de Suzuki ont été réalisés sur des fluorophores décrits par l'équipe du Professeur Masaki Matsui, permettant l'accès à de nouveaux substituants sur le cœur pyridométhène (Figure 1. 38).^[49]

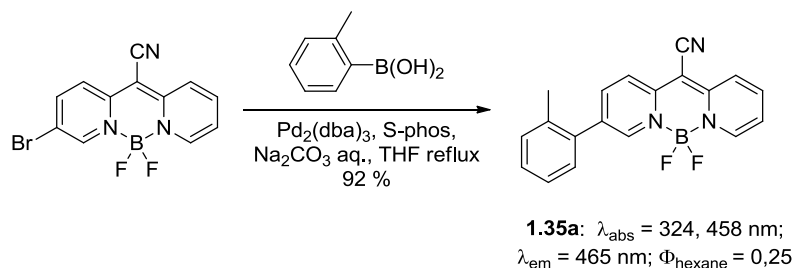


Figure 1. 38. Exemple de couplage de Suzuki sur un complexe pyridométhène-BF₂.

2.2.5. Post-fonctionnalisation sur des oxazaborines

Les oxazaborines ne présentent pas au départ de fluorescence significative. En revanche la post-fonctionnalisation décrite ci-dessous permet l'introduction d'un motif cyanine conjuguée qui confère aux composés obtenus de bonnes propriétés optiques (Figure 1. 39).^[71] Le motif cétoénamine, complexé sur le bore, appauvrit la densité électronique sur le groupe méthyle latéral qui possèdent un caractère nucléophile et peut réagir par condensation de Knoevenagel avec des aldéhydes pour former les composés **1.48a** et **1.48b**.

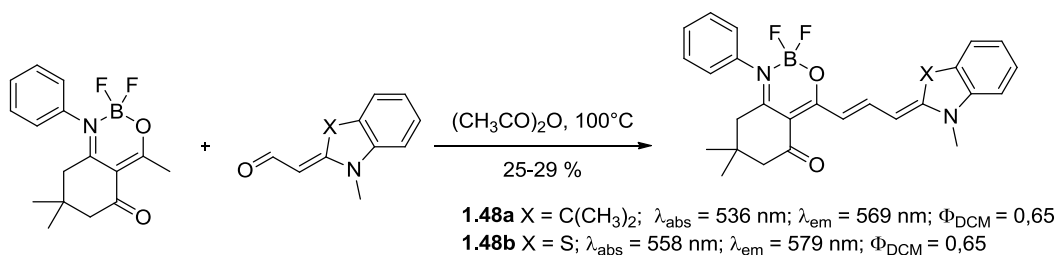


Figure 1. 39. Exemples de post-fonctionnalisations sur une oxazaborines.

3. Propriétés optiques des nouveaux complexes borates

3.1. Fluorescence en solution

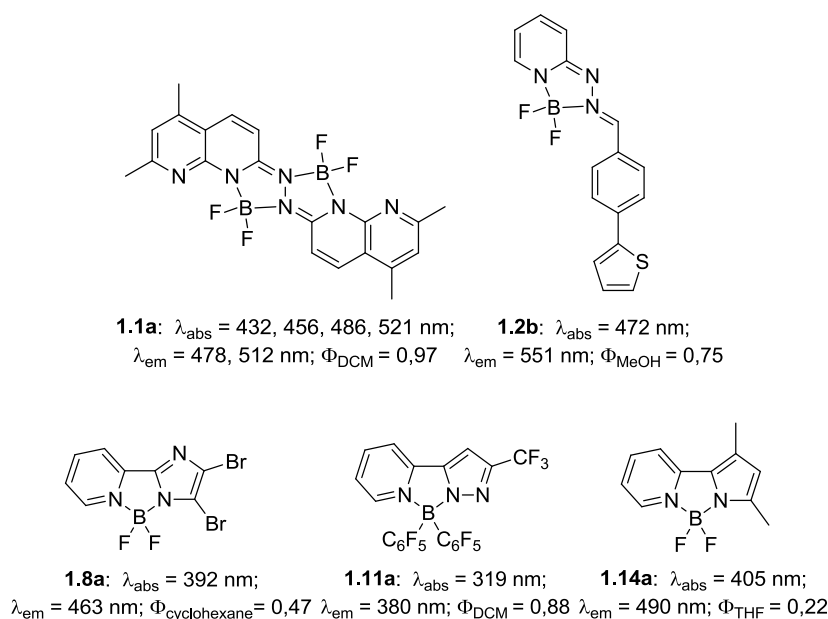


Figure 1. 40. Propriétés optiques d'une sélection de complexes borates N,B,N à 5 chaînons.

La rigidification du composé **1.1a**^[13] amenée par la double complexation avec des fragments de bore entraîne une structuration importante des bandes d'absorption et d'émission (Figure 1. 40). L'absence de désactivation par transition non-radiative permet d'obtenir un rendement quantique très élevé (97 % dans le dichlorométhane). Le complexe **1.2b**^[14]

présente un motif chélatant assez similaire et à l'instar des autres composés de cette famille, il présente un déplacement de Stokes relativement important (3000 cm^{-1}). Les complexes basés sur la chélation par une pyridine et un azote d'un hétérocycle à cinq chaînons, tel que les composés **1.8a**^[20], **1.11a**^[25] et **1.14a**^[28], présentent généralement une émission assez intense aux longueurs d'ondes bleue-vertes du spectre visible.

Les composés basés sur un ligand iminoénamine sont souvent peu fluorescent en solution du fait de désexcitations non radiatives mais certains du fait d'un encombrement important, tel que le composé **1.16a**^[31], présentent malgré tout de bonnes propriétés optiques (Figure 1. 41). L'équipe de Warren E. Piers a décrit trois nouvelles familles de fluorophores, avec des structures dissymétriques, qui permettent des déplacements de Stokes importants.^[35] Les composés **1.21a**, **1.22a** et **1.23a** présentent respectivement un Δ_{ss} de 5100 cm^{-1} pour le premier et 3900 cm^{-1} pour les deux autres. Les composés BORAZAN (**1.24**), décrits par Gardinier *et al.* présentent généralement des émissions dans la gamme 470-500 nm.^[36] Les dérivés dipyrrozolyl (**1.24b**) présentent un léger déplacement bathochrome de l'absorption et de l'émission ainsi qu'une augmentation de rendement quantique par rapport au parent monopyrazolyl (**1.24a**).^[37] Le composé **1.32a** a de bonnes propriétés avec une émission à 454 nm et un rendement quantique de 47 % dans le dichlorométhane.^[45]

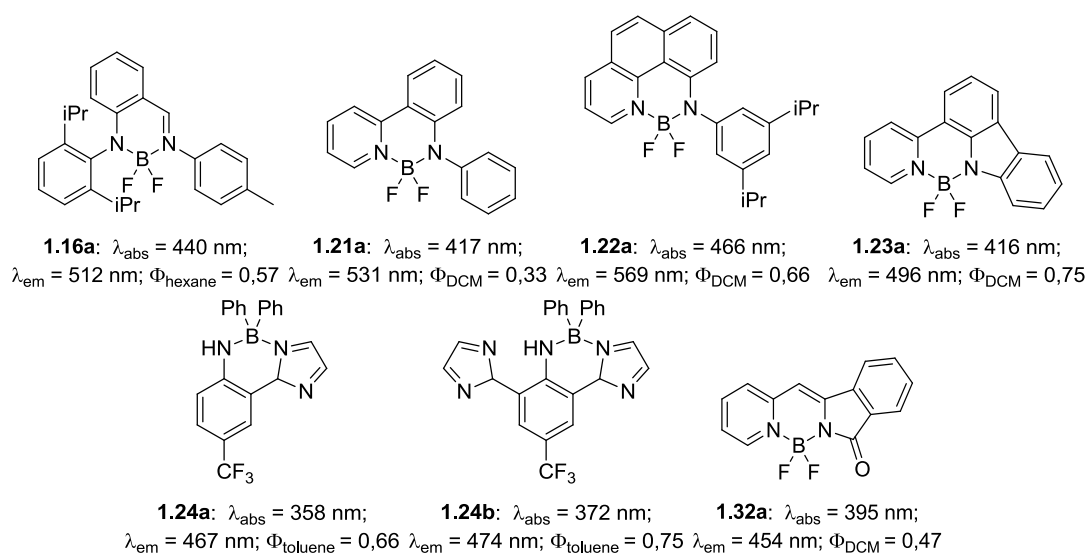


Figure 1. 41. Propriétés optiques d'une sélection de complexes borates N,B,N à 6 chaînons.

Les équipes du Professeur Wang d'une part^[100] et du Professeur Jäkle^[101] d'autre part, ont élaborés divers précurseurs de bore (III) qui permettent de varier les substituants de fluorophores basés sur la 8-hydroxyquinoline (Figure 1. 42) tels que les composés **1.37a** et

1.37b. Les mêmes groupes ont aussi travaillé à la substitution de la position 8 pour obtenir les structures **1.37c**^[102] et **1.37d**.^[103]

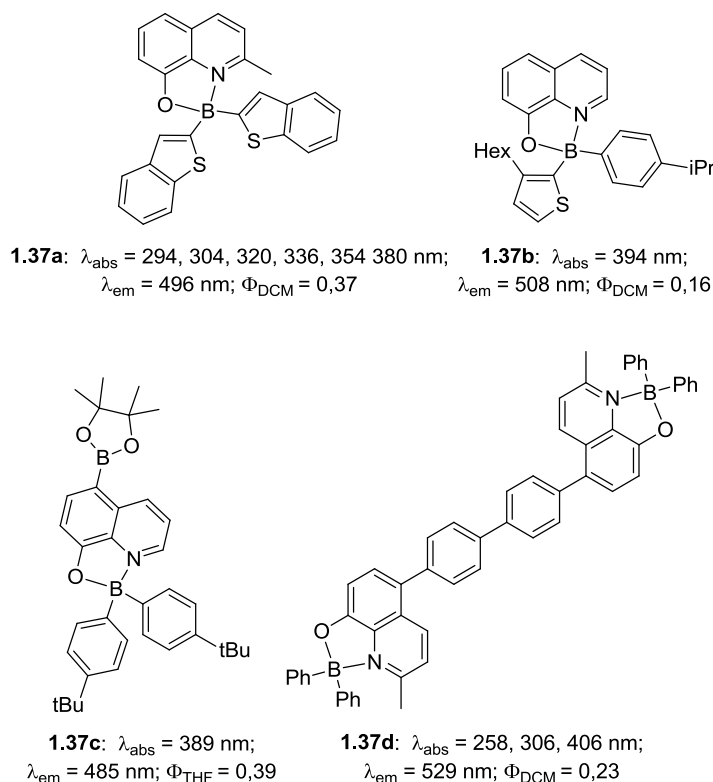


Figure 1. 42. Propriétés optiques d’une sélection de complexes borates basés sur des hydroxyquinolines.

L’émission du composé **1.39a** est trop faible pour pouvoir en déterminer le rendement quantique (Figure 1. 43). Cependant la rigidification de la structure à l’aide d’un pyrrole étendu permet d’obtenir le composé **1.39b** qui présente d’excellentes propriétés optiques avec un rendement quantique de 89 %.^[56]

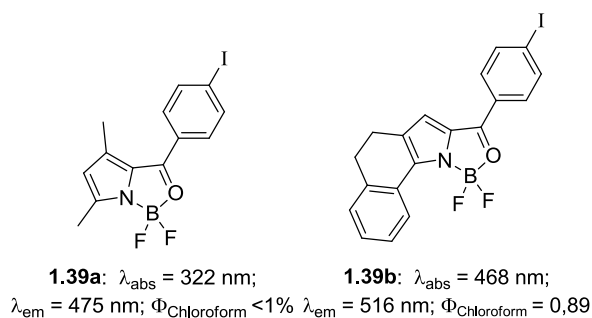


Figure 1. 43. Propriétés optiques d’une sélection de complexes borates basés sur des ketopyrroles.

De nombreux composés dérivés de benzimidazole, benzothiazole et benzoxazoles ont été synthétisés. Cela a permis de rationaliser les relations entre les structures moléculaires et leurs propriétés (Figure 1. 44). Les dérivés benzimidazole tel que le composé **1.49a** présentent des

émission généralement intense dans l'UV ou les hautes énergies du spectre visible.^[73] Le pendant **1.49b**, dans la série benzothiazole, suggère que l'introduction du soufre entraîne un déplacement bathochrome de l'absorption et de l'émission.^[78] Par comparaison du composé **1.49c** avec son équivalent benzothiazole, il apparaît que la présence d'un oxygène est synonyme d'effet hypsochrome par rapport au soufre.^[77] Les niveaux énergétiques sont donc reliés à la structure du motif chélatant par stabilisation croissante : benzimidazole < benzoxazole < benzothiazole. La comparaison des composés **1.49d**^[76] et **1.49e**^[104] montre par ailleurs l'effet bathochrome associé au remplacement du fragment BF₂ par un noyau BPh₂.

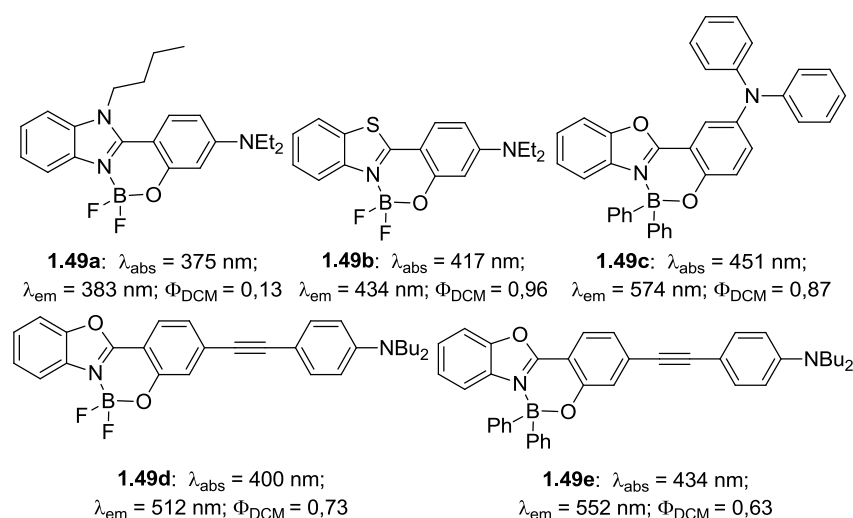


Figure 1. 44. Propriétés optiques d'une sélection de complexes borates basés sur des benzimidazole, benzothiazole ou benzoxazole.

Des structures similaires basées sur des phénanthroimidazoles ont également été étudiées. La polarisation du composé **1.7a**,^[19] induite par la fonction nitro permet des émissions à des énergies plus faible que pour un complexe borates-HPI, **1.50a**.^[66]

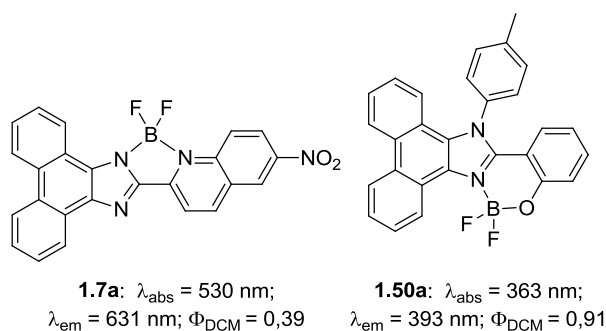


Figure 1. 45. Propriétés optiques d'une sélection de complexes borates basés sur des phénanthroimidazoles.

Il existe une grande diversité de fluorophores basés sur des complexes borates à 6 chaînons. Bon nombre d'entre eux présentent de bonnes propriétés optiques avec notamment des

rendements quantiques élevés. De plus, les approches synthétiques menant à ces composés, permettent de former des structures dissymétriques favorisant des déplacements de Stokes élevés : 3800 cm^{-1} pour le composé **1.55a**,^[83] 6400 cm^{-1} pour le composé **1.56a**,^[84] 4100 cm^{-1} pour le composé **1.58a**,^[87] et 4100 cm^{-1} pour le composé **1.59a**.^[88]

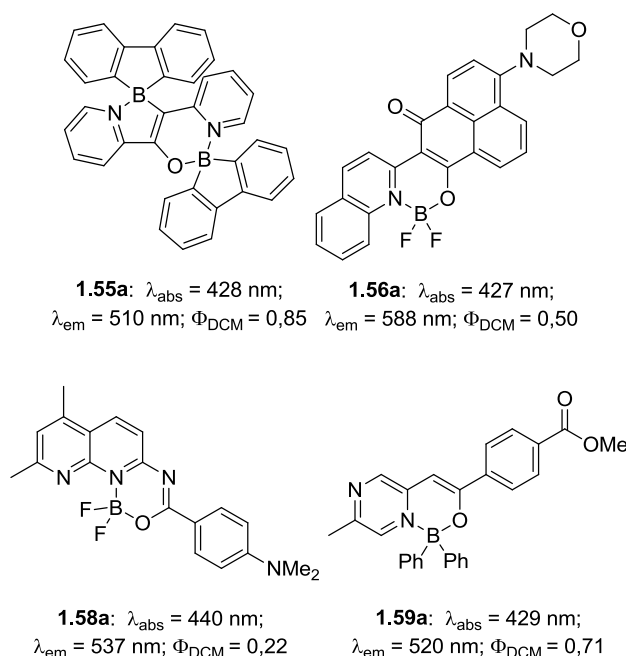


Figure 1. 46. Propriétés optiques d’une sélection de complexes borates N,B,O à 6 chaînons.

Parmi les quelques exemples de complexes borates à 7 chaînons, le composé **1.60a**^[92] est l’un des seuls à présenter des propriétés optiques intéressantes. Il présente un maximum d’absorption à 509 nm pour une émission maximale à 538 nm et un rendement quantique de 50% .

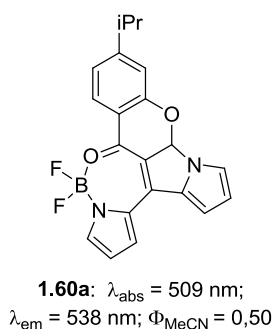


Figure 1. 47. Propriétés optiques d’un complexe borate N,B,O à 7 chaînons.

3.2. Émetteurs rouges et infrarouges

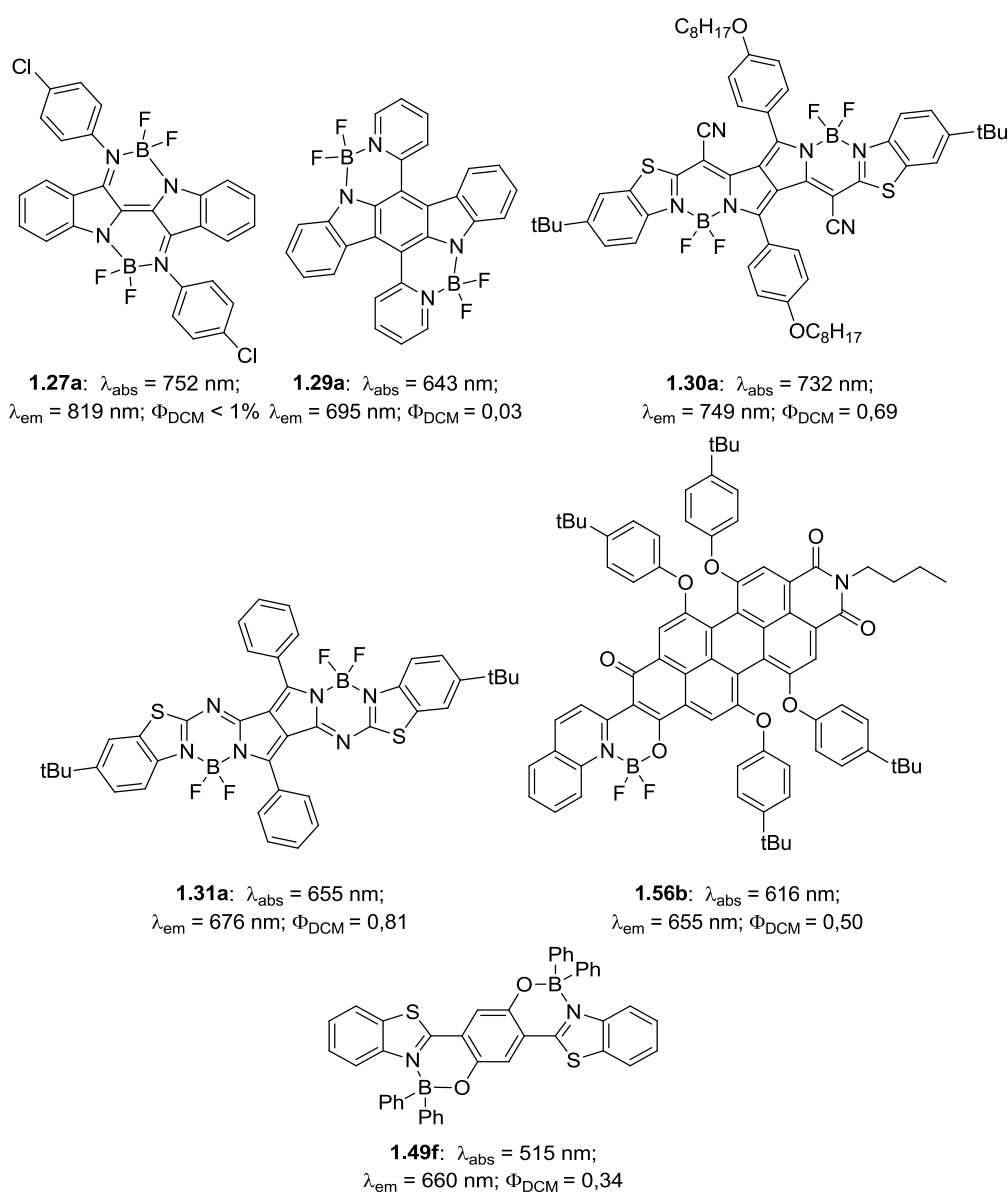


Figure 1. 48. Propriétés optiques d’une sélection de complexes borates émettant dans le rouge et le proche infrarouge.

Certaines structures de complexes borates, basés sur des ligands organiques avec une conjugaison étendue du système électronique π donnent lieu à des composés qui émettent à plus basse énergie. Des maxima d’émission supérieurs à 650 nm sont souvent observés et vont par exemple jusqu’à 819 nm pour le composé **1.27a** bien que son rendement quantique soit très faible.^[40] Le composé **1.29a** présente lui aussi un rendement quantique relativement faible.^[42] Les composés **1.30a**^[105] et **1.31a**^[44] présente des émissions de basses énergies cependant la présence de l’azote supplémentaire dans le composé **1.31a** semble moins favorable à une délocalisation électronique que dans le composé **1.30a**. Des composés émettant à des longueurs d’onde encore plus élevées sont obtenus en utilisant des cœurs

polypyrrolopyrroles.^[106] Des complexes N,B,O permettent aussi d'observer des émissions dans le rouge et le proche infrarouge, notamment des composés basé sur un motif quinoline-pérylène **1.56b**^[85] ou bis-hydroxybenzothiazol **1.49f**.^[107]

3.3. Transfert photoinduit d'électron ou d'énergie

Deux dyades ont été synthétisées à partir de complexes borates HBO et de BODIPY. Les composés **1.49g**^[76] et **1.49h**^[75] présentent respectivement une efficacité de transfert expérimental de 96 % et 98 % et permettent des déplacement de Stokes virtuels de 8100 cm⁻¹ et 8700 cm⁻¹.

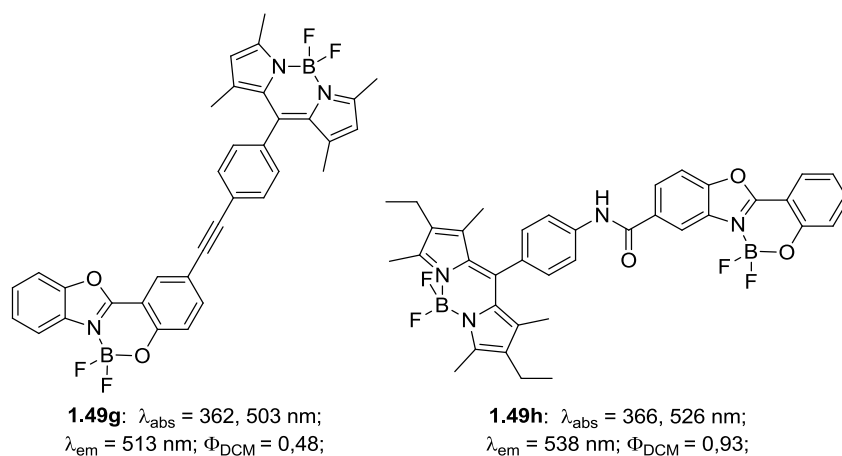


Figure 1. 49. Exemples de complexes borates présentant un transfert un transfert d'énergie photoinduit.

3.4. Optique non-linéaire

Certains complexes borates présentent des propriétés d'optique non-linéaire. Le composé **1.36a** présente une hyperpolarisabilité permettant la génération de seconde harmonique, phénomène de second ordre ($\beta\mu = 1562.10^{-30} \text{ cm}^5.\text{esu}^{-1}.\text{D}$) ainsi que la génération de troisième harmonique, phénomène de troisième ordre ($\chi^{(3)} = 8,4.10^{-12} \text{ esu}$).^[50] Le composé **1.36b** permet aussi la génération de troisième harmonique ($\chi^{(3)} = 4,1.10^{-12} \text{ esu}$).^[51] Le dérivé de salicylaldimine **1.41a** permet des phénomènes de second ($\beta\mu = 497,9.10^{-30} \text{ cm}^5.\text{esu}^{-1}.\text{D}$) et de troisième ordre ($\chi^{(3)} = 5,01.10^{-12} \text{ esu}$).^[108] En revanche, seul un phénomène de second ordre, dépendant de l'intensité du courant de mesure peut être déterminé pour le composé **1.41b** ($\beta_{\text{vec}}\mu 497,9 10^{-30} \text{ cm}^5.\text{esu}^{-1}.\text{D}$).^[109] Le composé **1.69** permet, quand à lui, l'absorption à deux photons à 800 nm ($\sigma_2 = 314 \text{ GM}$).^[110]

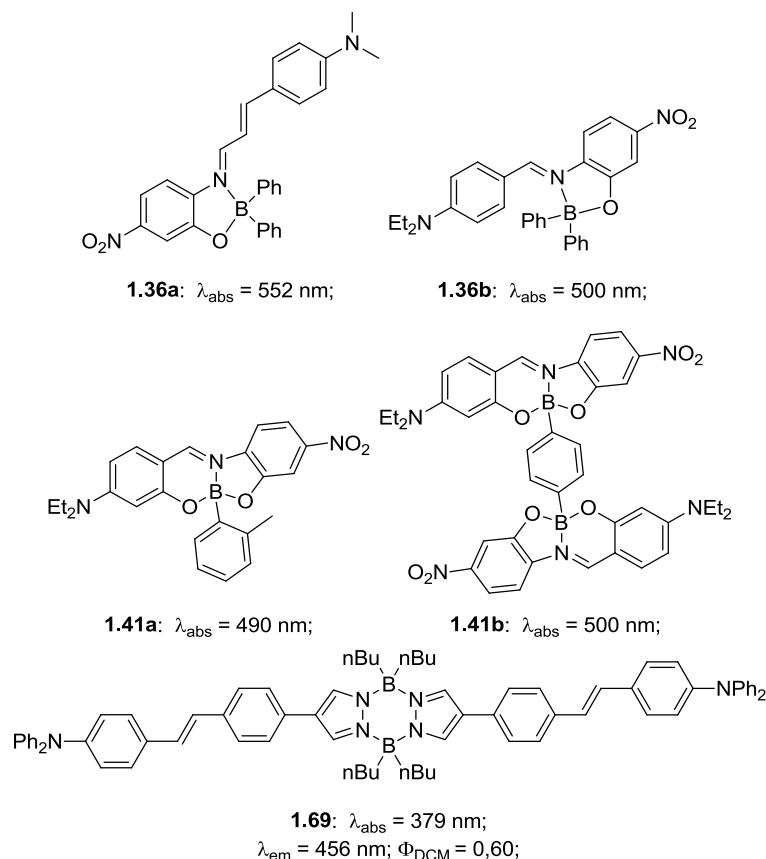


Figure 1. 50. Exemples de complexes borates ayant des propriétés d'optique non linéaire.

3.5. Fluorescence à l'état solide

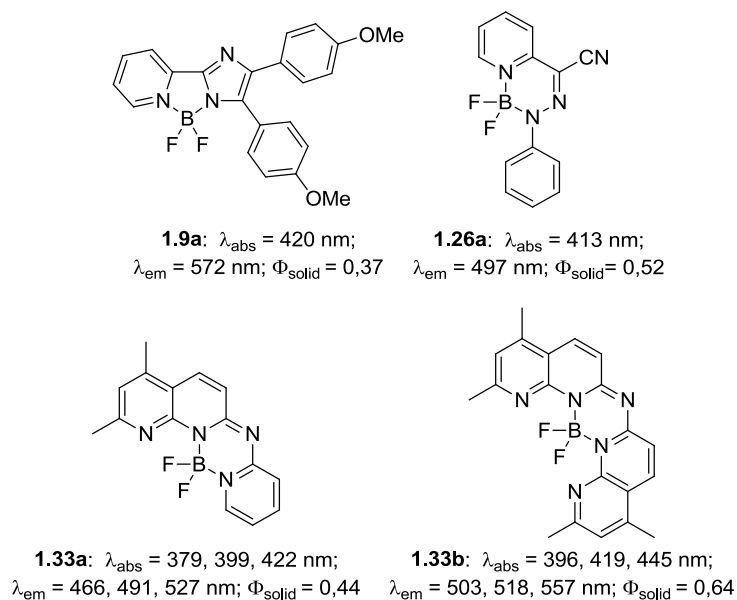


Figure 1. 51. Propriétés optiques à l'état solide d'une sélection de complexes borates N,B,N.

L'une des propriétés intéressantes d'un très grand nombre de complexes borates, réside dans leur capacité à conserver, voir à exacerber, la fluorescence à l'état solide. C'est le cas

notamment de quelques complexes N,B,N (Figure 1. 51).^[22,39,47] D'autres fluorophores basés sur un ligand N,O présentent aussi des propriétés de fluorescence à l'état solide. Le composé **1.42a** fait partie d'une famille qui n'est pas fluorescente en solution mais qui présente des émissions intéressantes à l'état solide du fait de la restriction des rotations en phase condensée.^[66] Il s'agit d'un phénomène connu sous le nom d'émission induite par agrégation (AIE fluorescence). C'est un phénomène qui est aussi présent pour certains composés contenant un atome de soufre comme le composé **1.70**.^[111] Cela s'explique par une réduction des désexcitations non-radiatives à l'état solide. Les composés **1.49i**^[107] et **1.54a**^[38] sont fluorescents en solution et conservent d'excellentes propriétés à l'état solide. Les matériaux luminescents à l'état solide sont particulièrement recherchés en optoélectronique, notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (OLED). À l'heure actuelle, c'est d'ailleurs l'un des domaines d'application principal des complexes borates dérivés de ligands organiques N,N et N,O.^[112]

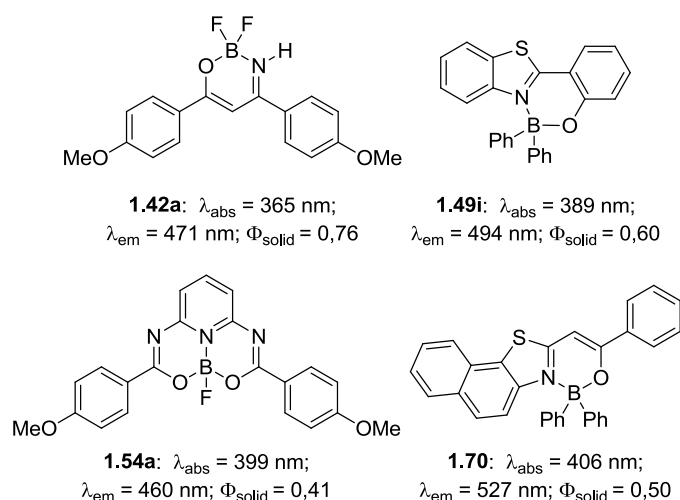


Figure 1. 52. Propriétés optiques à l'état solide d'une sélection de complexes borates N,B,O.

Les propriétés optiques détaillées des composés sélectionnés dans ce chapitre introductif ont été récapitulées dans le Tableau 1. 1.

Tableau 1. 1. Propriétés optiques d'une sélection de complexes de bore (III) :

	Solvant	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm^{-1})	Φ_{F}	τ (ns)
1.1a	DCM	432, 456, 486, 521	30000	478, 512	-	0,97	121
1.2a	DMSO/PBS	400	13000	486	4400	0,29	-
1.2b	MeOH	472	29000	551	3000	0,75	-

1.7a	DCM	530	25000	631	3000	0,39	2,18
1.7a	Solide	514, 547	-	658	3100	0,04	-
1.8a	Cyclohexane	392	20000	463	3900	0,47	-
1.9a	THF	420	11000	560	6000	0,25	-
1.9a	Solide	420	-	572	6300	0,37	-
1.11a	DCM	319	14000	380	5000	0,88	6,40
1.14a	THF	405	11000	490	4300	0,22	-
1.16a	Hexane	440	10000	512	3200	0,57	-
1.21a	DCM	417	10000	531	5100	0,33	2,00
1.22a	DCM	466	6000	569	3900	0,66	11,1
1.23a	DCM	416	11000	496	3900	0,75	5,50
1.24a	Toluène	358	7000	467	6500	0,70	10,5
1.24b	Toluène	252, 292, 372 (DCM)	6000	474	5800	0,75	-
1.26a	DCM	413	-	512	4700	0,06	-
1.26a	Solide	-	-	497	-	0,52	-
1.27a	DCM	752	26000	819	1100	-	-
1.29a	DCM	643	19000	695	1200	0,03	-
1.30a	DCM	732	190000	749	300	0,69	-
1.31a	CHCl ₃	655	110000	676	470	0,81	5,29
1.32a	DCM	395	-	454	3300	0,47	-
1.33a	DCM	379, 399, 422	95000	431, 454, 485	500	0,83	3,5
1.33a	Solide	-	-	466, 491, 527	-	0,44	6,4
1.33b	DCM	396, 419, 445	84000	451, 476, 509	300	0,74	3,9
1.33b	Solide	-	-	503, 518, 557	-	0,64	7,3
1.35a	Hexane	324, 458	48000	465	330	0,25	-
1.35a	Solide	-	-	507	-	0,04	-
1.36a	CHCl ₃	552	32000	-	-	-	-
1.36b	Solide	500	-	-	-	-	-
1.37a	DCM	294,304, 320, 336, 354, 380	-	496	6200	0,37	-
1.37b	DCM	394	3000	508	5700	0,16	-
1.37c	THF	389	5000	485	5100	0,39	-
1.37d	DCM	258, 306, 406	-	529	5700	0,23	-

1.39a	CHCl ₃	322	16000	475	10000	-	-
1.39b	CHCl ₃	468	48000	516	2000	0,89	-
1.41a	CHCl ₃	490	17000	-	-	-	-
1.41b	DMF	500	43000	-	-	-	-
1.42a	THF	365	-	426	3900	0,01	-
1.42a	Solide	-	-	471	-	0,76	-
1.48a	DCM	536	13000	567	1100	0,65	-
1.48b	DCM	558	15000	579	650	0,65	-
1.49a	DCM	375	72000	383	560	0,13	1,94
1.49b	DCM	417	66000	434	940	0,96	-
1.49b	Solide	417	-	463	2400	0,61	-
1.49c	DCM	451	-	574	4800	0,87	-
1.49c	Solide	-	-	574	-	0,57	-
1.49d	DCM	400	30000	512	5500	0,73	2,50
1.49e	DCM	434	38000	552	4900	0,63	2,50
1.49f	DCM	515	17000	660	4300	0,34	-
1.49f	Solide	-	-	670	-	0,41	-
1.49g	DCM	362	15000	513	8100	0,48	-
		503	63000	513	390	0,50	2,43
1.49h	DCM	366	18000	538	8700	0,93	-
		526	54000	538	390	0,95	6,76
1.49i	DCM	389	12000	485	5500	0,65	-
1.49i	Solide	-	-	494	-	0,60	-
1.50a	DCM	363	28000	393	2100	0,91	1,63
1.50a	Solide	383	-	429	2800	0,17	0,47/1,4
1.54a	Solide	399	72000	460	3300	0,41	1,80
1.55a	DCM	428	15000	510	3800	0,85	-
1.56a	DCM	368, 427	17000	588	6400	0,50	-
1.56b	DCM	616	-	655	970	0,50	5,45
1.58a	DCM	252, 313, 440	63000	537	4100	0,22	3,05
1.58a	Solide	-	-	542	-	0,04	3,7/1,06
1.59a	DCM	429	17000	520	4100	0,71	-
1.59a	Solide	-	-	540	-	0,18	-

1.60a	MeCN	290, 385, 472, 509		538	1100	0,50	
1.64	THF	394	-	505	5600	0,24	-
1.65	DCM	264, 376, 516	-	525	330	0,67	-
1.66	DCM	359, 375	48000	509	7000	0,18	-
1.69	DCM	379	92000	456	4500	0,60	1,50
1.70	Hexane	406	19000	510	5000	0,49	3,00
1.70	Solide	-	-	527		0,50	-

4. Domaines d'applications potentiels

4.1. Dispositifs électroluminescents

Afin d'avoir une vue d'ensemble de l'utilisation de complexes N,B,N et N,B,O dans des dispositifs électroluminescents jusqu'en 2011, il est possible de se référer à la revue de Rao et Wang.^[112] Il y est aussi question des complexes N,B,C. Par ailleurs le Professeur Randolph Thummel *et al.* sont aussi à l'origine de bon nombre de complexes borates utilisés dans ce domaine.^[48]

Le composé **1.5a**^[17] a été utilisé pur comme émetteur dans un dispositif dont la brillance est autour de 1000 cd.m⁻² (Figure 1. 53). D'autre complexes N,B,N tels que les composés **1.15a**^[113] et **1.16b**^[114] ont servi de dopants dans des dispositifs qui présente une brillance respective de 320 et 457 cd.m⁻².

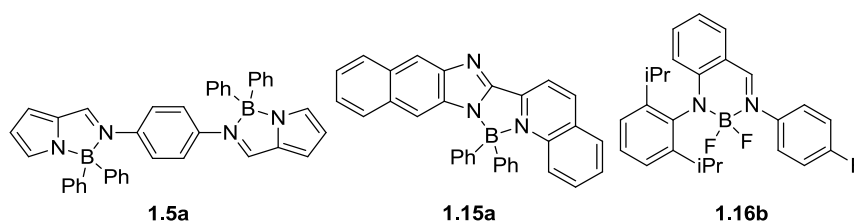


Figure 1. 53. Exemples de complexes N,B,N utilisés dans des dispositifs électroluminescents.

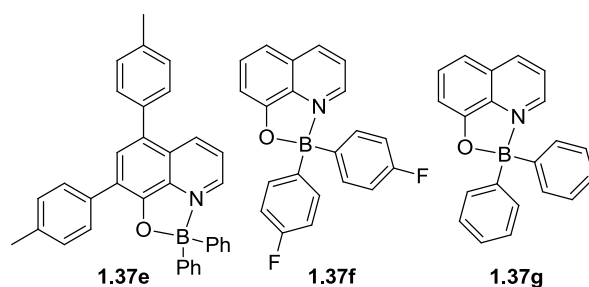


Figure 1. 54. Exemples de complexes borates, basés sur des hydroxyquinolines, utilisés dans des dispositifs électroluminescents.

Du fait de leur structure analogue aux complexes Alq_3 , les complexes de bore (III) dérivés d'hydroxyquinoline ont très tôt été testés dans des dispositifs OLED (Figure 1. 54). Les dispositifs utilisant les composés **1.37e**,^[115] **1.37f**^[116] et **1.37g**^[53] ont des brillances respectives de 1000, 2600 et 4000 cd.m^{-2} .

Plus récemment des dispositifs basés sur les complexes dérivés de salicylaldimines **1.40a**^[117] et **1.40b**^[118] ont été testés mais les brillances mesurées ne sont pas exceptionnelles (respectivement 195 et 100 cd.m^{-2}).

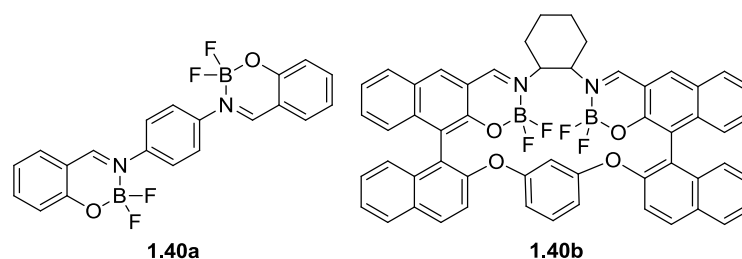


Figure 1. 55. Exemples de complexes borates, basés sur des salicylaldimines, utilisés dans des dispositifs électroluminescents.

Jusqu'à présent, les meilleurs résultats obtenus à partir de complexes borates, l'ont été avec des complexes basés sur des ligands pyridine-phénol (Figure 1. 56). Les composés **1.51a**^[119] et **1.52a**^[81] ont des brillances autour de 10000 cd.m^{-2} . Les complexes tridentates **1.53a**,^[120] **1.53b**,^[121] et **1.53c**^[82] présentent des brillances respectives de 2400, 2800 et 3500 cd.m^{-2} .

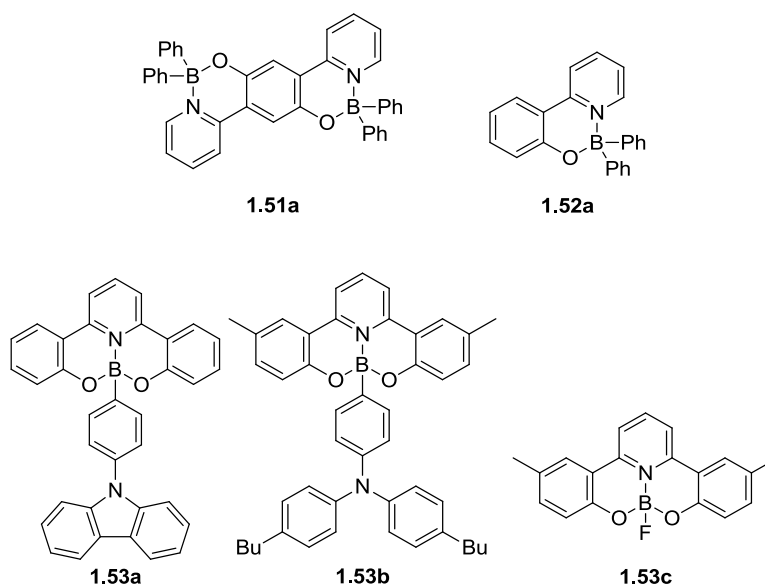


Figure 1. 56. Exemples de complexes borates, basés sur des pyridine-phénol, utilisés dans des dispositifs électroluminescents.

Le composé **1.57a**,^[86] basé sur un cœur thiazolothiazole (Figure 1. 57), utilisé pur comme émetteur, a permis d'atteindre des brillances très élevées, supérieur à 18000 cd.m^{-2} . Le composé **1.49c** présente quand à lui une brillance de 31000 cd.m^{-2} .^[77]

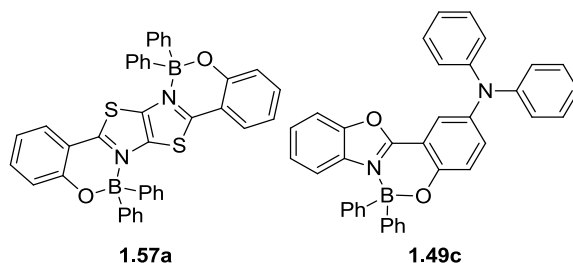


Figure 1. 57. Autres exemples de complexes borates utilisés dans des dispositifs électroluminescents.

4.2. Autres applications

Quelques exemples dans la littérature, montrent que des complexes borates peuvent présenter d'autres caractéristiques intéressantes permettant d'envisager leur utilisation dans d'autres champs d'applications. Pour l'instant, un seul exemple d'utilisation comme photosensibilisateur pour des cellules photovoltaïques a été décrit.^[122] À n'en pas douter, les exemples se multiplieront dès que ces nouveaux fluorophores seront mieux appréhendés.

Un macrocycle basés sur un assemblage de complexes de bores dérivés de salicyldimine présente une cavité qui a permis l'inclusion de diverses espèces ioniques.^[123] D'autres utilisations dans des systèmes de détection seront certainement décrites.

Des études ont par ailleurs été menées pour étudier la toxicologie, ou l'activité pharmacologique de certains complexes dérivés de salicyldimine.^[124,125] Certains complexes semble par ailleurs capable d'induire la formation d'oxygène singulet par irradiation.^[126] Ce phénomène pourrait être utilisé dans le domaine de la thérapie photodynamique.

Une dernière piste envisagée pour la valorisation de complexes borates concerne le domaine de la catalyse. Des complexes de bore basés sur un ligand salicyldimine ont été utilisés pour catalyser la réaction d'hydrogénation de dérivés d'acétophénone.^[127] D'autres ont servi de photoinitiateur de mécanisme de réaction de polymérisation radicalaire.^[128]

5. Objectifs du travail de thèse

L'objectif de ce travail de thèse est d'accéder à de nouveaux composés fluorescents présentant de bonnes propriétés optiques : un coefficient d'absorption important, un rendement quantique de fluorescence élevé et un grand déplacement de Stokes notamment.

Pour cela nous souhaitons utiliser la stratégie qui repose sur la rigidification d'un ligand organique présentant une cyanine ou une mérocyanine, par un atome de bore (III) tétraédrique qui, comme nous venons de le voir, semble être une approche efficace.

Des voies synthétiques, simples et généralisables, seront privilégiées afin d'obtenir ces fluorophores en grandes quantités et avec une large variété de substituants. L'étude détaillée des propriétés optiques des molécules ainsi obtenues devrait nous permettre de mieux comprendre la relation entre leurs structures et leurs propriétés.

Cette démarche préalable servant, par la suite, à modifier à dessein ces nouveaux fluorophores pour des applications spécifiques. La recherche d'une valorisation, voir d'une utilisation pratique, de ces composés dans les domaines de l'optoélectronique, de la matière molle, de la détection ou du marquage biologique sera un leitmotiv de ce projet.

Références

- [1] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.
- [2] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, **2006**.
- [3] J. Zhao, S. Ji, Y. Chen, H. Guo, P. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8803–8817.
- [4] N. Kitamura, T. Fukagawa, S. Kohtani, S. Kitoh, K.-K. Kunimoto, R. Nakagaki, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *188*, 378–386.
- [5] M. Beija, C. A. M. Afonso, J. M. G. Martinho, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2410–2433.
- [6] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973–2012.
- [7] L. Beverina, P. Salice, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1207–1225.
- [8] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461.
- [9] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- [10] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184–1201.
- [11] P. J. Brothers, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12374–12386.
- [12] E. Hohaus, F. Umland, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 4025–4031.
- [13] H.-J. Li, W.-F. Fu, L. Li, X. Gan, W.-H. Mu, W.-Q. Chen, X.-M. Duan, H.-B. Song, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2924–2927.
- [14] S. Hapuarachchige, G. Montaña, C. Ramesh, D. Rodriguez, L. H. Henson, C. C. Williams, S. Kadavakkollu, D. L. Johnson, C. B. Shuster, J. B. Arterburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6780–6790.
- [15] Y. Yang, R. P. Hughes, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15221–15224.
- [16] M. J. Calhorda, D. Suresh, P. T. Gomes, R. E. Di Paolo, A. L. Macanita, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13210–13217.
- [17] D. Suresh, C. S. B. Gomes, P. T. Gomes, R. E. Di Paolo, A. L. Macanita, M. J. Calhorda, A. Charas, J. Morgado, M. Teresa Duarte, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8502–8505.
- [18] L. Weber, M. Schnieder, R. Boese, D. Blaser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *0*, 378–382.

- [19] W. Li, W. Lin, J. Wang, X. Guan, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1768–1771.
- [20] M. Mao, S. Xiao, T. Yi, K. Zou, *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 612–616.
- [21] M. Mao, S. Xiao, J. Li, Y. Zou, R. Zhang, J. Pan, F. Dan, K. Zou, T. Yi, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5037–5041.
- [22] Q. Cao, S. Xiao, M. Mao, X. Chen, S. Wang, L. Li, K. Zou, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 147–151.
- [23] N. G. Park, J. E. Lee, Y. H. Park, Y. S. Kim, *Synth. Met.* **2004**, *145*, 279–283.
- [24] Q.-D. Liu, M. S. Mudadu, H. Schmider, R. Thummel, Y. Tao, S. Wang, *Organometallics* **2002**, *21*, 4743–4749.
- [25] P.-C. Wu, J.-K. Yu, Y.-H. Song, Y. Chi, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **2003**, *22*, 4938–4946.
- [26] S.-F. Liu, Q. Wu, H. L. Schmider, H. Aziz, N.-X. Hu, Z. Popović, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3671–3678.
- [27] H.-Y. Chen, Y. Chi, C.-S. Liu, J.-K. Yu, Y.-M. Cheng, K.-S. Chen, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. J. Carty, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 567–574.
- [28] J. J. Klappa, S. A. Geers, S. J. Schmidtke, L. A. MacManus-Spencer, K. McNeill, *Dalton Trans.* **2004**, 883–891.
- [29] T.-R. Chen, R.-H. Chien, M.-S. Jan, A. Yeh, J.-D. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 799–804.
- [30] F. S. Liang, Y. X. Cheng, G. P. Su, D. G. Ma, L. X. Wang, X. B. Jing, F. S. Wang, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1109–1110.
- [31] Y. Ren, X. Liu, W. Gao, H. Xia, L. Ye, Y. Mu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1808–1814.
- [32] F. P. Macedo, C. Gwengo, S. V. Lindeman, M. D. Smith, J. R. Gardinier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3200–3211.
- [33] K. Perumal, J. A. Garg, O. Blacque, R. Saiganesh, S. Kabilan, K. K. Balasubramanian, K. Venkatesan, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2670–2677.
- [34] F. Josefík, M. Svobodová, V. Bertolasi, P. Šimůnek, V. Macháček, N. Almonasy, E. Černošková, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *699*, 75–81.
- [35] J. F. Araneda, W. E. Piers, B. Heyne, M. Parvez, R. McDonald, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12214–12217.
- [36] B. J. Liddle, R. M. Silva, T. J. Morin, F. P. Macedo, R. Shukla, S. V. Lindeman, J. R. Gardinier, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5637–5646.
- [37] T. J. Morin, S. V. Lindeman, J. R. Gardinier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 104–110.
- [38] C. Glotzbach, U. Kauscher, J. Voskuhl, N. S. Kehr, M. C. A. Stuart, R. Fröhlich, H. J. Galla, B. J. Ravoo, K. Nagura, S. Saito, et al., *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4410–4418.
- [39] Y. Yang, X. Su, C. N. Carroll, I. Aprahamian, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 610–613.
- [40] G. Nawn, S. R. Oakley, M. B. Majewski, R. McDonald, B. O. Patrick, R. G. Hicks, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 612–621.
- [41] A. Esparza-Ruiz, A. Peña-Hueso, H. Nöth, A. Flores-Parra, R. Contreras, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3814–3822.
- [42] D. Curiel, M. Más-Montoya, L. Usea, A. Espinosa, R. A. Orenes, P. Molina, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3360–3363.
- [43] G. M. Fischer, A. P. Ehlers, A. Zumbusch, E. Daltrozzo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3750–3753.
- [44] S. Shimizu, T. Iino, Y. Araki, N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1621–1623.
- [45] Y. Zhou, Y. Xiao, D. Li, M. Fu, X. Qian, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1571–1574.
- [46] C. Ma, W. Liang, D. Jiang, Z. Hong, L. Qing, Y. Yan, *Molecular Physics* **2010**, *108*, 667–674.
- [47] L. Quan, Y. Chen, X.-J. Lv, W.-F. Fu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14599–14604.

- [48] Q.-D. Liu, M. S. Mudadu, R. Thummel, Y. Tao, S. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 143–154.
- [49] Y. Kubota, T. Tsuzuki, K. Funabiki, M. Ebihara, M. Matsui, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4010–4013.
- [50] M. Rodríguez, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, J. F. Lamere, P. G. Lacroix, N. Farfan, M. E. Ochoa, R. Santillan, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-Garcia, et al., *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1693–1702.
- [51] M. Rodríguez, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, O. Domínguez, M. E. Ochoa, R. Santillan, N. Farfán, M.-A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, *Polyhedron* **2012**, *43*, 194–200.
- [52] Q. Wu, M. Esteghamatian, N.-X. Hu, Z. Popovic, G. Enright, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Wang, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 79–83.
- [53] S. Anderson, M. S. Weaver, A. J. Hudson, *Synth. Met.* **2000**, *111–112*, 459–463.
- [54] J. Ugolotti, S. Hellstrom, G. J. P. Britovsek, T. S. Jones, P. Hunt, A. J. P. White, *Dalton Trans.* **2007**, 1425–1432.
- [55] G. Wesela-Bauman, L. Jastrzębski, P. Kurach, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *711*, 1–9.
- [56] J. Chen, A. Burghart, C.-W. Wan, L. Thai, C. Ortiz, J. Reibenspies, K. Burgess, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2303–2307.
- [57] E. Hohaus, *Monatsh. Chem.* **1980**, *111*, 863–875.
- [58] E. Hohaus, *Frezenius Z. Anal. Chem.* **1983**, *315*, 696–699.
- [59] S.-H. Kim, S.-Y. Gwon, S. M. Burkinshaw, Y.-A. Son, *Dyes Pigments* **2010**, *87*, 268–271.
- [60] W. Kliegel, D. Nanninga, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 465–484.
- [61] P. Wei, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4060–4065.
- [62] J. A. Riddle, S. P. Lathrop, J. C. Bollinger, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10986–10987.
- [63] Ş. Özçelik, A. Gül, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *699*, 87–91.
- [64] F. Umland, E. Hohaus, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2427–2437.
- [65] Y. P. Singh, P. Rupani, A. Singh, A. K. Rai, R. C. Mehrotra, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3076–3081.
- [66] R. Yoshii, A. Nagai, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4506–4512.
- [67] M. Rodríguez, G. Ramos-Ortiz, M. I. Alcalá-Salas, J. L. Maldonado, K. A. López-Varela, Y. López, O. Domínguez, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, R. Santillan, et al., *Dyes Pigments* **2010**, *87*, 76–83.
- [68] H.-J. Son, W.-S. Han, K.-R. Wee, J.-Y. Chun, K.-B. Choi, S. J. Han, S.-N. Kwon, J. Ko, C. Lee, S. O. Kang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1503–1513.
- [69] W. Yan, X. Wan, Y. Chen, *J. Mol. Struct.* **2010**, *968*, 85–88.
- [70] N. Tolle, U. Dunkel, L. Oehninger, I. Ott, L. Preu, T. Haase, S. Behrends, P. Jones, F. Totzke, C. Schächtele, et al., *Synthesis* **2011**, *17*, 2848–2858.
- [71] K. Zyabrev, M. Dekhtyar, Y. Vlasenko, A. Chernega, Y. Slominskii, A. Tolmachev, *Dyes Pigments* **2012**, *92*, 749–757.
- [72] Lee J.E., Choi G.C., Rim B.O., Kim S.M., Park N.G., Ha Y.K., Kim Y.S., *Materials Science and Engineering: C* **2004**, *24*, 269–273.
- [73] K. Benelhadj, J. Massue, P. Retailleau, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2013**, *accepted*.
- [74] M. J. Kwak, Y. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 2865–2866.
- [75] J. Massue, D. Frath, G. Ulrich, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 230–233.
- [76] J. Massue, D. Frath, P. Retailleau, G. Ulrich, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5375–5386.

- [77] D. Li, H. Zhang, C. Wang, S. Huang, J. Guo, Y. Wang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4319–4328.
- [78] M. Santra, H. Moon, M.-H. Park, T.-W. Lee, Y. K. Kim, K. H. Ahn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9886–9893.
- [79] M. S. Gudipati, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8602–8607.
- [80] S.-F. Liu, C. Seward, H. Aziz, N.-X. Hu, Z. Popović, S. Wang, *Organometallics* **2000**, *19*, 5709–5714.
- [81] N. G. Kim, C. H. Shin, M. H. Lee, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1922–1928.
- [82] Y. Liu, J. Guo, H. Zhang, Y. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *114*, 190–192.
- [83] Q. Zhao, H. Zhang, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Synthesis* **2009**, *1*, 127–132.
- [84] Y. Zhou, Y. Xiao, S. Chi, X. Qian, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 633–636.
- [85] J. Feng, B. Liang, D. Wang, L. Xue, X. Li, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4437–4440.
- [86] D. Li, Y. Yuan, H. Bi, D. Yao, X. Zhao, W. Tian, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4825–4831.
- [87] Y.-Y. Wu, Y. Chen, G.-Z. Gou, W.-H. Mu, X.-J. Lv, M.-L. Du, W.-F. Fu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5226–5229.
- [88] Y. Kubota, H. Hara, S. Tanaka, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6544–6547.
- [89] L. Xie, Y. Chen, W. Wu, H. Guo, J. Zhao, X. Yu, *Dyes Pigments* **2012**, *92*, 1361–1369.
- [90] D. P. Murale, K. M. Lee, K. Kim, D. G. Churchill, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12512–12514.
- [91] L. Wu, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4089–4096.
- [92] R. S. Singh, M. Yadav, R. K. Gupta, R. Pandey, D. S. Pandey, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1696–1707.
- [93] F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107–1121.
- [94] F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022.
- [95] A. Nagai, Y. Chujo, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 430–435.
- [96] F. Cheng, E. M. Bonder, F. Jäkle, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3078–3085.
- [97] P. Hewavitharanage, P. Nzeata, J. Wiggins, *Eur. J. Chem.* **2012**, *3*, 13–16.
- [98] Y. Tokoro, A. Nagai, Y. Chujo, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6229–6233.
- [99] M. Rodríguez, M. E. Ochoa, C. Rodríguez, R. Santillan, V. Barba, N. Farfán, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2425–2435.
- [100] Y. Cui, Q.-D. Liu, D.-R. Bai, W.-L. Jia, Y. Tao, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 601–609.
- [101] Y. Qin, C. Pagba, P. Piotrowiak, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7015–7018.
- [102] Y. Qin, I. Kiburu, S. Shah, F. Jäkle, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5227–5230.
- [103] Y. Cui, S. Wang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6485–6496.
- [104] J. Massue, P. Retailleau, G. Ulrich, R. Ziessel, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1224–1230.
- [105] G. M. Fischer, M. Isomäki-Krondahl, I. Göttker-Schnetmann, E. Daltrozzi, A. Zumbusch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4857–4864.
- [106] G. M. Fischer, E. Daltrozzi, A. Zumbusch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1406–1409.
- [107] D. Li, K. Wang, S. Huang, S. Qu, X. Liu, Q. Zhu, H. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15298–15304.
- [108] B. M. Muñoz, R. Santillan, M. Rodríguez, J. M. Méndez, M. Romero, N. Farfán, P. G. Lacroix, K. Nakatani, G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1321–1334.
- [109] J. F. Lamere, P. G. Lacroix, N. Farfan, J. M. Rivera, R. Santillan, K. Nakatani, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2913–2920.

- [110] A. Hayek, F. Bolze, C. Bourgoigne, P. L. Baldeck, P. Didier, Y. Arntz, Y. Mély, J.-F. Nicoud, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9112–9119.
- [111] Y. Kubota, S. Tanaka, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4682–4685.
- [112] Y.-L. Rao, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12263–12274.
- [113] T.-R. Chen, R.-H. Chien, A. Yeh, J.-D. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1998–2004.
- [114] X. Liu, Y. Ren, H. Xia, X. Fan, Y. Mu, *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *363*, 1441–1447.
- [115] S. Kappaun, S. Rentenberger, A. Pogantsch, E. Zojer, K. Mereiter, G. Trimmel, R. Saf, K. C. Möller, F. Stelzer, C. Slugovc, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3539–3547.
- [116] S. L. Hellstrom, J. Ugolotti, G. J. P. Britovsek, T. S. Jones, A. J. P. White, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1379–1387.
- [117] Q. Hou, L. Zhao, H. Zhang, Y. Wang, S. Jiang, *Journal of Luminescence* **2007**, *126*, 447–451.
- [118] Y. Zhou, J. W. Kim, R. Nandhakumar, M. J. Kim, E. Cho, Y. S. Kim, Y. H. Jang, C. Lee, S. Han, K. M. Kim, et al., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6512–6514.
- [119] Z. Zhang, H. Bi, Y. Zhang, D. Yao, H. Gao, Y. Fan, H. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Z. Chen, et al., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7230–7236.
- [120] Z. Zhang, D. Yao, S. Zhao, H. Gao, Y. Fan, Z. Su, H. Zhang, Y. Wang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5123–5129.
- [121] H. Zhang, C. Huo, J. Zhang, P. Zhang, W. Tian, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2006**, 281–283.
- [122] F. Qiao, A. Liu, Y. Zhou, Y. Xiao, P. Ou Yang, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1283–1286.
- [123] V. Barba, R. Villamil, R. Luna, C. Godoy-Alcántar, H. Höpfl, H. I. Beltran, L. S. Zamudio-Rivera, R. Santillan, N. Farfán, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2553–2561.
- [124] P. Nagpal, R. V. Singh, *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, *18*, 221–226.
- [125] P. Sharma, V. Vajpayee, J. Sharma, Y. Singh, *Appl. Organometal. Chem.* **2010**, *24*, 774–780.
- [126] L. Yao, F. Dan, Q. Cao, M. Mao, S. Xiao, *Appl. Organometal. Chem.* **2012**, *26*, 707–711.
- [127] A. Kilic, C. Kayan, M. Aydemir, F. Durap, M. Durgun, A. Baysal, E. Tas, B. Gümgüm, *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, *25*, 390–394.
- [128] S. Telitel, N. Blanchard, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Polymer* **2013**, *54*, 2071–2076.

Chapitre 2 - Synthèse de fluorophores basés sur un motif chélatant salicylaldimine : application des Boranils au transfert d'énergie.

1. Contexte et stratégie

Comme il a été explicité dans le chapitre 1, les paramètres les plus importants à prendre en compte pour un fluorophore sont :

- La longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{abs}
- La longueur d'onde du maximum d'émission λ_{em}
- Le coefficient d'absorption molaire ϵ
- Le rendement quantique de fluorescence Φ_F
- Le déplacement de Stoke Δ_{ss}
- Le temps de vie de fluorescence τ
- Les propriétés d'oxydoréduction de l'état excité

L'approche, envisagée dans ce projet, consiste à utiliser la stratégie précédemment décrite : créer un motif cyanine ou mérocyanine rigidifié par un atome de bore. L'utilisation d'un ligand de type N,O a été privilégié. Le motif chélatant choisi est basé sur une salicylaldimine dérivée d'aniline, plus communément, nommée *anil*^[1] (Figure 2. 1). Il doit permettre une stabilisation du bore tétraédrique par une liaison B-O, présentant un fort caractère ionique, et une liaison B-N permettant une compensation de charges.

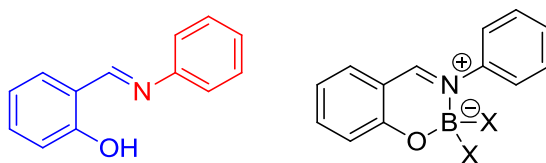


Figure 2. 1. Structure du motif chélatant anil et du complexe de bore associé.

Le premier avantage de la stratégie envisagée réside dans la simplicité synthétique eu égard à la complexité et/ou au rendement de synthèse relatif de la préparation de certains fluorophores (et notamment le BODIPY). En effet les anilines et/ou aldéhydes précurseurs sont souvent disponibles commercialement et peu onéreux ou alors facilement accessibles synthétiquement. Cela rend cette méthode intéressante pour de potentielles applications industrielles.

Par ailleurs la préparation des ligands anils, s'appuyant sur une synthèse de base de Schiff, est largement documentée.^[2,3] Les propriétés UV/Vis^[4] ainsi que le caractère photochromique^[1] de cette famille ont été décrits. La fluorescence en temps résolu^[5] des anils a aussi été étudiée. Les anils présente trois formes (Figure 2. 2) en équilibre. Le passage de la forme enol à la forme cis-keto résulte d'une tautomérie avec un transfert de proton qui peut être photoinduit (ESIPT).

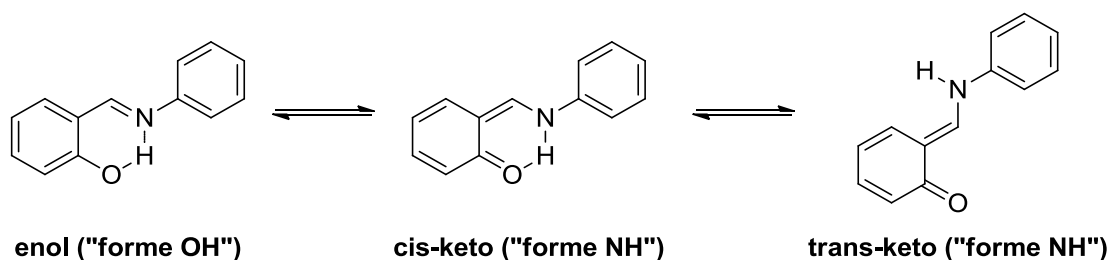


Figure 2. 2. Différentes formes de l'anil.

Un cristal d'anil peut être plié et redressé par l'alternance d'irradiation UV (365 nm) et visible (530 nm).^[6] Ce phénomène provient du passage de la forme enol à la forme trans-keto à l'état solide, dans le cristal. D'autres anils ont été synthétisés, et présente une hyperpolarizabilité^[7] avec des comportements d'optique non-linéaire tel que la génération de seconde harmonique. Dans le domaine des cristaux liquides, des anils fonctionnalisés avec des chaînes aliphatiques ont par ailleurs permis de générer des mésophases.^[8] Les atomes d'azote et d'oxygène des anils sont aussi utilisés comme pince chélatante pour différentes espèces. La complexation d'ions lanthanides^[9] permet de générer des cristaux liquides luminescents.^[10] D'autres matériaux luminescents ont été obtenus par complexation avec différents métaux tels que le zinc (II)^[11] ou bien l'aluminium (III).^[12] Comme il a été évoqué au chapitre 1, le professeur Hohaus a décrit, dès la fin des années 60,^[13,14] bon nombre de complexes de bore notamment basés sur des anils ou d'autres dérivés de salicylaldéhydes.^[15,16] Cependant les propriétés optiques de tels composés n'ont depuis jamais été étudiées en détails.

Pour plus de lisibilité, les composés issus de la complexation d'un fragment de bore tétraédrique avec un ligand Anil ont été nommés Boranils. Dans le but d'obtenir des fluorophores présentant des propriétés optiques (ϵ , Φ_F) intéressantes, une méthodologie de synthèse efficace permettant d'accéder à une large gamme de Boranils a été développée. Cette démarche vise à obtenir une grande variété de substituants sur les Boranils afin de mieux comprendre le comportement optique de cette famille de fluorophores et ainsi d'en rationaliser l'ingénierie moléculaire pour de futures applications.

2. Synthèse et caractérisations

2.1. Procédé synthétique général

2.1.1. Synthèse des Anils

La synthèse des intermédiaires anils **2.1a-f** se fait très simplement par condensation de salicyldaldéhyde **2.A** avec l'aniline para-substituée appropriée. La réaction se fait dans l'éthanol à reflux (Figure 2. 3) avec une catalyse acide (acide p-toluènesulfonique).

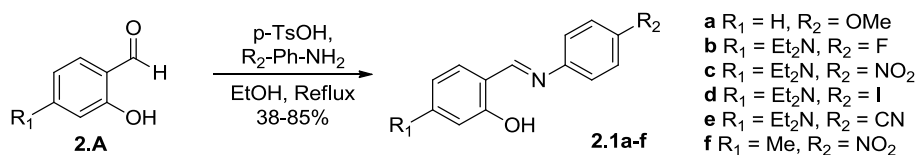


Figure 2. 3. Procédé synthétique des anils **2.1a-f**.

La purification de ces composés est très simple car ils précipitent après formation. Il suffit de les filtrer et de les laver à l'éthanol puis au pentane pour les isoler avec des rendements corrects compris entre 38 et 85 %.

2.1.2. Synthèse des Boranils BF₂

Les ligands **2.a-f** sont ensuite complexés par réaction avec le trifluorure de bore en milieu basique. La réaction est mise en œuvre dans du dichloroéthane à chaud (Figure 2. 4) ce qui permet des réactions rapides, variant entre quelques minutes et quelques heures selon la nature du ligand. Le fluorure d'hydrogène généré par la réaction est piégé *in situ* par la diisopropyléthylamine.

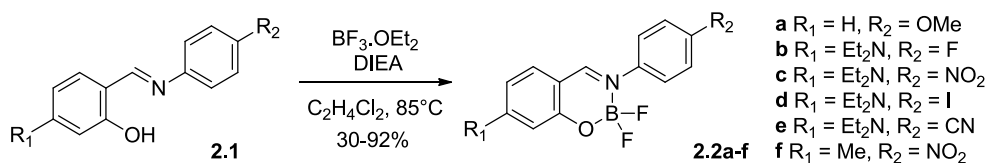


Figure 2. 4. Procédé synthétique des Boranils BF₂ **2.2a-f**.

Les Boranils obtenus peuvent facilement être purifiés par simple filtration sur gel de silice ou d'alumine. De manière générale un gel de silice peut être utilisé mais certains Boranils, sensibles à l'acidité, requièrent l'utilisation d'alumine dont la basicité permet d'éviter la décomplexation et la protonation. Une recristallisation peut le plus souvent être effectuée par diffusion lente de pentane dans une solution de THF saturée en Boranil. Des rendements de synthèse allant de 30 à 92% sont couramment observés.

2.1.3. Synthèse des Boranils BPh₂

À fin de comparaison, certains ligands (**2.1a-c**) ont été complexés avec du triphényle borate. La réaction s'effectue dans le toluène à chaud (Figure 2. 5) et ne nécessite pas cette fois de base, le phényle expulsé lors de réaction jouant ce rôle en formant du benzène.

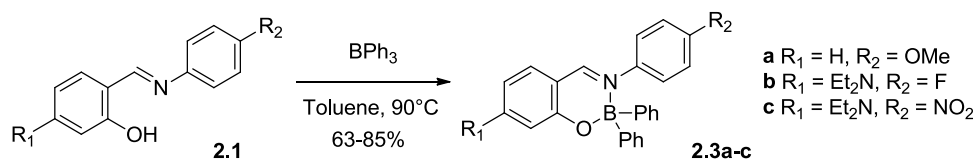


Figure 2. 5. Procédé synthétique des Boranils BPh₂ **2.3a-c**

La purification des Boranils **2.3a-c** s'effectue elle aussi par chromatographie. L'utilisation d'un borate diaryle semble apporter une plus grande stabilité au complexe tétraédrique, notamment pour le composé **2.3a** beaucoup moins sujet à la décomplexation que son parent BF₂ (**2.2a**).

Certains Boranils, tels que le composé **2.2a**, s'avèrent plus sensible à la décomplexation, notamment en milieu acide, dans les solvants polaires protiques tels que le méthanol où l'éthanol ou dans un solvant polaire aprotique comme le DMSO. La densité électronique au niveau du bore semble primordiale pour former des complexes chimiquement stables. Une balance doit être trouvée entre l'influence des fonctions R₁ et R₂ et celle des substituants fluor ou phényle de l'atome de bore.

2.2. Caractérisations

2.2.1. RMN Proton

La complexation des anils **2.1a-2.1f** par le bore entraîne des changements significatifs dans les signaux observés en RMN proton. Le composé **2.1b** sera pris comme référence (Figure 2. 6) mais ces remarques sont valables pour toute cette famille de composés.

Le signal correspondant au proton du phénol de l'anil de déplacement $\delta \sim 13,3$ ppm est fortement déblindé du fait de la liaison hydrogène avec l'azote. Il disparaît dans les composés **2.2b** et **2.3b** du fait de la complexation avec le bore. Le proton de l'imine à $\delta \sim 8,5$ ppm du composé **2.2b** est un multiplet large (dû à un couplage avec le bore, cf. 2.3.2) alors qu'il est singulet dans le composé **2.3b**.

Le doublet à $\delta \sim 6,0$ ppm et le doublet de doublet à $\delta \sim 6,2$ ppm sont caractéristiques des protons portés par le salicylaldéhyde. Il résulte d'un couplage entre protons aromatiques avec deux constantes de couplages 4J et 3J . Pour le composé **2.2b** la constante $^4J = 2,4$ Hz et la constante $^3J = 9,2$ Hz. Pour le composé **2.3b** la constante $^4J = 2,2$ Hz et la constante $^3J = 8,8$ Hz.

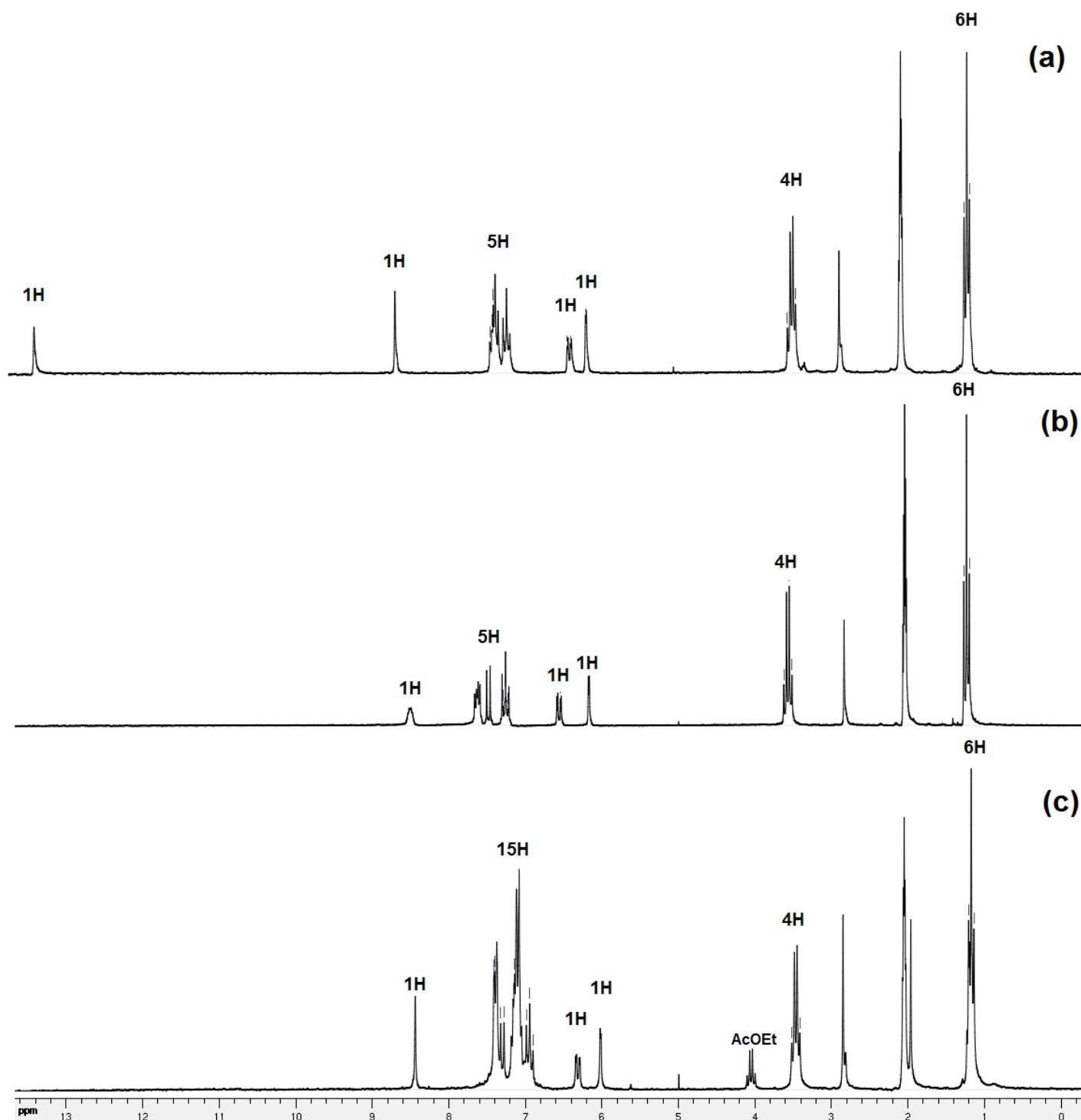


Figure 2. 6. RMN proton 200MHz dans l'acetone- d_6 (a) de l'anil **2.1b** (b) du Boranil **2.2b** (c) du Boranil **2.3b**.

2.2.2. RMN Bore

Les Boranils **2.2a-f** présentent de manière générale un signal triplet dû au couplage entre le bore et les deux fluors équivalents. Le signal est centré à environ $\delta = 0,8-0,9$ ppm et la constante de couplage bore-fluor est comprise entre 14,1 Hz et 17,9 Hz. Les valeurs exactes sont rassemblées dans le Tableau 2. 1. Le signal de l'atome de bore des Boranil **2.3a-c** est un singulet du fait de l'absence de couplage entre le bore et les substituants phényles.

Tableau 2. 1. Déplacement chimique du ^{11}B des Boranils **2.2a-f** et **2.3a-c** :

	R_1	R_2	BX_2	δ (ppm)	$J_{\text{B-F}}$ (Hz)
2.2a	H	OMe	BF_2	0,93	14,1
2.3a	H	OMe	BPh_2	5,81	-
2.2b	Et_2N	F	BF_2	0,85	16,7
2.3b	Et_2N	F	BPh_2	5,17	-
2.2c	Et_2N	NO_2	BF_2	0,88	16,7
2.3c	Et_2N	NO_2	BPh_2	5,59	-
2.2d	Et_2N	I	BF_2	0,83	17,9
2.2e	Et_2N	CN	BF_2	0,90	16,6
2.2f	Me	NO_2	BF_2	0,92	15,4

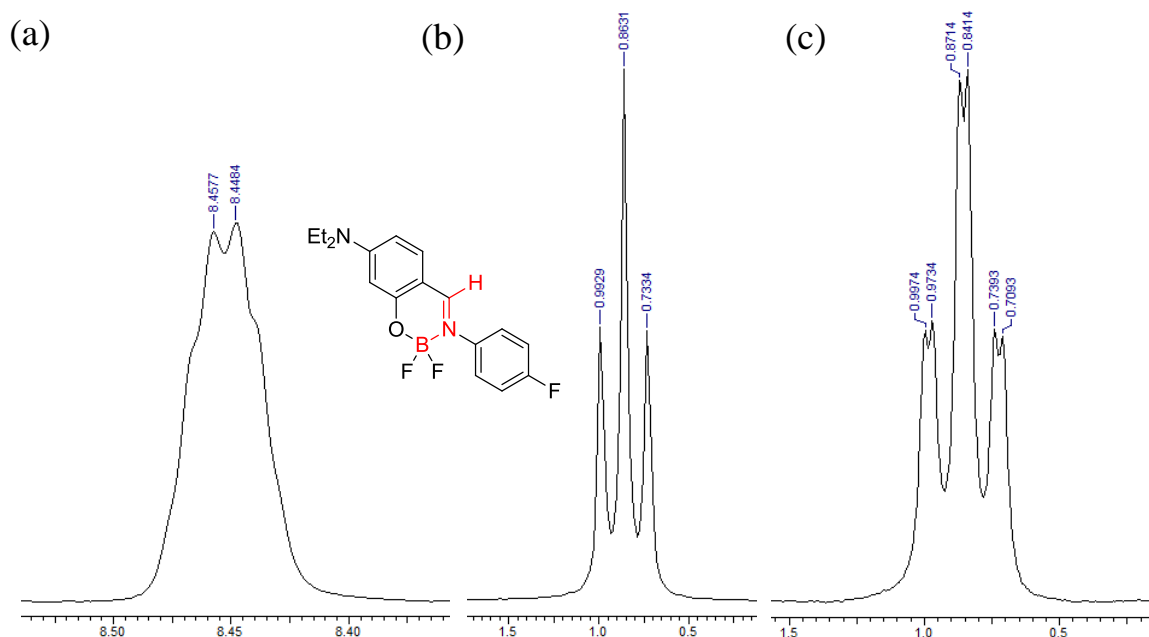


Figure 2. 7. Couplage Bore-Hydrogène dans le composé **2.2b**. (a) RMN ^1H (400 MHz, acétone- d_6) (b) RMN ^{11}B (128 MHz, acétone- d_6) découplé ^1H (c) RMN ^{11}B (128 MHz, acétone- d_6) non découplé ^1H .

Par ailleurs un couplage entre le bore et l'atome d'hydrogène porté par la fonction imine a systématiquement été observé (Figure 2. 7). Ce phénomène est visible par l'aspect de multiplet large que prend ce proton en RMN ^1H et par l'apparition d'une constante de couplage en RMN du bore lorsqu'une analyse non découplé proton est mise en œuvre. En effet, le signal triplet se dédouble et un triplet de doublet est observé. La valeur de couplage bore-fluor est de $J_{\text{B-F}} = 16,7 \text{ Hz}$ et la constante de couplage bore-hydrogène est de $J_{\text{B-H}} = 3,8 \text{ Hz}$.

2.2.3. Structures cristallographiques

Les structures présentées ci-dessous ont été résolues à partir de cristaux généralement obtenus par diffusion de pentane dans une solution de THF saturée en Boranil. Les déterminations radio-cristallographiques par diffraction de rayons X sur mono-cristal ont été effectuées par le Dr. Pascal Retailleau de l'ICSN à Gif-sur-Yvette.

2.2.3.1. Boranil 2.2a

Les angles entre l'atome de bore B1 et ses substituants N1, O1, F1 et F2, forment un tétraèdre dont les valeurs varient entre $104,60^\circ$ et $116,00^\circ$. L'atome de bore du composé **2.2a** est décalé de $0,435 \text{ \AA}$ (cf. vue de profil Figure 2. 8) par rapport au plan formé par le cœur Boranil. L'angle entre le cœur du Boranil et le phényle latéral est de $48,70^\circ$.

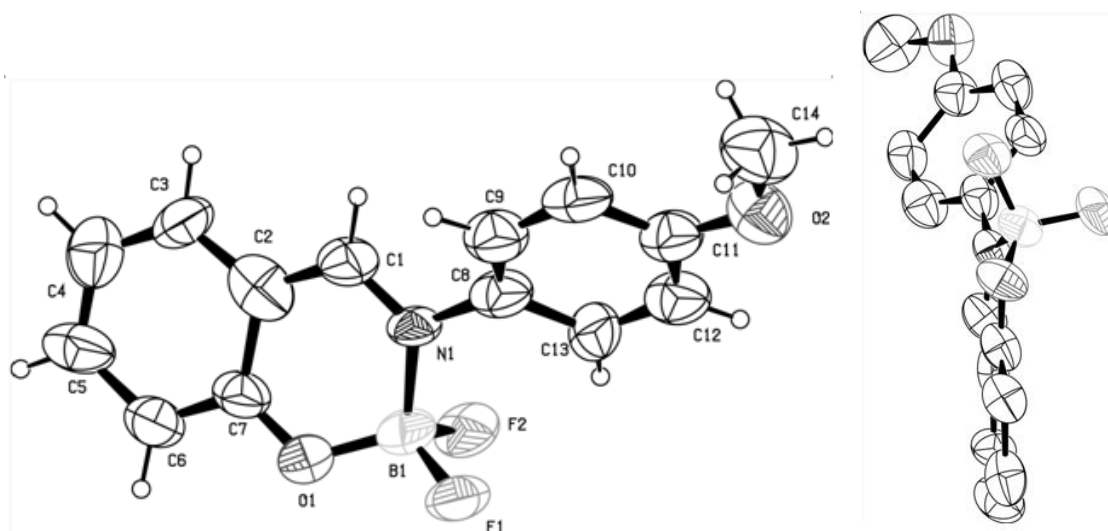


Figure 2. 8. Structure cristallographique du Boranil **2.2a**.

Les distances entre le bore B1 et chacun des fluors, F1 et F2, sont respectivement de $1,457 \text{ \AA}$ et $1,428 \text{ \AA}$. Les liaisons B-F de ce Boranil sont plus longues que pour un BODIPY^[17] où les valeurs sont respectivement de $1,349 \text{ \AA}$ et de $1,379 \text{ \AA}$.

Les distances C1-N1 et C7-O1 sont respectivement de 1,269 Å et 1,265 Å. À titre de comparaison les valeurs d'un anil de références^[18] sont de 1,281 Å et 1,354 Å pour les liaisons C1-N1 et C7-O1. La complexation n'a pas d'effet significatif sur la liaison C1-N1. En revanche elle induit un raccourcissement notable de la liaison C7-O1.

Les distances O1-B1 et N1-B1 sont respectivement de 1,419 Å et 1,552 Å. La longueur de la liaison N1-B1 est équivalente à celles observées pour les liaisons N-B des BODIPY qui valent respectivement 1,541 Å et 1,567 Å.

2.2.3.2. Boranil 2.3a

Les angles entre l'atome de bore B1 et ses substituants N1, O1, C15 et C21, forment un tétraèdre dont les valeurs varient entre 106,43° et 115,30° (Figure 2. 9). L'atome de bore du composé **2.3a** est décalé de 0,0313 Å par rapport au plan formé par le cœur Boranil. L'angle entre le cœur du Boranil et le phényle latéral, est de 63,46°.

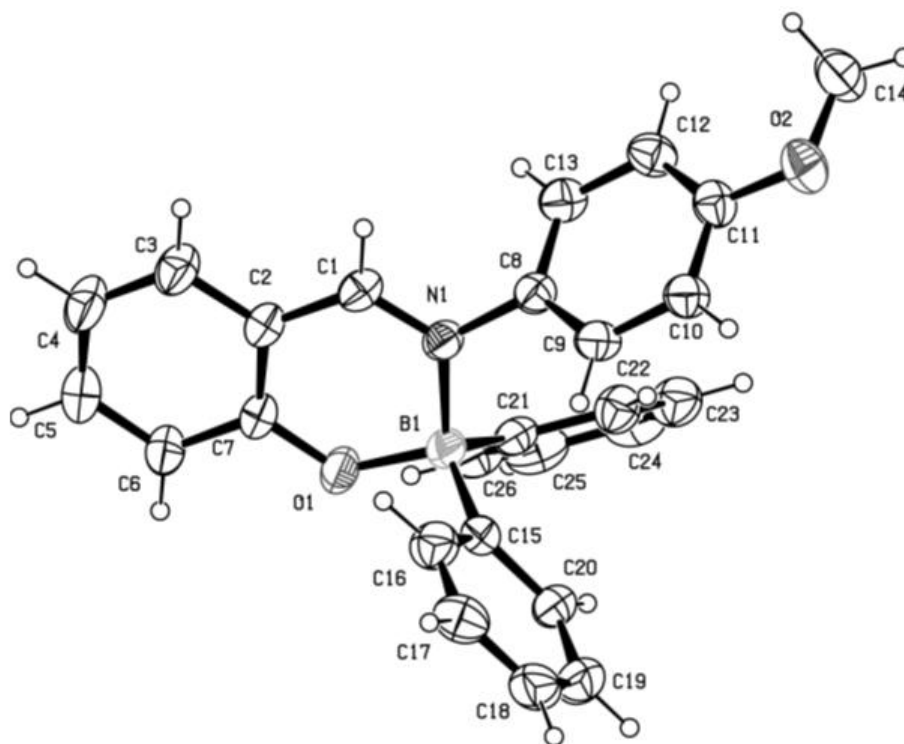


Figure 2. 9. Structure cristallographique du Boranil **2.3a**.

Les distances entre le bore B1 et chacun des atomes carbones des substituants phényles, C15 et C21, sont respectivement de 1,614 Å et 1,615 Å. Les liaisons B-C_{Ar} de ce Boranil sont équivalentes à celles d'un BODIPY, substitué par des naphthalènes, où les valeurs sont respectivement de 1,641 Å et 1,603 Å.^[19]

Les distances C1-N1 et C7-O1 sont respectivement de 1,298 Å et 1,325 Å. Ces valeurs sont assez proches de celles d'un anil respectivement de 1,281 Å et 1,354 Å pour les liaisons C1-N1 et C7-O1. La complexation n'a pas d'effet significatif sur les liaisons C1-N1 et C7-O1.

Les distances O1-B1 et N1-B1 sont respectivement de 1,503 Å et 1,639 Å. La longueur de la liaison N1-B1 est plus importante que celles observées pour les liaisons N-B des BODIPY qui valent respectivement 1,580 Å et 1,578 Å.

2.2.3.3. Boranil 2.3b

Les angles entre l'atome de bore B1 et ses substituants N1, O1, C14 et C20, forment un tétraèdre dont les valeurs varient entre 105,52° et 114,05° (Figure 2. 10). L'atome de bore du composé **2.3a** est décalé de 0.509 Å par rapport au plan formé par le cœur Boranil. L'angle entre le cœur du Boranil et le phényle latéral est de 69.5°.

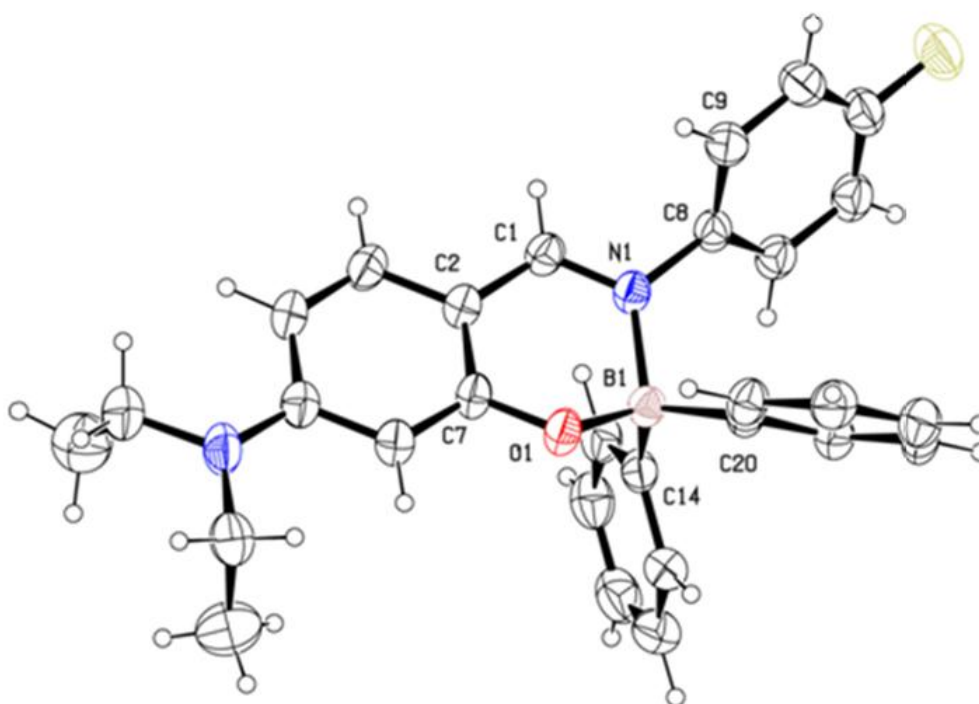


Figure 2. 10. Structure cristallographique du Boranil **2.3b**.

Les distances entre le bore B1 et chacun des atomes carbones des substituants phényles, C14 et C20, sont respectivement de 1,620 Å et 1,613 Å. Les liaisons B-C_{Ar} de ce Boranil sont équivalentes à celles d'un BODIPY, substitué par des naphthalènes, où les valeurs sont respectivement de 1,641 Å et 1,603 Å.

Les distances C1-N1 et C7-O1 sont respectivement de 1,302 Å et 1,329 Å. Ces valeurs sont assez proches de celles d'un anil respectivement de 1,281 Å et 1,354 Å pour les liaisons C1-N1 et C7-O1. La complexation n'a pas d'effet significatif sur les liaisons C1-N1 et C7-O1.

Les distances O1-B1 et N1-B1 sont respectivement de 1,508 Å et 1,615 Å. La longueur de la liaison N1-B1 est plus importante que celles observées pour les liaisons N-B des BODIPY qui valent respectivement 1,580 Å et 1,578 Å.

3. Propriétés physiques

3.1. Propriétés optiques en solution

Les propriétés optiques des Boranils sont récapitulées dans le Tableau 2. 2. Elles varient selon la nature des substituants présent sur le fluorophore aussi bien en position para du salicylaldéhyde qu'en position para de l'aniline.

Tableau 2. 2. Propriétés optiques des Boranils **2.2a-e** et **2.3a-c** dans le toluène à température ambiante :

	R ₁	R ₂	BX ₂	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm ⁻¹)	Φ_{F}	τ (ns)
2.2a	H	OMe	BF ₂	342 372	12600 13000	471	8000 5700	0,01 0,02	-
2.3a	H	OMe	BPh ₂	338 403	9600 4200	539	11000 8600	0,02 0,06	1,76
2.2b	Et ₂ N	F	BF ₂	396	44000	445	2800	0,05	0,12
2.3b	Et ₂ N	F	BPh ₂	409	32000	492	4100	0,13	0,77
2.2c	Et ₂ N	NO ₂	BF ₂	427	66000	474	2300	0,60	1,61
2.3c	Et ₂ N	NO ₂	BPh ₂	443	46000	506	2800	0,61	2,73
2.2d	Et ₂ N	I	BF ₂	403	69000	455	2900	0,09	0,27
2.2e	Et ₂ N	CN	BF ₂	414	61000	458	2300	0,54	1,48
2.2f	Me	NO ₂	BF ₂	316 383	21000 13000	485	11000 5500	0,02 0,06	0,73

*Référence : Quinine sulfate ($\Phi = 0.55$ in H₂SO₄ 1N, $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm) pour les composés émettant en dessous de 480 nm. Rhodamine 6G ($\Phi = 0.88$ in ethanol $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm) pour les composés émettant entre 480 and 570 nm. Cresyl violet ($\Phi = 0.55$ in ethanol, $\lambda_{\text{ex}} = 546$ nm) pour les composés émettant entre 570 nm and 650 nm.^[20]

La bande d'absorption du Boranil **2.2a** (H/OMe/F) présente deux maxima à 342 nm et 372 nm (Figure 2. 11) respectivement avec un coefficient d'absorption molaire de 12600 M⁻¹.cm⁻¹ et 13000 M⁻¹.cm⁻¹. L'émission est maximale à 471 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 2%. Le temps de vie est trop court pour être mesuré avec précision.

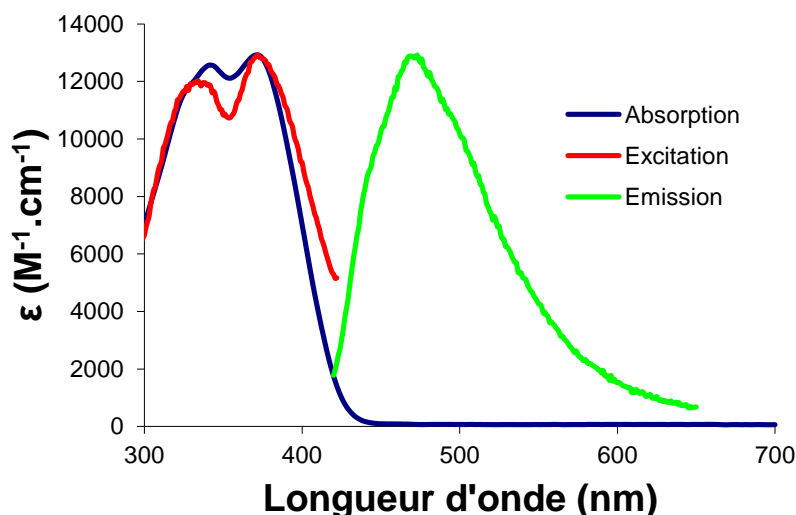


Figure 2. 11. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$) du Boranil **2.2a** (H/OMe/F) dans le toluène.

La bande d'absorption du Boranil **2.3a** (H/OMe/Ph) présente aussi deux maxima à 338 nm et 403 nm (Figure 2. 12) respectivement avec un coefficient d'absorption molaire de $9600 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $4200 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 539 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 6%. Le temps de vie est de 1,76 ns. Comme déjà observé précédemment, la présence de substituant phényles sur le bore semble stabiliser la structure et induire un déplacement bathochrome de l'absorption et de l'émission.

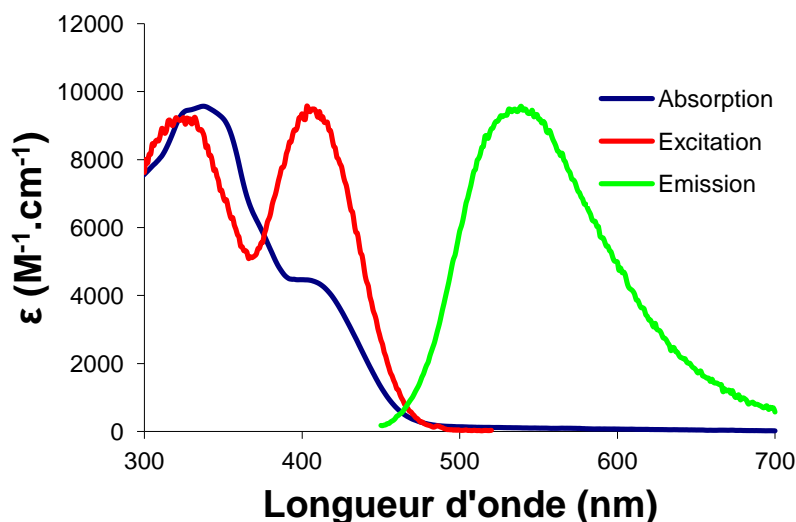


Figure 2. 12. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$) du Boranil **2.3a** (H/OMe/Ph) dans le toluène.

Pour les deux composés **2.2a** et **2.3a**, les faibles coefficients d'absorption et les rendements quantiques de fluorescence modestes peuvent s'expliquer par une tendance à l'agrégation

comme en atteste le mauvais recouvrement entre le spectre d'excitation et le spectre d'absorption.

Le Boranil **2.2b** ($\text{Et}_2\text{N/F/F}$) présente une bande d'absorption à 396 nm (Figure 2. 13) avec un coefficient d'absorption molaire de $44000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 539 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 5 %. Le temps de vie est de 0,12 ns.

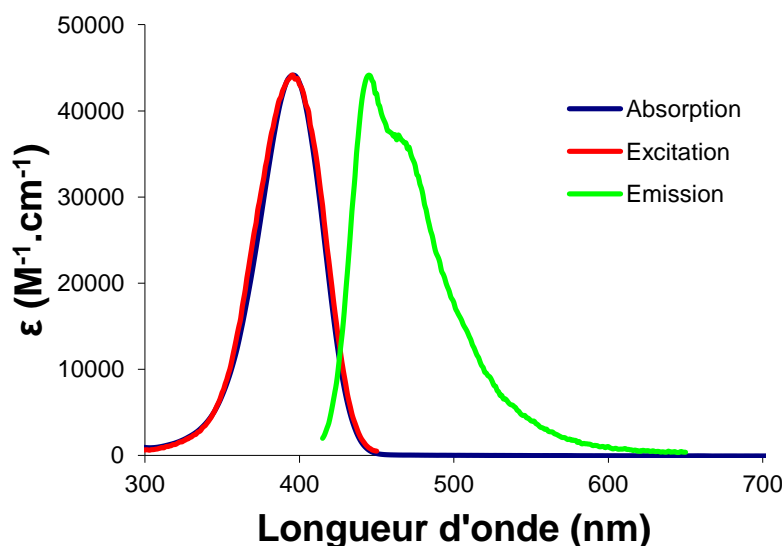


Figure 2. 13. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 470 \text{ nm}$) du Boranil **2.2b** ($\text{Et}_2\text{N/F/F}$) dans le toluène.

Le spectre d'excitation et le spectre d'absorption se recouvrent parfaitement indiquant que dans ce cas il n'y a pas d'agrégation et que l'espèce émettrice est bien la forme monomérique. La présence du groupement diéthylamine apporte suffisamment d'encombrement à la structure ainsi qu'un effet mésomère donneur induisant de meilleures propriétés optiques.

Le Boranil **2.3b** ($\text{Et}_2\text{N/F/Ph}$) présente une bande d'absorption à 396 nm (Figure 2. 14) avec un coefficient d'absorption molaire de $32000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 492 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 13 %. Le temps de vie est de 0,12 ns. Là encore la présence des phényles a un effet bathochrome sur l'absorption et l'émission. Un effet hypochrome est quand à lui observé pour la bande d'absorption.

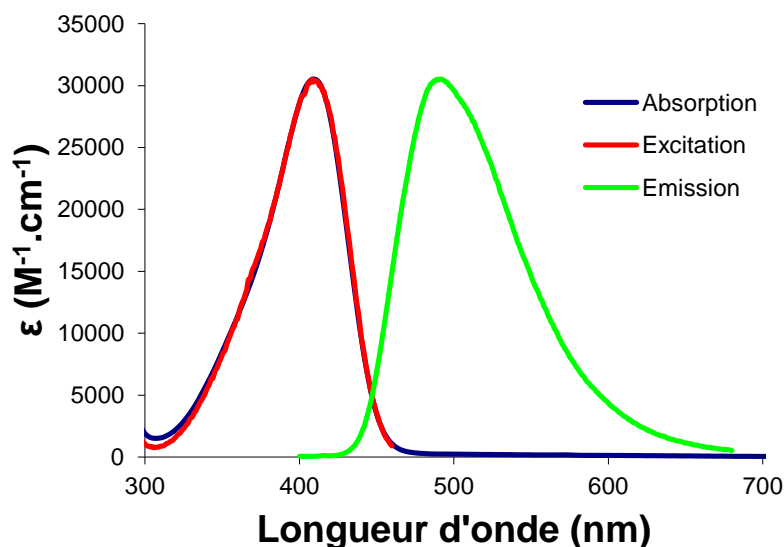


Figure 2. 14. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$) du Boranil **2.3b** ($\text{Et}_2\text{N/F/Ph}$) dans le toluène.

Le Boranil **2.2c** ($\text{Et}_2\text{N/NO}_2/\text{F}$) présente une bande d'absorption à 427 nm (Figure 2. 15) avec un coefficient d'absorption molaire de $66000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 474 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 60 %. L'association d'un groupe donneur (diéthylamine) et d'un groupe accepteur (nitro) favorise vraisemblablement la formation d'une forme résonante quinoïdale dans l'état excité (Figure 2. 16) qui se caractérise par une bande d'émission plus fine et structurée.

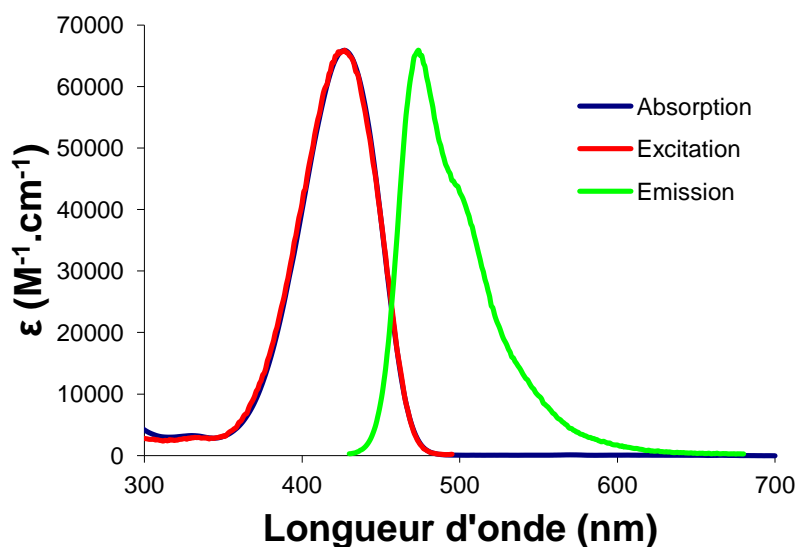


Figure 2. 15 Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$) du Boranil **2.2c** ($\text{Et}_2\text{N/NO}_2/\text{F}$) dans le toluène.

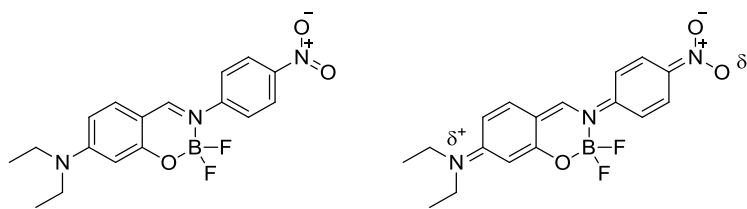


Figure 2. 16. Formes mésomères résonantes du Boranil **2.2c**.

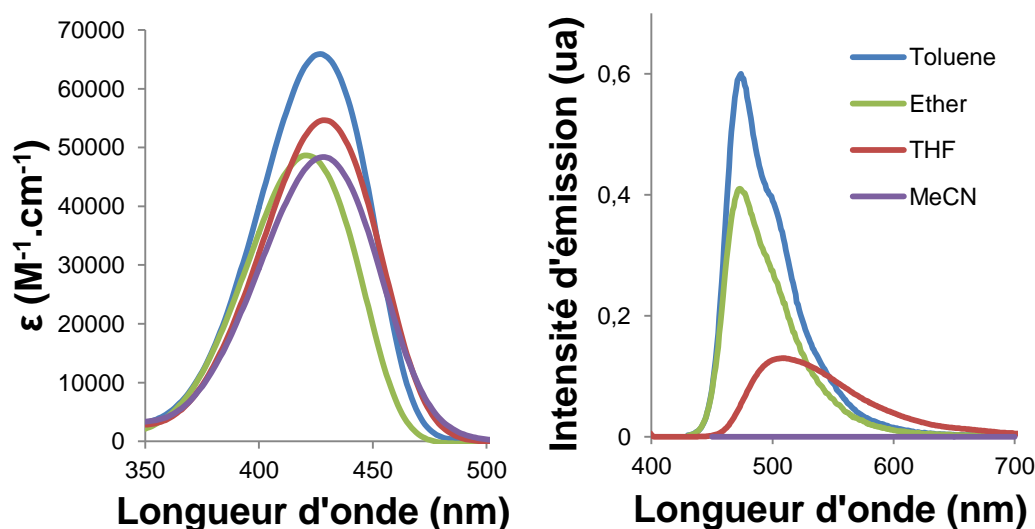


Figure 2. 17. Données spectrales du Boranil **2.2c** dans des solvants de moment dipolaire croissant : toluène ($\mu = 0,36$ D), diéthyléther ($\mu = 1,15$ D), THF ($\mu = 1,75$), acétonitrile ($\mu = 3,92$ D).

Les propriétés optiques du Boranil **2.2c** ont été déterminées dans des solvants de moment dipolaire croissant (Figure 2. 17). Le maximum d'absorption est peu déplacé en fonction du solvant mis à part dans le diéthyléther, où il subit un faible déplacement hypsochrome. À mesure que le moment dipolaire du solvant augmente, la bande d'absorption présente un effet hypochrome. Un déplacement bathochrome et un élargissement du spectre d'émission, ainsi qu'une diminution du rendement quantique de fluorescence et du temps de vie ont aussi été observés en passant du toluène à l'acétonitrile. Ces observations peuvent indiquer un phénomène de transfert de charge intramoléculaire (ICT) dans l'état excité.^[21–23] L'émission résulte principalement de la transition radiative depuis un état excité singulet dans un solvant de moment dipolaire faible tel que le toluène ($\mu = 0,36$ D). Dans un solvant intermédiaire tel que le diéthyléther ($\mu = 1,15$ D), la forme de la bande est une superposition entre une émission depuis un état singulet et une émission depuis un état de transfert de charge. Avec l'augmentation du moment dipolaire du solvant, la forme de l'émission devient plus caractéristique d'une émission depuis un état ICT, déplacé vers les plus basses énergies. Ce phénomène semble contribuer, au moins partiellement, à l'émission de tous les Boranils mais

est exacerbé dans le composé **2.2c** du fait de la polarisation importante induite par les substituants donneur-accepteur.

Le Boranil **2.3c** ($\text{Et}_2\text{N}/\text{NO}_2/\text{Ph}$) présente une bande d'absorption à 443 nm avec un coefficient d'absorption molaire de $46000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 506 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 61 %. Les substituants phényles n'ont pas d'effet significatif sur le rendement quantique. En revanche on observe encore une fois un effet hypochrome et bathochrome de l'absorption ainsi qu'un déplacement de l'émission vers les plus basses énergies.

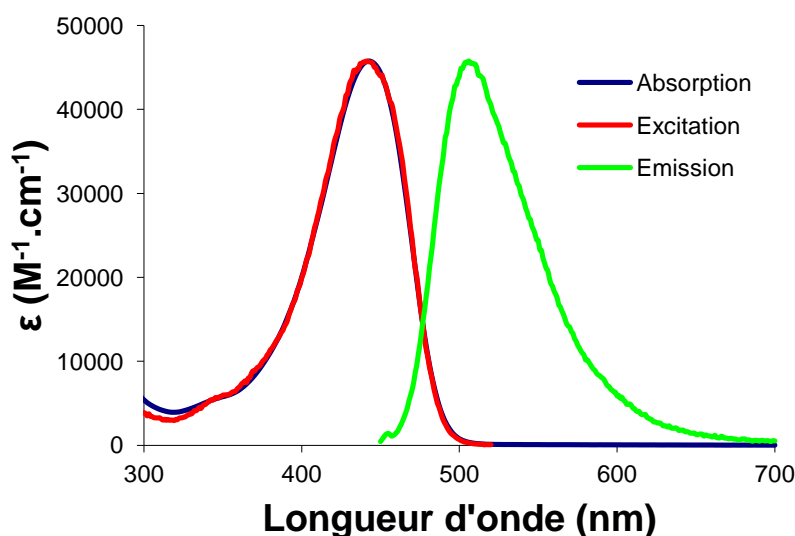


Figure 2. 18. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$) du Boranil **2.3c** ($\text{Et}_2\text{N}/\text{NO}_2/\text{Ph}$) dans le toluène.

Le Boranil **2.2d** ($\text{Et}_2\text{N}/\text{I}/\text{F}$) présente une bande d'absorption à 403 nm (Figure 2. 19) avec un coefficient d'absorption molaire de $69000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 455 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 9 %. Une forme mésomère quinoïdale (Figure 2. 20) est probablement à l'origine d'une rigidification du Boranil **2.2d** induisant la forme structurée de la bande d'émission. La longueur d'onde du maximum d'émission (455 nm) correspond à un chemin optique plus court qu'avec un substituant nitro (émission à 474 nm pour le Boranil **2.2c**). Le rendement quantique plus faible, quand à lui, s'explique par un effet d'atome lourd de l'iode qui favorise le croisement inter-système et la création d'un état triplet.

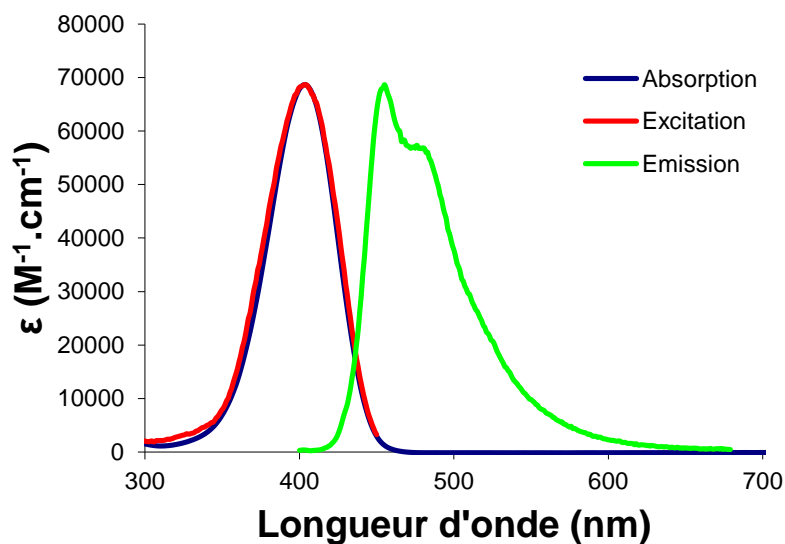


Figure 2. 19. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$) du Boranil **2.2d** ($\text{Et}_2\text{N/I/F}$) dans le toluène.

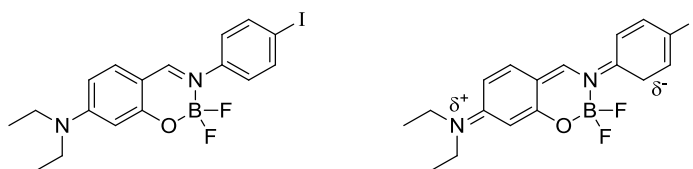


Figure 2. 20. Formes mésomères résonantes du Boranil **2.2d**.

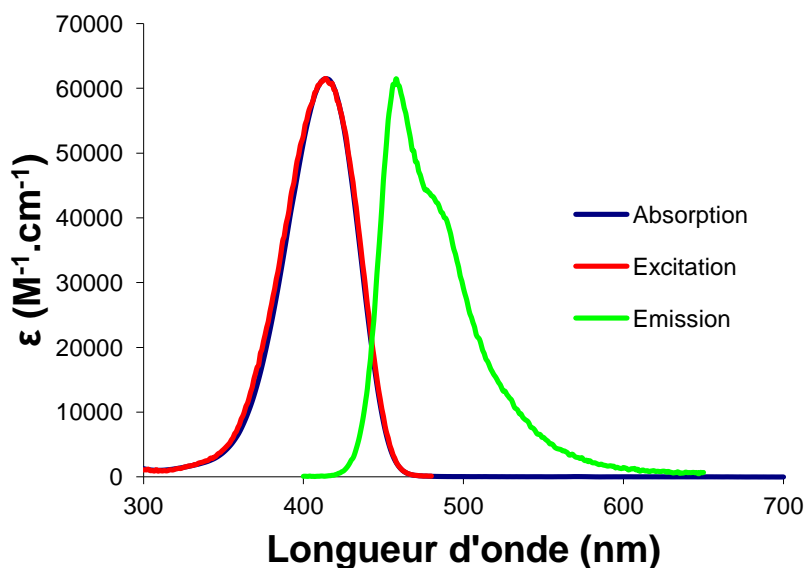


Figure 2. 21. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$) du Boranil **2.2e** ($\text{Et}_2\text{N/CN/F}$) dans le toluène ($\mu = 0,36 \text{ D}$).

Dans le toluène, le Boranil **2.2e** ($\text{Et}_2\text{N/CN/F}$) présente une bande d'absorption à 414 nm (Figure 2. 21) avec un coefficient d'absorption molaire de $61000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 458 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 54 %. La forme de la bande et la longueur d'onde d'émission, proches de celle du composé **2.2d**, permettent de supposer que la forme résonante limite (Figure 2. 22) s'étend jusqu'au groupe phényle latéral sans aller jusqu'au groupe cyano.

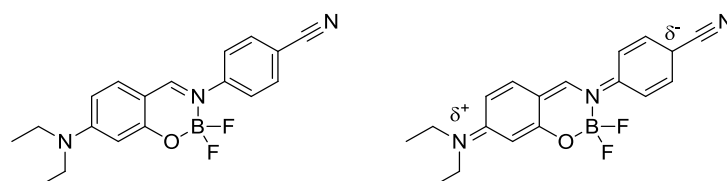


Figure 2. 22. Formes mésomères résonantes du Boranil **2.2e**.

Dans le dichlorométhane, le Boranil **2.2e** ($\text{Et}_2\text{N/CN/F}$) présente une bande d'absorption à 419 nm (Figure 2. 23) avec un coefficient d'absorption molaire de $62000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 464 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 7 %.

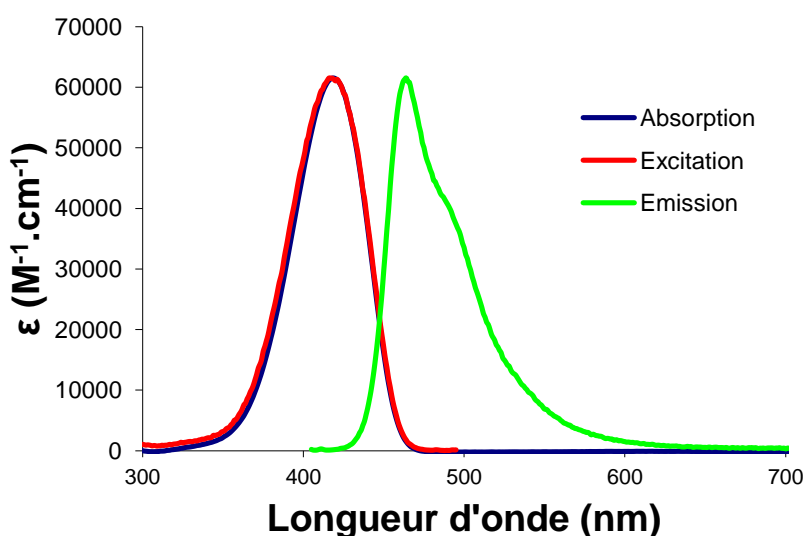


Figure 2. 23 Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$) du Boranil **2.2e** ($\text{Et}_2\text{N/CN/F}$) dans le dichlorométhane ($\mu = 1,60 \text{ D}$).

Dans le cas du Boranil **2.2e**, l'effet du solvant est moins important que pour le Boranil portant une fonction nitro. Une chute du rendement quantique, de 54 % à 7 % est effectivement observé mais l'effet bathochrome de l'émission est très faible (6 nm) et la forme de la bande d'émission reste structurée sans subir d'élargissement. L'émission semble donc résulter principalement de la transition radiative depuis l'état excité S_1 . La chute de

rendement quantique est peut être due à un ICT partiel et/ou une interaction avec les molécules de solvants du fait de la polarisation de l'état excité.

La bande d'absorption du Boranil **2.2f** (Me/NO₂/F) présente deux maxima à 316 nm et 383 nm (Figure 2. 24) respectivement avec un coefficient d'absorption molaire de 20000 M⁻¹.cm⁻¹ et 13000 M⁻¹.cm⁻¹. L'émission est maximale à 485 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 6%. Le temps de vie est de 0,73 ns. Ces résultats confirment l'importance du substituant en para du salicylaldéhyde. En remplaçant la fonction diéthylamino par un groupe méthyle, les propriétés optiques sont dégradées et des problèmes d'agrégation sont à nouveau observés comme en atteste le mauvais recouvrement du spectre d'excitation et du spectre d'absorption.

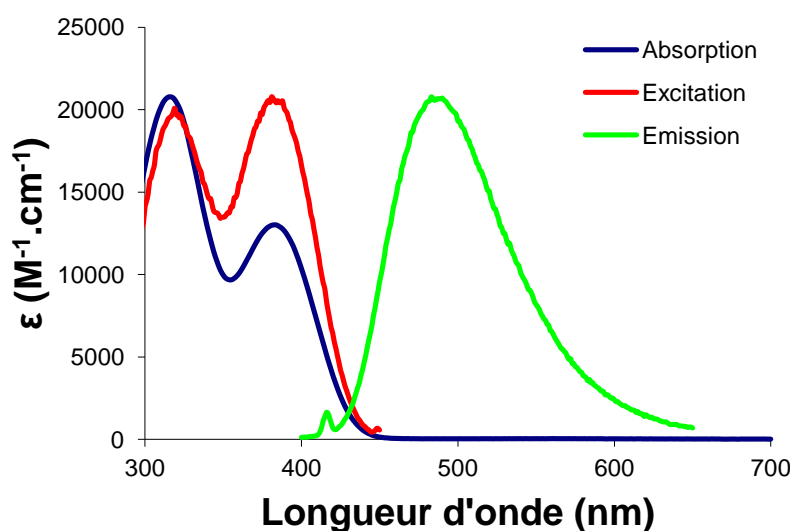


Figure 2. 24. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 520$ nm) du Boranil **2.2f** (Me/NO₂/F) dans le toluène.

Dans l'ensemble, les Boranils présentent d'excellentes propriétés optiques avec des coefficients d'absorption molaire élevés et de bons rendements quantiques de fluorescence. Dans les solvants de faible constante diélectrique l'émission résulte principalement de la relaxation radiative depuis un état excité singulet. À mesure que la polarité du solvant augmente, un état résultant d'un transfert de charge intramoléculaire dans l'état excité peut aussi contribuer. En adéquation avec ce qui était attendu du fait de leur dissymétrie, ces fluorophores ont des déplacements de Stokes très élevés (Δ_{ss} de 2300 à 8600 cm⁻¹). Par ailleurs, les substituants présent sur le fluorophore ont une très grande influence sur les propriétés optiques. Il est important de trouver un bon équilibre entre un groupe donneur sur le salicylaldéhyde et un groupe accepteur sur l'aniline afin de favoriser la formation d'une

forme mésomère quinoïdal cyanine. D'autre part, l'utilisation d'un noyau de bore substitué par des phényles induit une variation hypochrome et bathochrome de l'absorption ainsi qu'un déplacement de l'émission vers les plus basses énergies. Cependant l'utilisation de substituants fluorés présente l'avantage d'être largement plus économique et donc plus adaptée à une production en grande quantité.

3.2. Fluorescence à l'état solide

Les Boranils présentent une luminescence à l'état solide, visible à l'œil nu sous une lampe UV de paillasse. Leurs propriétés optiques ont donc été déterminées à l'état solide (Tableau 2.3). Les propriétés ont été déterminées en dispersant l'espèce à analyser dans des pastilles de KBr. Cela permet d'effectuer des dilutions solides et d'éviter la saturation des systèmes de mesure. Pour les mesures d'absorption et de rendement quantiques de fluorescence, l'ordre de grandeur de la concentration massique est de 10^{-2} (2 mg de composé pour 200 mg de KBr). Pour les mesures d'émission et de temps de vie, il est de 10^{-4} (facteur de dilution solide de 100). Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en sphère d'intégration par comptage de l'ensemble des photons réémis par le composé (valeur absolue).

Tableau 2.3. Propriétés optiques d'une sélection de Boranils à l'état solide :

	R ₁	R ₂	BX ₂	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm ⁻¹)	Φ_{F}	τ (ns)
2.2b	Et ₂ N	F	BF ₂	394	486	4800	0,15	0,73 (63 %); 2,90 (37 %)
2.2c	Et ₂ N	NO ₂	BF ₂	421	556	5800	0,04	0,37 (91 %); 1,70 (9 %)
2.2d	Et ₂ N	I	BF ₂	404	482	4000	0,10	0,55 (77 %); 1,29 (23 %)
2.2e	Et ₂ N	CN	BF ₂	408	525	5500	0,10	1,77 (41 %); 6,05 (59 %)

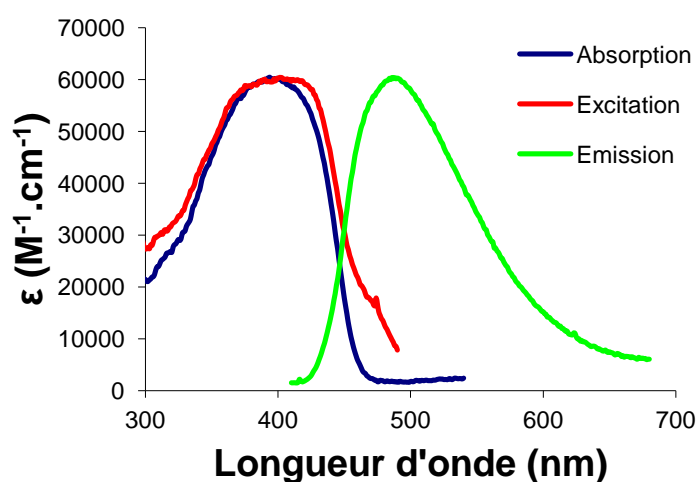


Figure 2.25 Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 520$ nm) du Boranil **2.2b** (Et₂N/F/F) à l'état solide.

Le maximum d'absorption du Boranil **2.2b** ($\text{Et}_2\text{N}/\text{F}/\text{F}$) est localisé à 394 nm (Figure 2. 25). Le rendement quantique, déterminé en sphère d'intégration est de 15 %. Le spectre d'émission est assez bien défini avec une large bande centrée à 486nm. De plus, le spectre d'excitation et la bande d'absorption sont en accord. Il y a donc une bonne adéquation entre l'espèce émettrice et la bande d'absorption du composé étudié.

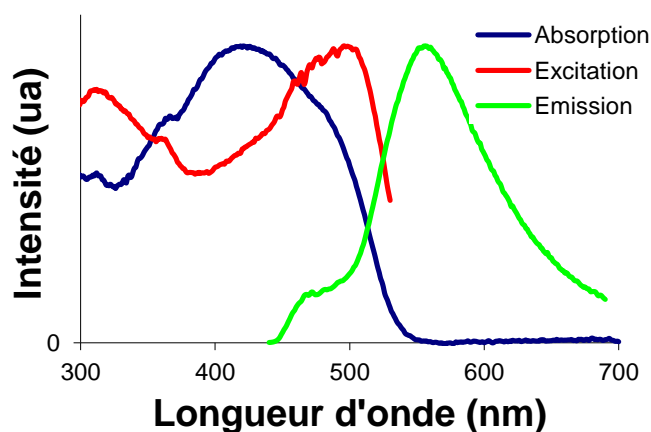


Figure 2. 26. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 590$ nm) du Boranil **2.2c** ($\text{Et}_2\text{N}/\text{NO}_2/\text{F}$) à l'état solide.

Le maximum d'absorption du Boranil **2.2c** ($\text{Et}_2\text{N}/\text{NO}_2/\text{F}$) est à 421 nm (Figure 2. 26). Le maximum d'émission est, quand à lui localisé à 556 nm. Le rendement quantique, déterminé en sphère d'intégration est de 4 %. Dans ce cas, les spectres d'excitation et d'absorption ne sont pas en accord et semblent indiquer que l'absorption observée correspond à la superposition de plusieurs bandes résultant d'interaction fortes à l'état solide. Cependant l'espèce émettrice est décrite par le spectre d'excitation et correspond à l'espèce absorbant à basse énergie (environ 500 nm). Cette transition est présente dans le spectre d'absorption à l'état solide (Figure 2. 26) et doit correspondre à la forme monomérique.

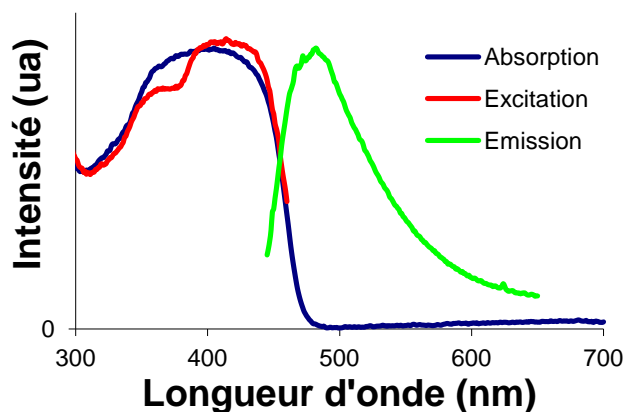


Figure 2. 27. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 510$ nm) du Boranil **2.2d** ($\text{Et}_2\text{N}/\text{I}/\text{F}$) à l'état solide.

La bande d'absorption du Boranil **2.2d** ($\text{Et}_2\text{N/I/F}$) est maximale à 404 nm (Figure 2. 27). Le maximum d'émission est à 482 nm. Le rendement quantique, déterminé en sphère d'intégration est de 10 %. Le spectre d'absorption est en accord avec le spectre d'excitation. La bande d'absorption observée est donc bien majoritairement constituée de la bande de l'espèce ou des espèces émettrices.

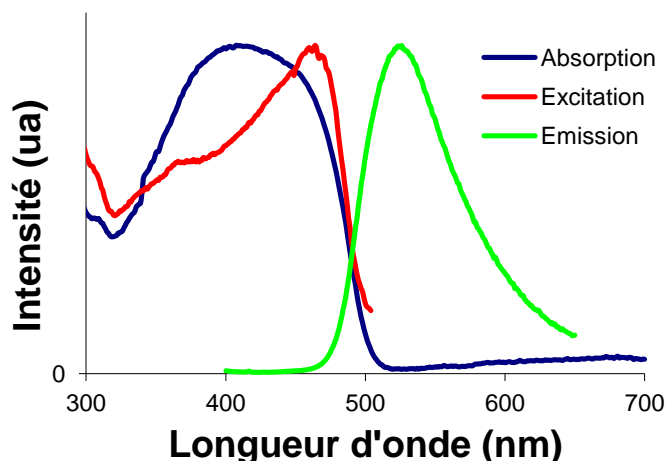


Figure 2. 28 Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 560$ nm) du Boranil **2.2e** ($\text{Et}_2\text{N/CN/F}$) à l'état solide.

La bande d'absorption du Boranil **2.2e** ($\text{Et}_2\text{N/CN/F}$) est centré à 408 nm (Figure 2. 28). Le maximum d'émission est à 525 nm. Le rendement quantique, déterminé en sphère d'intégration est de 10 %. Là encore le spectre d'absorption ne correspond pas au spectre d'excitation. L'absorption observée correspond à la superposition de plusieurs bandes et l'espèce émettrice étant celle décrite par le spectre d'excitation.

Dans l'ensemble, les Boranils étudiés, présentent des émissions bien définies ainsi qu'une superposition acceptable des spectres d'excitation et d'absorption à l'état solide. Les rendements quantiques eux sont modestes mais non négligeables. Ces résultats intéressants peuvent s'expliquer par les déplacements de Stokes importants des Boranils allant de 4000 cm^{-1} à 5800 cm^{-1} . Cela permet d'éviter la perte de fluorescence par réabsorption de l'état fondamental.^[24,25] Pour améliorer encore ces propriétés, des Boranils avec des fonctions encombrantes, pour limiter l'agrégation, pourraient être synthétisés.

Les molécules organiques fluorescentes à l'état solide sont très recherchées pour des applications pratiques telles que les diodes électroluminescentes par exemple. En optimisant ses propriétés optiques, et en s'assurant de la stabilité électrochimique, le Boranil pourrait

devenir un candidat intéressant d'autant plus que les protocoles de synthèse simplifiés les rendent très facile d'accès en grandes quantités.

3.3. Électrochimie

Les propriétés électrochimiques de certains Boranils ont été mesurées. Les données obtenues sont regroupées dans le Tableau 2. 4.

Tableau 2. 4. Données électrochimie de certains Boranils :

Composé	E'^0_{oxy} , V (ΔE , mV)	E'^0_{red} , V (ΔE , mV)
2.2a	-	-1,42 (irrev.)
2.2b	+ 1,27 (irrev.)	-1,64 (irrev.)
2.3b	+ 1,13 (irrev.)	-1,87 (irrev.)

Le composé **2.2a** (H/OMe/F) présente une seule vague de réduction irréversible à -1,42 V correspondant à la réduction du cœur Boranil. Le composé **2.2b** (Et₂N/F/F) présente lui deux vagues du fait de la présence du groupe diéthylamino qui est oxydé, de façon irréversible, à +1,27 V. Étant donné que le système est plus riche en électron et plus délocalisé, la réduction du composé **2.2b** est plus difficile (-1,64 V) que pour le composé **2.2a**. La présence des substituants phényles sur le bore stabilise la forme oxydée dont la vague irréversible (+1,13 V) est décalé de 0,14V par rapport au composé **2.2b**. Du fait du caractère moins électro-attracteur des phényles, le radical anion est en revanche plus difficile à obtenir, et le potentiel de réduction est repoussé à -1,87 V. Les processus électrochimiques des Boranils ne sont pas réversibles. Cette famille de fluorophore est donc plutôt à privilégier pour des applications biologiques que pour une utilisation en optoélectronique.

4. Complexes polyboranils

4.1. Diboranil-naphtalène

4.1.1. Synthèse

La synthèse du diboranil-naphtalène s'effectue en appliquant la méthode générale précédemment décrite en utilisant le 1,5-diaminonaphtalène et le 4-diéthylamino salicylaldehyde (Figure 2. 29). Cela permet de former un ligand présentant deux sites de chélation anil de part et d'autre du naphtalène. La complexation suit elle aussi la méthode générale.

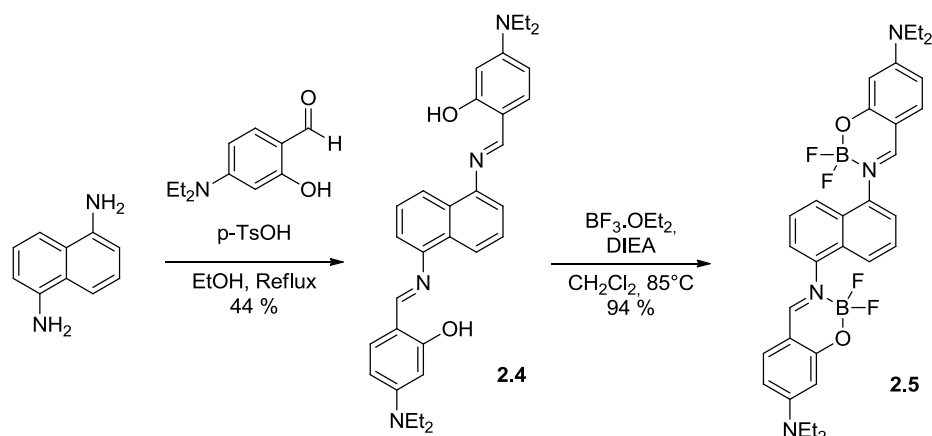


Figure 2. 29. Synthèse du diboranil-naphtalène.

4.1.2. Propriétés optiques

Le diboranil-naphtalène **2.5** présente une bande d'absorption à 400 nm (Figure 2. 30) avec un coefficient d'absorption molaire de $124000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 469 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 12 %. Le temps de vie l'état excité est de 0,52 ns.

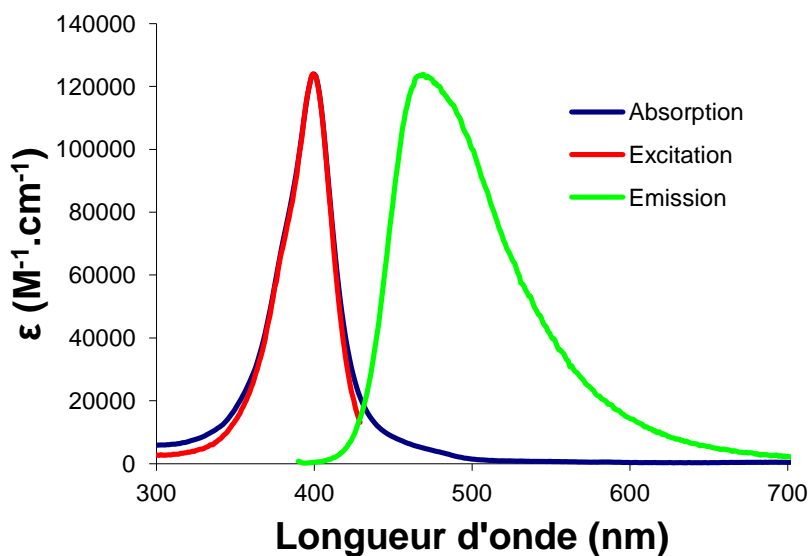


Figure 2. 30. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$) du diboranil-naphtalène **2.5** dans le dichlorométhane.

La valeur du coefficient d'absorption molaire est en accord avec la présence de deux Boranils ayant chacun une absorption d'environ $60000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les longueurs d'onde d'absorption et d'émission ne semblent pas indiquer d'extension de conjugaison à travers le naphtalène.

4.2. Ortho-diboranil

4.2.1. Synthèse

La synthèse de l'ortho-diboranil s'effectue selon la méthode générale à partir de 4-diethylaminosalicylaldéhyde et de 1,2-phenylènediamine (Figure 2. 31).

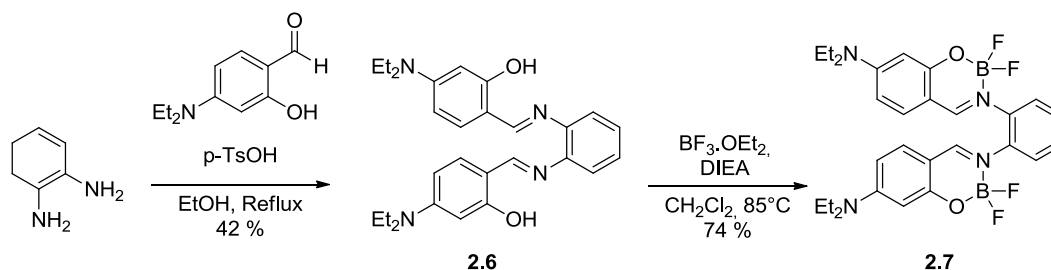


Figure 2. 31. Synthèse de l'ortho-diboranil.

4.2.2. Propriétés optiques

L'ortho-diboranil **2.7** présente une bande d'absorption à 370 nm (Figure 2. 32) avec un coefficient d'absorption molaire de 62000 M⁻¹.cm⁻¹. L'émission est maximale à 526 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 2 %.

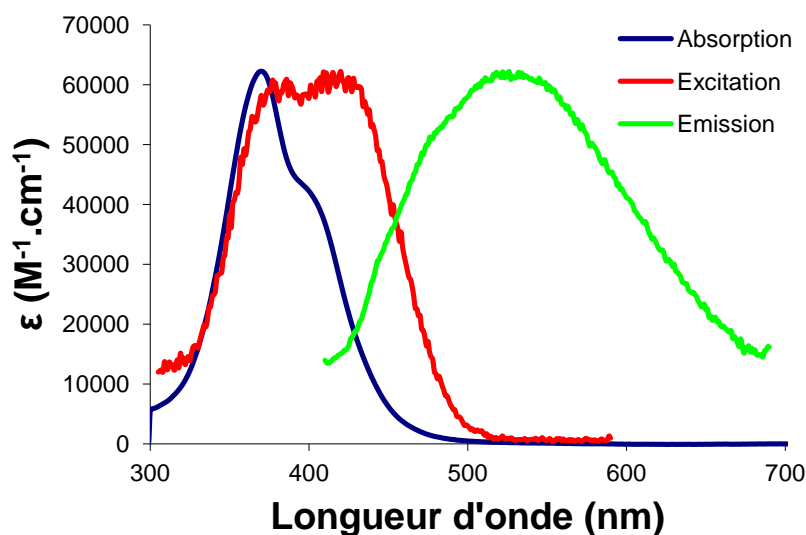


Figure 2. 32. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 600$ nm) de l'ortho-diboranil **2.7** dans le dichlorométhane.

Le spectre d'excitation n'est pas en accord avec la bande d'absorption. De plus le coefficient d'absorption molaire ne semble pas non plus correspondre. Il est possible que ce Boranil soit moins stable et soit en équilibre avec l'espèce anil décomplexé. D'autres

phénomènes peuvent aussi être à l'origine de ces observations : agrégation, couplage excitonique ou formation d'excimères.

4.3. Méta-diboranil

4.3.1. Synthèse

La synthèse du méta-diboranil s'effectue selon la méthode générale à partir de 4-diethylaminosalicylaldéhyde et de 1,3-phenylènediamine (Figure 2. 33).

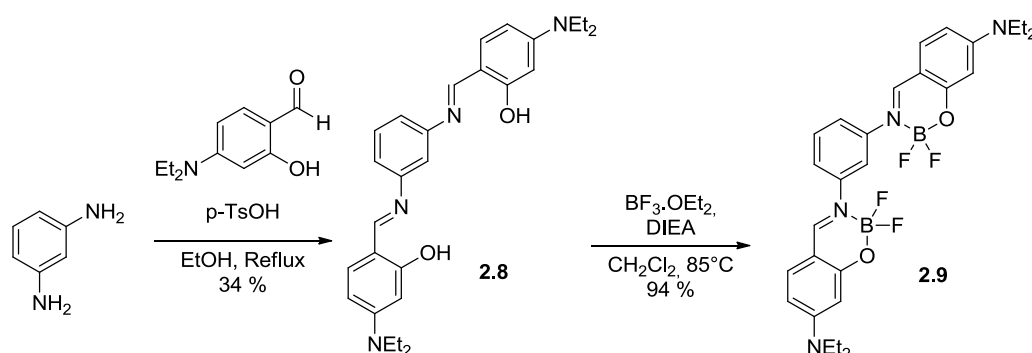


Figure 2. 33. Synthèse du méta-diboranil.

4.3.2. Propriétés optiques

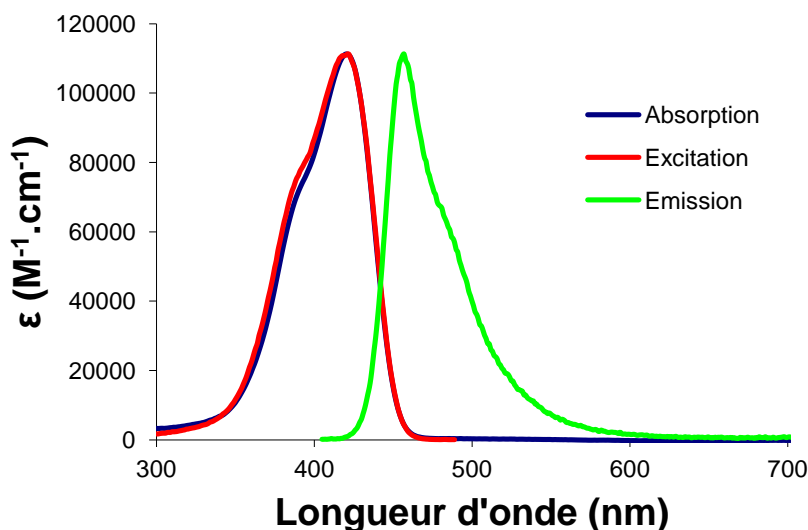


Figure 2. 34. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$) du méta-diboranil **2.7** dans le dichlorométhane.

Dans le dichlorométhane, le méta-diboranil **2.9** présente une bande d'absorption à 423 nm (Figure 2. 34) avec un coefficient d'absorption molaire de $111000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 458 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 43 %. Le temps de vie de l'état excité est de 0,90 ns.

Dans l'acétonitrile, le méta-diboranil **2.9** présente une bande d'absorption à 423 nm (Figure 2. 35) avec un coefficient d'absorption molaire de $115000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 458 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 1 %.

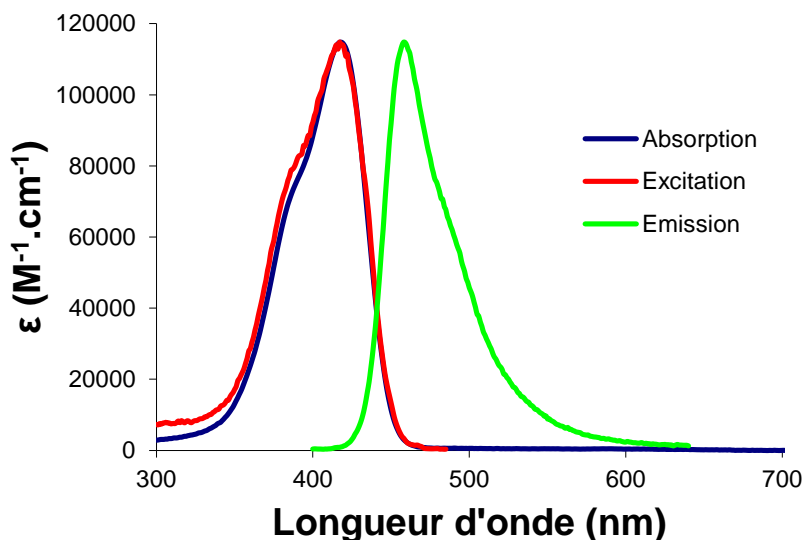


Figure 2. 35. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$) du méta-diboranil **2.7** dans l'acétonitrile.

De la même façon que ce qui a été observé dans le cas du Boranil **2.2e** ($\text{Et}_2\text{N}/\text{CN}/\text{F}$), l'augmentation de la polarité du solvant n'entraîne pas d'effet bathochrome ni d'élargissement de la bande d'émission. L'émission semble donc résulter principalement de la transition radiative depuis l'état excité S_1 . La chute de rendement quantique est peut être due, encore une fois, à un ICT partiel, non émissif et/ou une interaction avec les molécules de solvants.

4.4. Para-diboranil

4.4.1. Synthèse

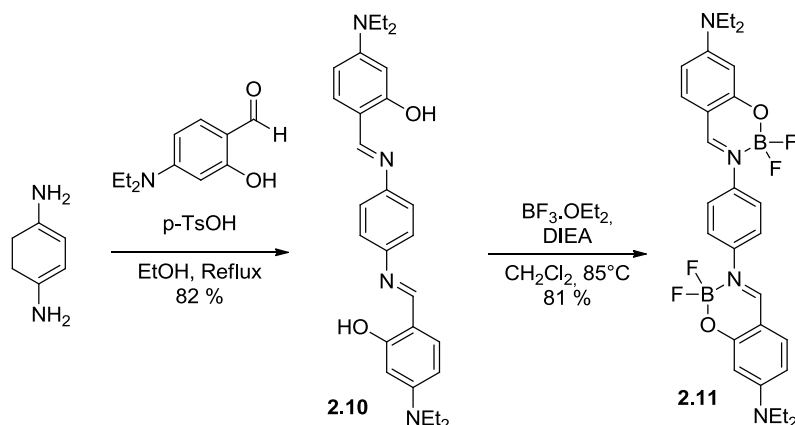


Figure 2. 36. Synthèse du para-diboranil.

La synthèse du para-diboranil s'effectue selon la méthode générale à partir de 4-diethylaminosalicylaldéhyde et de 1,4-phenylènediamine (Figure 2. 36).

4.4.2. Propriétés optiques

Dans le toluène, le para-diboranil **2.11** présente une bande d'absorption à 428 nm (Figure 2. 37) avec un coefficient d'absorption molaire de $66000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 506 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 90 %. Le temps de vie est de 1,14 ns.

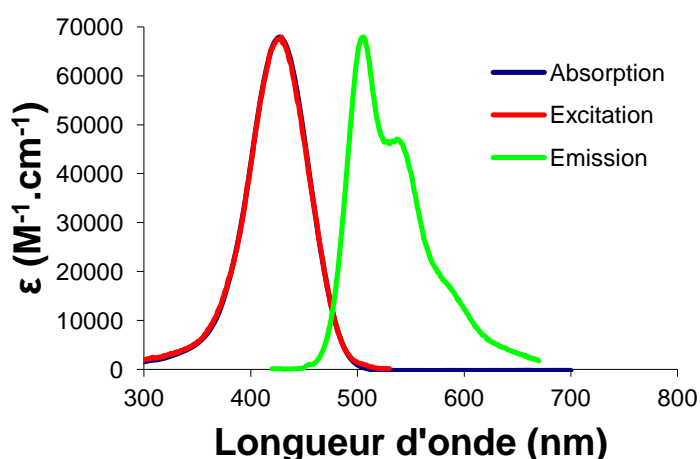


Figure 2. 37. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$) du para-diboranil **2.11** dans le toluène.

Le spectre d'excitation et le spectre d'absorption se recouvre parfaitement indiquant l'absence d'aggrégation. La bande d'émission est assez fine et très structurée, avec plusieurs épaulements bien définis pouvant indiquer une rigidification de la structure du Boranil par une forme résonante quinoïdale (Figure 2. 38).

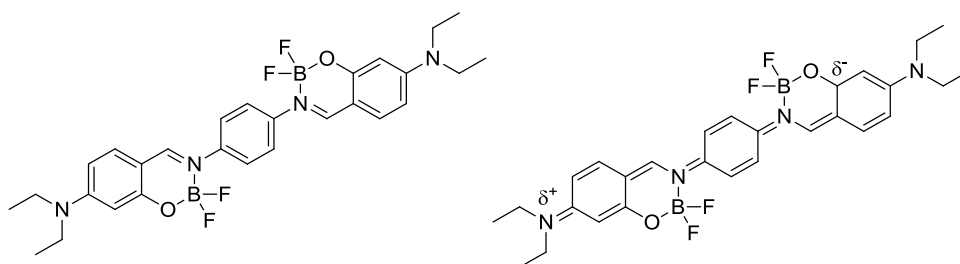


Figure 2. 38. Formes mésomères résonantes du Boranil **2.11**.

Les longueurs d'onde d'absorption et d'émission semblent indiquer une extension de conjugaison à travers le phényle centrale puisqu'un effet bathochrome d'environ 30 nm est observé par rapport aux Boranil observés jusqu'à présent. La valeur du coefficient d'absorption molaire semble d'ailleurs correspondre à un fluorophore unique.

Dans le THF, le para-diboranil **2.11** présente une bande d'absorption à 427 nm (Figure 2. 39) avec un coefficient d'absorption molaire de $72000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 507 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 78 %. Le temps de vie est de 1,23 ns.

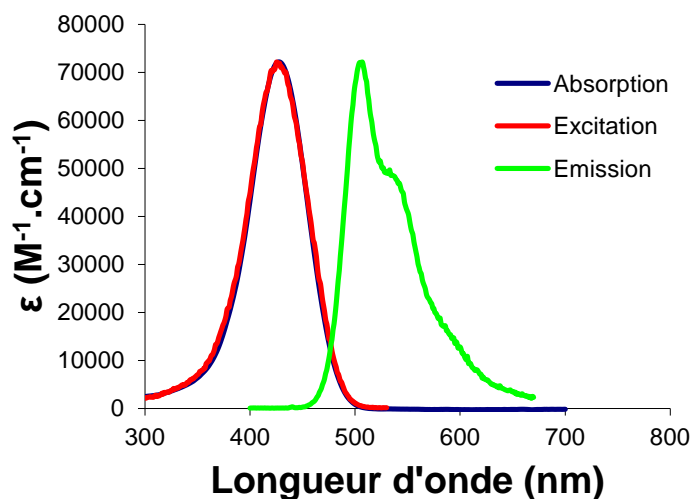


Figure 2. 39 Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$) du para-diboranil **2.11** dans le THF.

Dans l'acétonitrile, le para-diboranil **2.11** présente une bande d'absorption à 427 nm (Figure 2. 40) avec un coefficient d'absorption molaire de $67000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 506 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 68 %. Le temps de vie est de 1,09 ns.

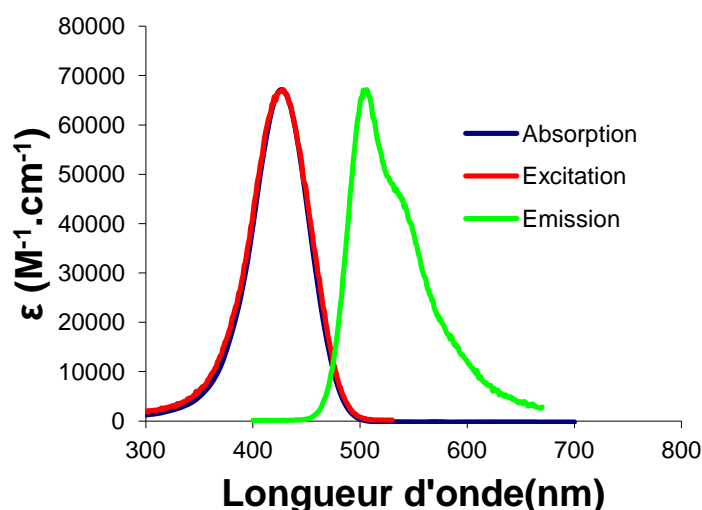


Figure 2. 40 Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$) du para-diboranil **2.11** dans l'acétonitrile.

Les propriétés optiques du Boranil **2.11** ont été déterminées dans des solvants de moment dipolaire croissant. Le maximum d'émission n'est pas déplacé. Une diminution de rendement

quantique est observée avec l'augmentation du moment dipolaire du solvant de mesure : de 90 % dans le toluène ($\mu = 0,36$ D) à 58 % dans l'acétonitrile ($\mu = 3,92$ D). Le temps de vie en revanche varie peu avec une valeur de 1,14 ns dans le toluène, 1,23 ns dans le THF et 1,09 ns dans l'acétonitrile. Quelque soit le solvant, l'émission reste bien structurée et ne semble pas subir d'élargissement malgré tout un ICT non émissif est peut être à l'origine de la baisse de rendement quantique. Par ailleurs, les groupes diéthylamino présentent deux vagues d'oxydation irréversible distinctes respectivement à +1.24 V et +1.33 V. Cela semble indiquer une interaction électronique entre les deux Boranils, ce qui est en accord avec une conjugaison du système π à travers toute la molécule.

4.4.3. Synthèse

Le triboranil est obtenu à partir de la 3,5-dinitroaniline (Figure 2. 41). Dans un premier temps les fonctions nitro sont réduites en amine par réaction avec l'hydrate d'hydrazine, catalysée au palladium. L'intermédiaire phénylènetriamine n'est pas isolé et est engagé directement dans la réaction de condensation avec la 4-diéthylaminosalicylaldéhyde pour former le composé **2.12** avec un rendement de 59 %. Les ligands anils sont ensuite complexé avec du trifluorure de bore pour former le triboranil **2.13** avec un rendement de 63 %.

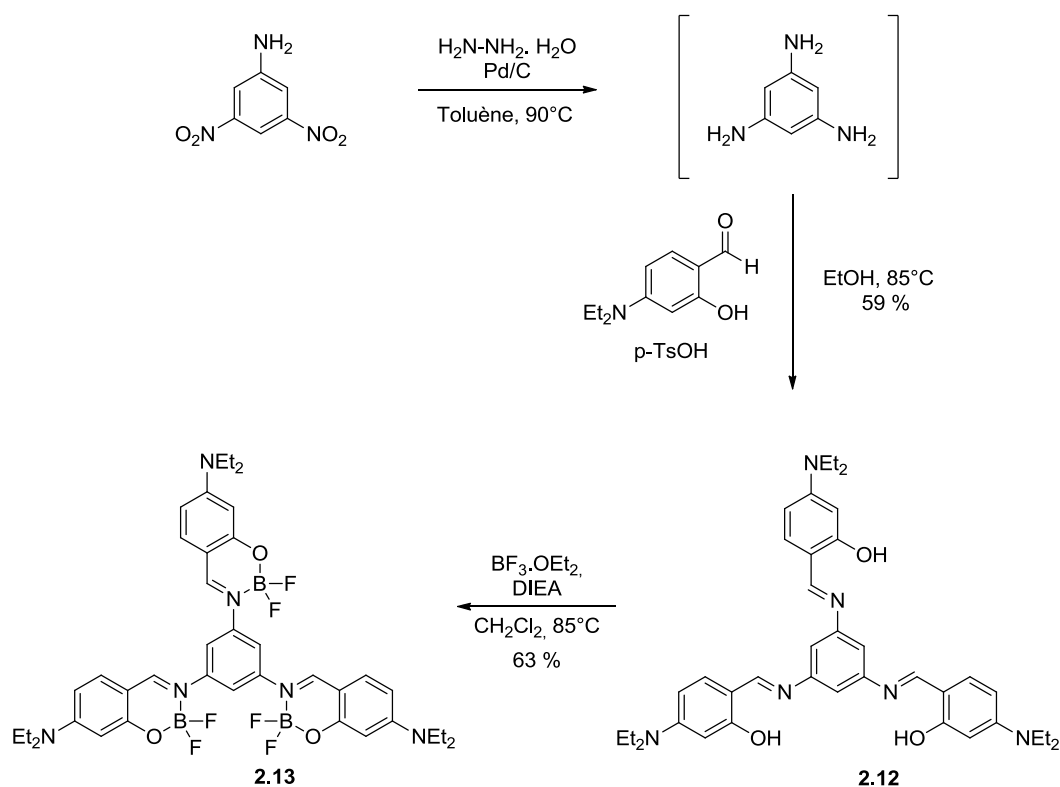


Figure 2. 41. Synthèse du triboranil.

4.4.4. Propriétés optiques

Dans le dichlorométhane, le triboranil **2.13** présente une bande d'absorption à 424 nm (Figure 2. 42) avec un coefficient d'absorption molaire de $145000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 460 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 49 %. Le temps de vie est de 0,91 ns.

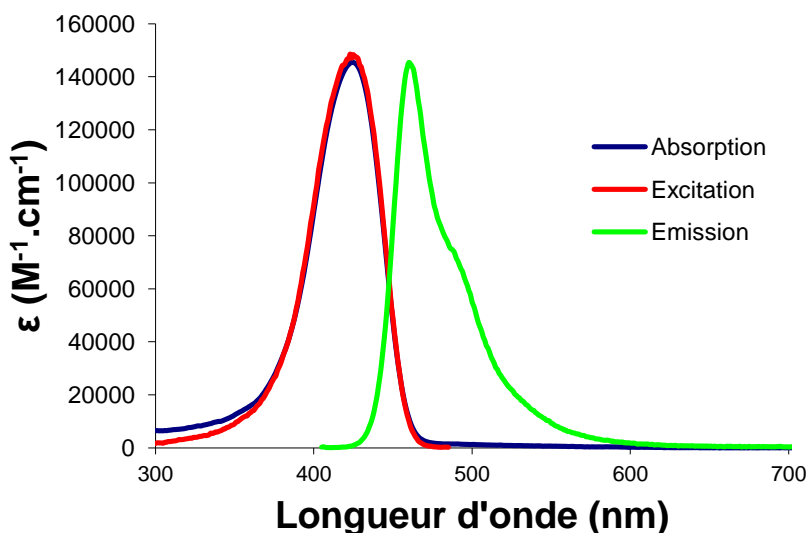


Figure 2. 42 Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$) du triboranil **2.13** dans le dichlorométhane.

La encore le spectre d'excitation et le spectre d'absorption se recouvre parfaitement indiquant l'absence d'agrégation. La bande d'émission est structurée probablement du fait d'une rigidification de la structure du Boranil par une forme résonante quinoïdale (Figure 2. 43). Le chemin optique étant plus court que pour le Boranil **2.11**, le maximum d'émission est plus haut en énergie.

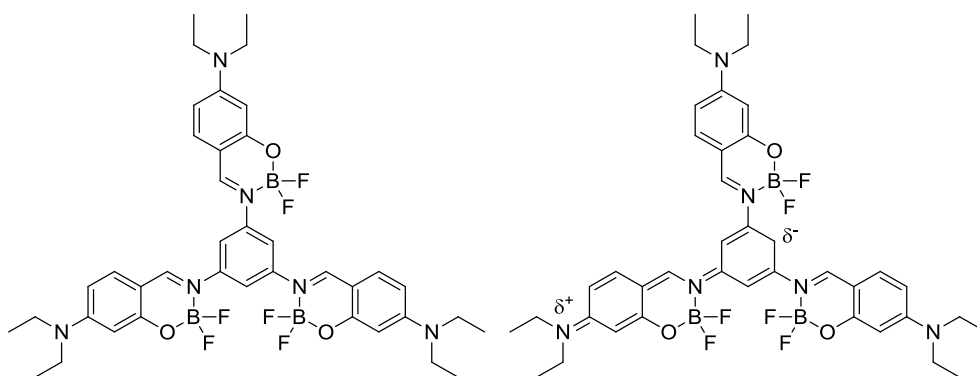


Figure 2. 43. Formes mésomères résonantes du Boranil **2.13**.

Dans l'acétonitrile, le triboranil **2.13** présente une bande d'absorption à 421 nm (Figure 2. 44) avec un coefficient d'absorption molaire de $146000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 461 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 1 %. Comme pour les autres poly-boranils, le rendement quantique diminue dans un solvant polaire comme l'acétonitrile.

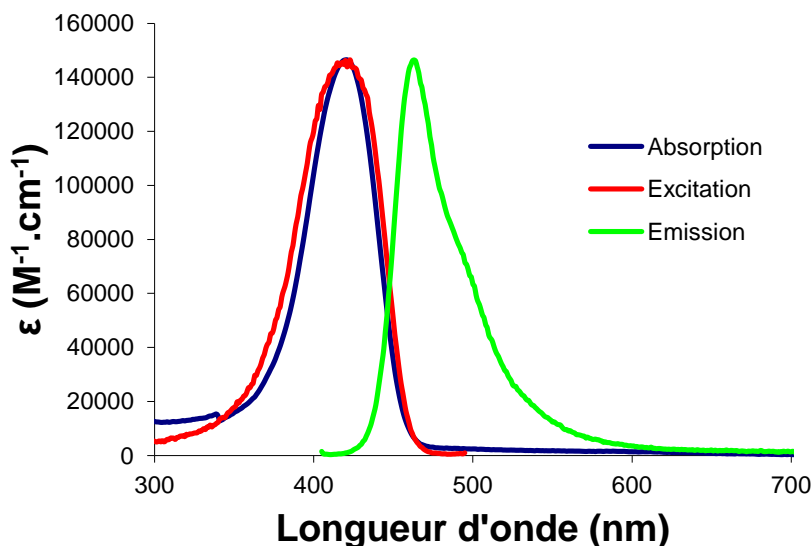


Figure 2. 44 Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 402 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$) du triboranil **2.13** dans l'acétonitrile.

Les poly-boranils présentent dans l'ensemble de très bonnes propriétés optiques avec des coefficients d'absorption élevés allant de $66000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $146000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ainsi que des rendements quantiques pouvant atteindre 90 %. L'émission résulte principalement de la transition radiative depuis l'état excité S_1 . Dans les solvants plus polaires, une diminution de rendement quantique est généralement observée. Un phénomène de transfert de charge intramoléculaire partiel plus ou moins prononcée intervient peut être lorsque le moment dipolaire du milieu augmente.

5. Synthèse de dyades pour le transfert d'énergie

5.1. Formation du Boranil-TMS

5.1.1. Synthèse

Un test a été effectué sur le Boranil **2.2d** afin d'évaluer le potentiel post-synthétique de cette famille de fluorophores. Un couplage croisé catalysé au palladium dans des conditions proches de celles décrites par Sonogashira *et al.* a permis d'accéder au composé **2.14** portant une fonction triméthylsilylacétylène (Figure 2. 45).

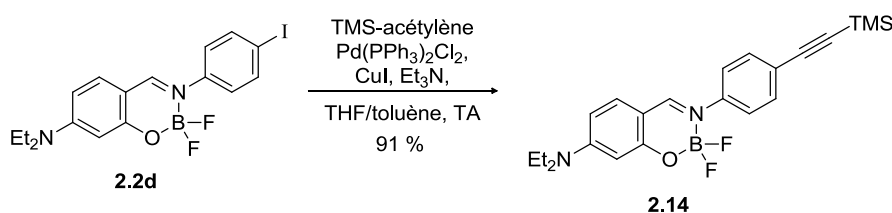


Figure 2. 45. Synthèse du Boranil-TMS

Le rendement de la réaction est bon et le Boranil semble assez stable dans ces conditions. Il n'a pas été observé de décomplexation ou de dégradation du fluorophore. Ce premier résultat de post-fonctionnalisation est encourageant et permet d'envisager d'autres procédés synthétiques sur les Boranils.

5.1.2. Propriétés optiques

Le Boranil **2.14** présente une bande d'absorption à 409 nm (Figure 2. 46) avec un coefficient d'absorption molaire de $77000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. L'émission est maximale à 464 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 9 %. Le temps de vie est de 0,29 ns. La bande d'émission est assez fine et structurée, avec plusieurs épaulements bien définis. L'émission résulte probablement de la désexcitation depuis un état excité singulet. Le rendement quantique relativement faible peut s'expliquer par des désactivations non radiatives dues aux mouvements des liaisons du groupe TMS-acétylène.

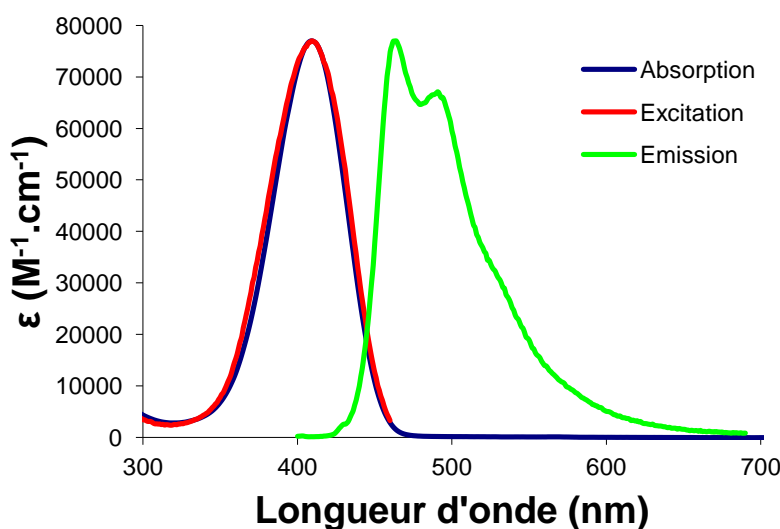


Figure 2. 46. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$) du Boranil **2.15** dans le toluène.

5.1.3. Déprotection du Boranil-TMS

Afin d'obtenir un Boranil susceptible d'être couplé avec d'autres unités photoactives, le groupement triméthylsilylacétylène a été déprotégé afin de former une fonction acétylène potentiellement réactive dans des couplages croisé (Figure 2. 47). Cette réaction s'effectue en milieu polaire en présence de fluorure de potassium.

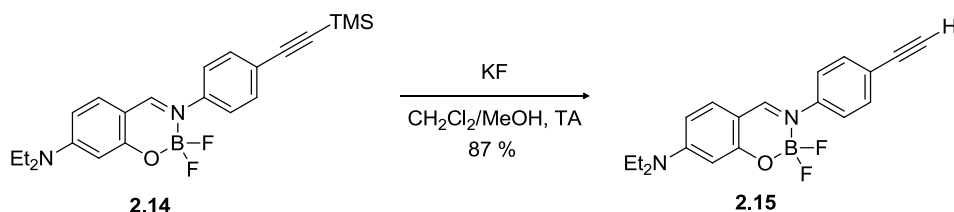


Figure 2. 47. Déprotection du Boranil-TMS

Le Boranil est relativement stable dans ces conditions et très peu de décomplexation est observée. Il est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice et isolé avec un rendement de 87 %. Il peut être conservé sans précaution particulière pour être utilisé à façon pour la synthèse de dyades avec d'autres fluorophores.

5.2. Dyades Boranil-HBO

5.2.1. Synthèse directe

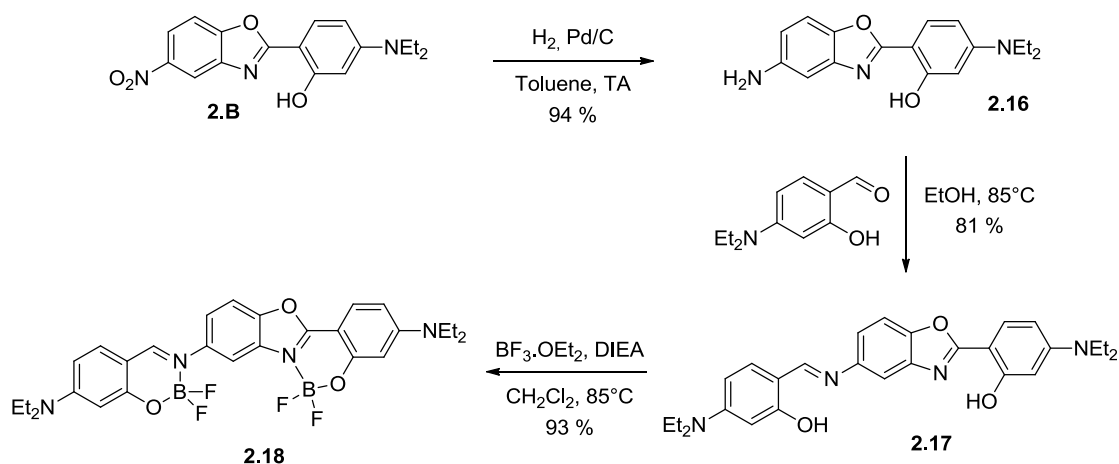


Figure 2. 48. Synthèse de la dyade Boranil-HBO.

Dans un premier temps, cette dyade a été synthétisée directement à partir du cœur hydroxybenzoxazole (HBO) **2.B**^[26] (Figure 2. 48). La fonction nitro a été réduite en amine par hydrogénation catalysée au palladium sur carbone. La réaction se fait dans le toluène avec un rendement quasi quantitatif. Le HBO **2.16** ainsi obtenu est ensuite condensé avec le 4-diéthylsalicylaldéhyde pour former l'anil **2.17** avec un rendement de 87%. La méthode

classique est ensuite utilisée pour complexer l'entité borée sur les deux sites de complexations, formant le complexe **2.18** avec un rendement de 93%.

5.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de la dyade **2.18** ont été déterminées dans le dichlorométhane. Le spectre d'absorption présente une bande unique à 414 nm (Figure 2. 49). Le coefficient d'absorption molaire est de $106\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Il correspond à la somme des coefficients de chacun des fluorophores qui absorbent approximativement à la même longueur d'onde.

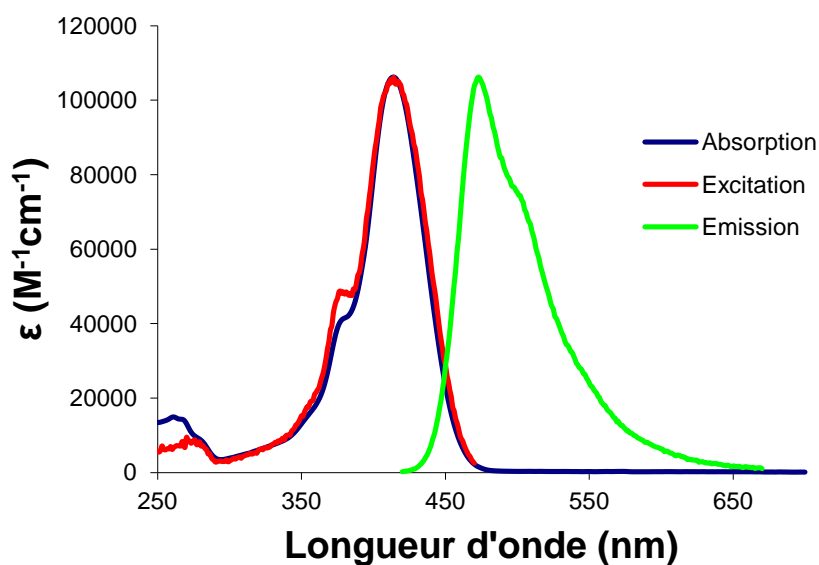


Figure 2. 49. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400\text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 530\text{ nm}$) du Boranil **2.18** le dichlorométhane.

L'émission est maximale à 473 nm avec un très bon rendement quantique de 62 %. Le temps de vie est de 1,45 ns. Ces valeurs sont plutôt en adéquation avec l'émission du Boranil. En revanche il n'est pas possible d'exciter spécifiquement l'un ou l'autre des chromophores. Il n'est donc pas vraiment possible de parler de transfert d'énergie mais cette dyade doit plutôt être considérée comme un fluorophore unique. En effet, les bandes d'absorption et d'émission, quasiment image l'une de l'autre, sont assez fines et structurées, ce qui indique une structure relativement rigide plutôt que deux chromophore indépendant et en libre rotation l'un par rapport à l'autre. Bien que ce système ne présente pas de transfert d'énergie photoinduit il possède en revanche une brillance assez importante du fait de la combinaison d'un bon rendement quantique et d'un coefficient d'absorption élevé.

5.2.3. Synthèse par couplage

Dans la suite de ce travail, le Boranil **2.15** a été couplé avec le HBO **2.C**^[27] présentant une fonction iodo en para du groupe hydroxyle (Figure 2. 50). La réaction est catalysée au palladium et s'effectue dans le toluène avec des conditions catalytiques usuelles. Le HBO intermédiaire **2.19** est ensuite complexé avec du trifluorure de bore pour former la dyade **2.20**.

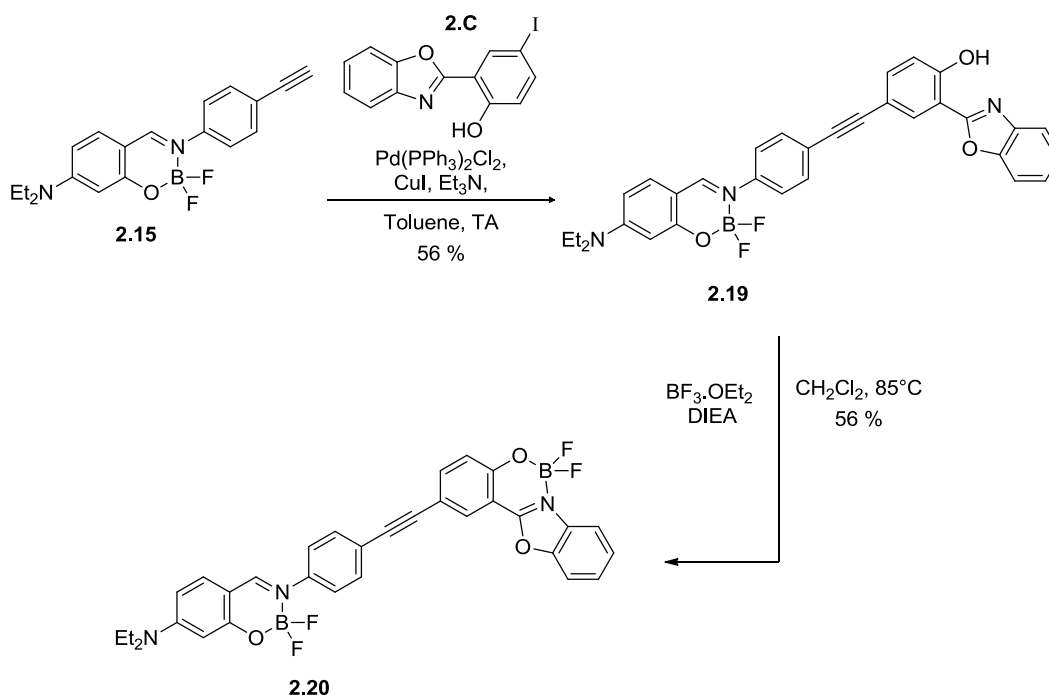


Figure 2. 50. Synthèse de la dyade Boranil-HBO par couplage.

5.2.4. Propriétés optiques

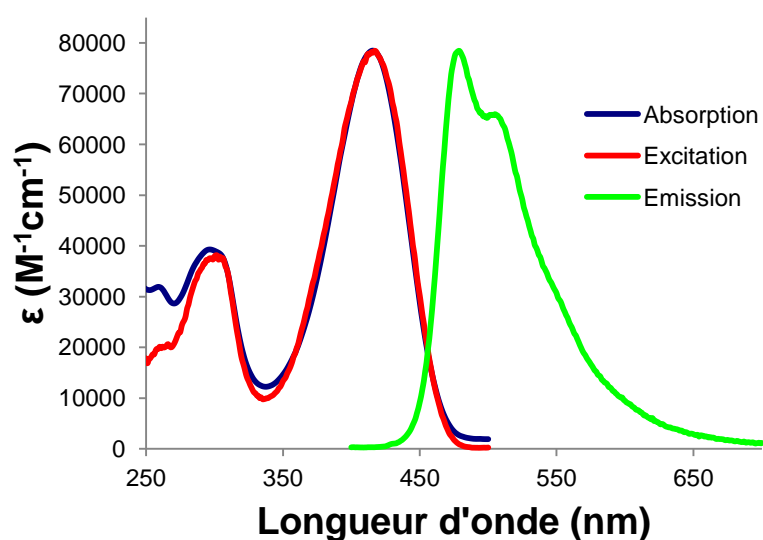


Figure 2. 51. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 385 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$) du Boranil **2.20** dans le dichlorométhane.

Les propriétés optiques de la dyade **2.20** ont été mesurées dans le dichlorométhane (Figure 2. 51). Le spectre d'absorption présente une bande unique à 416 nm. Le coefficient d'absorption molaire est de $78000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Il correspond à la somme des coefficients de chacun des fluorophores qui absorbe approximativement à la même longueur d'onde.

L'émission est maximale à 479 nm avec un rendement quantique de 20 %. Le temps de vie est de 0,46 ns. Ces valeurs, ainsi que la forme structurée, sont plutôt en adéquation avec l'émission du Boranil depuis un état excité singulet. En revanche il n'est pas possible d'exciter spécifiquement l'un ou l'autre des chromophores. Il n'est donc pas vraiment possible de parler de transfert d'énergie mais cette dyade doit plutôt être considérée comme un fluorophore unique. L'introduction d'un pont éthyne entre les deux fluorophores ajoute un degré de liberté facilitant la rotation. La baisse de rendement quantique entre le composé **2.18** et le composé **2.20** s'explique probablement par une augmentation des désexcitations par voie non radiative.

5.3. Dyade Boranil-BODIPY

5.3.1. Synthèse

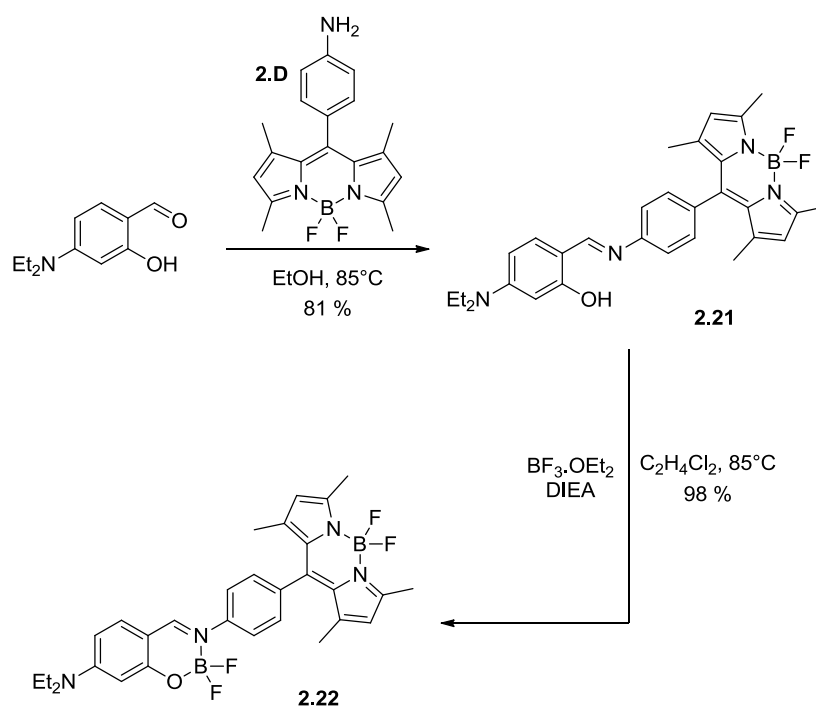


Figure 2. 52. Synthèse de la dyade Boranil-BODIPY.

Une dyade a été synthétisée directement à partir du BODIPY **2.D** dont la synthèse est décrite par ailleurs.^[28] La fonction amine présente en position méso du BODIPY a été condensée avec le 4-diéthylaminosalicyladéhyde pour former l'anil **2.21** avec un rendement de 81% (Figure 2. 52). Celui-ci est ensuite complexé sur un atome de bore (III) avec un rendement de 98%.

5.3.2. Propriétés optiques

L'absorption du composé **2.22** correspond à une combinaison linéaire des absorptions de chacun des constituants. La bande d'absorption du Boranil atteint son maximum à 407 nm avec un coefficient d'absorption de $51000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le BODIPY présente un maximum d'absorption à 504 nm et un coefficient d'absorption de $75000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

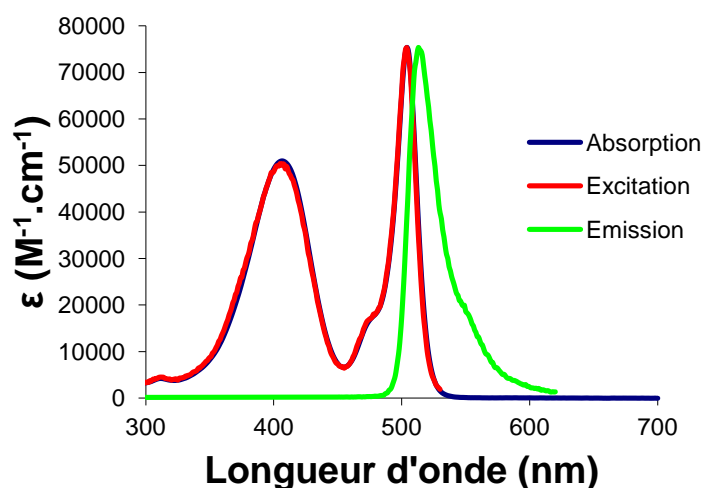


Figure 2. 53. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$) du Boranil **2.22** dans le toluène.

Un transfert d'énergie du Boranil vers le BODIPY a pu être mis en évidence. L'excitation dans la bande d'absorption du BODIPY entraîne une émission à 514 nm avec un rendement quantique de 49% et un temps de vie de 2,81 ns. Lorsque le composé est irradié dans la bande du Boranil, l'émission s'effectue aussi à 514 nm avec un rendement quantique de 45%. L'efficacité du transfert mesurée atteint donc près de 92 % (ratio du rendement quantique obtenu par irradiation dans la bande du Boranil par le rendement quantique par irradiation dans la bande du BODIPY). Elle est du même ordre que la valeur théorique de 99,8 % calculée à l'aide du logiciel PhotochemCAD.^[29] Cela s'explique par un recouvrement correct entre l'émission du donneur et la bande d'absorption de l'accepteur ($J = 1,3.10^{-13} \text{ cm}^6.\text{mmol}^{-1}$). Le fait d'avoir construit le Boranil directement sur le BODIPY permet d'avoir une distance faible entre les deux espèces, ce qui est en faveur du transfert d'énergie. La distance entre les

deux chromophores (~ 10 Å déterminé par modélisation SPARTAN) est inférieure au rayon de Förster déterminé par PhotochemCAD à 30 Å (facteur d'orientation $k^2 = 2/3$).^[29,30]

5.4. Dyade Boranil-Subphthalocyanine

5.4.1. Synthèse

À partir du Boranil **2.15** il a été possible de connecter l'unité subphthalocyanine **2.E** afin de créer une dyade et d'étudier si un transfert d'énergie existe entre les deux fluorophores. Le couplage a été effectué dans les mêmes conditions que précédemment avec un bon rendement de 85 %.

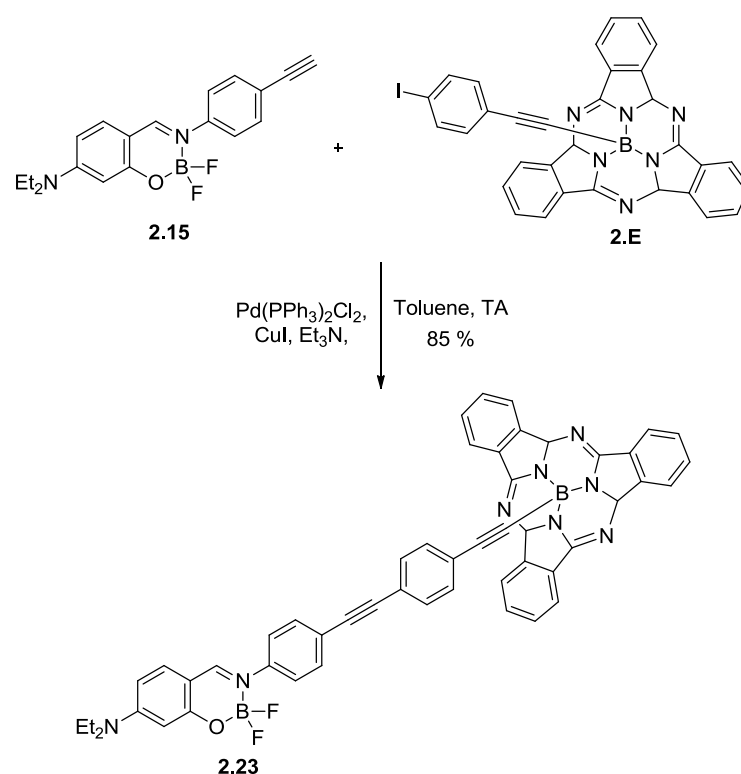


Figure 2. 54. Synthèse de la dyade Boranil-subphthalocyanine.

5.4.2. Propriétés optiques

L'absorption du composé **2.23** correspond à une combinaison linéaire des absorptions de chacun des constituants. La bande d'absorption du Boranil atteint son maximum à 414 nm avec un coefficient d'absorption de $60000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La subphthalocyanine (SubPc) présente un maximum d'absorption à 567 nm et un coefficient d'absorption de $76000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

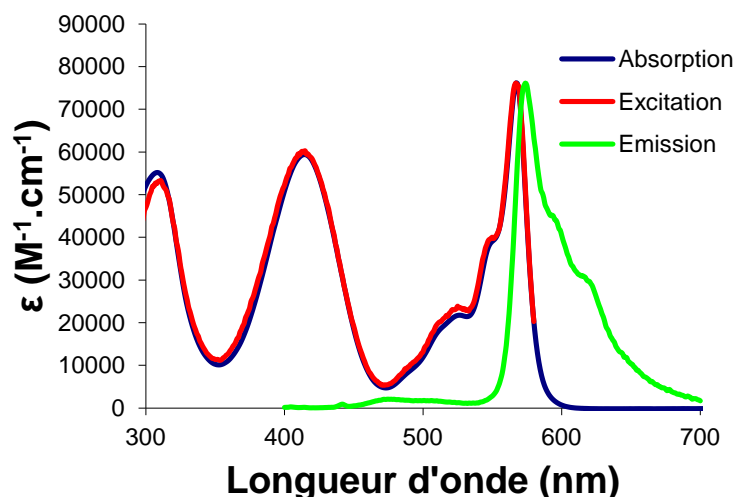


Figure 2. 55. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$) du Boranil **2.23** dans le toluène.

Un transfert d'énergie du Boranil vers la subphthalocyanine a pu être mis en évidence. L'excitation dans la bande d'absorption de la subphthalocyanine entraîne une émission à 574 nm avec un rendement quantique de 17% et un temps de vie de 2,02 ns. Lorsque le composé est irradié dans la bande du Boranil, deux émissions sont observées. La première, à 476 nm, présente un faible rendement quantique (inférieur à 1 %) et correspond au résiduel d'émission du Boranil, ce qui indique que le transfert d'énergie n'est pas total. La seconde correspond à l'émission de la subphthalocyanine à 574 nm avec un rendement quantique de 15 %. L'efficacité du transfert mesurée est de 88 % (ratio du rendement quantique obtenu par irradiation dans la bande du Boranil par le rendement quantique par irradiation dans la bande de la SubPc). Elle est du même ordre que la valeur théorique de 96,7% calculée à l'aide de PhotochemCAD.^[29] La distance entre les deux espèces est peut être moins favorable que dans le cas de la dyade Boranil-BODIPY. En effet la présence du pont phényle-éthynyle-phényle induit une distance plus importante ($\sim 18 \text{ \AA}$ déterminé par modélisation SPARTAN) bien qu'elle soit inférieure au rayon de Förster déterminé par PhotochemCAD à 32 Å (facteur d'orientation $k^2 = 2/3$).^[29,30]

6. Conclusion et perspectives

Dans l'ensemble, les Boranils présentent de bonnes propriétés optiques avec des coefficients d'absorptions molaires autour de $60000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et jusqu'à $146000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le triboranil. Les rendements quantiques sont généralement élevés atteignant 90% pour le para-diboranil. Les propriétés varient en fonction du solvant de mesure utilisé. Dans les solvants de faible moment dipolaire, l'émission résulte principalement de la relaxation

radiative depuis un état excité singulet. À mesure que la polarité du solvant augmente, un transfert de charge intramoléculaire peut aussi contribuer au processus de desexcitation. Par ailleurs ces molécules présentent une fluorescence à l'état solide. Les études électrochimiques, quand à elles, ont montrées une absence de réversibilité des processus. Ces fluorophores semblent donc plus adaptés à une utilisation en détection ou en imagerie que pour des applications optoélectroniques.

Des systèmes hybrides entre un Boranil et une autre espèce fluorescente ont été synthétisés. Certains ont démontré la capacité du Boranil à agir comme une antenne efficace pour du transfert d'énergie. La préparation de ces dyades a pu faire intervenir des couplages croisés catalysés au palladium. Du fait de la bonne stabilité des Boranils, d'autres modifications post-synthétiques sont envisageables et devrait permettre de moduler les propriétés des Boranils pour différentes applications.

Références

- [1] E. Hadjoudis, *Mol. Eng.* **1995**, 5, 301–337.
- [2] A. A. Soliman, W. Linert, *Monatsh. Chem.* **2007**, 138, 175–189.
- [3] C. J. Whiteoak, G. Salassa, A. W. Kleij, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 622–631.
- [4] M. El-Sayed, H. Müller, G. Rheinwald, H. Lang, S. Spange, *Monatsh. Chem.* **2003**, 134, 361–370.
- [5] V. Vargas, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 281–288.
- [6] H. Koshima, K. Takechi, H. Uchimoto, M. Shiro, D. Hashizume, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11423–11425.
- [7] P. G. Lacroix, F. Averseng, I. Malfant, K. Nakatani, *Inorg. Chem. Acta* **2004**, 357, 3825–3835.
- [8] G.-Y. Yeap, S.-T. Ha, P.-L. Lim, P.-L. Boey, W. A. K. Mahmood, M. M. Ito, S. Sanehisa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, 423, 73–84.
- [9] M. González-Lorenzo, C. Platas-Iglesias, F. Avecilla, S. Faulkner, S. J. A. Pope, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4254–4262.
- [10] N. V. S. Rao, T. D. Choudhury, R. Deb, M. K. Paul, T. R. Rao, T. Francis, I. I. Smalyukh, *Liquid Crystals* **2010**, 37, 1393–1410.
- [11] C.-C. Kwok, S.-C. Yu, I. H. T. Sham, C.-M. Che, *Chem. Commun.* **2004**, 0, 2758–2759.
- [12] V. Béreau, C. Duhayon, A. Sournia-Saquet, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1309–1318.
- [13] E. Hohaus, F. Umland, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 4025–4031.
- [14] F. Umland, E. Hohaus, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2427–2437.
- [15] E. Hohaus, *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 863–875.
- [16] E. Hohaus, *Frezenius Z. Anal. Chem.* **1983**, 315, 696–699.
- [17] G. Ulrich, A. Haefele, P. Retailleau, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 5036–5048.
- [18] M. Sliwa, S. Létard, I. Malfant, M. Nierlich, P. G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, K. Nakatani, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4727–4735.
- [19] C. Goze, G. Ulrich, L. J. Mallon, B. D. Allen, A. Harriman, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10231–10239.

-
- [20] J. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581–2584.
- [21] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.
- [22] K. Rurack, J. L. Bricks, G. Reck, R. Radeaglia, U. Resch-Genger, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3087–3109.
- [23] K. Rurack, J. L. Bricks, B. Schulz, M. Maus, G. Reck, U. Resch-Genger, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6171–6188.
- [24] Y. Kubota, H. Hara, S. Tanaka, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Lett.* **2011**, 13, 6544–6547.
- [25] Q. Cao, S. Xiao, M. Mao, X. Chen, S. Wang, L. Li, K. Zou, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 717, 147–151.
- [26] J. Massue, D. Frath, G. Ulrich, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2012**, 14, 230–233.
- [27] J. Massue, D. Frath, P. Retailleau, G. Ulrich, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 5375–5386.
- [28] T. Matsumoto, Y. Urano, T. Shoda, H. Kojima, T. Nagano, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3375–3377.
- [29] H. Du, R.-C. A. Fuh, J. Li, L. A. Corkan, J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68, 141–142. <http://www.photochemcad.com/index.html>.
- [30] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7–17.

Chapitre 3 – De la modification post-synthétique du BODIPY à celle des Boranils : vers un fluorophore aux applications diversifiées.

1. Contexte et stratégie

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, il existe bon nombre de familles de fluorophores intéressantes. Parmi celles-ci les BODIPY sont des composés particulièrement usités du fait des multiples possibilités de fonctionnalisations post-synthétique qu'ils présentent. Cela permet de modifier leurs propriétés optiques à volonté et a certainement joué un rôle prépondérant dans leur propagation dans de très nombreux domaines d'application.^[1,2]

La plupart des positions du BODIPY sont fonctionnalisables (Figure 3. 1). Des couplages croisés catalysés au palladium peuvent être utilisés pour modifier les positions 2,6 et 3,5 ou la position 8. Dans le cas de BODIPY dont le pyrrole n'est pas substitué en 2,6, des réactions de substitution électrophile sont réalisables. Lorsque les positions 3,5 sont substituées par des méthyles, une condensation de type Knoevenagel avec des aldéhydes est possible. Ces mêmes positions peuvent être modifiées par substitution nucléophile si le BODIPY porte des halogènes. Les fonctions présentes sur la position 8, aussi appelé "més", sont introduites lors de la condensation pyrrolique et peuvent ensuite être modifiées par de multiples voies de synthèse.

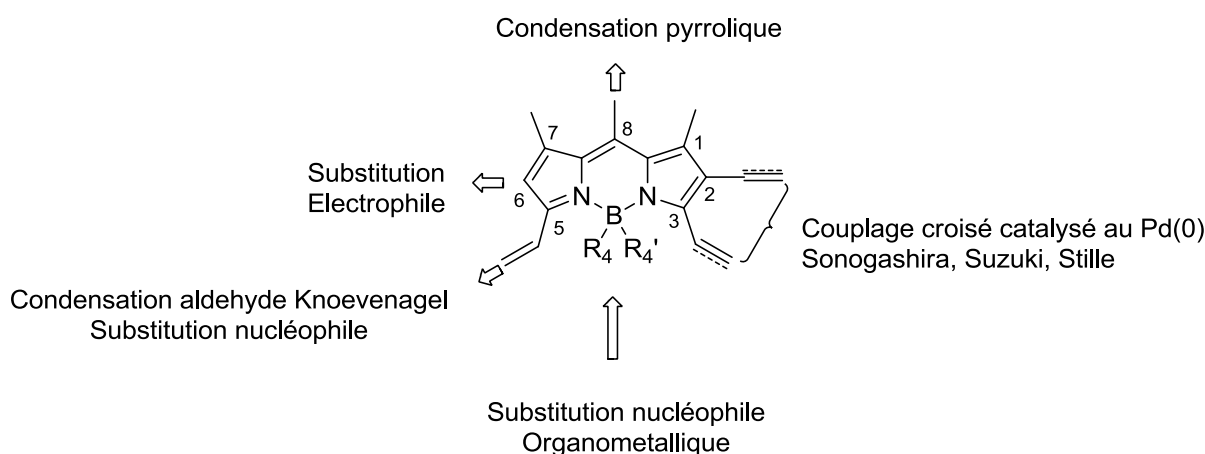


Figure 3. 1. Fonctionnalisations post-synthétique du BODIPY.

Au début de cette thèse, l'objectif était d'utiliser la modularité synthétique du BODIPY pour créer des systèmes élaborés permettant leur utilisation en photolyse en milieu aqueux (Figure 3. 2). Ce genre de catalyseur est très recherché pour créer des dispositifs de stockage

chimique d'énergie solaire par exemple sous forme d'hydrogène. Le processus catalytique repose sur un transfert d'électron photoinduit (PET). Depuis son état excité le photosensibilisateur va transférer vers un accepteur servant de relais électronique pour activer un catalyseur métallique. En présence de proton, ce catalyseur va permettre de former de l'hydrogène selon une réaction classique à deux électrons: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$. Le photosensibilisateur est ensuite régénéré par réduction à l'aide d'un réactif sacrificiel tel qu'un sucre ou une amine.^[3]

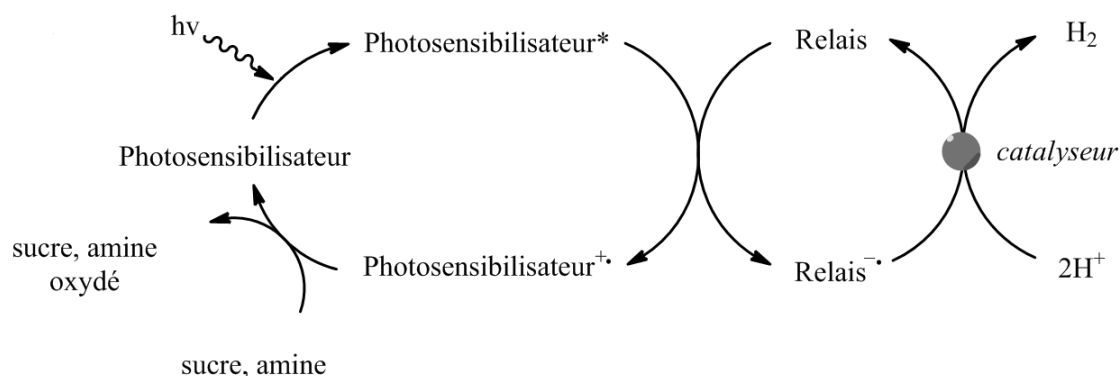


Figure 3. 2. Cycle catalytique pour la production d'hydrogène photo-induite.

Dans un premier temps, un système catalytique basé sur un colloïde de platine et un relais électronique de type viologène a été privilégié.^[4] La famille des viologènes regroupe les sels de bipyridinium dialkylé dérivés de la 4,4'-bipyridine (Figure 3. 3). Durant les trente dernières années, ces composés ont été très largement utilisés comme accepteur d'électron^[5-9] et sont aujourd'hui considérés comme des outils usuels pour l'élaboration d'assemblages sophistiqués.^[10-14]

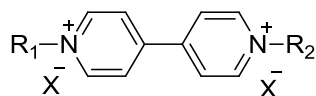


Figure 3. 3. Structure des viologènes.

Des composés hybrides BODIPY-viologène ont été synthétisés. L'utilisation de la fonctionnalisation de la position 3,5 a été utilisée pour lier l'accepteur d'électron viologène et le BODIPY (Figure 3. 4). La première étape consiste à bromer la position 3 du BODIPY à l'aide de N-bromosuccinimide (NBS) selon une méthode mise au point au laboratoire.^[15] L'intermédiaire obtenu n'est pas isolé et la bipyridine monoalkylée vient substituer le brome *in-situ*, entraînant la précipitation du sel obtenu. Les contre-ions sont ensuite remplacés par

des hexafluorophosphates pour former le BODIPY-viologène avec un rendement global de 57 %.

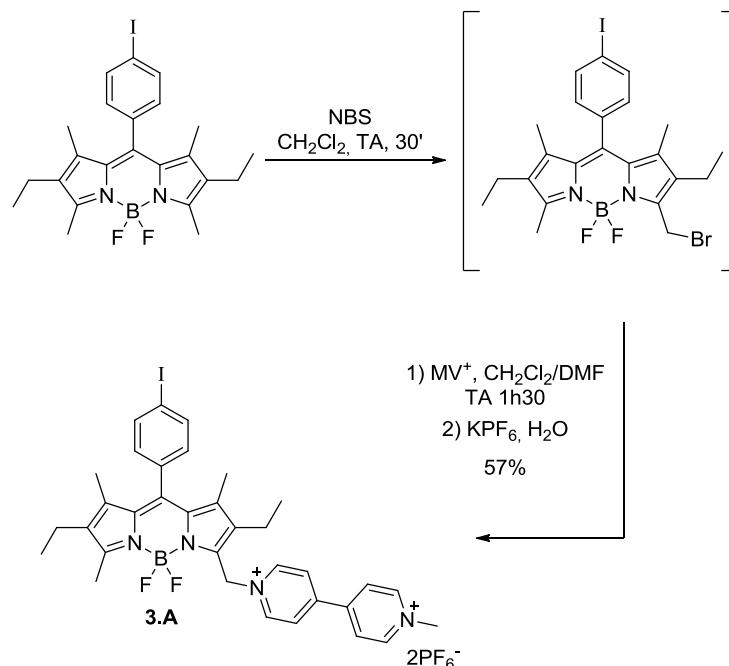


Figure 3. 4. Synthèse d'un BODIPY-Viologène lié en position 3.

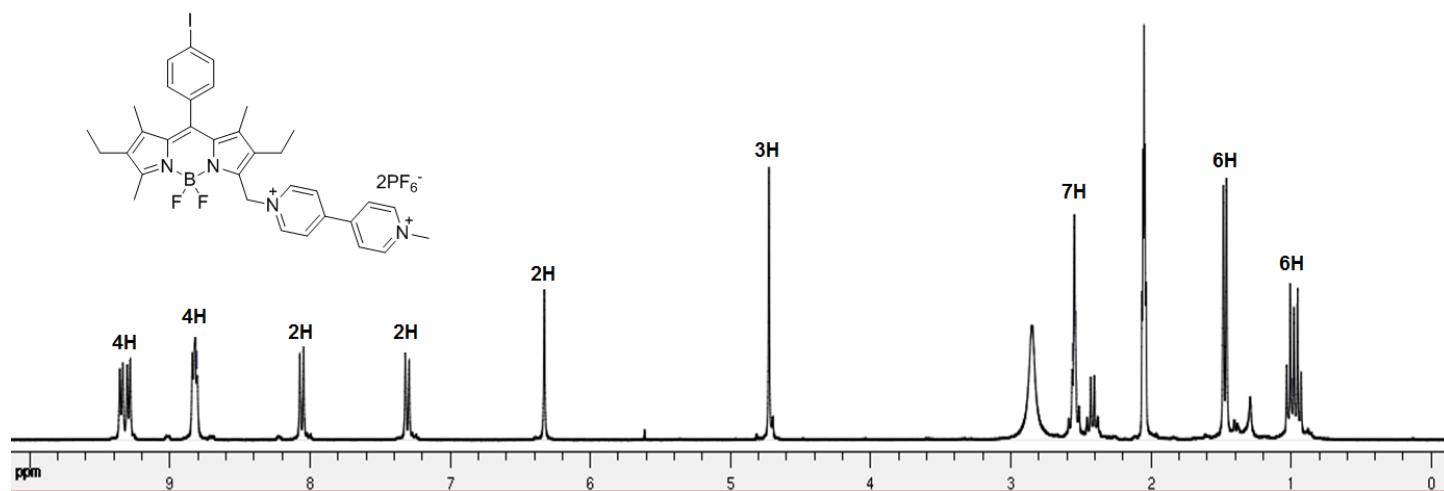


Figure 3. 5. RMN proton du BODIPY **3.A** dans l'acétone- d_6 .

La RMN proton du composé **3.A** (Figure 3. 5) permet de mettre en évidence la présence du viologène sur le BODIPY. Le signal du CH_2 en position 3 à 6,33 ppm est fortement déblindé par rapport au signal du méthyle correspondant du BODIPY de départ, localisé autour de 2,6 ppm. Le signal du méthyle du viologène est lui situé à 4,73 ppm. Une dissymétrisation des signaux du BODIPY est par ailleurs observée. Les signaux singulets des méthyles des positions 1,7 ainsi que les quadruplets et les triplets des groupes éthyles en position 2,6 sont tous différenciés.

La synthèse organométallique, permettant la substitution des position 4 et 4' sur l'atome de bore,^[16] associé à la méthode de carboalkoxylation d'un halogène sur la position méso,^[17] permet d'accéder à un BODIPY fonctionnalisé par un acide carboxylique. Ce composé a pu être modifié par couplage peptidique afin d'introduire le viologène (Figure 3. 6). Le faible rendement global de cette synthèse est dû au manque de solubilité du viologène obtenu par introduction d'une fonction de greffage éthylamine sous forme protonée.

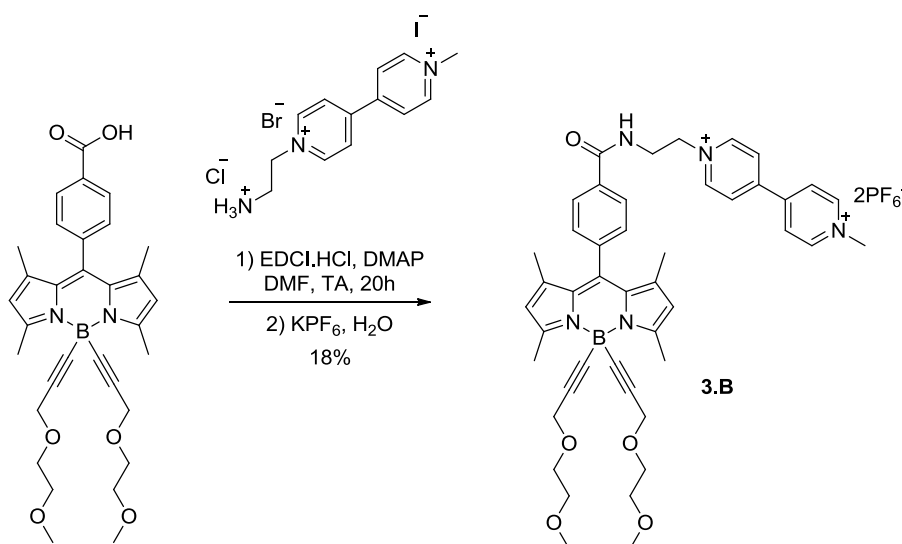


Figure 3. 6. Synthèse d'un BODIPY-Viologène lié en position méso.

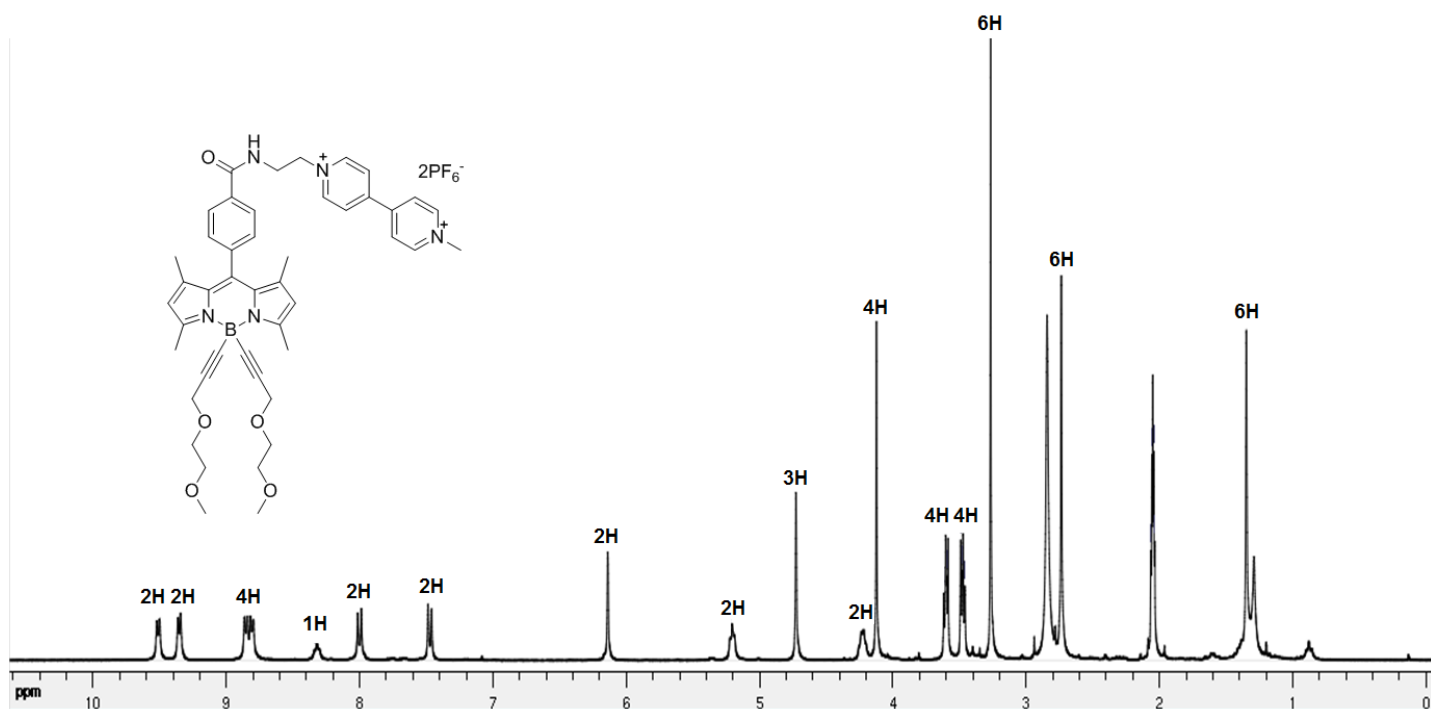


Figure 3. 7. RMN proton du BODIPY **3.B** dans l'acétone-*d*₆.

Dans le cas du BODIPY **3.B** (Figure 3. 7), l'introduction du viologène en position "més" n'entraîne logiquement pas de dissymétrisation des signaux. Le signal NH de l'amide formée est observable à 6,31 ppm et présente un couplage 3J avec le CH₂ de la liaison avec le viologène à 4,22 ppm. Les signaux aromatiques du viologène sont compris entre 9,52 ppm et 8,80 ppm et ceux du BODIPY présente un système AB centré à 7,74 ppm. Les protons 2,6 du BODIPY sont à 6,14 ppm, le méthyle du viologène à 4,73 ppm et les chaines PEG présentent un singulet à 4,12 ppm, deux multiplets à 3,60 et 3,48 ppm ainsi qu'un singulet à 3,27 ppm. Les méthyles des positions 3,5 du BODIPY forment un singulet à 2,74 ppm et ceux des positions 1,7 un singulet à 1,35 ppm.

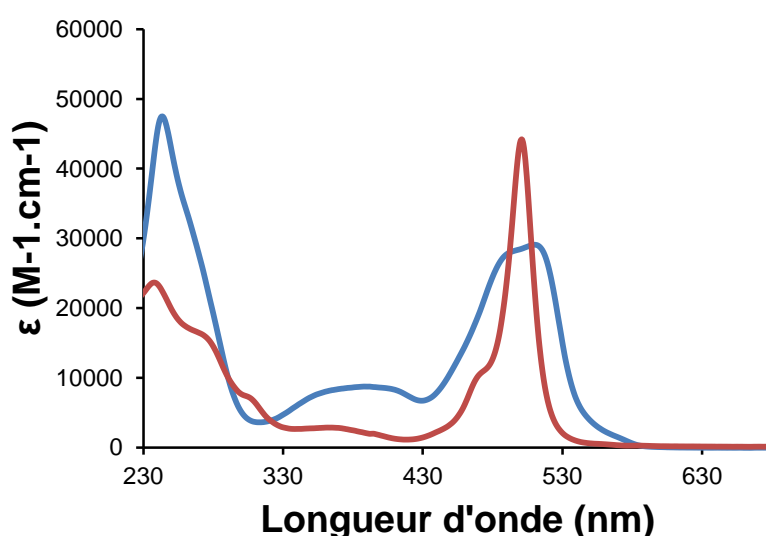


Figure 3. 8 Spectre d'absorption du composé **3.A** (bleu) et **3.B** (rouge) dans de dichlorométhane.

Le maximum d'absorption des composés **3.A** et **3.B** sont respectivement à 510 nm et 501 nm (Figure 3. 8). L'introduction du viologène entraîne une disparition complète de la fluorescence du BODIPY. Cela est dû à un transfert photoinduit d'électron (PET) dans l'état excité du BODIPY vers le viologène lié. Ce phénomène à peu être mis en évidence par absorption transitoire, en collaboration avec le Professeur Félix Castellano de l'Université de Bowling Green, USA. Cette méthode permet l'étude de l'évolution dans le temps de l'absorption de l'état excité d'un composé. Dans les cas des BODIPY-viologène, un transfert d'électron survient dans l'état excité. Cela entraîne la formation d'une forme radicalaire du viologène qui présente une absorption caractéristique à 396 nm et 603 nm (Figure 3. 9).

Dans le cas du BODIPY **3.A**, ces deux bandes larges sont effectivement mis en évidence mais la recombinaison des charges intervient quasiment instantanément ce qui la rend

difficilement visible sur les spectres d'absorption transitoire (Figure 3. 9 A). La bande d'absorption du radical viologène est maximum environ 2 ps après la pulsation initiale et décroît instantanément (Figure 3. 9 B). La constante de temps du transfert d'électron formant l'état à charge séparé est de 5,65 ps et la recombinaison des charges intervient à 5,89 ps.

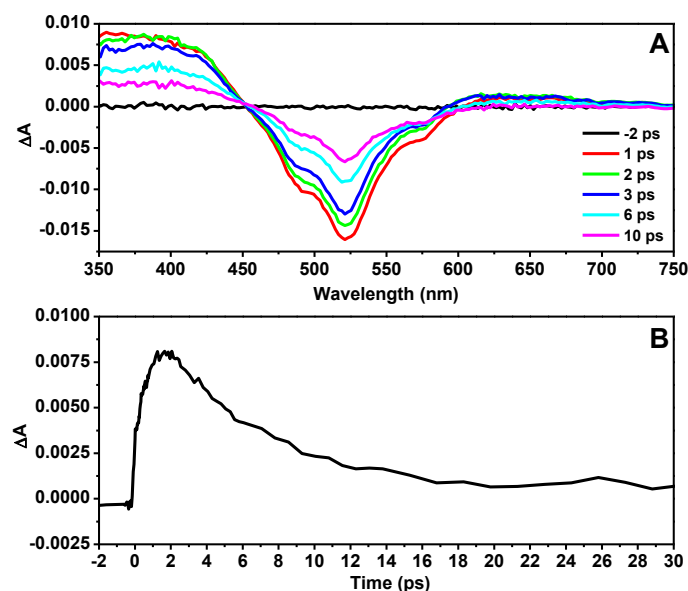


Figure 3. 9. Absorption transitoire du BODIPY 3A (excitation à 520 nm).

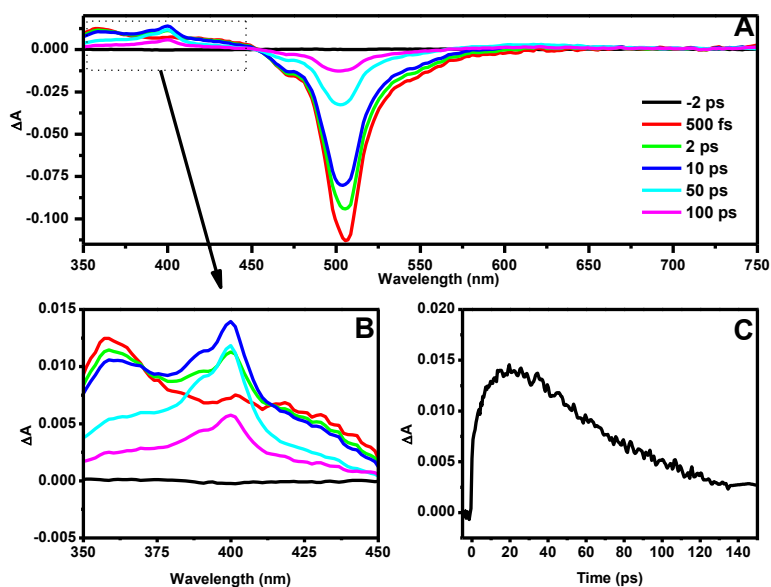


Figure 3. 10. Absorption transitoire du BODIPY 3B (excitation à 505 nm).

Dans le cas du BODIPY 3B, les bandes larges du radical viologène, à 396 nm et 603 nm, ont été observés sur les spectres d'absorption transitoire (Figure 3. 10 A et B). La bande

d'absorption du radical viologène est maximum environ 15 ps après la pulsation initiale et décroît immédiatement (Figure 3. 10 C). La constante de temps du transfert d'électron formant l'état à charge séparé est de 6,5 ps et la recombinaison des charges intervient à 70 ps.

Les profils électrochimiques des composés **3.A** et **3.B** ont pu être déterminés dans le dichlorométhane (Figure 3. 11). Les vagues d'oxydations réversibles (respectivement à +1,41 et +1,08 V) correspondent à la formation du radical cation du BODIPY. Les vagues vers 0,3V et 0,8V sont attribuées aux réductions réversibles du viologène. Le processus réversible de formation du radical anion du BODIPY est observé respectivement à -1,16 et -1,29 V pour les composés **3.A** et **3.B**. En utilisant les spectres d'émission des BODIPY références, il est possible de déterminer le potentiel redox de l'état excité $E(\text{BODIPY}^*/\text{BODIPY}^{\bullet+})$ valant respectivement -0,92V et -1,35V. À partir de ces valeurs, il est possible de déterminer la force motrice du PET à l'aide de l'équation de Rehm-Weller^[18,19] simplifiée : $\Delta G = E(\text{BODIPY}^*/\text{BODIPY}^{\bullet+}) - E(\text{viologène}/\text{viologène}^{\bullet-})$. Pour le composé **3.A**, $\Delta G = -920 + 330 = -590$ meV. Pour le composé **3.B**, $\Delta G = -1350 + 340 = -1010$ meV. Ces valeurs indiquent que le transfert d'électron est thermodynamiquement favorisé.

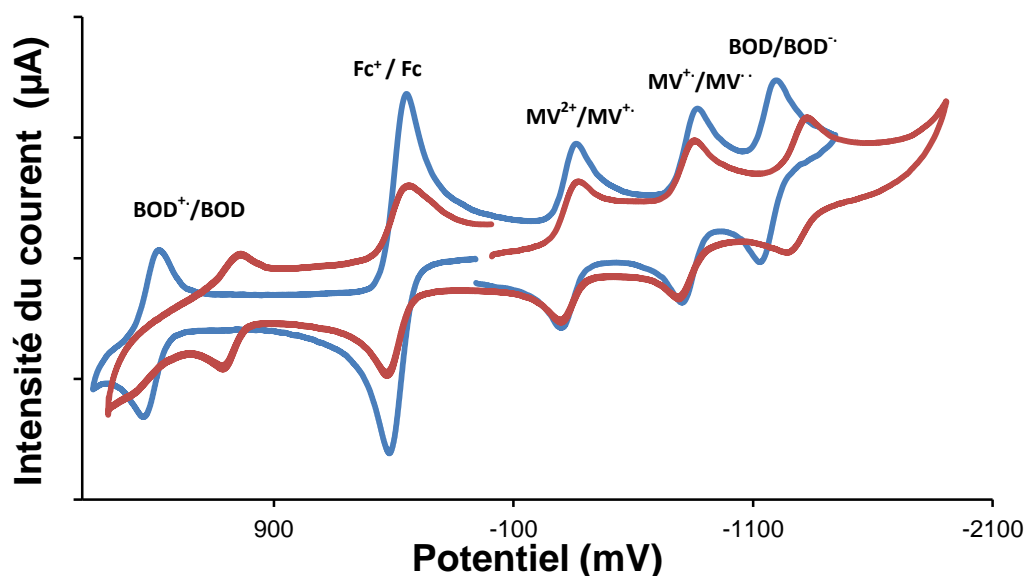


Figure 3. 11 Profil électrochimique des composés **3A** (bleu) et **3B** (rouge) dans le dichlorométhane.

Un test préliminaire de production d'hydrogène a été effectué en utilisant le BODIPY-disulfonate (Figure 3. 12) dans une solution tampon acétate (pH = 4,8). En présence de méthylviologène ($4 \cdot 10^{-3}$ M) et d'un colloïde de platine sous irradiation (Lampe Xe 300 W, lumière solaire, filtre 1.5 AM), ce photosensibilisateur ($4 \cdot 10^{-4}$ M) a permis d'effectuer 10

cycles catalytiques et de produire 450 μL d'hydrogène en 3h. Les BODIPY-viologène **3A** et **3B** ont été testés dans des conditions similaires, mais malheureusement aucune activité catalytique n'a été observée pour ces composés. Cela est vraisemblablement dû à la recombinaison de charge trop rapide. L'état à charge séparées étant trop court, le colloïde de platine ne peut être activé efficacement et la production d'hydrogène n'a pas lieu.

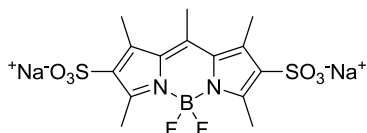


Figure 3. 12 Le BODIPY-disulfonate.

Par la suite, l'utilisation de complexes de cobalt a été envisagée du fait des multiples systèmes catalytiques efficaces, basés sur ce métal de transition, pour la production d'hydrogène.^[20] Dès le début des années 80, Hawecker, Ziessel et Lehn ont démontré qu'associée à un photosensibilisateur, tel que le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, les cobaltoximes présentent une activité catalytique importante pour la photolyse de l'eau en absence de support hétérogène.^[21] Un BODIPY-pyridine, étudié par ailleurs au laboratoire,^[22] a été utilisé pour créer des composés BODIPY-cobaltoxime (Figure 3. 13). Le composé **3C** résulte de la chélation avec une cobaltoxime formé *in-situ* à partir de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime. En revanche le composé **3D** est préparé en utilisant une cobaltoxime préfonctionnalisée par le difluorure de bore.^[23,24]

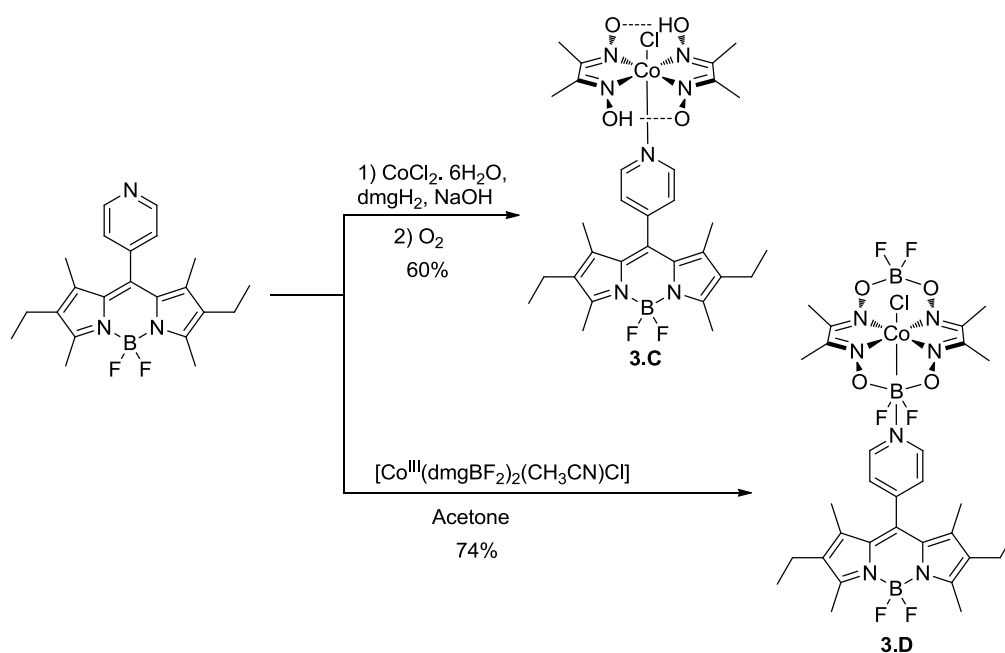


Figure 3. 13. Synthèse de BODIPY-Cobaltoxime.

La présence de la cobaltoxime est confirmée par la RMN proton du composé **3.C** (Figure 3. 14), avec un signal singulet correspondant aux méthyles des fonctions glyoximes à 2,38 ppm.

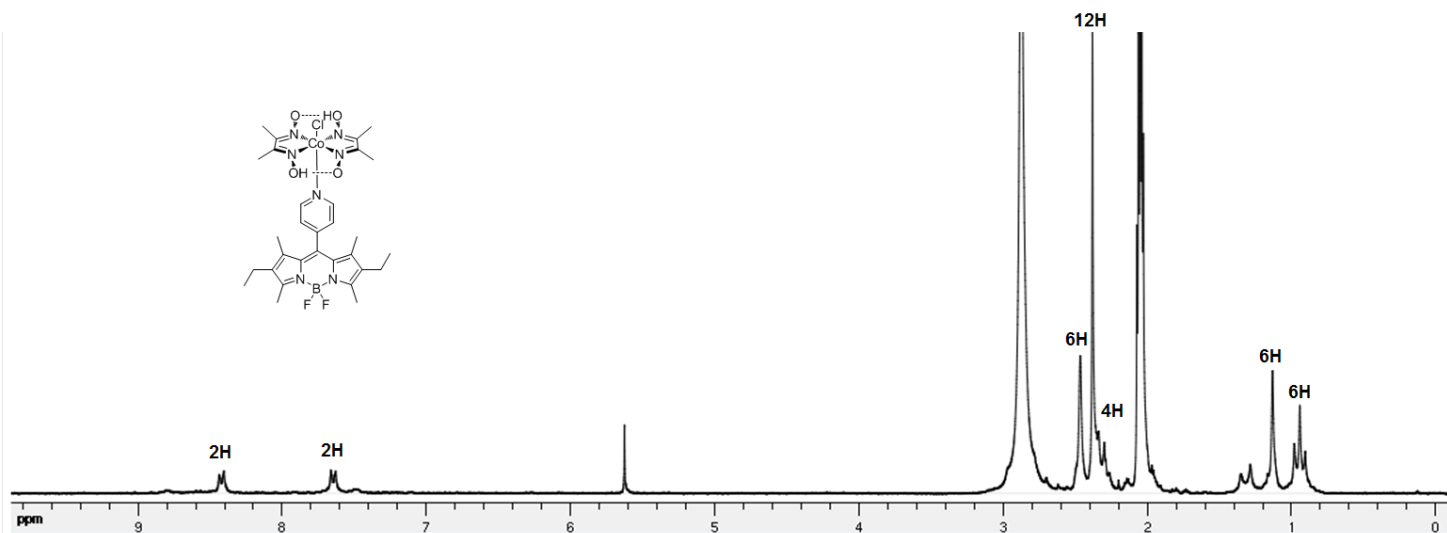


Figure 3. 14. RMN proton du BODIPY **3.C** dans l'acétone- d_6 .

Pour le composé **3.D** la présence des atomes de bore entraîne un déblindage et une dissymétrisation des signaux correspondant aux méthyles des fonctions glyoximes (Figure 3. 15). Plusieurs singulets sont observés autour de 2,8 ppm. La RMN du bore présente quand à elle deux signaux triplets attribués respectivement aux BF_2 de la cobaltoxime ($\delta = 2,91$ ppm, $J_{\text{B-F}} = 10,2$ Hz) et au BF_2 du BODIPY ($\delta = 0,55$ ppm, $J_{\text{B-F}} = 32,0$ Hz).

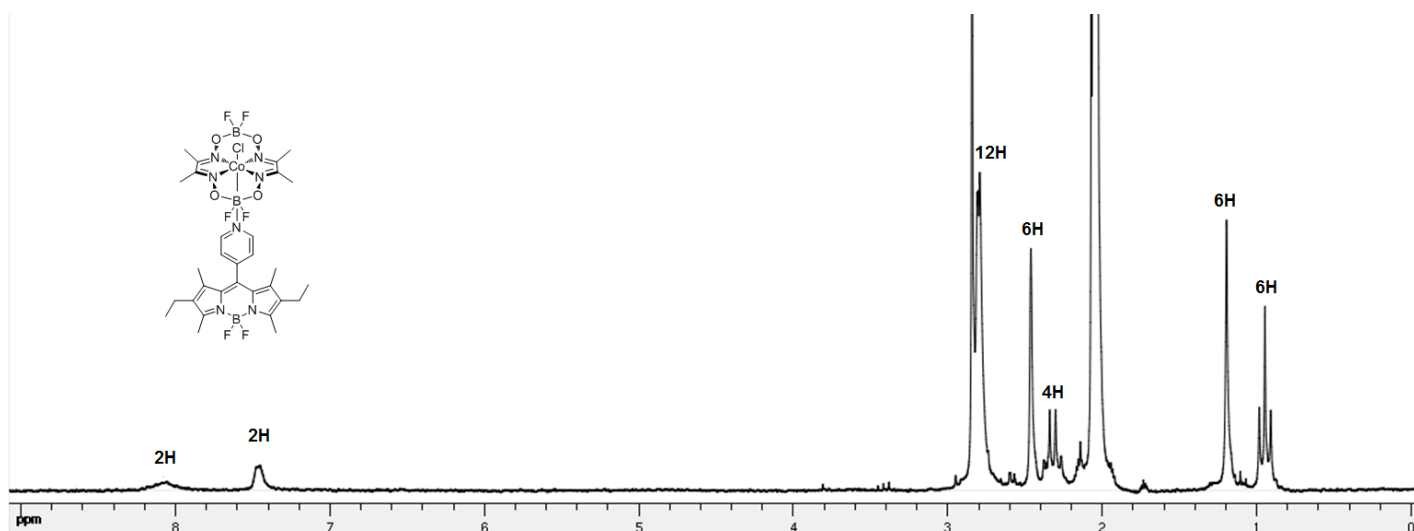


Figure 3. 15. RMN proton du BODIPY **3.D** dans l'acétone- d_6 .

L'introduction de la cobaltoxime entraîne une disparition de la fluorescence du BODIPY. Cela est vraisemblablement dû à un transfert photoinduit d'électron (PET) dans l'état excité. Malheureusement les composés **3.C** et **3.D** s'avèrent trop peu stable dans les conditions

catalytiques pour la production d'hydrogène, où une décooordination du BODIPY est observé par la restauration progressive de la fluorescence.

Nous avons donc ensuite envisagé la synthèse d'un autre complexe de cobalt, à priori plus stable. La réduction des fonctions nitro d'un BODIPY^[25] donne accès, par condensation avec un salicylaldéhyde, à un motif salphen^[26] propice à la complexation du cobalt sur le fluorophore (Figure 3. 16).

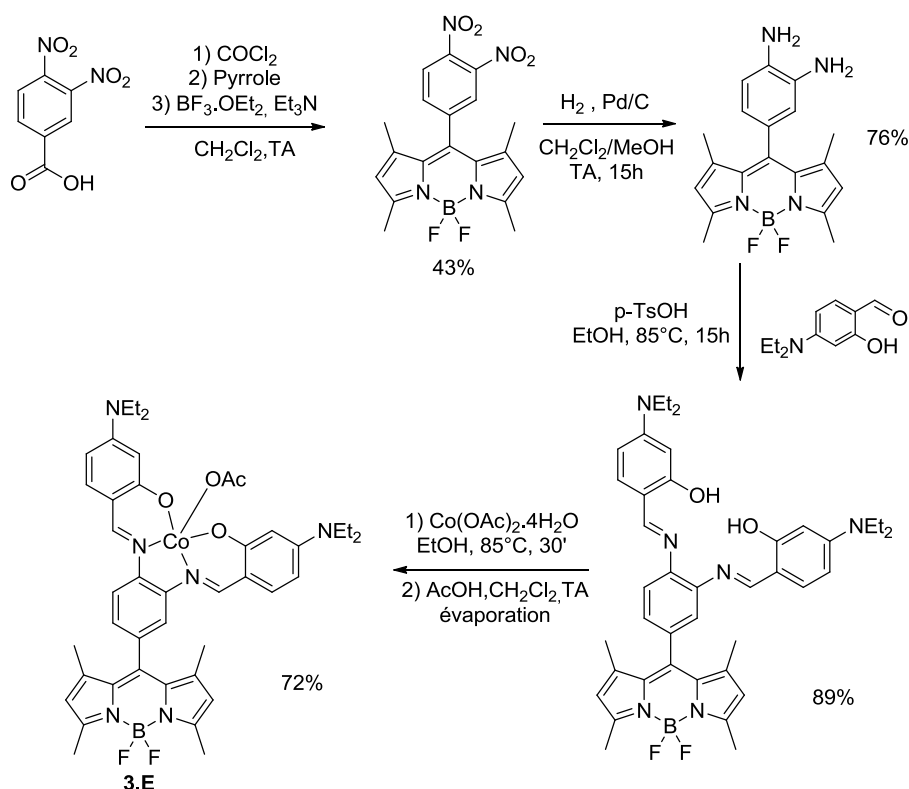


Figure 3. 16. Synthèse d'un BODIPY-Salphencobalt.

La faible solubilité du BODIPY-Salphencobalt n'a pas permis une caractérisation RMN correcte pour ce composé. Il a malgré tout été testé dans des expérimentations de production d'hydrogène photoinduite qui n'ont malheureusement révélé aucune activité catalytique.

Un autre aspect abordé au cours de ce projet de thèse traite de l'utilisation de fluorophores pour conférer des propriétés optiques à des cristaux-liquides. Un cristal liquide est un état de la matière qui combine certaines caractéristiques d'un liquide conventionnel à celles d'un solide cristallisé.^[27] Il peut exister plusieurs transitions entre l'état isotrope liquide et l'état solide organisé dans les trois dimensions de l'espace. Ces états intermédiaires sont appelés mésophases. Une mésophase se caractérise par une organisation supramoléculaire plus ou moins prononcée et par un comportement de fluide anisotrope (propriétés variables selon la

direction d'observation) induisant le phénomène de biréfringence : l'indice de réfraction de la mésophase dépend de la direction de polarisation de l'onde lumineuse incidente.

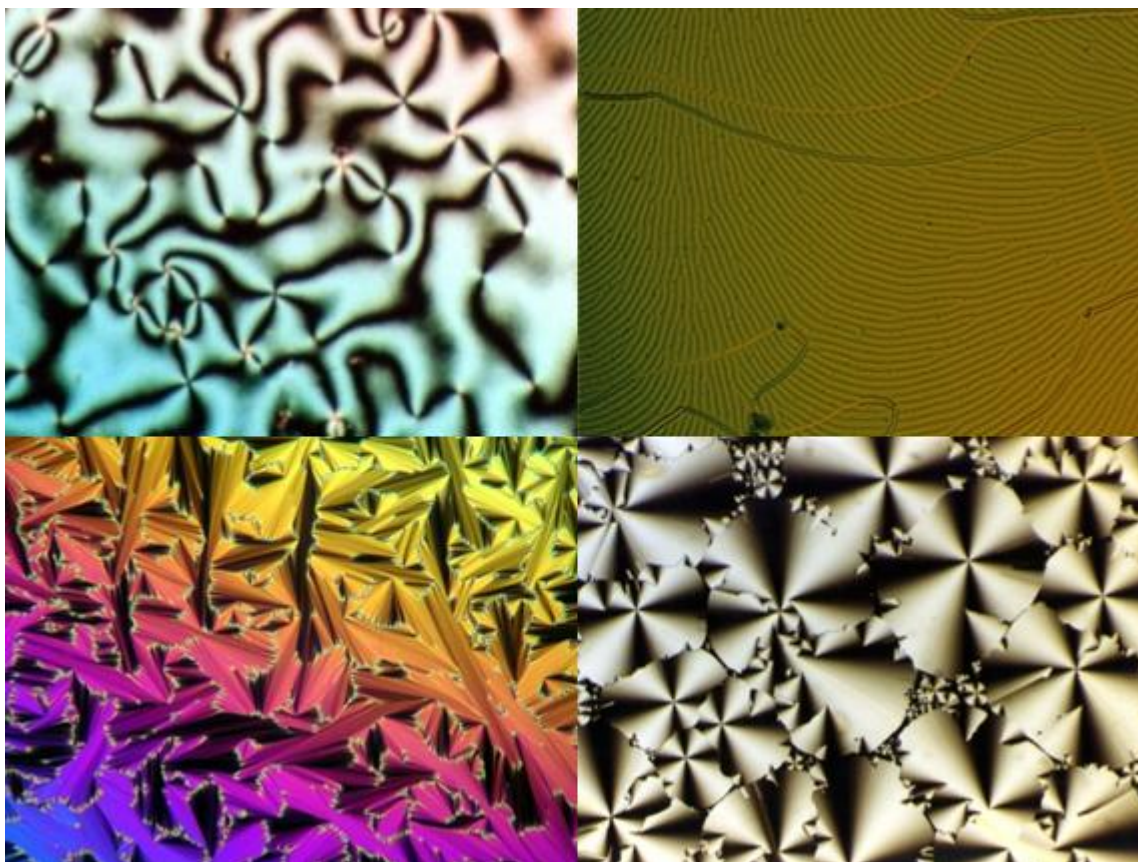


Figure 3. 17. Exemples de textures de cristaux liquides.

De gauche à droite et de haut en bas : nématique : texture à filament (Minutemen, Creative Commons Attribution-Share Alike 2.5 Generic); nématique cholestérique: texture homéotrope (Sander de Jong, Creative Commons Attribution-Share Alike 2.5 Generic); smectique C : texture en éventail (Minutemen, Creative Commons Attribution-Share Alike 2.5 Generic); colonnaire : texture sphérique "croix de Malte" (Minutemen, Creative Commons Attribution-Share Alike 2.5 Generic)

Il existe différents types de cristaux liquides qui dépendent de la structure du mésogène (molécule générant une mésophase) ainsi que des paramètres extérieurs pouvant influencer sur ses propriétés (température, contrainte mécanique, concentration...). Lorsque la structure moléculaire du mésogène contient un ou plusieurs atomes métalliques, le terme metallogène peut être utilisé. Les propriétés d'un thermotrope varient selon la température et celles d'un lyotrope selon la température et concentration du mésogène dans un solvant.

Les thermotropes se divisent en deux catégories :

- les phases calamitiques basées sur des molécules allongées, constituées d'un cœur aromatique rigide et d'extrémités formées de longues chaînes flexibles. Selon le degré

d'organisation les mésophases sont nématiques, cholestériques (nématiques chirales) ou smectiques.

- les phases discoïdes basées sur des molécules au cœur aromatique rigide formant un "disque" entourée de chaînes flexibles. Selon le degré d'organisation les phases sont nématiques discotiques, cholestériques discotiques ou bien colonnaires dans le cas d'un empilement en colonnes.

Chacune de ces mésophases se caractérise par des textures spécifiques observables à l'aide d'un microscope à lumière polarisée. Certaines de ces textures sont caractéristiques de la mésophase observée (Figure 3. 17). D'autres techniques telles que la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) ou la Diffraction des Rayons X (DRX) aux faibles angles sont utilisées pour caractériser ces différentes mésophases.

Pour ces thématiques de recherche, un partenariat a été établi avec le Professeur Robert Deschenaux de l'Université de Neuchâtel. Son équipe a créé plusieurs composés dendritiques formant des mésophases stables sur de vastes domaines de températures.^[28] Dans la continuité de ces travaux, nous avons élaboré un nouveau système à partir d'un BODIPY décrit par Nagano *et al.*^[29] encore une fois obtenu par réduction d'une fonction nitro (Figure 3. 18).

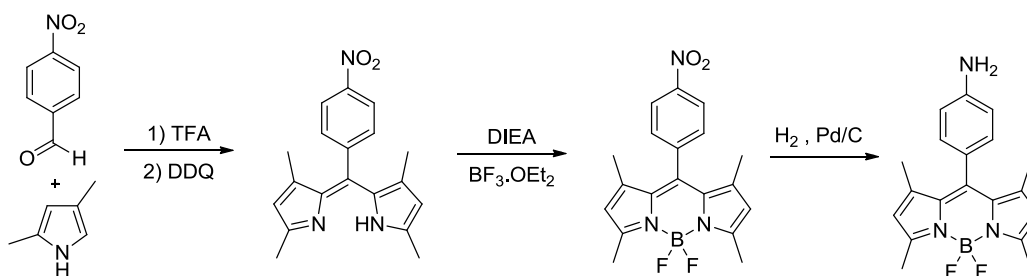


Figure 3. 18. Synthèse de BODIPY-amine décrite par Nagano *et al.*

La synthèse du mésogène fluorescent s'effectue par couplage peptidique du BODIPY avec un composé présentant une structure de type arborol (Figure 3. 19). A la différence d'un dendrimère, un arborol ne présente une structure dendritique que dans certaines directions de l'espace.

La RMN proton du composé **3.F** (Figure 3. 20) est assez complexe du fait des nombreux signaux liés à l'arborol. Cependant certains signaux, caractéristiques du BODIPY, peuvent être utilisés comme sondes pour s'assurer de l'efficacité du couplage. C'est notamment le cas du signal des protons 2,6 à 5,98 ppm et du signal des méthyls 3,5 à 2,56 ppm.

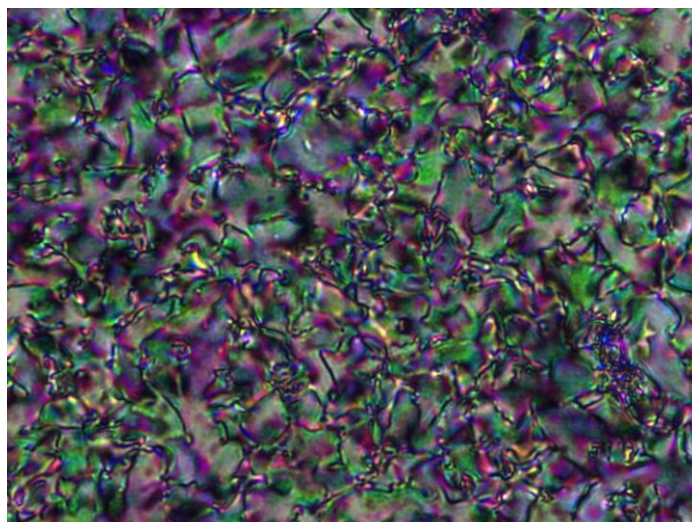


Figure 3. 21. Image POM du composé **3.F** montrant une mésophase nématique.

Le travail mis en œuvre sur les BODIPY a permis d'accéder à de nombreux systèmes élaborés encore inexplorés. Les propriétés parfois en deçà de nos espérances, quand à leurs applications potentielles, nous ont poussées à réorienter le sujet de cette thèse vers la synthèse de nouvelles structures telles que les Boranils présentés au chapitre 1. La bonne stabilité chimique de ces fluorophores, lors des réactions de couplages croisés présentés précédemment, nous a permis d'envisager une approche de fonctionnalisation post-synthétique, à l'instar de ce qui vient d'être présenté pour les BODIPY.

2. Post-fonctionnalisation des Boranils

2.1. Accès au synthon clé Boranil-amino

2.1.1. Synthèse

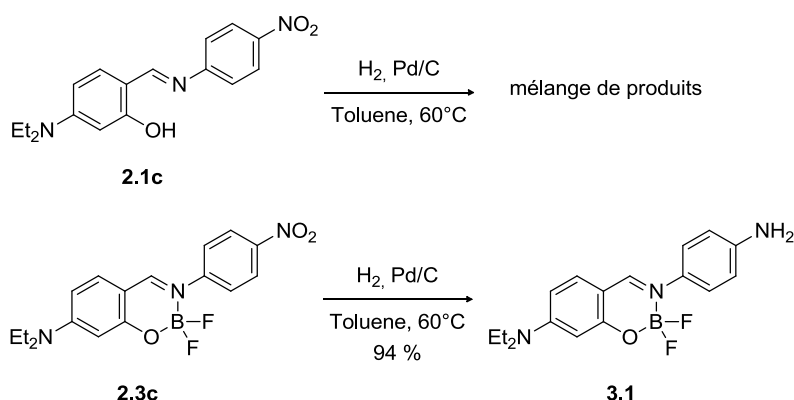


Figure 3. 22. Réduction catalysée au palladium de la fonction nitro du Boranil **2.3c**.

La réduction de fonction nitro portés par un BODIPY, qui vient d'être décrite, permet l'accès à de nouvelles structures. Des conditions similaires ont été appliquées au Boranil **2.3c** dans le but de former un composé présentant une fonction réactive amine. La réduction de la fonction nitro est obtenue en utilisant une catalyse au palladium sous atmosphère d'hydrogène (1 bar). La réaction s'effectue dans le toluène, aussi bien à température ambiante qu'à chaud, sans décomplexation du Boranil ou de réduction de l'imine (Figure 3. 22). De ce fait la purification est extrêmement simple puisqu'il suffit de filtrer les résidus de catalyseur sur Célite pour obtenir le Boranil **3.1** avec un rendement de 94%. Dans les mêmes conditions, la fonction nitro du ligand **2.1c** ne peut être réduite sélectivement. La réaction résulte en un mélange de produits, difficilement isolables, probablement constitué de produits de décomposition et du produit de réduction simultané de l'imine et du nitro. Il est donc intéressant de noter que la complexation avec le bore agit comme une protection de la fonction imine contrairement à ce que semblait montrer des résultats publiés par Wescott *et al.*^[30]

La RMN proton du Boranil **3.1** atteste de la réduction par la présence des hydrogènes de la fonction amine à 4,89 ppm (Figure 3. 23). L'imine est intact avec son signal multiplet à 8,36 ppm caractéristique du couplage avec le bore. La présence d'un triplet en RMN du bore ($\delta = 0,84$ ppm, $J_{B-F} = 15,4$ Hz) confirme également la présence d'une imine complexée.

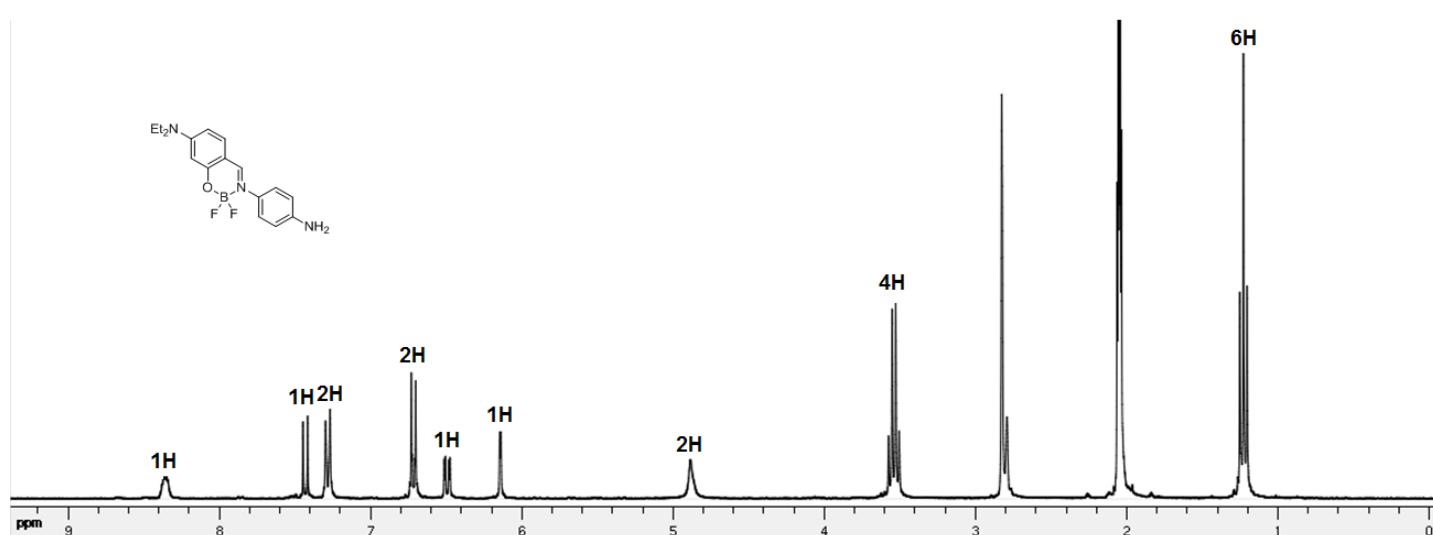


Figure 3. 23. RMN proton du Boranil **3.1** dans l'acétone- d_6 .

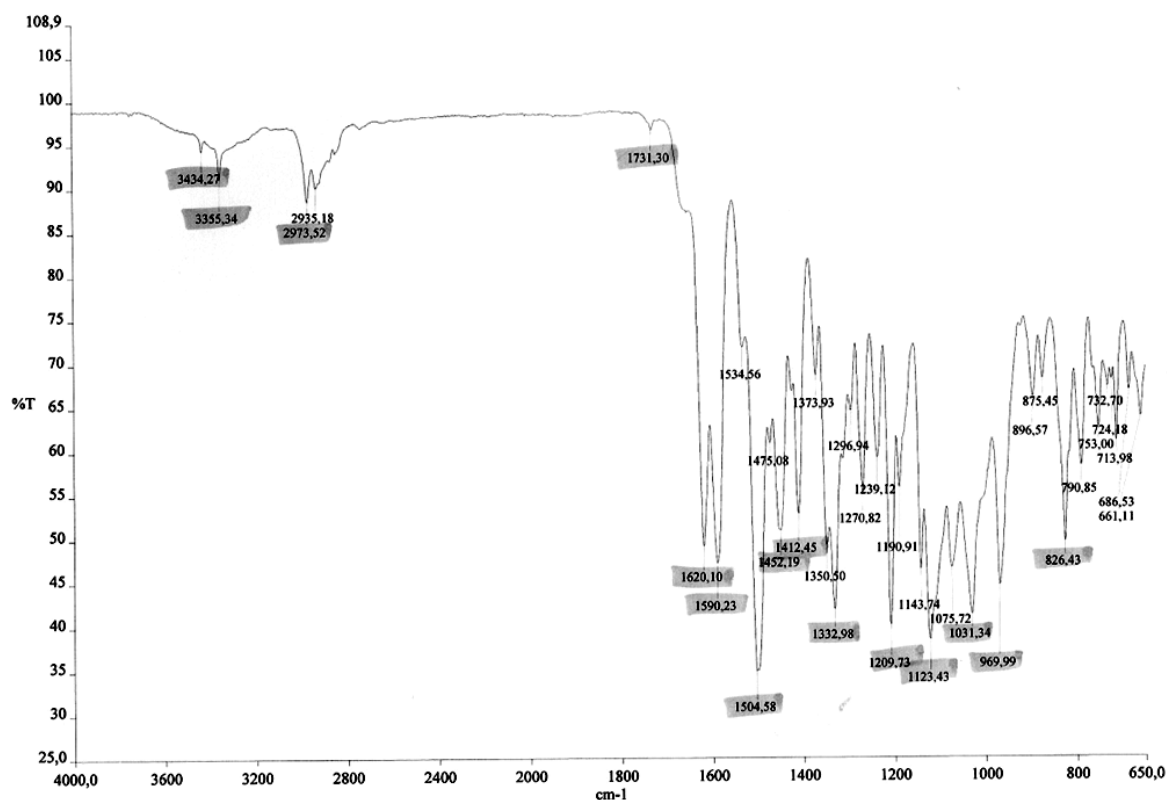


Figure 3. 24. Spectre infrarouge du Boranil **3.1**.

Le spectre infrarouge du composé **3.1** peut être considéré comme référence pour les Boranils avec notamment deux signaux caractéristiques (Figure 3. 24). Le premier, une double bande à $1620\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ correspond probablement à l'élongation des liaisons imine et des liaisons aromatique du phénol du motif chélatant. Les valeurs décrites pour certains anils sont respectivement autour de $1616\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ et 1576 cm^{-1} .^[31] La présence du bore ne semble donc pas avoir une influence significative sur la signature infrarouge. Le second signal correspond à l'élongation des liaisons N-alkyl de la fonction diéthylamine autour de 2950 cm^{-1} . Un signal spécifique au Boranil **3.1** peut être attribué à l'élongation des liaisons NH de l'amine aromatique autour de 3400 cm^{-1} .

2.1.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du Boranil **3.1** dans le dichlorométhane sont représentées en Figure 3. 25. Le maximum d'absorption est situé à 405 nm et le coefficient d'absorption molaire est de $48000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 528 nm , le rendement quantique de 2% et le temps de vie de $0,21\text{ ns}$.

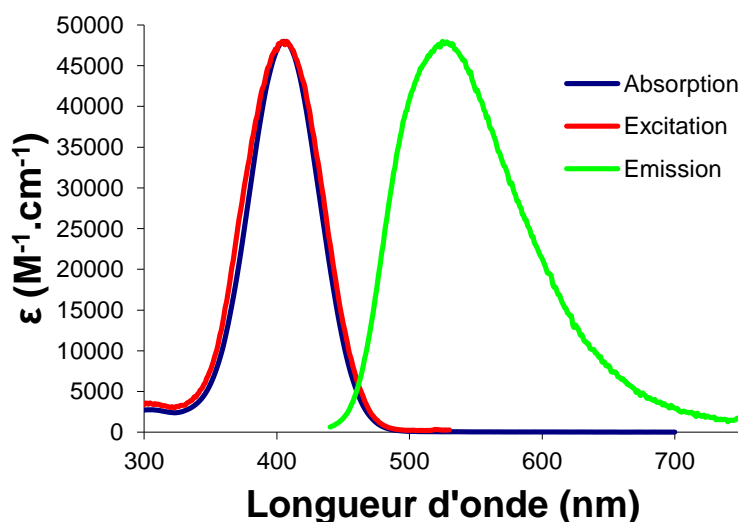


Figure 3. 25. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$) du Boranil **3.1** dans le dichlorométhane.

Le déplacement hypsochrome d'environ 20 nm de l'absorption par rapport au Boranil **2.3c**, s'explique par la réduction de la délocalisation du fait de la perte de la fonction nitro. La bande large et non structurée et le déplacement de Stokes autour de 5800 cm^{-1} sont caractéristiques d'un transfert de charge intramoléculaire dans l'état excité.

2.2. Couplage peptidique

2.2.1. Formation d'amide aromatique

2.2.1.1. Synthèse

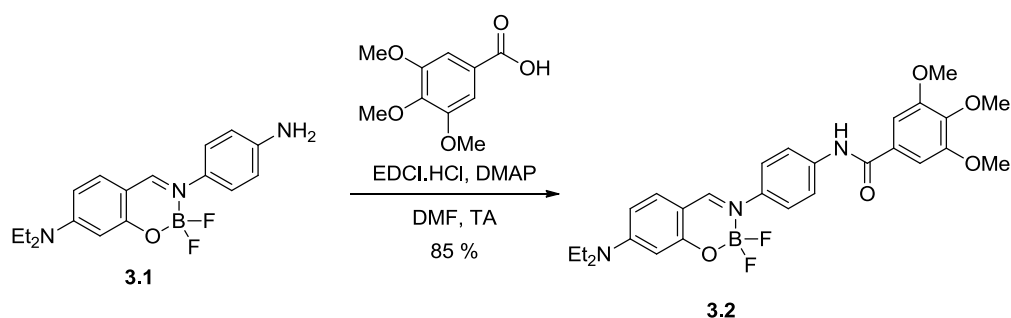


Figure 3. 26. Synthèse d'amide aromatique par couplage peptidique.

Le Boranil **3.1** a été utilisé pour la synthèse d'un amide aromatique par couplage peptidique avec l'acide 3,4,5-triméthoxybenzoïque (Figure 3. 26). La réaction s'effectue en milieu polaire (DMF) en présence d'agents de couplages conventionnels : EDCI et DMAP.^[32] Après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé **3.2** est obtenu avec un rendement de 85 %.

La réaction de couplage entraîne la disparition du signal de l'amine à 4,89 ppm et l'apparition du signal du NH de l'amide à 9,64 ppm (Figure 3. 27). Les signaux des groupes méthoxyles sont aussi caractéristiques avec un signal singulet à 3,80 ppm (méthoxyle en position para) et un signal singulet à 3,90 ppm (méthoxyles en position méta et méta').

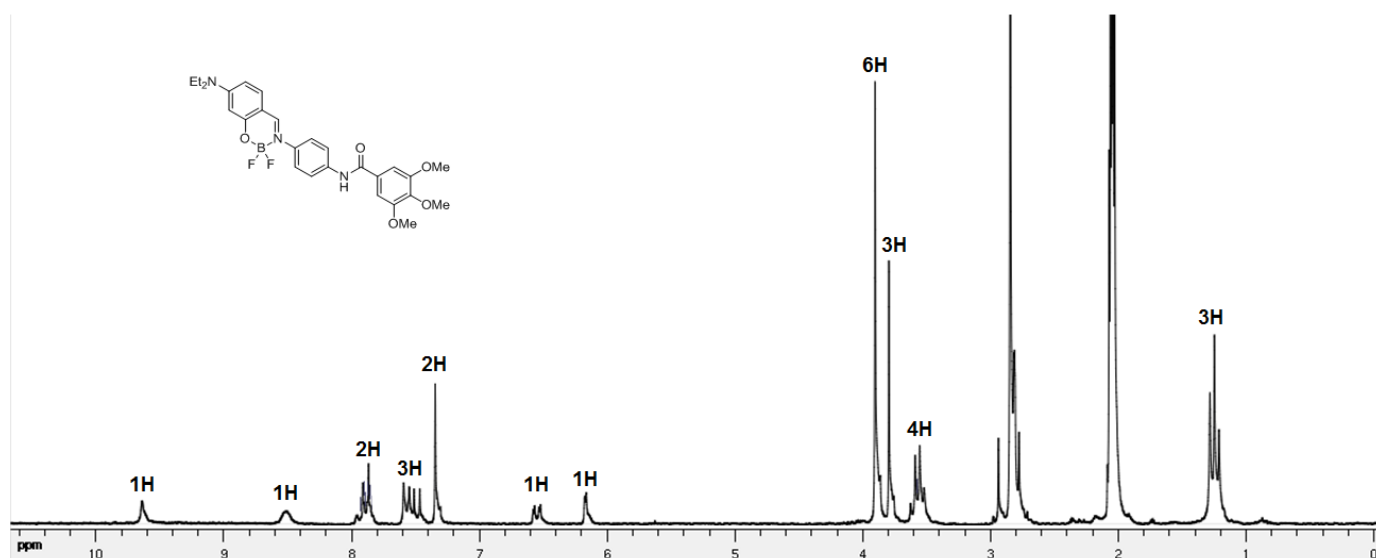


Figure 3. 27. RMN proton du Boranil 3.2 dans l'acétone- d_6 .

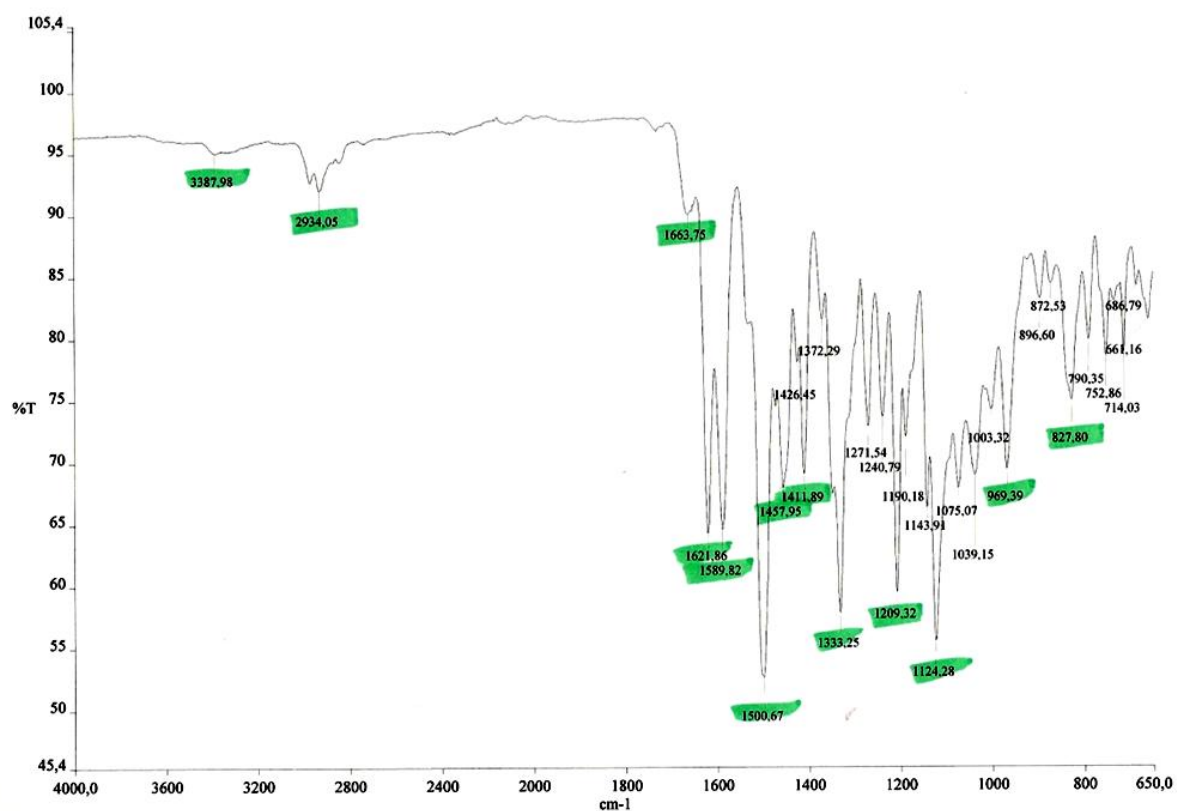


Figure 3. 28. Spectre infrarouge du Boranil 3.2.

Les signaux précédemment décrits pour les Boranils se retrouvent dans le spectre infrarouge (Figure 3. 28). Une bande supplémentaire à 1660 cm^{-1} correspond probablement à la fonction amide.

2.2.1.2. Propriétés optiques

Le Boranil **3.2** présente une bande d'absorption avec un maximum à 407 nm dans le dichlorométhane (Figure 3. 29). Son coefficient d'absorption molaire est de $56000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 470 nm, soit un déplacement de Stokes de 3300 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 7 % et le temps de vie de 0,22 ns.

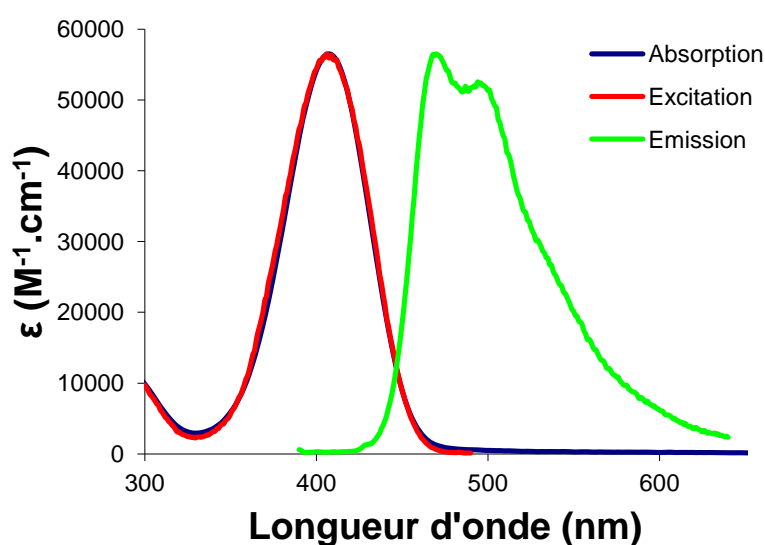


Figure 3. 29. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380\text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500\text{ nm}$) du Boranil **3.2** dans le dichlorométhane.

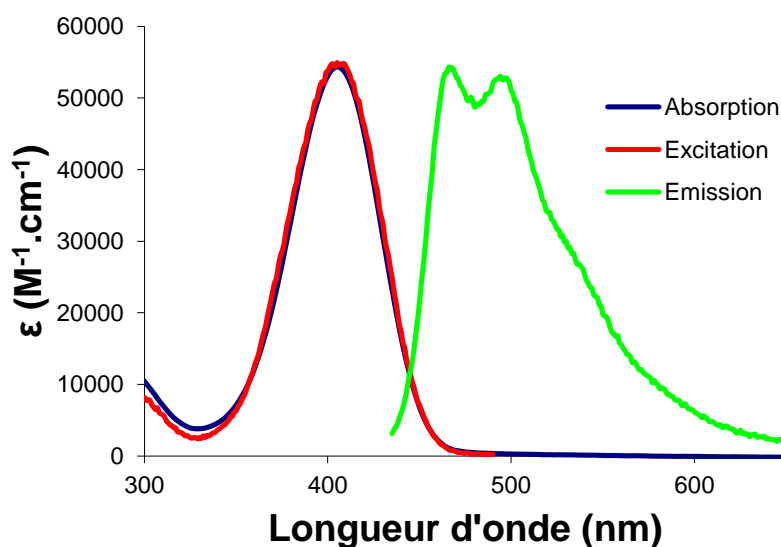


Figure 3. 30. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380\text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500\text{ nm}$) du Boranil **3.2** dans le toluène.

Dans le toluène, le Boranil **3.2** présente une bande d'absorption avec un maximum à 405 nm (Figure 3. 30). Son coefficient d'absorption molaire est de $54000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 466 nm. Le rendement quantique est de 6 % et le temps de vie de 0,20 ns.

Les propriétés d'absorption sont très peu affectées par la nature du solvant. Que se soit dans le dichlorométhane ou dans le toluène, l'émission est assez fine et structurée, probablement liée à une structure relativement rigide et à une forme résonante limite cyanine. Cependant, l'épaule, autour de 495 nm, de la bande d'émission dans le dichlorométhane, semble exacerbé dans le toluène. Il est possible que la présence de la fonction amide favorise les liaisons hydrogènes et les interactions intermoléculaires entraînant différentes conformations pour le Boranils. Cela expliquerait par ailleurs le faible rendement quantique observé quelque soit le solvant.

2.2.2. Formation d'amide aliphatique

2.2.2.1. Synthèse

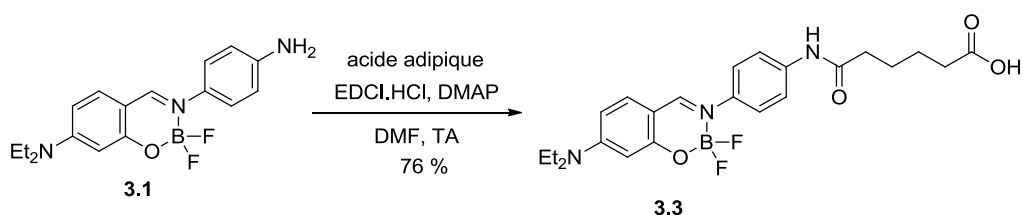


Figure 3. 31. Synthèse d'amide aliphatique par couplage peptidique.

Dans les mêmes conditions que précédemment, il est possible de former un amide aliphatique (Figure 3. 31). L'utilisation d'acide adipique permet de former un Boranil portant une fonction réactive terminale, acide carboxylique, pouvant à nouveau réagir dans une réaction de couplage peptidique. Après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé **3.3** est obtenu avec un rendement de 76 %.

La réaction de couplage entraîne la disparition du signal de l'amine à 4,89 ppm et l'apparition du signal du NH de l'amide à 9,34 ppm (Figure 3. 32).

Les bandes infrarouges correspondant à l'élongation de la liaison carbonyle de l'amide et de la fonction acide carboxyle se superposent autour de 1700 cm^{-1} (Figure 3. 33). Elles sont respectivement à 1706 cm^{-1} et vers 1670 cm^{-1} .

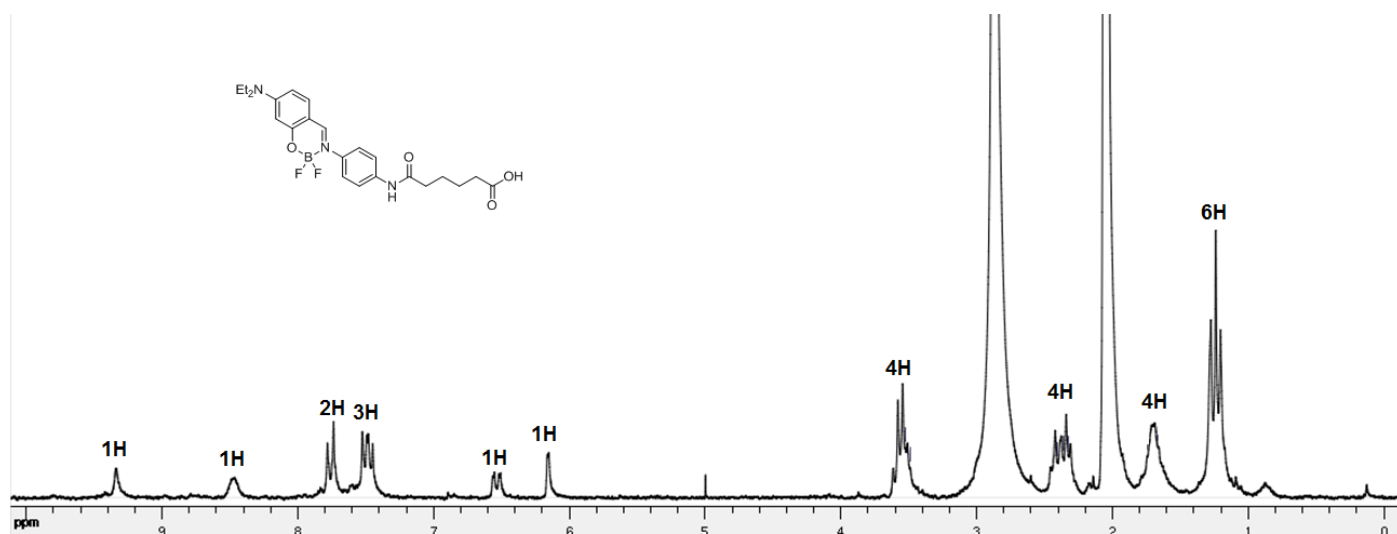


Figure 3.32. RMN proton du Boranil 3.3 dans l'acétone- d_6 .

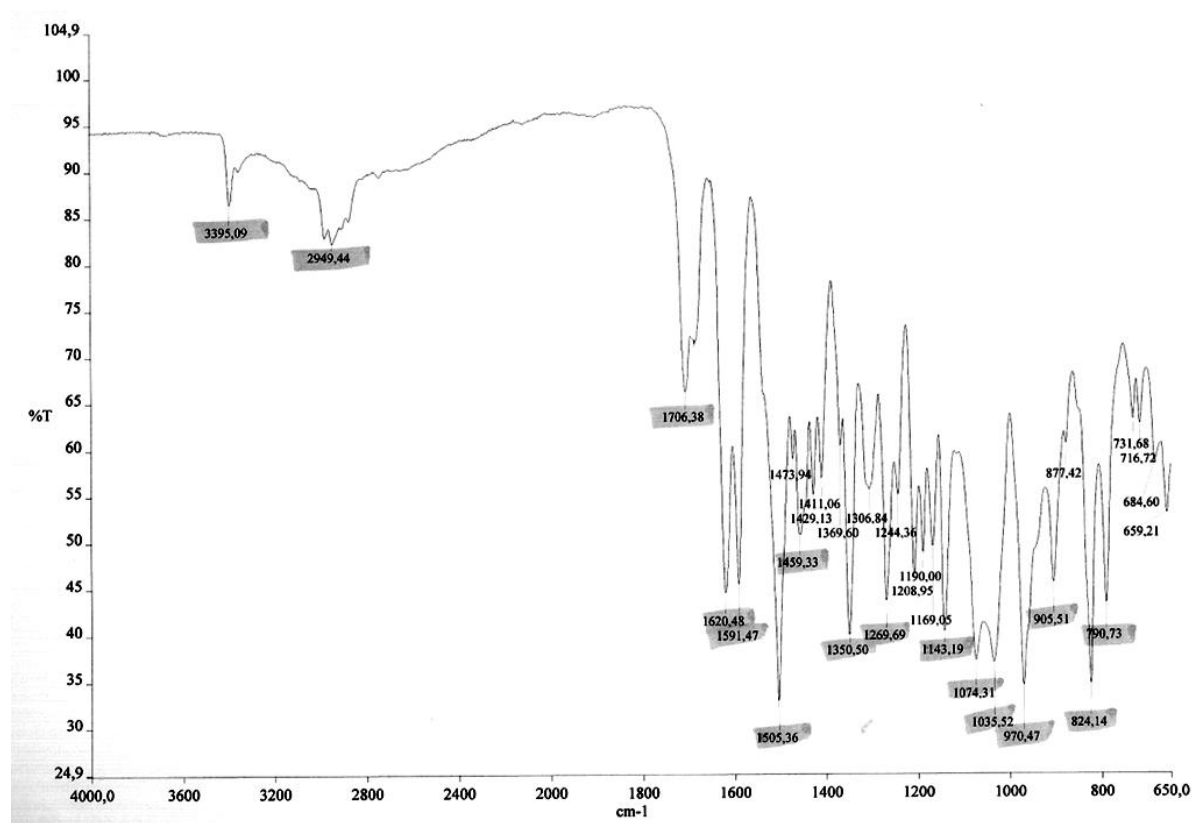


Figure 3.33. Spectre infrarouge du Boranil 3.3.

2.2.2.2. Propriétés optiques

Le Boranil **3.3** présente une bande d'absorption avec un maximum à 405 nm dans le dichlorométhane (Figure 3.34). Son coefficient d'absorption molaire est de $54000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Le maximum d'émission est à 468 nm, soit un déplacement de Stokes de 3300 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 4 % et le temps de vie de 0,20 ns.

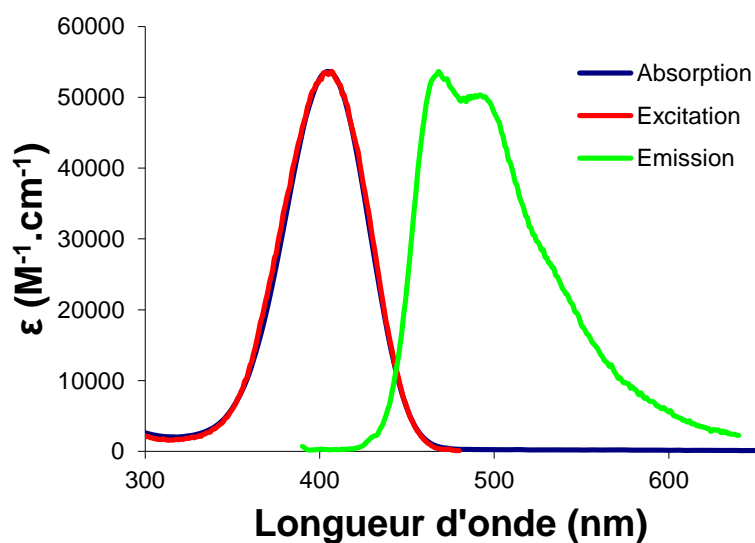


Figure 3. 34. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$) du Boranil **3.3** dans le dichlorométhane.

Dans le toluène, le Boranil **3.3** présente une bande d'absorption avec un maximum à 403 nm (Figure 3. 35). Son coefficient d'absorption molaire est de 42000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 493 nm. Le rendement quantique est de 3 % et le temps de vie de 0,21 ns.

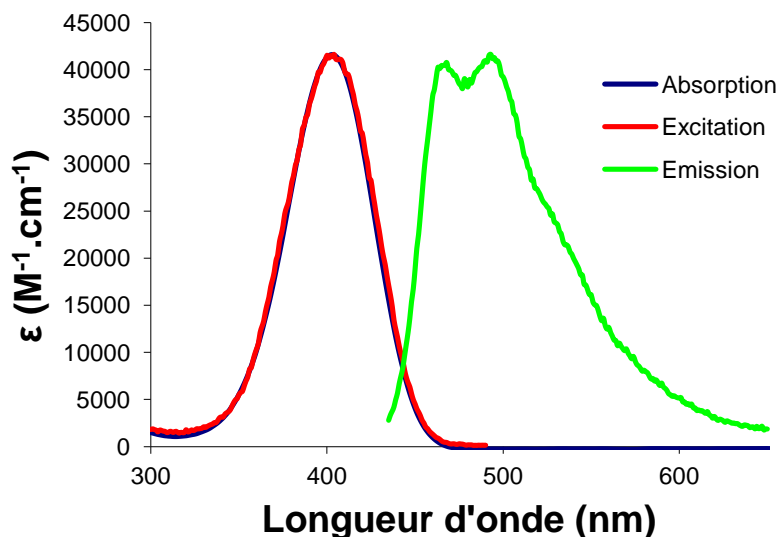


Figure 3. 35. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$) du Boranil **3.3** dans le toluène.

Les propriétés d'absorption sont très peu affectées par la nature du solvant. L'émission est assez fine et structurée avec plusieurs épaulements. Dans le toluène, le maximum d'émission

passé de 468 nm à 493 nm par rapport au dichlorométhane. Tout comme pour le Boranil **3.2**, une double bande d'émission est observée.

2.2.3. Formation d'imine

2.2.3.1. Synthèse

Le Boranil **3.1** permet aussi la synthèse d'imine par condensation avec un aldéhyde. Ici l'utilisation de 4-diéthylaminosalicylaldéhyde conduit à la formation d'un composé hybride Anil-Boranil avec un rendement de 51 % (Figure 3. 36). Ce composé pourrait s'avérer intéressant pour construire des complexes hétéroditopiques, les bases de Schiff étant de bon complexant pour les métaux de transition (Cf. intro chapitre 2). Des modifications des propriétés de luminescence pourraient être observées en présence de sels métalliques et pourrait donc être la base d'un système de détection.

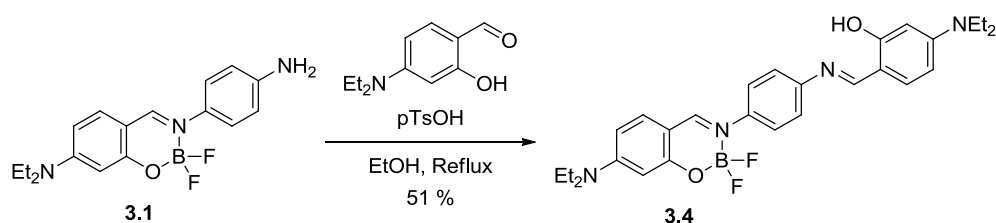


Figure 3. 36. Synthèse d'imine.

Les signaux des imines du Boranil et de l'anil se superposent à 8,42 ppm (Figure 3. 37).

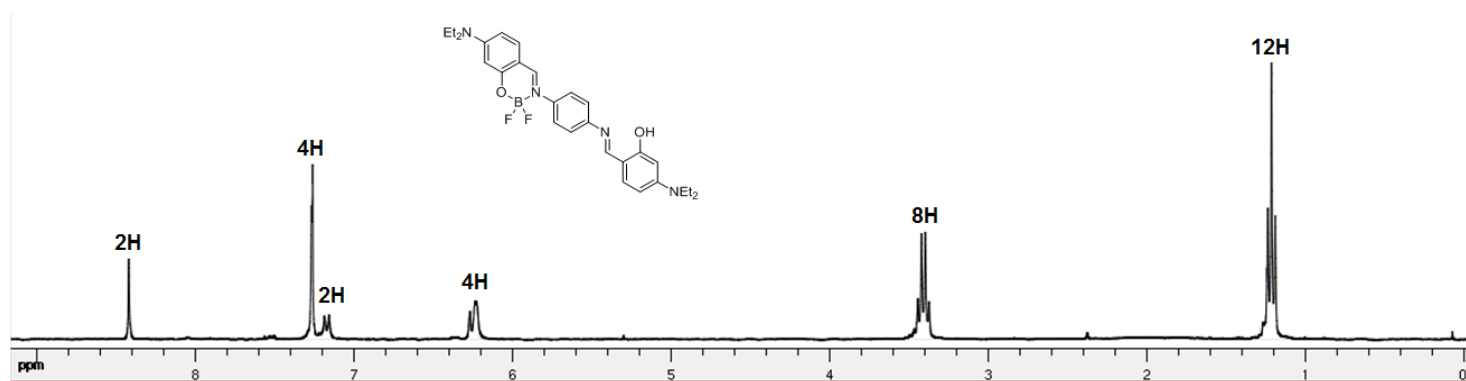


Figure 3. 37. RMN proton du Boranil **3.4** dans l'acétone- d_6 .

Les signaux N-alkyl autour de 2950 cm^{-1} sont ici exacerbés du fait de la superposition des réponses correspondant à chacune des fonctions diéthylamines portées par le Boranil d'une part et l'anil d'autre part (Figure 3. 38).

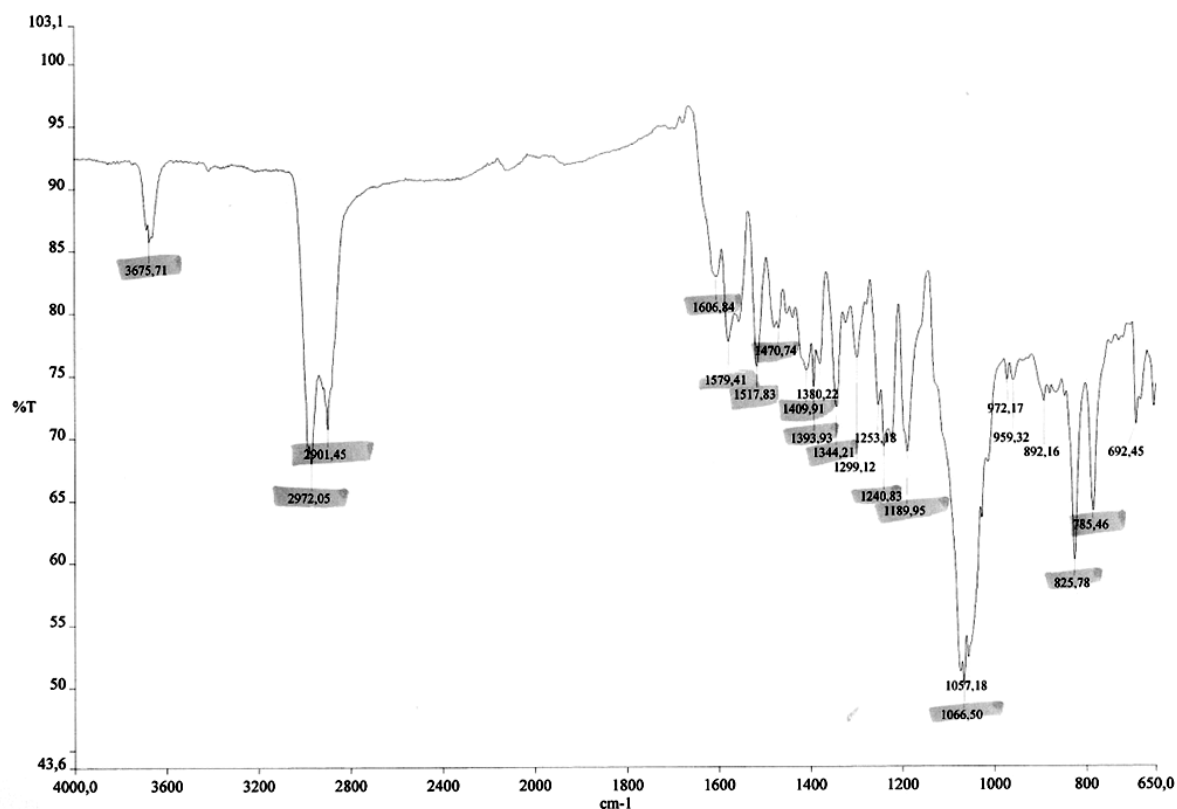


Figure 3.38. Spectre infrarouge du Boranil 3.4.

2.2.4. Propriétés optiques

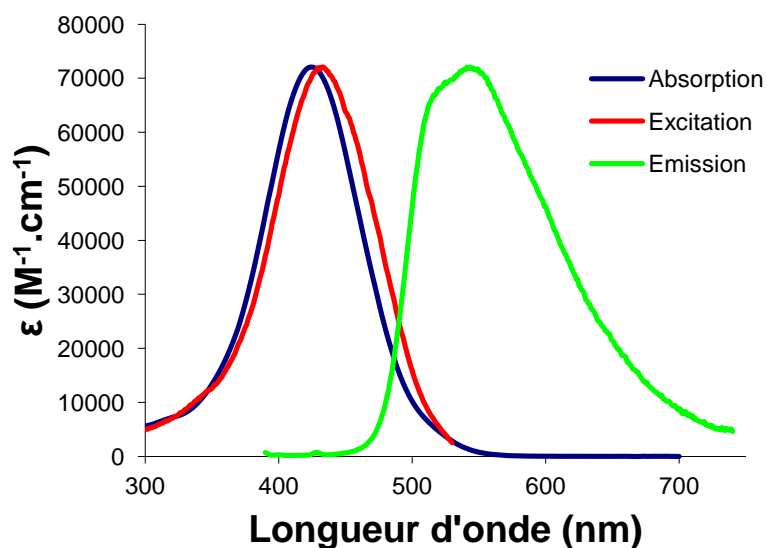


Figure 3.39. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$) du Boranil 3.4 dans le dichlorométhane.

Le Boranil 3.4 présente une bande d'absorption avec un maximum à 425 nm dans le dichlorométhane (Figure 3.39). Son coefficient d'absorption molaire est de $72000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Le maximum d'émission est à 541 nm, soit un déplacement de Stokes de 5000 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 5 % et le temps de vie de 1,27 ns.

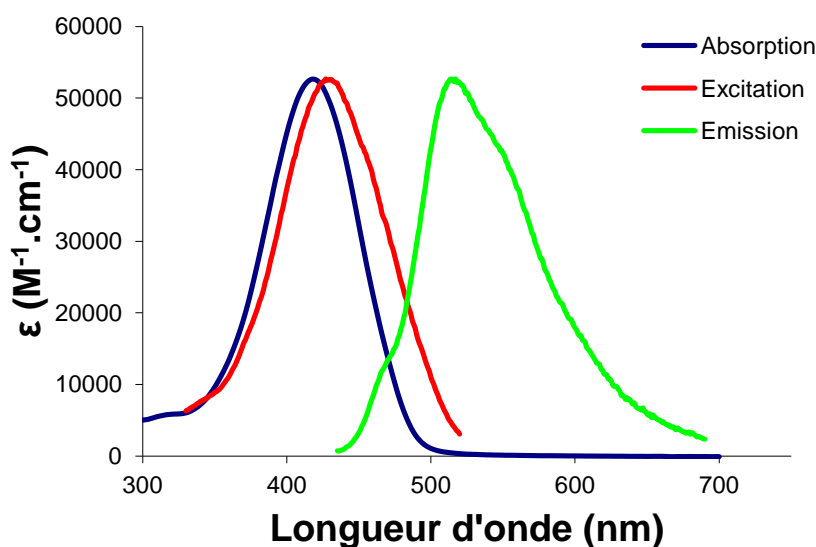


Figure 3. 40. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$) du Boranil **3.4** dans le toluène.

Dans le toluène, le Boranil **3.4** présente une bande d'absorption avec un maximum à 418 nm (Figure 3. 40). Son coefficient d'absorption molaire est de $53000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 514 nm, soit un déplacement de Stokes de 4500 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 10 % et le temps de vie de 0,83 ns.

Le spectre d'excitation ne se superpose pas parfaitement avec le spectre d'absorption. L'hypothèse pour expliquer cela réside dans le fait que la fluorescence peut être due à l'émission de l'anil et/ou du Boranil et que leur maximum d'absorption peuvent être décalés. Cela semble en accord avec la forme de la bande d'émission qui semble résulter de la superposition de plusieurs bandes. En fonction de la longueur où il est observé, la forme du spectre d'excitation peut ainsi varier.

2.3. Formation d'urée

2.3.1. Formation d'urée aromatique

2.3.1.1. Synthèse

Le Boranil **3.1** a été utilisé pour la synthèse d'urée aromatique par réaction avec le diphosgène (Figure 3. 41). Un intermédiaire isocyanate est formé mais non isolée. L'urée est ensuite formée par réaction avec la p-anisidine dans du THF à chaud. Après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé **3.5** est obtenu avec un rendement de 37 %.

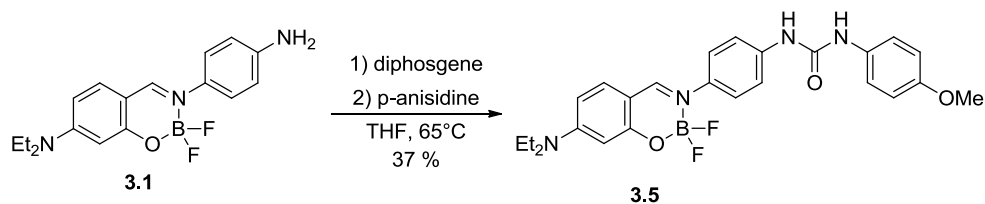


Figure 3. 41. Synthèse d'urée aromatique.

La réaction entraîne la disparition du signal de l'amine à 4,89 ppm et l'apparition de signaux NH de l'urée à 7,64 ppm et 7,51 ppm ainsi qu'un signal de la fonction méthoxyle à 3,68 ppm (Figure 3. 42).

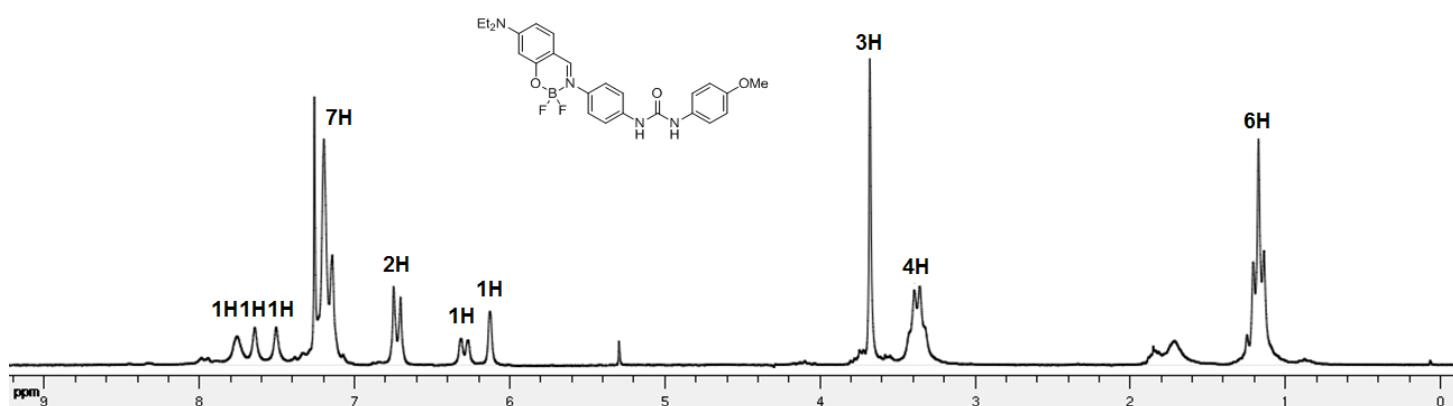
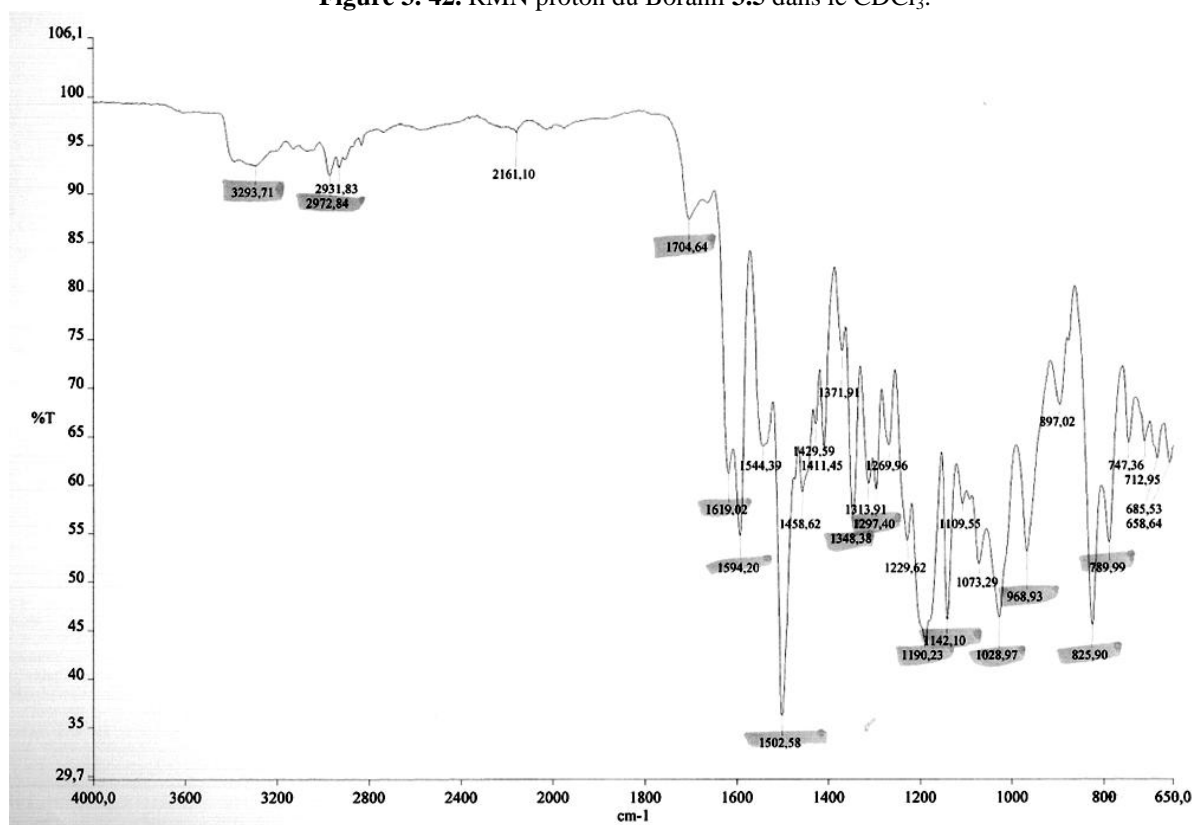
Figure 3. 42. RMN proton du Boranil 3.5 dans le CDCl_3 .

Figure 3. 43. Spectre infrarouge du Boranil 3.5.

L'observation d'une bande à 1705 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la liaison carbonyle, dans le spectre infrarouge du composé **3.5** (Figure 3. 43), confirme la présence de l'urée.

2.3.1.2. Propriétés optiques

Le Boranil **3.5** présente une bande d'absorption avec un maximum à 405 nm dans le dichlorométhane (Figure 3. 44). Son coefficient d'absorption molaire est de $46000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 476 nm, soit un déplacement de Stokes de 3700 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 4 % et le temps de vie de 0,20 ns.

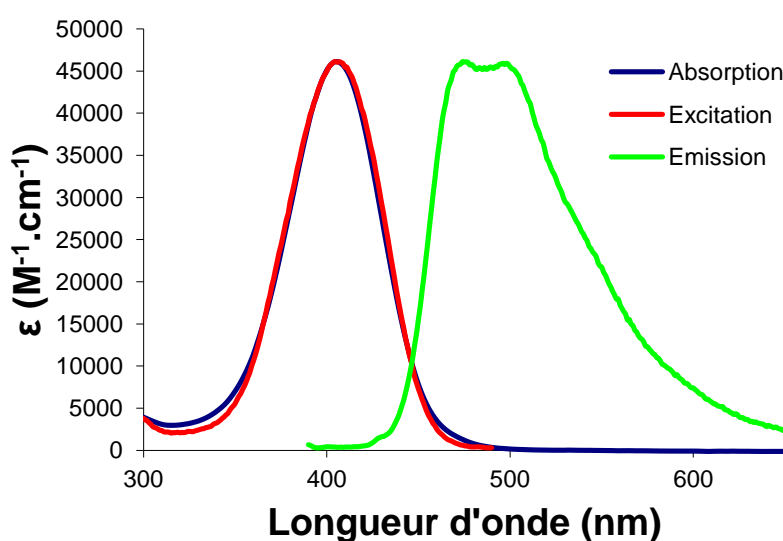


Figure 3. 44. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380\text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500\text{ nm}$) du Boranil **3.5** dans le dichlorométhane.

Dans le toluène, le Boranil **3.5** présente une bande d'absorption avec un maximum à 403 nm (Figure 3. 45). Son coefficient d'absorption molaire est de $46000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 499 nm. Le rendement quantique est de 4 % et le temps de vie de 0,19 ns.

Les propriétés d'absorption sont très peu affectées par la nature du solvant. Que se soit dans le dichlorométhane ou dans le toluène, l'émission est assez structurée, probablement du fait d'une structure relativement rigide favorisée par une forme résonante limite de type cyanine. Encore une fois, une double bande d'émission dont le maximum dépend de la nature du solvant utilisé est observé.

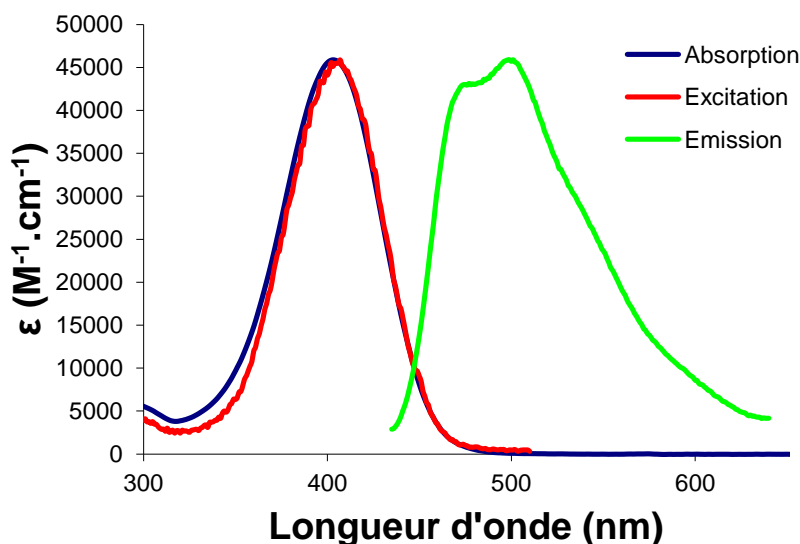


Figure 3. 45. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$) du Boranil **3.5** dans le toluène.

2.3.2. Formation d'urée aliphatique

2.3.2.1. Synthèse

Le même procédé permet la synthèse d'urée aliphatique (Figure 3. 46). L'isocyanate généré in-situ par réaction avec le diphosgène réagit avec l'hexylamine pour former le Boranil **3.6** avec un rendement de 68 %.

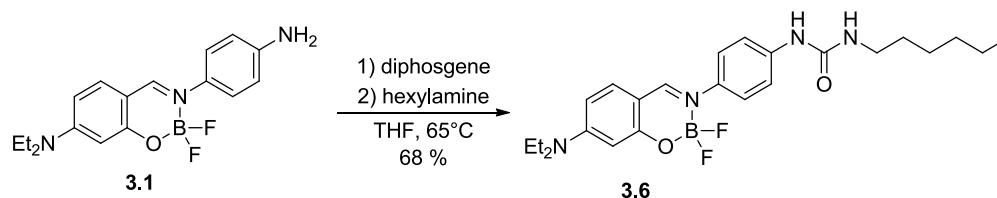


Figure 3. 46. Synthèse d'urée aliphatique.

La réaction entraîne la disparition du signal de l'amine à 4,89 ppm. En revanche les signaux NH de l'urée ne sont pas observés (Figure 3.47).

La présence d'une bande à 1674 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du composé **3.6** (Figure 3. 48), attribuable à l'élongation de la liaison carbonyle, permet de confirmer la présence de la fonction urée.

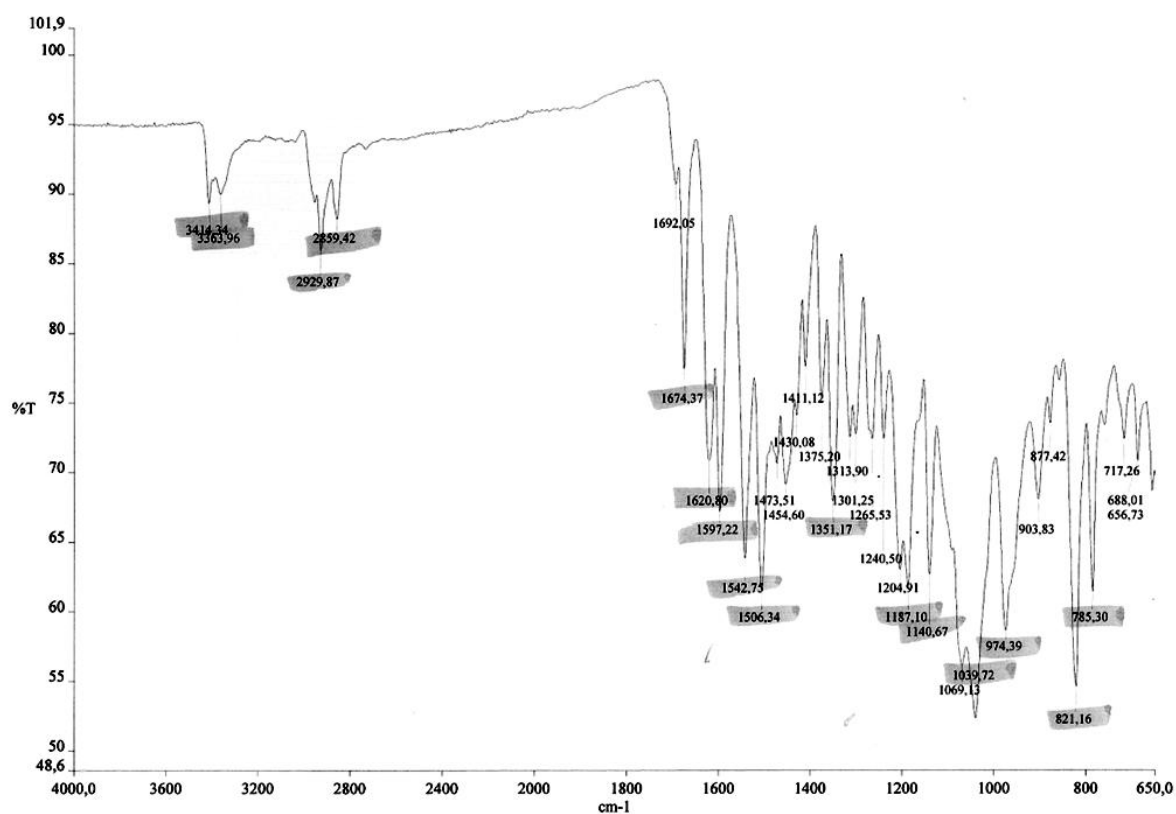
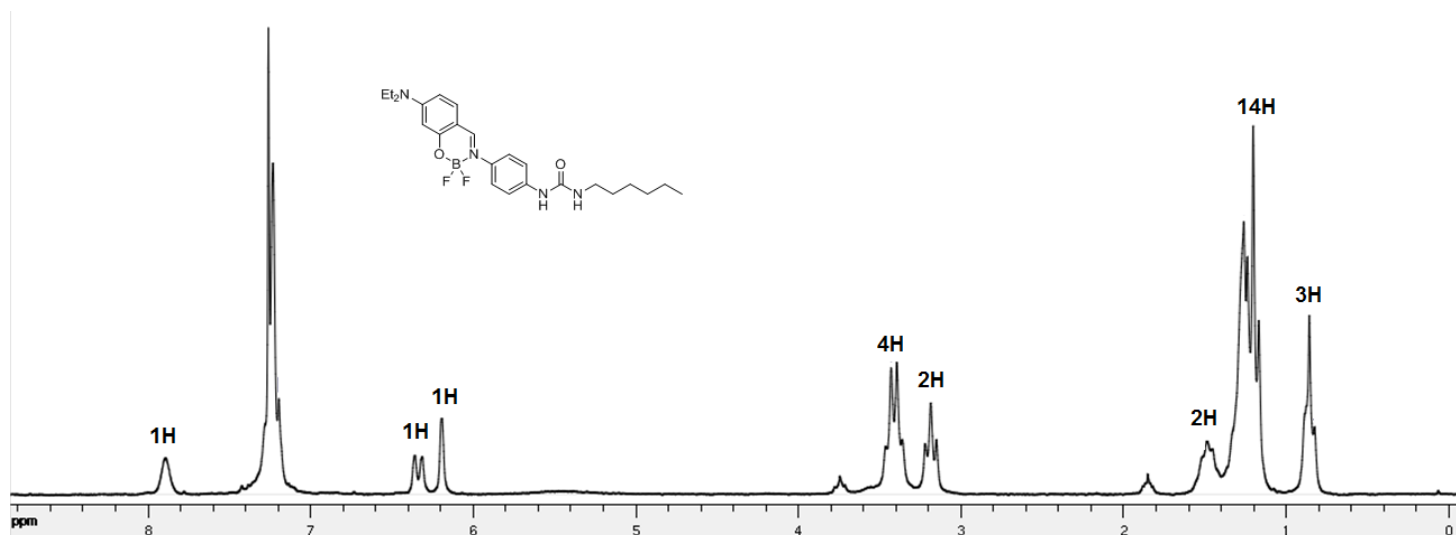


Figure 3. 48. Spectre infrarouge du Boranil 3.6.

2.3.2.2. Propriétés optiques

Le Boranil **3.6** présente une bande d'absorption avec un maximum à 404 nm dans le dichlorométhane (Figure 3. 49). Son coefficient d'absorption molaire est de 53000 M⁻¹.cm⁻¹. Le maximum d'émission est à 497 nm. Le rendement quantique est de 3 % et le temps de vie de 0,18 ns.

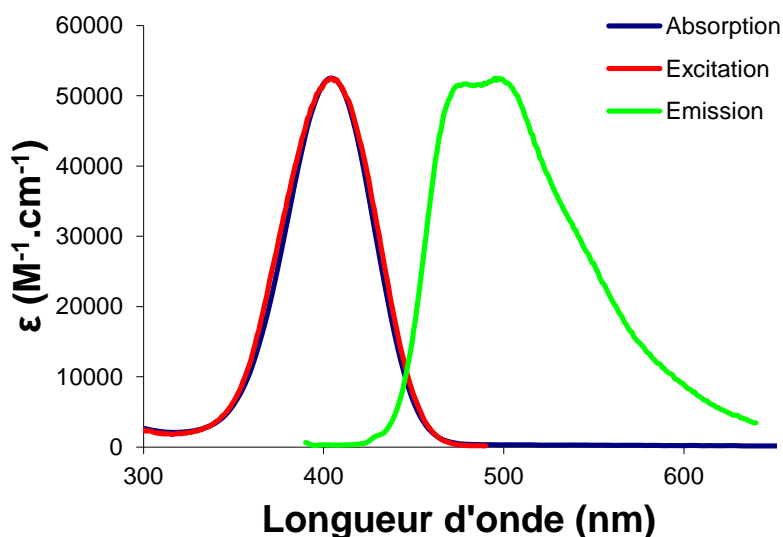


Figure 3. 49. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$) du Boranil **3.6** dans le dichlorométhane.

Dans le toluène, le Boranil **3.6** présente une bande d'absorption avec un maximum à 404 nm (Figure 3. 50). Son coefficient d'absorption molaire est de $47000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 499 nm. Le rendement quantique est de 3 % et le temps de vie de 0,18 ns.

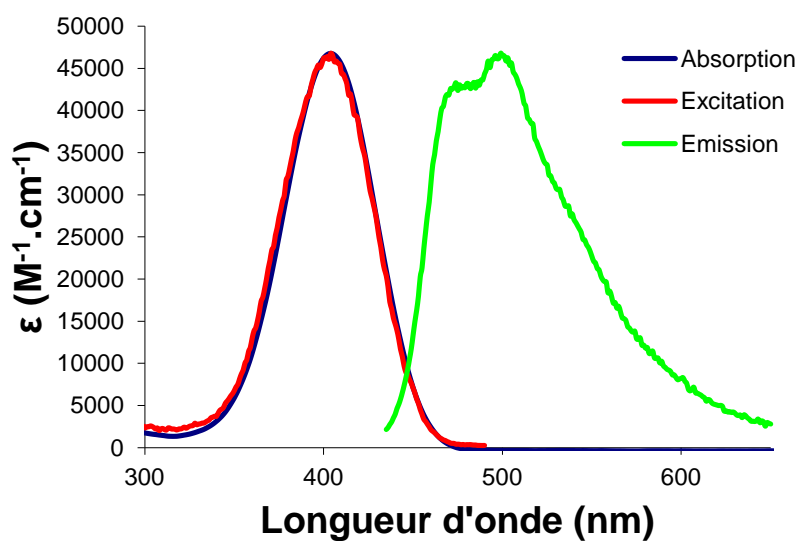


Figure 3. 50. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$) du Boranil **3.6** dans le toluène.

Les propriétés d'absorption sont très peu affectées par la nature du solvant utilisé. En revanche, l'effet de la fonction urée sur les émissions est encore une fois observée avec deux bandes, autour de 470 nm et 500 nm, qui évolue en fonction du solvant de mesure.

2.4. Formation de thiourée

2.4.1. Formation de thiourée aromatique

2.4.1.1. Synthèse

D'une façon analogue à la synthèse d'urée, le Boranil **3.1** donne accès à des thiourées par réaction avec le thiophosgène (Figure 3. 51). Un intermédiaire isothiocyanate est formé mais non isolée dans le cas présent. L'urée est ensuite formée par réaction avec la p-anisidine dans du THF à chaud. Après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé **3.7** est obtenu avec un rendement de 89 %.

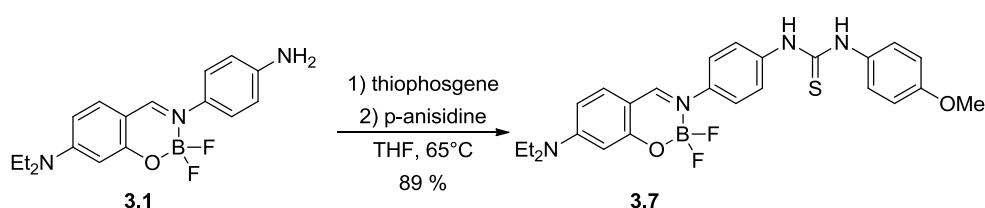


Figure 3. 51. Synthèse de thiourée aromatique

La réaction entraîne la disparition du signal de l'amine à 4,89 ppm et l'apparition de signaux NH de l'urée à 9,01 ppm et 8,94 ppm ainsi qu'un signal de la fonction méthoxyle à 3,81 ppm (Figure 3. 52).

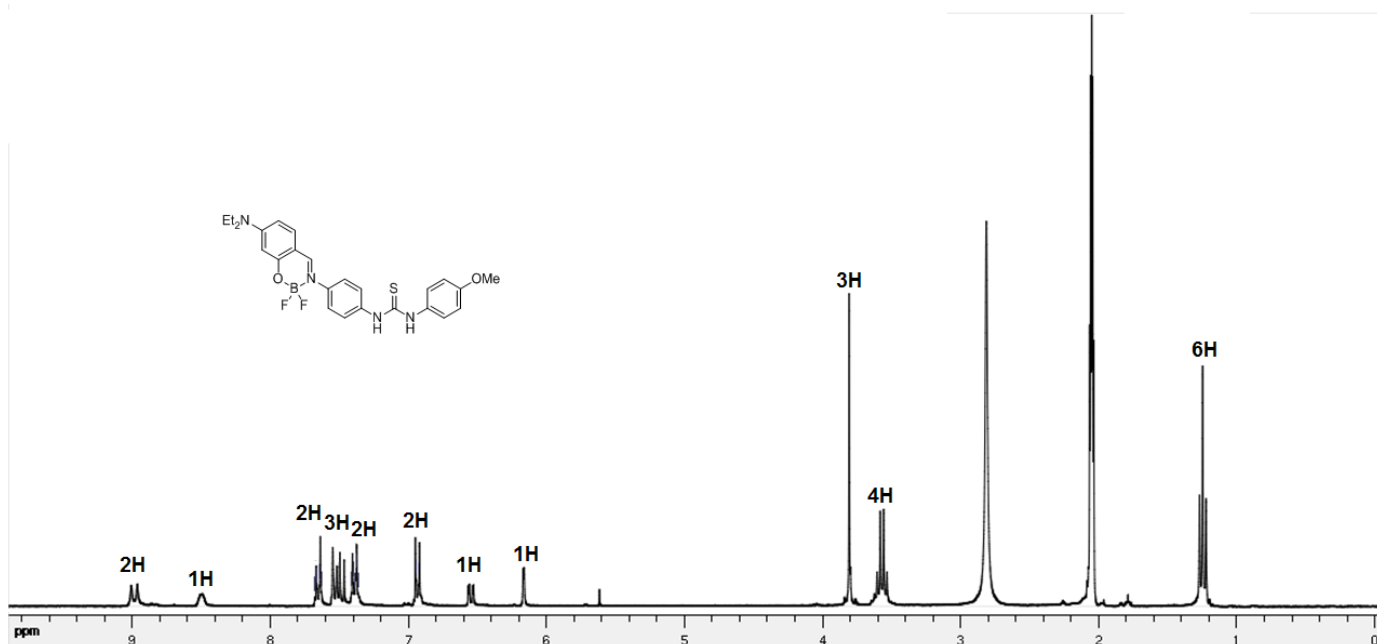


Figure 3. 52. RMN proton du Boranil **3.7** dans l'acétone- d_6 .

La bande à 1699 cm^{-1} , bien que faible, correspond probablement à l'élongation de la liaison C=S de la fonction thiourée du composé **3.7** (Figure 3. 53).

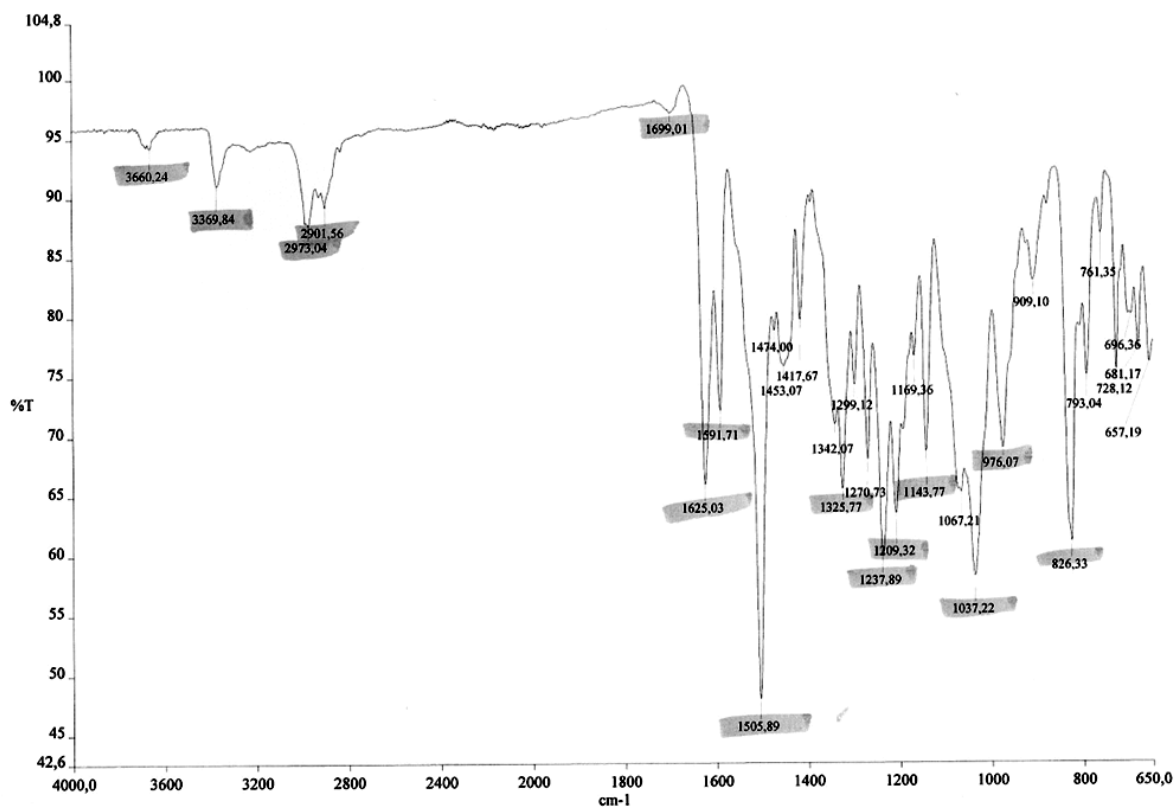


Figure 3. 53. Spectre infrarouge du Boranil 3.7.

2.4.1.2. Propriétés optiques

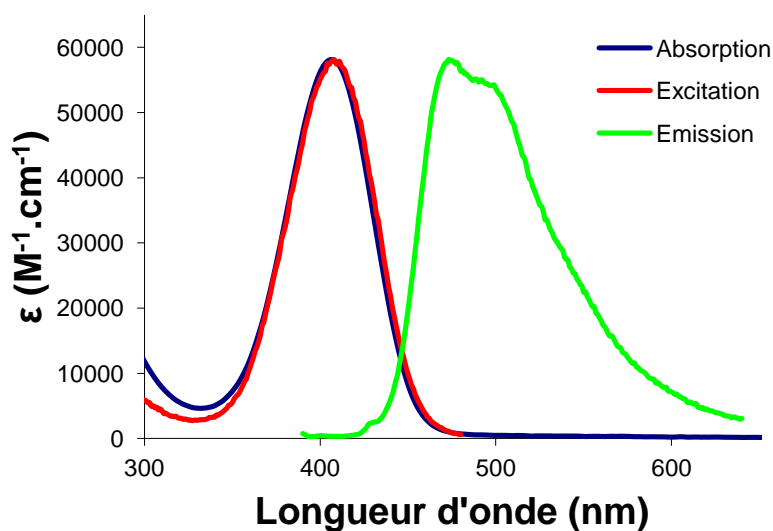


Figure 3. 54. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380\text{nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500\text{ nm}$) du Boranil 3.7 dans le dichlorométhane.

Le Boranil 3.7 présente une bande d'absorption avec un maximum à 406 nm dans le dichlorométhane (Figure 3. 54). Son coefficient d'absorption molaire est de $58000\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Le maximum d'émission est à 473 nm, soit un déplacement de Stokes de 3500 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 8 % et le temps de vie de 0,27 ns.

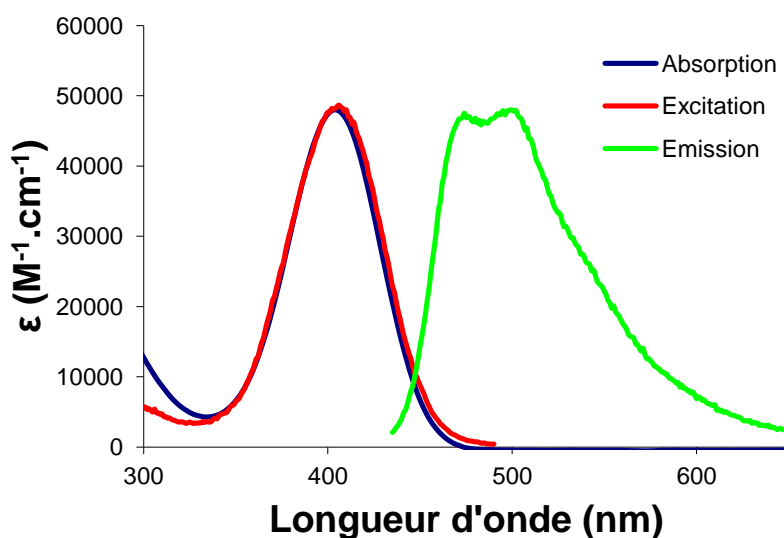


Figure 3. 55. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$) du Boranil **3.7** dans le toluène.

Dans le toluène, le Boranil **3.7** présente une bande d'absorption avec un maximum à 404 nm (Figure 3. 55). Son coefficient d'absorption molaire est de 48000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 499 nm, soit un déplacement de Stokes de 4700 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 6 % et le temps de vie de 0,23 ns.

Les propriétés d'absorption sont ici légèrement modifiées avec un effet hypochrome observé en passant du dichlorométhane au toluène. Que se soit dans le dichlorométhane ou dans le toluène, l'émission est encore une fois assez structurée. Cependant, l'épaule, autour de 495 nm, de la bande d'émission dans le dichlorométhane, semble exacerbé dans le toluène. Il est possible que la présence de la fonction thiourée favorise, elle aussi, les liaisons hydrogènes et les interactions intermoléculaires entraînant différentes conformations pour le Boranils. Cela expliquerait par ailleurs le faible rendement quantique observé quelque soit la nature du solvant.

2.4.2. Formation de l'isothiocyanate

2.4.2.1. Synthèse

La formation de thiourée aliphatique a été effectuée en deux étapes. Le protocole expérimental est le même que pour la thiourée aromatique mais dans le cas présent, l'intermédiaire isocyanate **3.8** a été isolé (Figure 3. 56). Il s'avère stable et ne nécessite pas de

précaution de stockage ou d'utilisation particulière. La réaction entraîne la disparition du signal de l'amine à 4,89 ppm (Figure 3. 57).

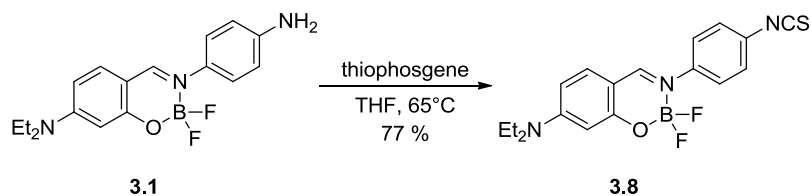
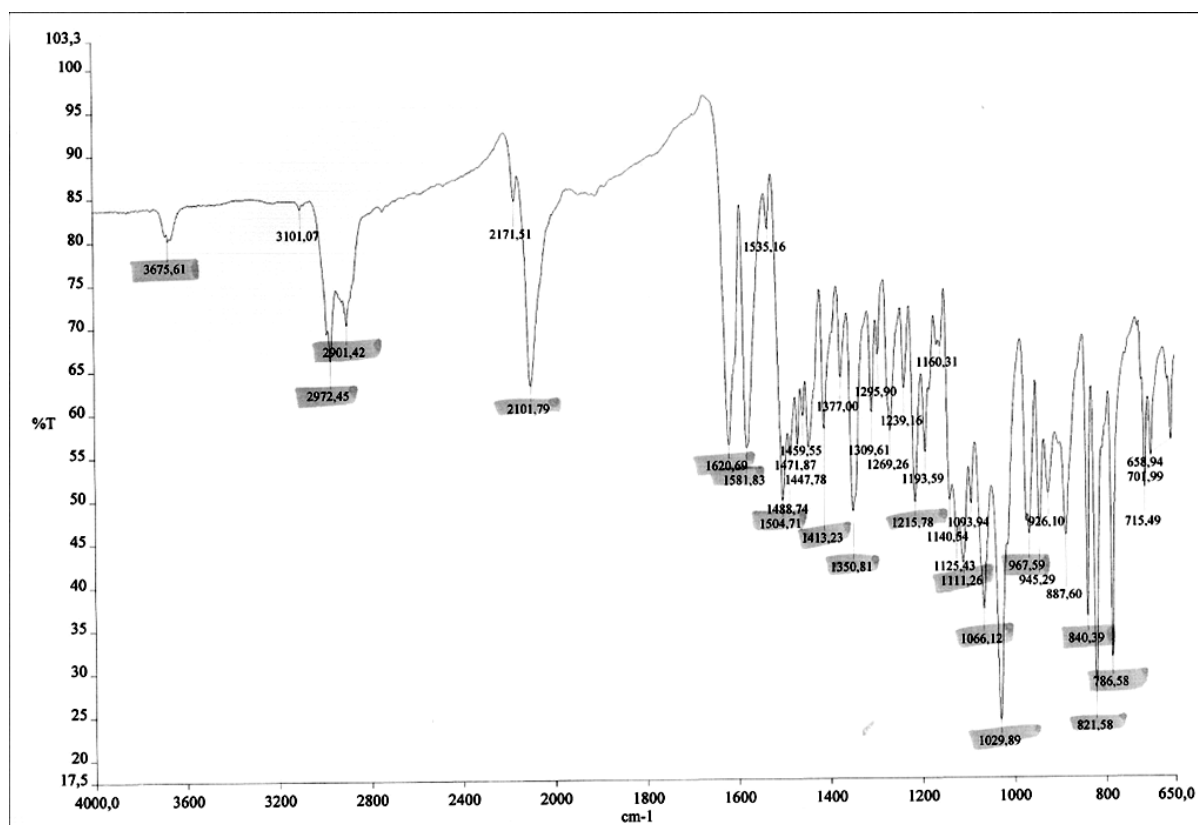
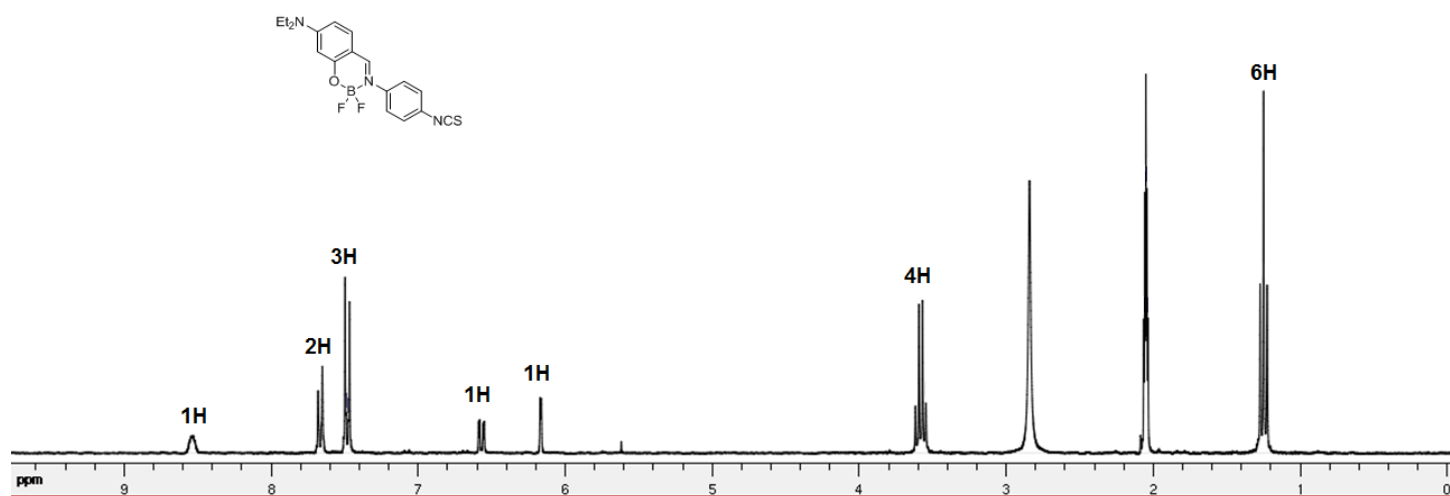


Figure 3. 56. Synthèse de l'isothiocyanate.



Une bande caractéristique de la présence de la fonction $N=C=S$ est observée à 2100 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du composé **3.8** (Figure 3.58).

2.4.2.2. Propriétés optiques

Le Boranil **3.8** présente une bande d'absorption avec un maximum à 414 nm dans le dichlorométhane (Figure 3. 59). Son coefficient d'absorption molaire est de $71000\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 468 nm , soit un déplacement de Stokes de 2800 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 16% et le temps de vie de $0,49\text{ ns}$.

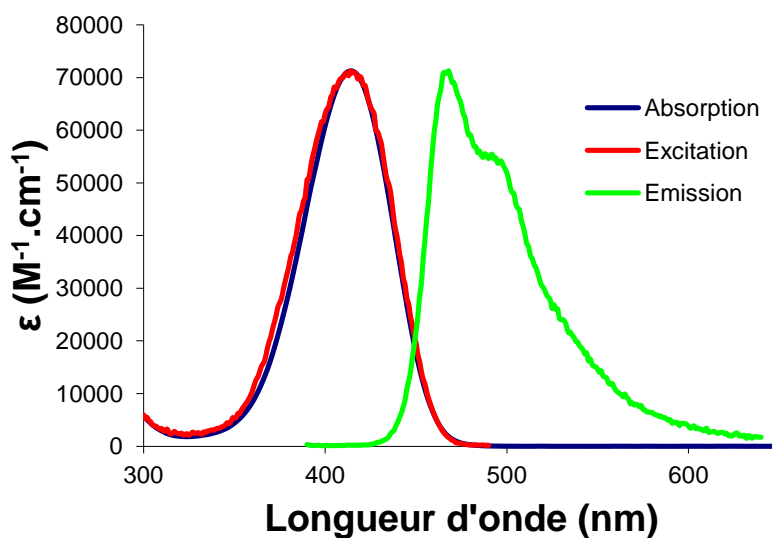


Figure 3. 59. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380\text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500\text{ nm}$) du Boranil **3.8** dans le dichlorométhane.

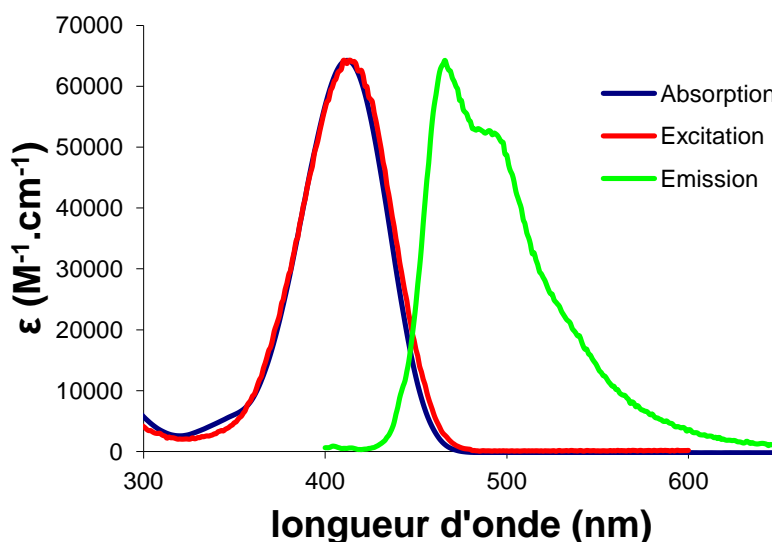


Figure 3. 60. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 390\text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 490\text{ nm}$) du Boranil **3.8** dans le toluène.

Dans le toluène, le Boranil **3.8** présente une bande d'absorption avec un maximum à 412 nm (Figure 3. 60). Son coefficient d'absorption molaire est de $64000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 466 nm, soit un déplacement de Stokes de 2800 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 18 % et le temps de vie principal est de 0,37 ns.

Les propriétés d'absorption sont très peu affectées par le solvant de mesure. L'émission est assez fine et structurée, probablement du fait de la rigidité de la structure favorisée par une forme mésomère résonante de type cyanine. En revanche aucune double bande n'est observée pour le Boranil **3.8**. Ce phénomène semble donc bien lié à la présence d'une fonction (amide, urée, thiourée) permettant des liaisons hydrogènes. Les rendements quantiques de fluorescence dans le dichlorométhane et le toluène sont plutôt bons.

2.4.3. Formation de thiourée aliphatique

2.4.3.1. Synthèse

Le Boranil **3.8** permet donc l'accès à différents dérivés thiourée et peut être utilisée comme fonction de greffage. Il a été utilisé pour la synthèse de thiourée aliphatique par réaction avec l'hexylamine (Figure 3. 61). Après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé **3.9** est obtenu avec un rendement de 73 %.

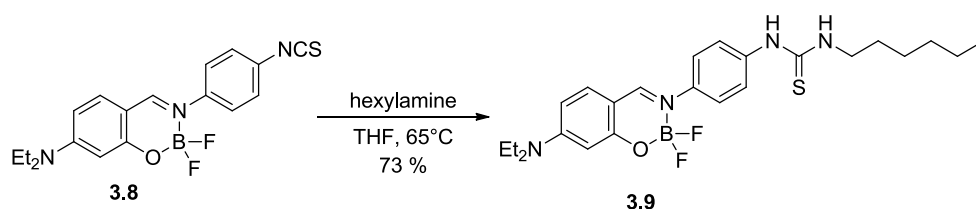


Figure 3. 61. Synthèse de thiourée aliphatique.

La réaction entraîne l'apparition de signaux NH de la thiourée à 8,04 ppm et 6,31 ppm (Figure 3. 62).

La bande à 1697 cm^{-1} , bien que faible, correspond probablement à l'élongation de la liaison C=S de la fonction thiourée du composé **3.9** (Figure 3. 63).

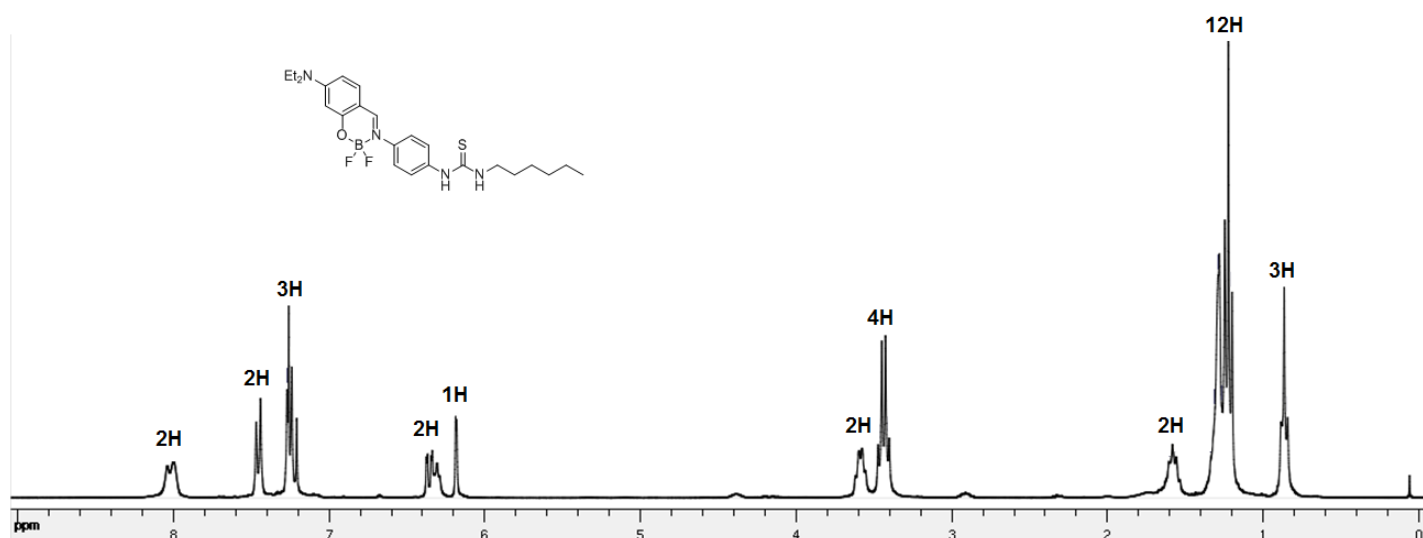
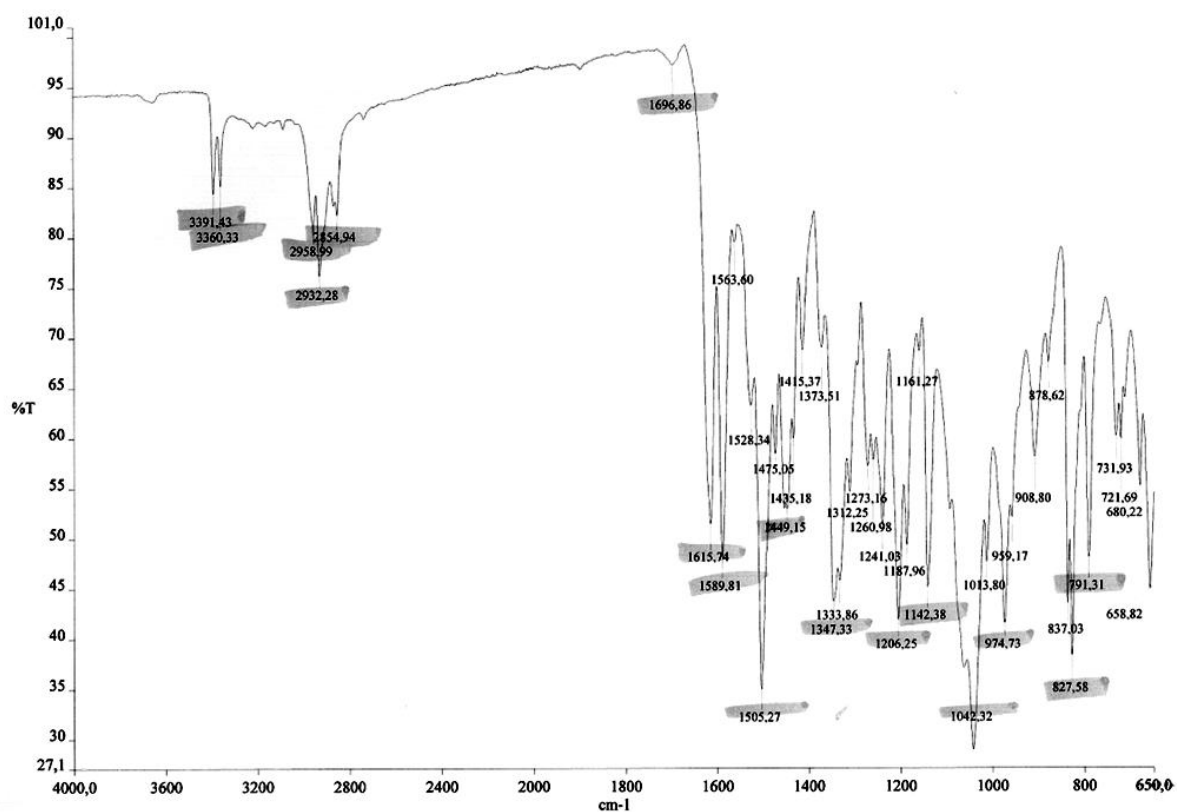
Figure 3. 62. RMN proton du Boranil 3.9 dans le CDCl₃.

Figure 3. 63. Spectre infra-rouge du Boranil 3.9.

2.4.3.2. Propriétés optiques

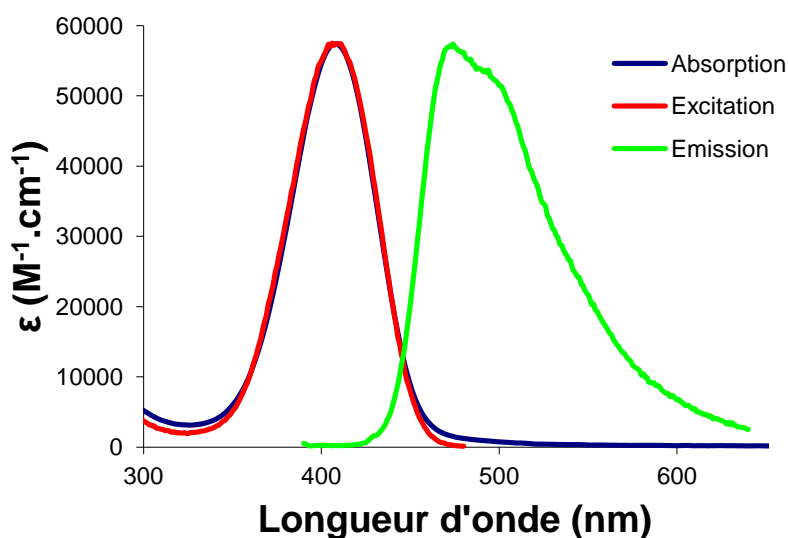


Figure 3. 64. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$) du Boranil **3.9** dans le dichlorométhane.

Le Boranil **3.9** présente une bande d'absorption avec un maximum à 408 nm dans le dichlorométhane (Figure 3. 64). Son coefficient d'absorption molaire est de $57000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 474 nm, soit un déplacement de Stokes de 3400 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 10 % et le temps de vie de 0,35 ns.

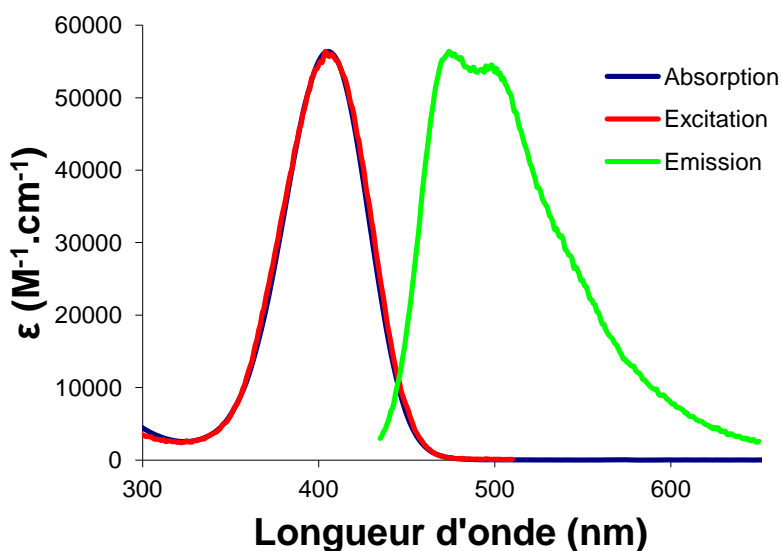


Figure 3. 65. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$) du Boranil **3.9** dans le toluène.

Dans le toluène, le Boranil **3.9** présente une bande d'absorption avec un maximum à 408 nm (Figure 3. 65). Son coefficient d'absorption molaire est de $56000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum

d'émission est à 474 nm, soit un déplacement de Stokes de 3600 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 7 % et le temps de vie de 0,37 ns.

Les propriétés d'absorption sont très peu affectées par le solvant de mesure. En revanche, l'exacerbation de l'épaulement, autour de 495 nm, dans le toluène et encore une fois observée. Les fonctions amides, urées et thiourées semblent donc entraîner un phénomène assez similaire mais difficile à caractériser avec certitude.

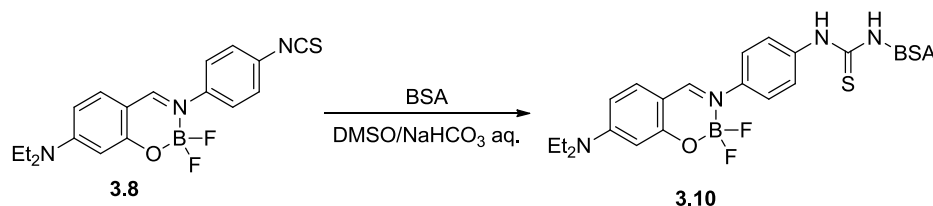
Comme il vient d'être démontré, les Boranils sont des fluorophores robustes dans de très nombreuses conditions synthétiques. Qu'il s'agisse de réduction ou de couplages croisés catalysés au palladium, de couplage peptidique, de réactions avec le diphosgène ou bien le thiophosgène, les Boranils ne semblent pas subir de décomposition et permettent d'obtenir de nombreuses fonctions avec généralement de bons rendements.

Les propriétés optiques de ces Boranils présentent des coefficients d'absorptions compris entre 46000 et 71000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et des rendements quantiques allant de 2 à 16 % dans le dichlorométhane. L'influence de la polarité du solvant est bien moins nette que pour les Boranils étudiés précédemment, révélant un caractère de transfert de charge moins prononcé. Par ailleurs l'introduction de fonction structurantes (amide, urée, thiourée) a peut-être pour effet d'induire des interactions intermoléculaires plus importantes. Cela entraîne une augmentation de la désactivation non radiative et par voie de conséquence une chute des rendements quantiques.

L'aspect très positif de cette étude de post-fonctionnalisation réside dans la possibilité d'accéder à de très nombreuses fonctions réactives: amine, imine, acide, isothiocyanate... Cela ouvre la voie à des applications diverses comme par exemple le marquage de matériel d'intérêt biologique ou présentant des propriétés physiques intéressantes tel que la génération de mésophases.

3. Test préliminaire de marquage de protéine

Afin d'évaluer le potentiel du Boranil-ITC **3.8** pour le marquage de matériel biologique, une protéine témoin, l'Albumine de Sérum Bovin (BSA), a été utilisée (Figure 3. 66). La réaction de marquage se fait dans une solution aqueuse de NaHCO_3 contenant la BSA, à laquelle est ajouté un large excès de Boranil-ITC en solution dans le DMSO. Les fonctions amines des chaînes latérales portées par les lysines de la protéine réagissent avec l'isothiocyanate pour former des fonctions thiourées à température ambiante. Le mélange



L'échantillon ainsi obtenu est analysé par spectroscopie en comparant avec une gamme de solution de PBS contenant la BSA et une quantité définie de Boranil **3.9** utilisé comme référence. Les données spectrales recueillies sont rassemblées dans le Tableau 3. 1.

Composition de la solution	$n_{eq.}^{(a)}$	λ_{abs} (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm ⁻¹)	$\Phi_F^{(b)}$	τ (ns)
BSA	-	277	43000	-	-	-	-
BSA / 1 eq. composé 3.9	0,8	277	52000	508	5400	0,04	0,91 (59 %); 3,35 (41 %)
	0,9	399	33000				
BSA / 5 eq. composé 3.9	4,9	277	97000	535	6500	0,02	0,74 (75 %); 3,12 (25 %)
	5,0	397	181000				
BSA / 10 eq. composé 3.9	11,5	277	169000	539	6600	0,02	0,68 (79 %); 3,06 (21 %)
	10,7	397	384000				
BSA marquée 3.10	17,0	277	230000	513	5600	0,47	0,92 (66 %); 3,14 (34 %)
	17,1	399	615000				

La mesure de l'absorption de solution contenant respectivement 1,5 ou 10 équivalents de Boranil **9** (Figure 3. 67), a permis de déterminer, après soustraction du spectre de la BSA non marquée, que chaque Boranil présente un coefficient d'absorption molaire moyen de 11000 M⁻¹.cm⁻¹ à 277 nm et 36000 M⁻¹.cm⁻¹ à 397/399 nm. Considérant ces valeurs moyennes, la comparaison des bandes à 277 et à 399 pour la BSA marquée indique qu'approximativement dix-sept unités Boranils ont été liées à la protéine.

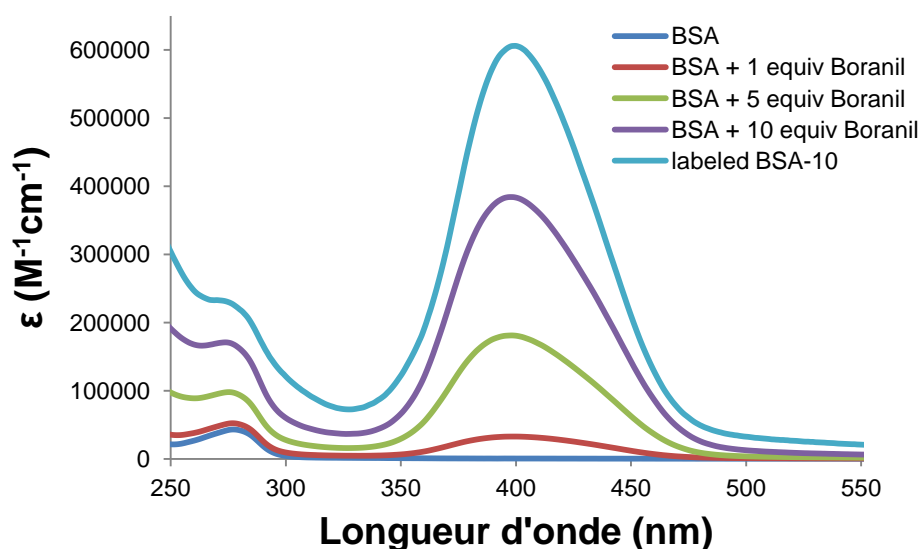


Figure 3. 67. Spectre d'absorption de la BSA seule, de mélanges BSA-Boranil **3.9** et de la BSA marquée **3.10**.

Dans le PBS, la BSA marquée **3.10** présente une bande d'absorption avec un maximum à 399 nm. Son coefficient d'absorption molaire, déterminé par comparaison avec la référence **3.9**, est de $615000 M^{-1}.cm^{-1}$. Le maximum d'émission est à 413 nm, soit un déplacement de Stokes de $5600 cm^{-1}$. Le rendement quantique est de 47 % et les temps de vie sont de 0,92 ns (66 %) et 3,14 ns (34 %). Plusieurs temps de vie différents sont observés, probablement dû au fait que chaque Boranil se trouve dans un environnement différent dans la protéine, induisant des propriétés émissives différentes.

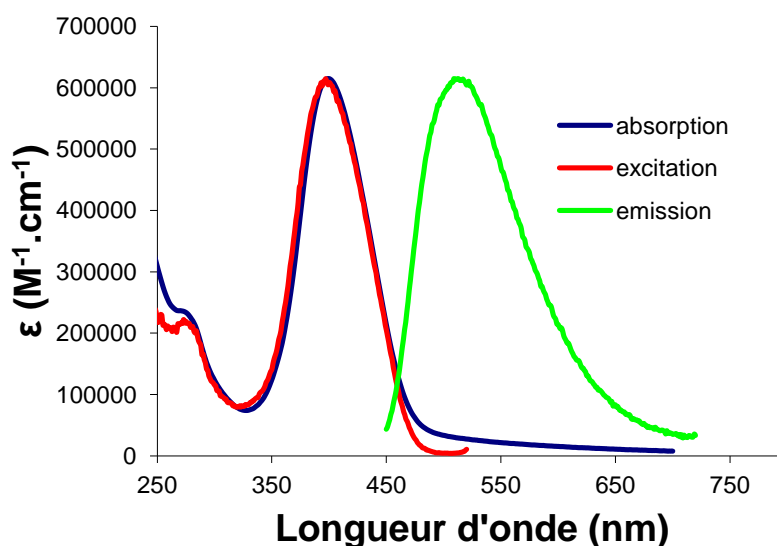


Figure 3. 68. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{ex} = 380$ nm) et d'excitation ($\lambda_{em} = 530$ nm) de la BSA marquée **3.10** dans le PBS (pH = 7,4).

Le rendement quantique de fluorescence des Boranils est exacerbé lorsqu'ils sont greffés sur la BSA. Cela s'explique probablement par le fait qu'ils sont isolés dans les poches hydrophobes de la protéine ce qui évite tout problème d'agrégation. De plus l'encombrement réduit les degrés de liberté, la désactivation par voies non-radiatives vibrationnelles est ainsi réduite. Enfin, le fait que le fluorophore soit dans un environnement apolaire, au cœur de la protéine, permet de réduire le phénomène de transfert de charge. L'utilisation de protéines marquées semble donc être un moyen détourné efficace pour utiliser les Boranils en milieu aqueux tout en conservant d'excellentes propriétés optiques. De plus les composés dont les propriétés de fluorescence dépendent de l'environnement sont très recherchés car ils peuvent être utilisés pour mettre en évidence des phénomènes biologiques spécifiques et localisés.

4. Utilisation de Boranils pour des applications en cristaux-liquides

Un travail a été entamé pour déterminer le potentiel des Boranils pour des applications comme dopant fluorescent de cristaux liquides. Ce projet n'est pour l'instant qu'en phase préliminaire et bon nombre des composés décrit ci-dessous nécessitent un complément de caractérisation ainsi qu'une optimisation de leur voie de synthèse. Plusieurs mésogènes disponibles au laboratoire ont été liés par différentes méthodes au Boranil.

Dans un premier temps, un dérivé gallate, obtenu par alkylation d'acide gallique, permettant de générer des mésophase,^[34] a été lié au Boranil **3.1** par couplage peptidique (Figure 3. 69). La RMN proton atteste de la présence du dérivé gallate avec notamment les signaux caractéristiques des chaînes alkyles (Figure 3. 70). Une observation au microscope à lumière polarisée semblent montrer l'apparition d'une texture à filament autour de 40°C avant d'atteindre l'isotrope autour de 80°C.

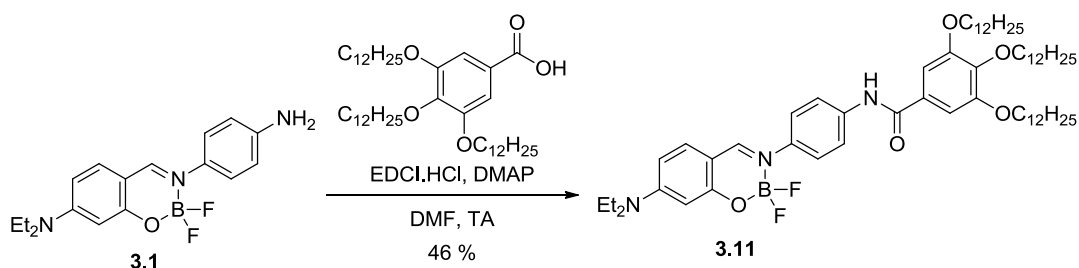


Figure 3. 69. Formation d'un Boranil-gallate par couplage peptidique.

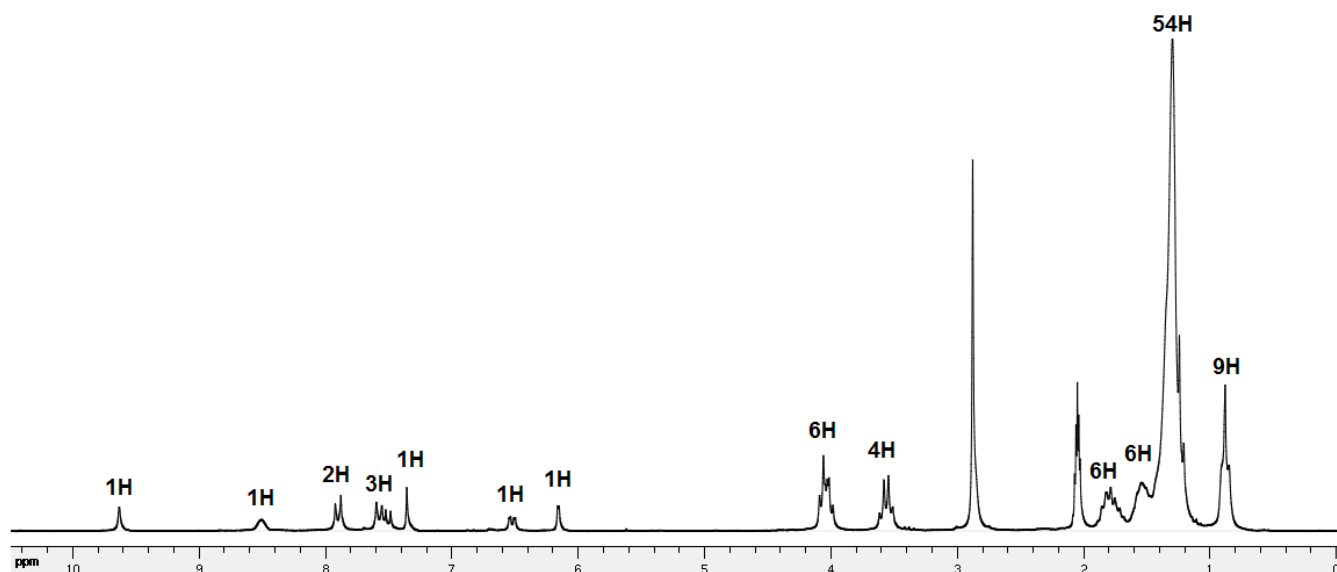


Figure 3.70 RMN proton du Boranil **3.11** dans l'acétone.

Une plateforme mésogène, constituée de deux gallates, liée à un cœur phényle par des fonctions amides a déjà été utilisée pour créer des cristaux liquide à phase colonnaire.^[35] Deux fonctions de greffages différentes sont disponibles (Figure 3.71): soit un acide carboxylique (composé **3.G**), soit une fonction acétylène (composé **3.H**).

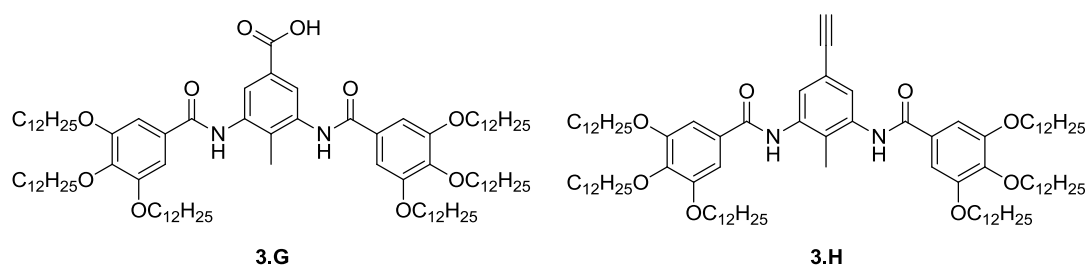


Figure 3.71. Plateformes mésogènes pour des phases discotiques.

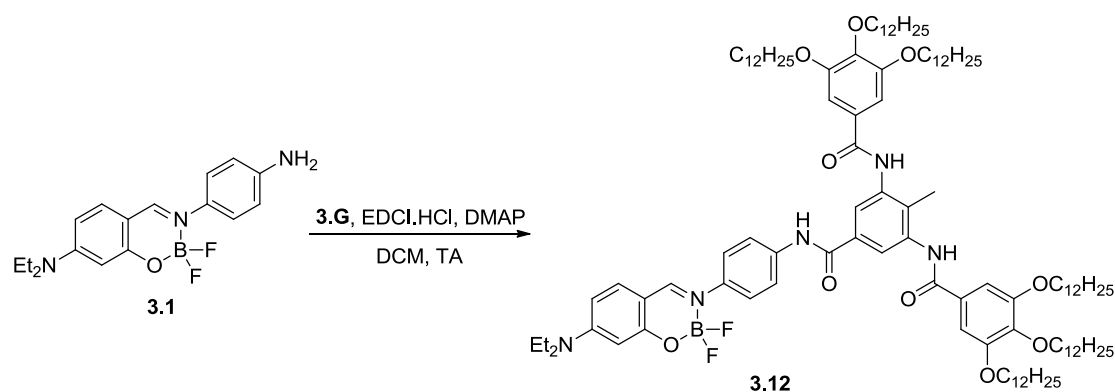


Figure 3.72. Boranil lié à la plateforme par couplage peptidique.

La plateforme **3.G** a été liée au Boranil **3.1** par couplage peptidique (Figure 3. 72). La RMN proton atteste de la présence de la plateforme avec notamment les signaux caractéristiques des chaînes alkyles (Figure 3. 73). Une observation au microscope à lumière polarisée permet d'observer différentes textures dont des assemblages en forme d'éventail ou en croix de malte. Cependant il est difficile de dire si une mésophase existe avant d'atteindre l'isotrope autour de 225°C.

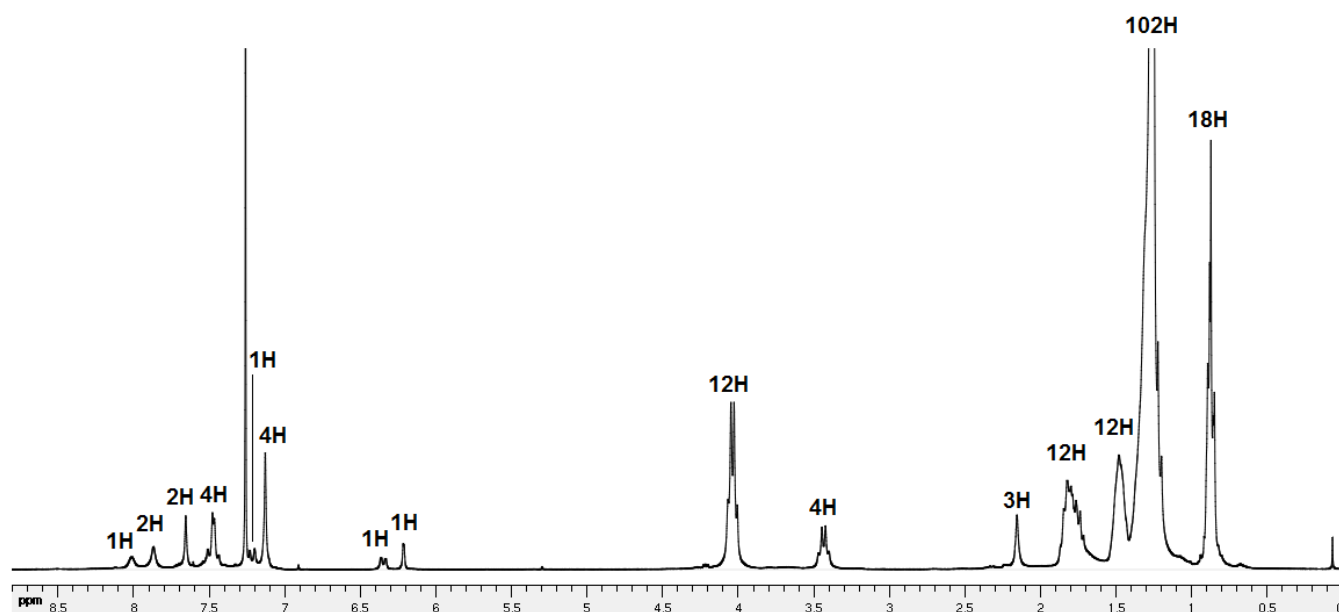


Figure 3. 73 RMN proton du Boranil **3.12** dans le CDCl_3 .

La plateforme **3.H** a été liée au Boranil **2.2d** par couplage croisé catalysé au palladium (Figure 3. 74) mais la purification sur chromatographie sur gel de silice n' a pas permis de séparer le Boranil **3.13** du composé **3.H** résiduel.

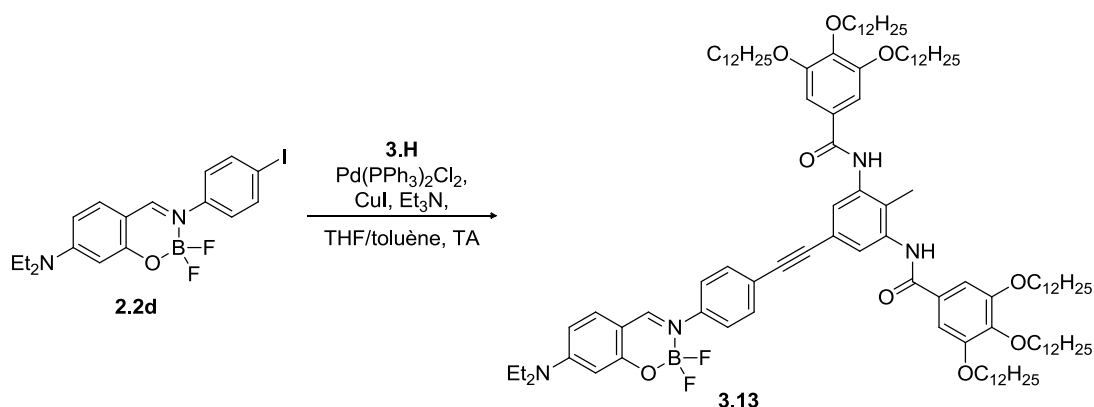


Figure 3. 74. Boranil lié à la plateforme par couplage croisé catalysé au palladium.

Par ailleurs un Boranil a été créé dans le but de générer des mésophases nématiques. La synthèse s'effectue en quatre étapes à partir de l'ortho aminophénol (Figure 3. 75). Dans un premier temps la fonction amine est alkylée à l'aide de bromohexadécane^[36] suivi d'une formylation en para de la fonction amine.^[37] Le salicylaldéhyde ainsi obtenu est ensuite condensé avec la paraphénylènediamine pour former l'anil **3.14** qui est ensuite complexé avec le BF_3OEt_2 en présence de diisopropyléthylamine pour former le Boranil **3.15**. Une transition entre deux textures, autour de 120°C , est observée au microscope. L'isotrope se situe autour de 165°C .

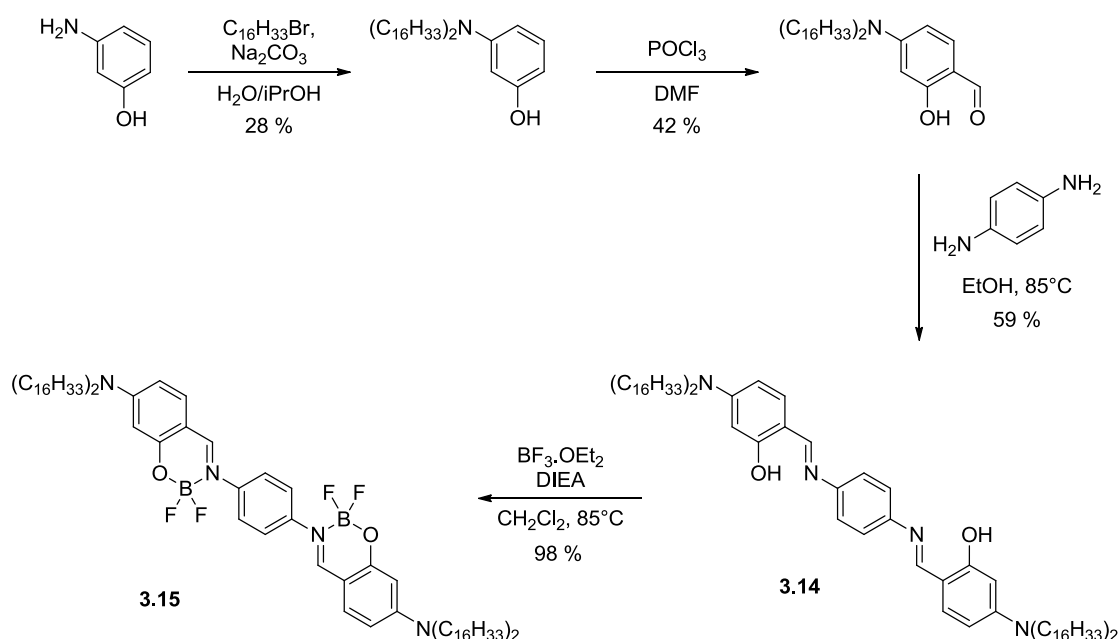


Figure 3. 75. Synthèse d'un Boranil fonctionnalisé par des chaînes aliphatiques C_{16} .

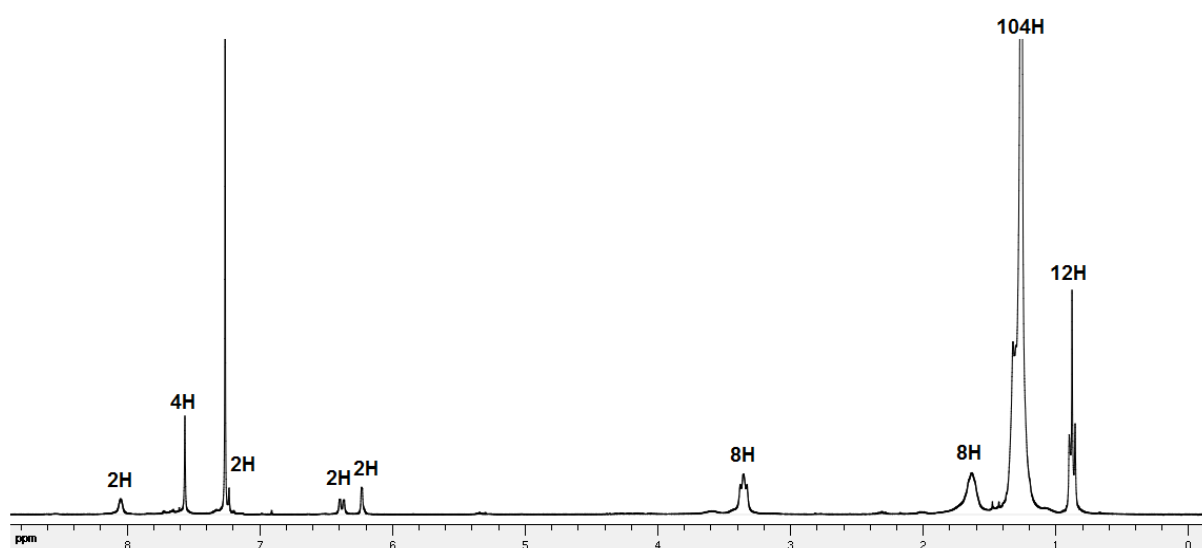


Figure 3. 76 RMN proton du Boranil **3.15** dans le CDCl_3 .

5. Conclusion et perspectives

Cette étude de fonctionnalisation post-synthétique a permis d'accéder à de très nombreuses fonctions réactives sur le Boranils : amine, imine, acide, isothiocyanate... Les propriétés optiques de ces Boranils présentent des coefficients d'absorptions compris entre 46000 et 71000 M⁻¹.cm⁻¹ et des rendements quantiques allant de 2 à 16 %.

L'influence de la polarité du solvant est moins marquée que pour les Boranils étudiés précédemment et ne semble pas présenter de phénomène de transfert de charge. Par ailleurs l'introduction de fonctions structurantes (amide, urée, thiourée) semble induire des interactions intermoléculaires notamment par liaison hydrogènes. Cela entraîne une augmentation de la désactivation non radiative et par voie de conséquence une chute des rendements quantiques.

Une série de Boranils a pu être fonctionnalisée dans le but de générer des mésophases. Cependant les voies de synthèse et les purifications restent à optimiser. Malgré l'observation de textures au microscope à lumière polarisée, pour certains composés, aucune certitude n'existe sur un état cristal liquide. Un travail approfondi de caractérisation, notamment à l'aide d'une étude DSC, pourrait apporter des informations plus précises.

L'utilisation du Boranil-isothiocyanate a permis le marquage d'une protéine et d'atteindre un rendement quantique de 47 % en milieu aqueux. Ce résultat permet d'envisager une utilisation des Boranils en imagerie biomédicale. Afin d'obtenir un candidat idéal pour ce genre d'application le déplacement des propriétés d'absorption et d'émission vers la "fenêtre thérapeutique", comprise entre 700 et 1000 nm, ainsi qu'une solubilisation dans l'eau restent à envisager.

Références

- [1] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 1184–1201.
- [2] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4891–4932.
- [3] A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4022–4047.
- [4] S. Fukuzumi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 1351–1362.
- [5] T. Guarr, M. McGuire, S. Strauch, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 616–618.
- [6] E. H. Yonemoto, R. L. Riley, Y. I. Kim, S. J. Atherton, R. H. Schmehl, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8081–8087.
- [7] T. Hayashi, T. Takimura, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11606–11607.
- [8] J. W. Park, B. A. Lee, S. Y. Lee, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8209–8215.
- [9] C. A. T. Laia, S. M. B. Costa, D. Phillips, A. W. Parker, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 555–562.

- [10] J. Petersson, M. Eklund, J. Davidsson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7940–7941.
- [11] H. Miyoshi, S. Katayama, M. Kurashina, E. Kanezaki, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3797–3799.
- [12] A. J. Morris-Cohen, M. T. Frederick, L. C. Cass, E. A. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10146–10154.
- [13] Z.-J. Jiang, D. F. Kelley, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4594–4602.
- [14] K. Ikeda, K. Takahashi, T. Masuda, K. Uosaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1280–1284.
- [15] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Haefele, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4298–4311.
- [16] L. Bonardi, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2183–2186.
- [17] G. Ulrich, A. Haefele, P. Retailleau, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5036–5048.
- [18] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- [19] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Busen-Ges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.
- [20] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238–7266.
- [21] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 271–277.
- [22] G. Ulrich, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1949–1953.
- [23] A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 564–567.
- [24] K. A. Lance, K. A. Goldsby, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4537–4544.
- [25] R. Ziessel, L. Bonardi, P. Retailleau, G. Ulrich, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3093–3102.
- [26] C. J. Whiteoak, G. Salassa, A. W. Kleij, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 622–631.
- [27] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**.
- [28] S. Frein, F. Camerel, R. Ziessel, J. Barberá, R. Deschenaux, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3950–3959.
- [29] T. Matsumoto, Y. Urano, T. Shoda, H. Kojima, T. Nagano, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3375–3377.
- [30] S. S. Barnes, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4707–4714.
- [31] M. Sliwa, S. Létard, I. Malfant, M. Nierlich, P. G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, K. Nakatani, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4727–4735.
- [32] C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10827–10852.
- [33] J. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581–2584.
- [34] J.-H. Olivier, F. Camerel, J. Barberá, P. Retailleau, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8163–8174.
- [35] F. Camerel, L. Bonardi, G. Ulrich, L. Charbonnière, B. Donnio, C. Bourgonne, D. Guillon, P. Retailleau, R. Ziessel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5009–5021.
- [36] J.-F. Ge, C. Arai, M. Ihara, *Dyes Pigments* **2008**, *79*, 33–39.
- [37] W. C. Baird, R. L. Shriner, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3142–3145.

Chapitre 4 - Extension de la conjugaison des Boranils : vers des émissions dans le rouge et le proche infrarouge.

1. Contexte et stratégie

Les composés absorbant et émettant dans les basses énergies du spectre visible (rouge et proche infrarouge) sont très recherchés pour de multiples applications. Dans les matériaux optoélectroniques, ils permettent de créer des composés panchromatiques absorbants dans l'intégralité du spectre visible et ainsi d'optimiser l'efficacité des dispositifs notamment photovoltaïques.^[1-3] L'imagerie biomédicale est aussi un domaine d'application qui nécessite le développement de nouveau fluorophores spécifiques. Les tissus biologiques présentent une fluorescence intrinsèque dans une gamme autour de 300-600 nm. Afin de limiter ce bruit de fond et obtenir une bonne résolution et une bonne sensibilité, il est donc nécessaire de pouvoir exciter le fluorophore à une longueur d'onde supérieure à l'absorption des fluorophores intrinsèques (généralement au dessus de 500 nm). De plus, les milieux biologiques sont très absorbants sur une grande partie du spectre visible. Cela limite l'utilisation de fluorophores émettant à ces longueurs d'onde (autour de 400-700 nm) à des applications en surface des tissus biologiques, à des profondeurs où l'atténuation du signal sera la moins importante. Généralement, l'idéal pour des applications en imagerie biomédicale, est de présenter une absorption et une émission dans ce qui est communément appelé "fenêtre optique des tissus biologiques" ou "fenêtre thérapeutique" (Figure 4. 1). Dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 700 nm et 1000 nm, les tissus absorbent beaucoup moins la lumière. L'excitation des composés peut donc se faire à des profondeurs plus importantes avec une réponse par fluorescence moins bruitée et plus intense.^[4,5]



Figure 4. 1. Spectre d'absorption des principaux constituants des milieux biologiques. La fenêtre de "transparence" se situe entre 700 nm et 1000 nm. Extrait de *Biomedical Photonics Handbook*.^[6]

D'après les observations et les résultats décrits dans les chapitres précédents, nous avons pu déterminer que le chemin optique optimal des Boranils se faisait, à travers la molécule, depuis un donneur, en position 4 du salicylaldéhyde, vers un accepteur en para de l'aniline. Une forme mésomère quinoïdale (Figure 4. 2) rigidifie la structure de type cyanine/mérocyanine, à travers le Boranil, ce qui permet d'obtenir de très bonnes propriétés optiques tant en absorption qu'en émission.

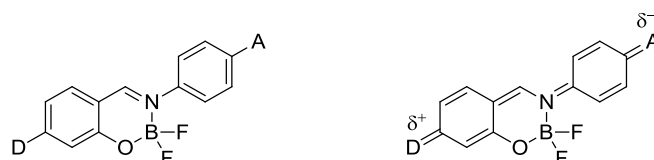


Figure 4. 2. Rigidification de la structure du Boranil par une forme mésomère quinoïdale.

Afin de déplacer le maximum des longueurs d'onde d'absorption et d'émission, il est nécessaire d'étendre la délocalisation électronique à travers la molécule. Pour cela, l'objectif est d'étendre la conjugaison du système π en para du salicylaldéhyde et/ou de l'aniline (Figure 4. 3).

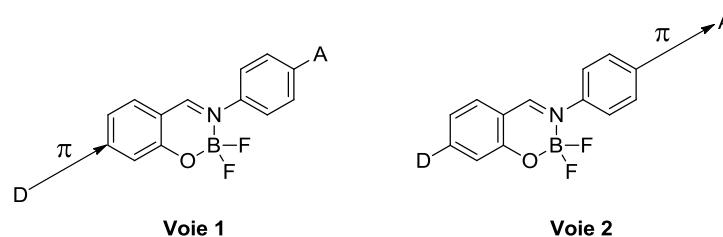


Figure 4. 3. Les voies possibles pour l'extension de la délocalisation électronique.

Dans ce chapitre, il sera principalement abordé la démarche synthétique pour étendre la conjugaison en position 4 du salicylaldéhyde (voie 1). Deux possibilités ont été envisagées et reposent d'une part sur l'extension de conjugaison à travers une liaison alcyne et d'autre part sur la délocalisation à travers une liaison alcène (Figure 4. 4).

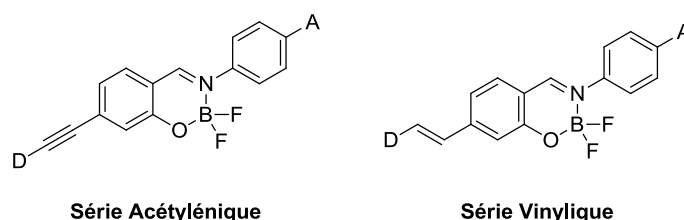


Figure 4. 4. Stratégie de synthèse pour l'élaboration de Boranils conjugués

Au delà de l'aspect purement synthétique, les précurseurs salicylaldéhydes et anils présentent aussi des propriétés spectroscopiques assez remarquables qui vont être détaillées au même titre que celles des Boranils.

2. Les salicylaldéhydes

2.1. Série acétylénique

2.1.1. Synthèse

Le salicylaldéhyde **4.1**, est obtenu en quatre étapes à partir de la p-iodoaniline commerciale (Figure 4. 5). Tout d'abord la fonction amine est alkylée, dans le diméthylformamide à chaud, à l'aide d'iodobutane pour former la p-iodophenyldibutylamine avec un rendement de 70 %. Cet intermédiaire est ensuite engagé dans un couplage croisé catalysé au palladium avec le trimethylsilylacétylène avec un rendement de 61 %. La fonction acétylène est ensuite déprotégée par le fluorure de potassium en milieu polaire et peut être engagé dans une réaction de couplage avec le 4-iodosalicylaldéhyde, lui même obtenue par une méthode d'orthoformylation de iodophénol adaptée de la littérature.^[7-10] Cette dernière étape de couplage présente un rendement de 63 %. Sur l'ensemble des quatre étapes de synthèse, le salicylaldéhyde **4.1** est obtenu avec un rendement global de synthèse de 14 %. Chacun des intermédiaires peut être isolé et purifié par chromatographie sur gel de silice.

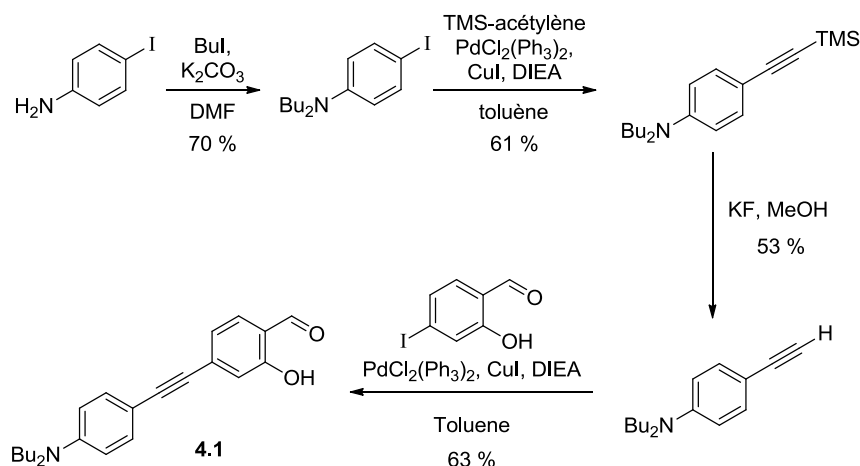


Figure 4. 5. Synthèse du salicylaldéhyde **4.1**.

La RMN proton du salicylaldéhyde **4.1** présente deux singulets fortement déblindés à 11,08 ppm et 10,00 ppm, attribués respectivement au proton phénolique et au proton de l'aldéhyde (Figure 4. 6). Il présente aussi trois signaux caractéristiques des aromatiques de salicylaldéhydes substitués en para : un doublet à 7,43 ppm ($^3J = 7,8$ Hz), un doublet de

douplet à 7,12 ppm ($^3J = 7,8$ Hz $^4J = 1,5$ Hz) et un doublet à 7,00 ppm ($^4J = 1,5$ Hz).

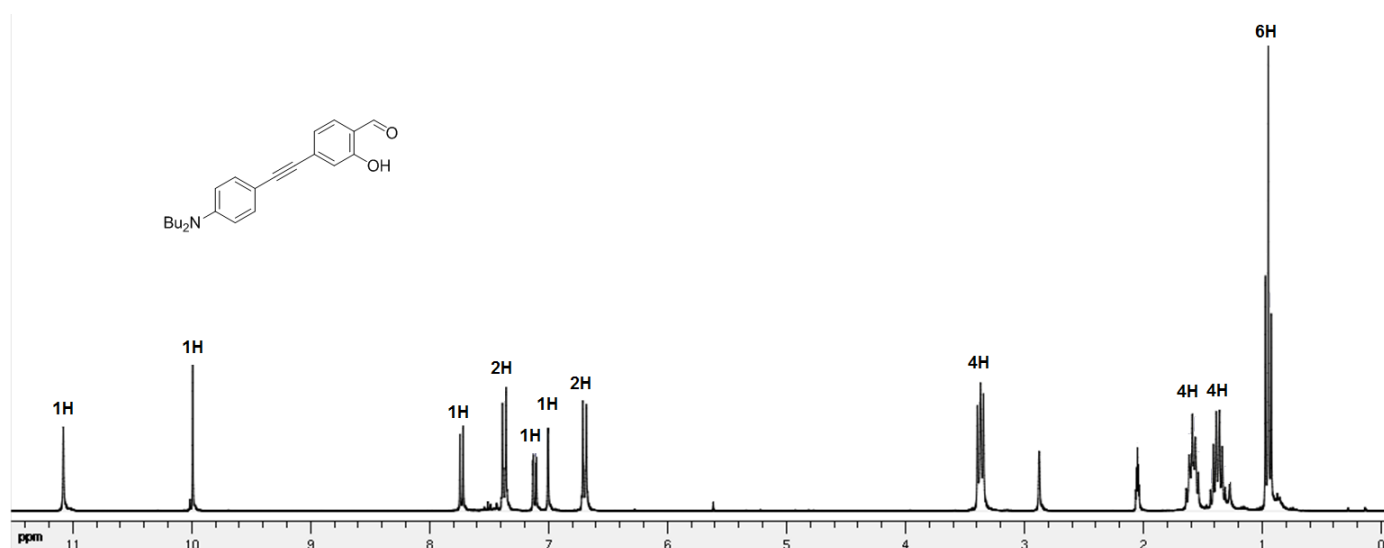


Figure 4. 6. RMN proton du salicylaldehyde **4.1** dans l'acétone- d_6 .

2.1.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du salicylaldehyde **4.1** ont été déterminées dans des solvants de moments dipolaires μ croissants : cyclohexane (0 D), toluène (0,36 D), THF (1,75 D), acétone (2,88 D). Les résultats obtenus ont été regroupés dans le Tableau 4. 1.

Tableau 4. 1. Propriétés optiques du salicylaldehyde **4.1** dans différents solvants :

solvant	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm^{-1})	Φ_{F}^*	τ (ns)
cyclohexane	412	33000	424	690	0.53	1.25
toluène	407	31000	490	4200	0.68	2.56
THF	401	33000	555	6900	0.11	1.87
acétone	400	34000	-	-	-	-

*Référence : Quinine sulfate ($\Phi = 0.55$ in H_2SO_4 1N, $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm) pour les composés émettant en dessous de 480 nm. Rhodamine 6G ($\Phi = 0.88$ in ethanol $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm) pour les composés émettant entre 480 and 570 nm.

Cresyl violet ($\Phi = 0.55$ in ethanol, $\lambda_{\text{ex}} = 546$ nm) pour les composés émettant entre 570 nm and 650 nm.

Tetramethoxy diisindolomethene-difluoroborate ($\Phi = 0.51$ in CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 650$ nm) pour les composés émettant au dessus de 650 nm.^[11,12]

Dans le cyclohexane, le salicylaldehyde **4.1** présente une bande d'absorption avec un maximum à 412 nm (Figure 4. 7). Son coefficient d'absorption molaire est de $33000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 424 nm avec un rendement quantique de 53 % et un temps de vie de 1,25 ns. L'émission est l'image miroir de la bande d'absorption qui est assez fine et structurée avec un épaulement à 390 nm. Ces profils résultent probablement d'une rigidification de la structure par une forme résonnante quinoïdale limite mérocyanine (Figure

4. 8). Par ailleurs, le déplacement de Stokes relativement faible (690 nm) du composé **4.1**, est comparable aux valeurs observées pour la plupart des BODIPY. Dans un solvant complètement apolaire, l'émission semble correspondre à une désexcitation radiative depuis un état excité S_1 sans caractère de transfert de charge.

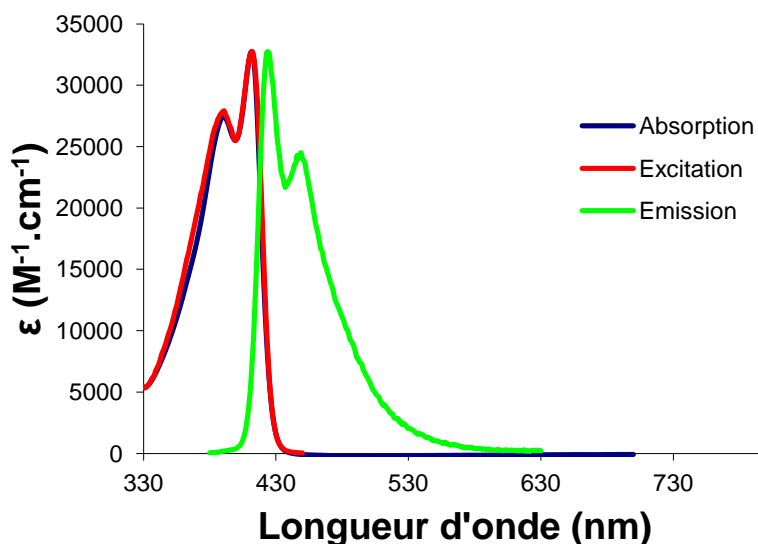


Figure 4. 7. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 460$ nm) du salicylaldéhyde **4.1** dans le cyclohexane ($\mu = 0$ D).

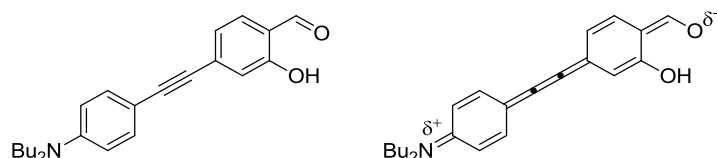


Figure 4. 8. Formes mésomères résonnantes du salicylaldéhyde **4.1**.

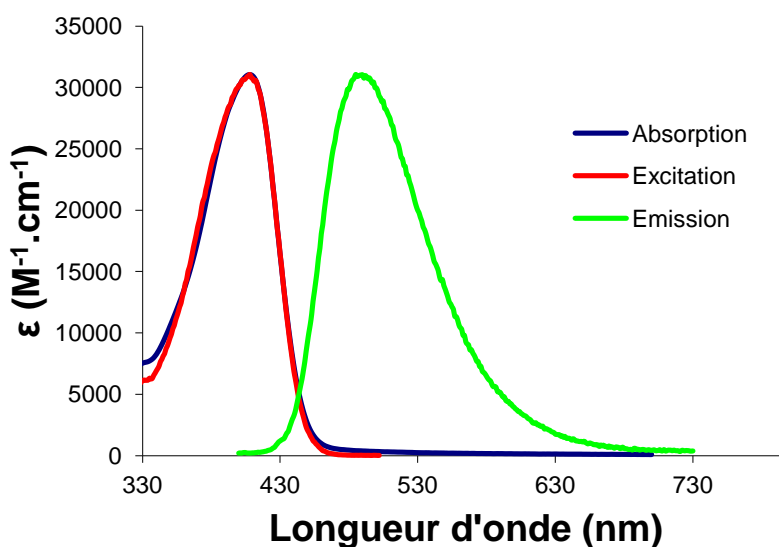


Figure 4. 9. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 530$ nm) du salicylaldéhyde **4.1** dans le toluène ($\mu = 0,36$ D).

Dans le toluène, le salicylaldéhyde **4.1** présente une bande d'absorption avec un maximum à 401 nm (Figure 4. 9). Son coefficient d'absorption molaire est de $31000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 490 nm avec un rendement quantique de 68 % et un temps de vie de 2,56 ns. La bande d'absorption est moins structurée et plus large que dans le cyclohexane. De plus l'émission subit un déplacement bathochrome est le déplacement de Stokes atteint 4200 cm^{-1} .

Dans le THF, le salicylaldéhyde **4.1** présente une bande d'absorption avec un maximum à 412 nm (Figure 4. 10). Son coefficient d'absorption molaire est de $33000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 555 nm. Le temps de vie de l'état excité est de 1,87 ns. Le rendement quantique chute à 11% et l'émission est déplacée de 65 nm vers les plus basse énergies soit un déplacement de Stokes de 6900 cm^{-1} . La chute du rendement quantique et du temps de vie, ainsi que l'augmentation du déplacement de Stokes proportionnelle à la variation du moment dipolaire du solvant semble indiquer l'existence d'un transfert de charge et/ou d'un transfert de proton intramoléculaire dans l'état excité.

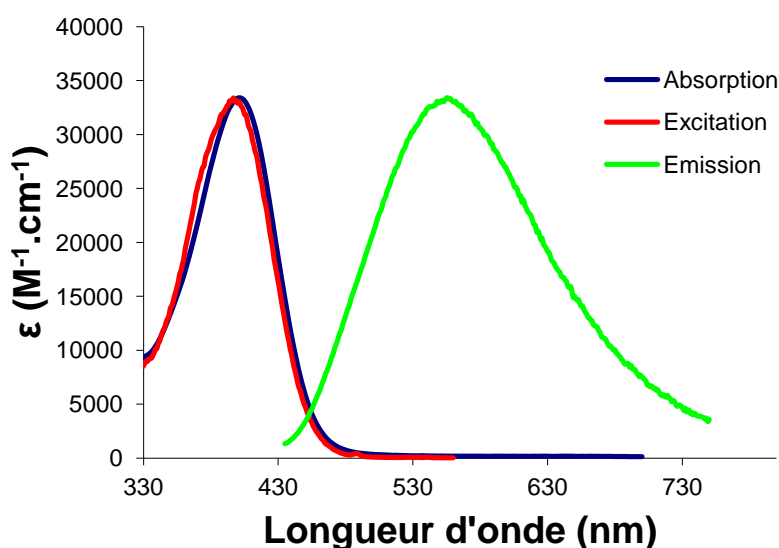


Figure 4. 10. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$) du salicylaldéhyde **4.1** dans le THF ($\mu = 1,75 \text{ D}$).

Dans l'acétone, le salicylaldéhyde **4.1** présente une bande d'absorption avec un maximum à 400 nm (Figure 4. 10). Son coefficient d'absorption molaire est de $34000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Aucune émission n'est observée dans l'acétone.

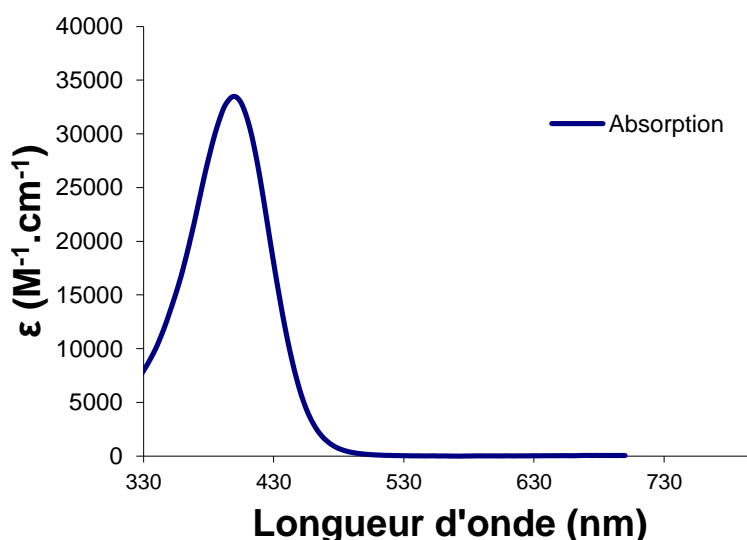


Figure 4. 11 Spectres d'absorption du salicylaldéhyde **4.1** dans l'acétone ($\mu = 2,88$ D).

Le salicylaldéhyde **4.1** présente des propriétés assez remarquables pour un composé aussi simple. Le coefficient d'absorption molaire et le rendement quantique sont relativement élevés. Dans un solvant apolaire comme le cyclohexane, l'émission résulte de la désexcitation radiative depuis l'état excité S_1 . En revanche, en augmentant le moment dipolaire du milieu, le processus de désexcitation est différent. Il pourrait s'agir d'un transfert de charge ou d'un transfert de proton intramoléculaire tout deux sensibles au moment dipolaire du solvant de mesure.

2.2. Série vinylique

2.2.1. Synthèse

Le salicylaldéhyde **4.2**, est obtenu en quatre étapes à partir de l'aniline (Figure 4. 12). Tout d'abord la fonction amine est alkylée à l'aide de bromobutane, dans une solution aqueuse de soude 8M, avec un rendement de 60 %.^[13] Cet intermédiaire est ensuite formylé par réaction de Vilsmeier-Haack pour former le p-dibutylaminobenzaldéhyde avec un rendement de 75%.^[14] La fonction aldéhyde est ensuite transformée en alcène par réaction de Wittig faisant intervenir un ylure de phosphore.^[15] L'alcène obtenu est ensuite utilisé dans un couplage de Heck^[16] avec le 4-bromosalicylaldéhyde (synthétisé de la même façon que le 4-iodosalicylaldéhyde). Cette dernière étape de couplage présente un rendement de 53 %. Sur l'ensemble des quatre étapes de synthèse, le salicylaldéhyde **4.2** est obtenu avec un rendement global de 9 %. Chacun des intermédiaires peut être isolé et purifié par chromatographie sur gel de silice.

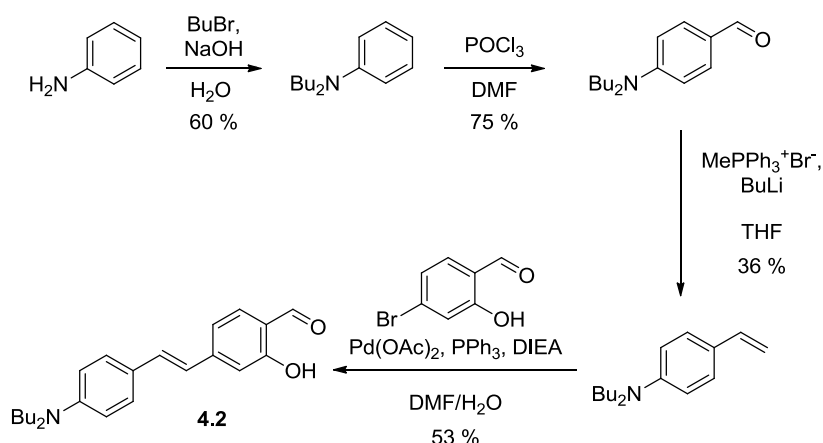


Figure 4. 12. Synthèse du salicylaldéhyde **4.2**.

La RMN proton du salicylaldéhyde **4.2** présente deux singulets fortement déblindés à 11,14 ppm et 9,80 ppm, attribués respectivement au proton phénolique et au proton de l'aldéhyde. Il présente aussi trois signaux caractéristiques des aromatiques de salicylaldéhydes substitués en para : un doublet à 7,46 ppm ($^3J = 8,0$ Hz), un doublet de doublet à 7,11 ppm ($^3J = 8,0$ Hz $^4J = 1,2$ Hz) et un doublet à 7,02 ppm ($^4J = 1,2$ Hz). La présence de la liaison alcène se caractérise par la présence de deux doublet à 7,20 ppm ($^3J = 16,0$ Hz) et 6,82 ppm ($^3J = 16,0$ Hz). Cette constante de couplage est en adéquation avec une forme "trans" de la liaison alcène.^[17]

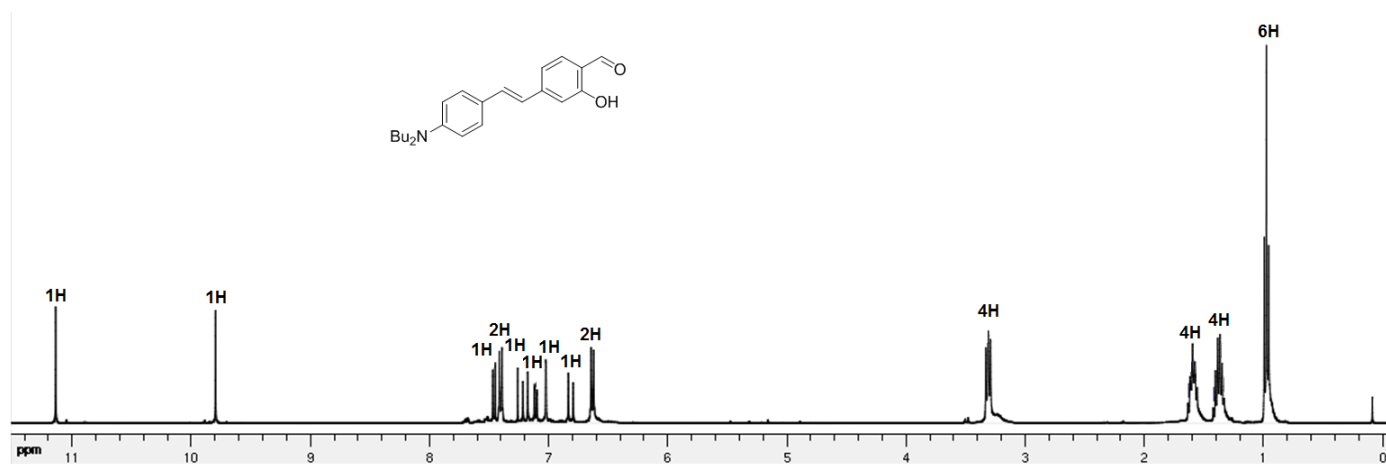


Figure 4. 13. RMN proton du salicylaldéhyde **4.2** dans le CDCl_3 .

2.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du salicylaldéhyde **4.2** ont été déterminées dans des solvants de moments dipolaires μ croissants : cyclohexane (0 D), toluène (0,36 D), THF (1,75 D), acétone (2,88 D), DMSO (3,96 D). Les résultats obtenus ont été regroupés dans le Tableau 4. 2.

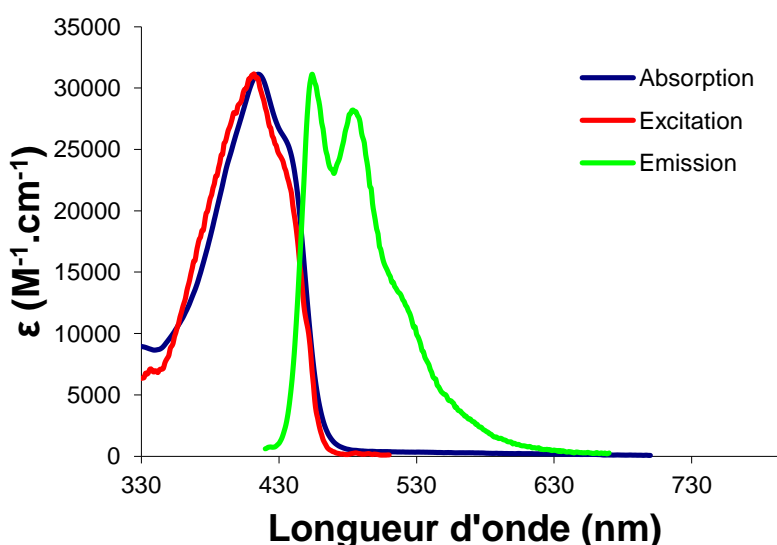
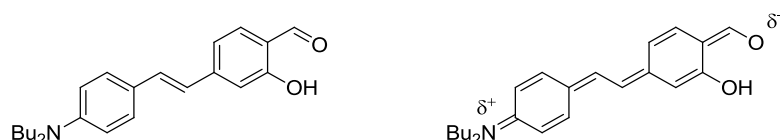
Tableau 4. 2. Propriétés optiques du salicylaldéhyde **4.2** dans différents solvants :

solvant	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm^{-1})	Φ_{F}	τ (ns)
cyclohexane	416	31000	454	2000	0.04	0.29
toluène	425	26000	508	3800	0.10	0.56
THF	425	31000	558	5600	0.29	1.60
acétone	425	30000	600	6900	0.44	2.44
DMSO	425	27000	602	6900	0.22	2.36

*Référence : Quinine sulfate ($\Phi = 0.55$ in H_2SO_4 1N, $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm) pour les composés émettant en dessous de 480 nm. Rhodamine 6G ($\Phi = 0.88$ in ethanol $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm) pour les composés émettant entre 480 and 570 nm.

Cresyl violet ($\Phi = 0.55$ in ethanol, $\lambda_{\text{ex}} = 546$ nm) pour les composés émettant entre 570 nm and 650 nm. Tetramethoxy diisindolomethene-difluoroborate ($\Phi = 0.51$ in CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 650$ nm) pour les composés émettant au dessus de 650 nm.^[11,12]

Dans le cyclohexane, le salicylaldéhyde **4.2** présente une bande d'absorption avec un maximum à 416 nm (Figure 4. 14). Son coefficient d'absorption molaire est de $31000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 454 nm avec un rendement quantique de 4 % et un temps de vie de 0,29 ns. L'émission est fine et bien structurée probablement du fait d'une rigidification de la structure par une forme résonnante quinoïde limite mérocyanine (Figure 4. 15).

**Figure 4. 14.** Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 520$ nm) du salicylaldéhyde **4.2** dans le cyclohexane ($\mu = 0$ D).**Figure 4. 15.** Formes mésomères résonnantes du salicylaldéhyde **4.2**.

Dans le toluène, le salicylaldéhyde **4.2** présente une bande d'absorption avec un maximum à 425 nm (Figure 4. 16). Son coefficient d'absorption molaire est de $26000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 508 nm avec un rendement quantique de 10 % et un temps de vie de 0,56 ns.

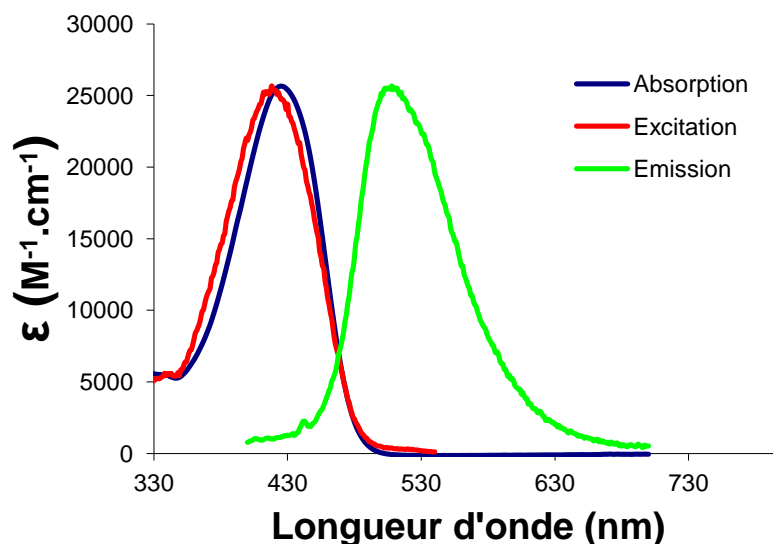


Figure 4. 16. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$) du salicylaldéhyde **4.2** dans le toluène ($\mu = 0,36 \text{ D}$).

Dans le THF, le salicylaldéhyde **4.2** présente une bande d'absorption avec un maximum à 425 nm (Figure 4. 17). Son coefficient d'absorption molaire est de $31000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 558 nm avec un rendement quantique de 29 % et un temps de vie de 1,60 ns.

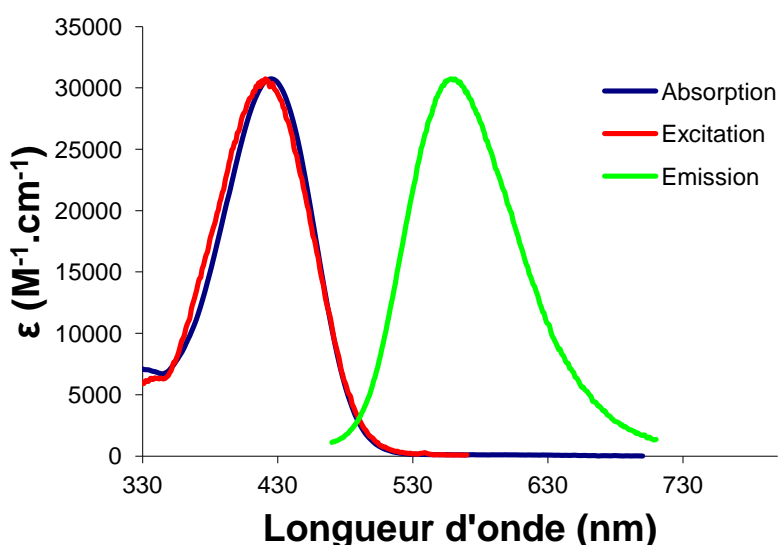


Figure 4. 17. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 640 \text{ nm}$) du salicylaldéhyde **4.2** dans le THF ($\mu = 1,75 \text{ D}$).

Dans l'acétone, le salicylaldéhyde **4.2** présente une bande d'absorption avec un maximum à 425 nm (Figure 4. 18). Son coefficient d'absorption molaire est de $30000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 600 nm avec un rendement quantique de 44 % et un temps de vie de 2,56 ns.

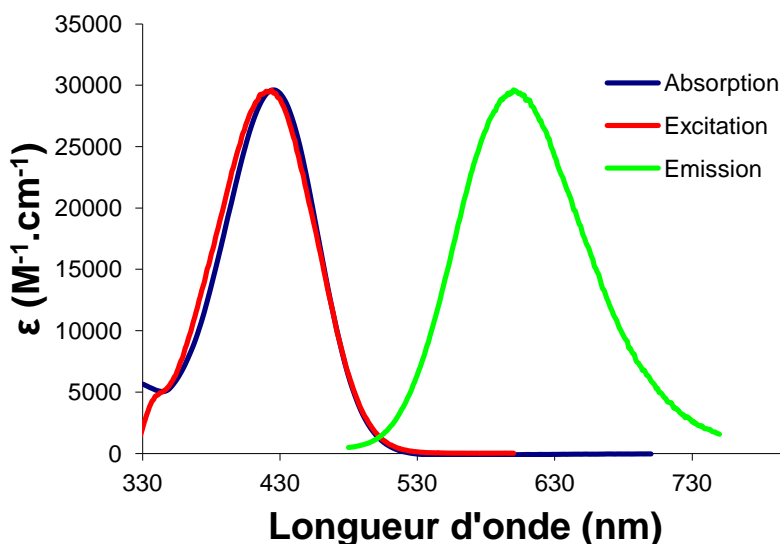


Figure 4. 18. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 630 \text{ nm}$) du salicylaldéhyde **4.2** dans l'acétone ($\mu = 2,88 \text{ D}$).

Dans le DMSO, le salicylaldéhyde **4.2** présente une bande d'absorption avec un maximum à 425 nm (Figure 4. 19). Son coefficient d'absorption molaire est de $27000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 602 nm avec un rendement quantique de 22 % et un temps de vie de 2,36 ns.

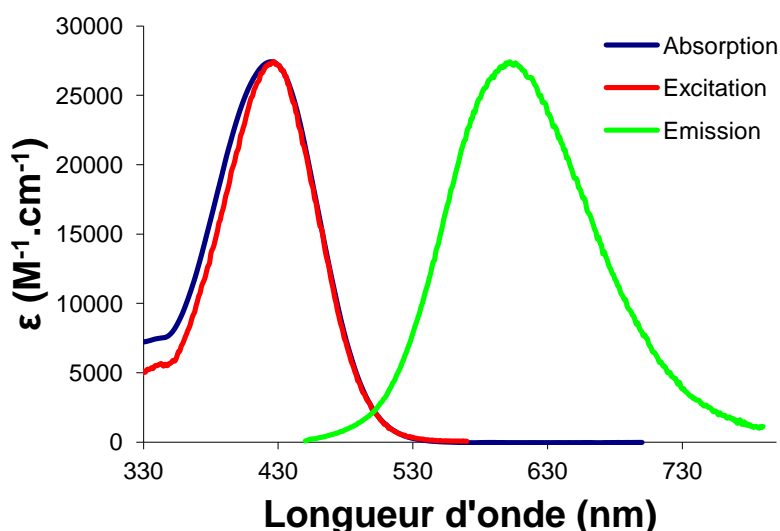


Figure 4. 19. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 640 \text{ nm}$) du salicylaldéhyde **4.2** dans le DMSO ($\mu = 3,96 \text{ D}$).

Le salicylaldéhyde **4.2** présente des propriétés optiques assez déconcertantes. L'hypothèse pour expliquer l'évolution atypique des rendements quantiques en fonction des solvants repose sur le photochromisme de la liaison stilbène. Le taux d'isomérisation de la fonction vinyle est influencé par la polarité et la viscosité du solvant.^[15] Dans notre cas, il est possible que les solvants apolaires favorisent le passage de la forme "trans" à la forme "cis" par irradiation dans le visible entraînant une perte d'énergie par isomérisation et donc une chute des rendements quantiques. Les solvants polaires semblent atténuer ce phénomène et de ce fait les rendements quantiques semblent moins affectés. Dans l'acétone les propriétés du salicylaldéhyde **4.2** sont assez remarquables avec un bon coefficient d'absorption molaire et un rendement quantique de 44 % à 600 nm. Une augmentation du déplacement de Stokes, dépendante du moment dipolaire du solvant de mesure, est observée. Tout comme pour le salicylaldéhyde **4.1**, l'émission semble résulter d'un transfert de charge et/ou d'un transfert de proton intramoléculaire. La complexité des processus mis en jeu pour le salicylaldéhyde **4.2** nécessite des études complémentaires afin de mieux comprendre les résultats obtenus.

3. Les Anils

3.1. Série Acétylénique

3.1.1. Synthèse

L'anil **4.3** est obtenu par condensation du salicylaldéhyde **4.1** avec la p-fluoroaniline. Le rendement de synthèse atteint 77 % après purification par chromatographie sur gel de silice.

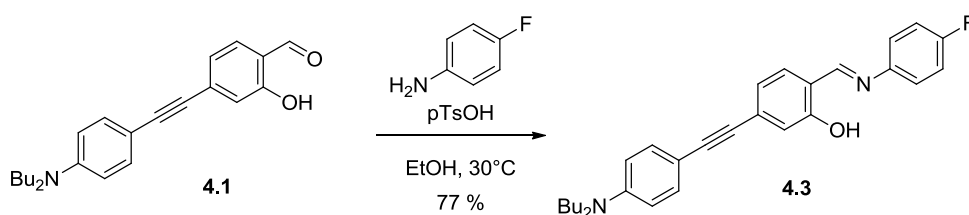


Figure 4. 20. Synthèse de l'anil **4.3**.

Par comparaison avec le spectre du salicylaldéhyde **4.1** correspondant, le signal singulet du phénol est déblindé, passant de 11,08 ppm à 13,19 ppm (Figure 4. 21). Le signal singulet de l'aldéhyde à 10,00 ppm disparaît, remplacé par un signal singulet, de l'imine formée, à 8,56 ppm.

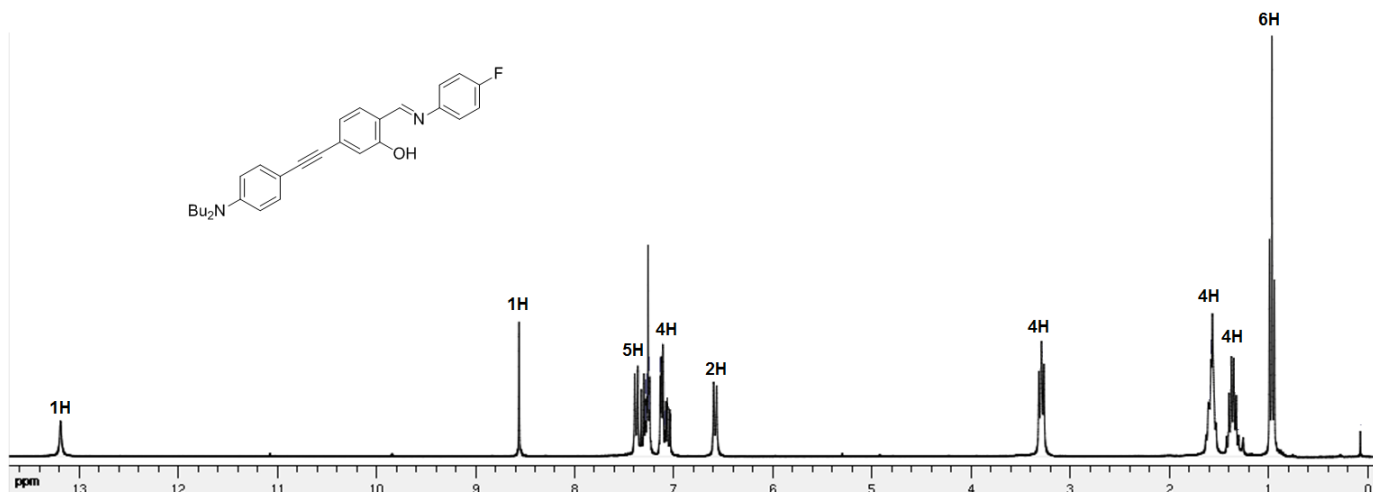


Figure 4. 21. RMN proton de l'anil **4.3** dans le CDCl_3

3.1.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'anil **4.3** ont été déterminées dans des solvants de moments dipolaires μ croissants : cyclohexane (0 D), toluène (0,36 D), THF (1,75 D), acétone (2,88 D). Les résultats obtenus ont été regroupés dans le Tableau 4. 3.

Tableau 4. 3. Propriétés optiques de l'anil **4.3** dans différents solvants :

solvant	λ_{abs} (nm)	ε ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm^{-1})	Φ_{F}	τ (ns)
cyclohexane	401	57000	-	-	-	-
toluène	404	50000	523	5600	0.01	-
THF	401	56000	578	7600	0.02	0.26
acétone	400	51000	-	-	-	-

*Référence : Quinine sulfate ($\Phi = 0.55$ in H_2SO_4 1N, $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm) pour les composés émettant en dessous de 480 nm. Rhodamine 6G ($\Phi = 0.88$ in ethanol, $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm) pour les composés émettant entre 480 and 570 nm.

Cresyl violet ($\Phi = 0.55$ in ethanol, $\lambda_{\text{ex}} = 546$ nm) pour les composés émettant entre 570 nm and 650 nm. Tetramethoxy diisindolomethene-difluoroborate ($\Phi = 0.51$ in CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 650$ nm) pour les composés émettant au dessus de 650 nm.^[11,12]

Dans le cyclohexane, l'anil **4.3** présente une bande d'absorption avec un maximum à 401 nm (Figure 4. 22). Son coefficient d'absorption molaire est de $57000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Aucune émission n'est observée.

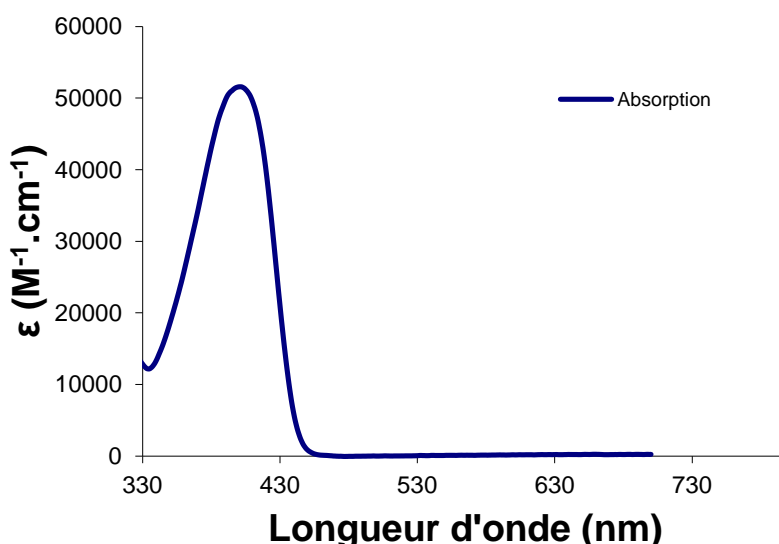


Figure 4. 22. Spectres d'absorption de l'anil **4.3** dans le cyclohexane ($\mu = 0$ D).

Dans le toluène, l'anil **4.3** présente une bande d'absorption avec un maximum à 404 nm (Figure 4. 23). Son coefficient d'absorption molaire est de $50000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 523 nm avec un rendement quantique de 1 %. Le temps de vie de l'état excité n'a pas pu être déterminé avec précision.

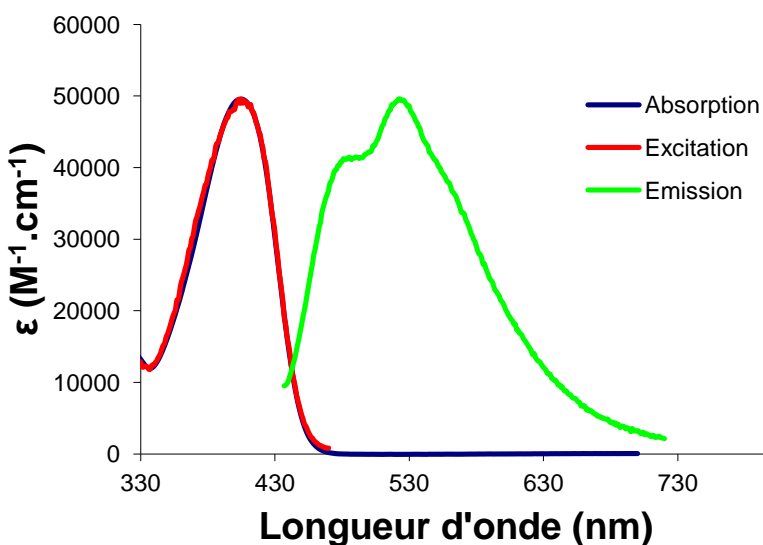


Figure 4. 23. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$) de l'anil **4.3** dans le toluène ($\mu = 0,36$ D).

Dans le THF, l'anil **4.3** présente une bande d'absorption avec un maximum à 401 nm (Figure 4. 24). Son coefficient d'absorption molaire est de $56000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 578 nm avec un rendement quantique de 2 % et un temps de vie de 0,26 ns. Le déplacement bathochrome de l'émission pourrait indiquer un transfert de proton

intramoléculaire observé pour certains anils. Par ailleurs, cela est peut être aussi combiné à un transfert de charge du fait des substituants donneur-accepteur.

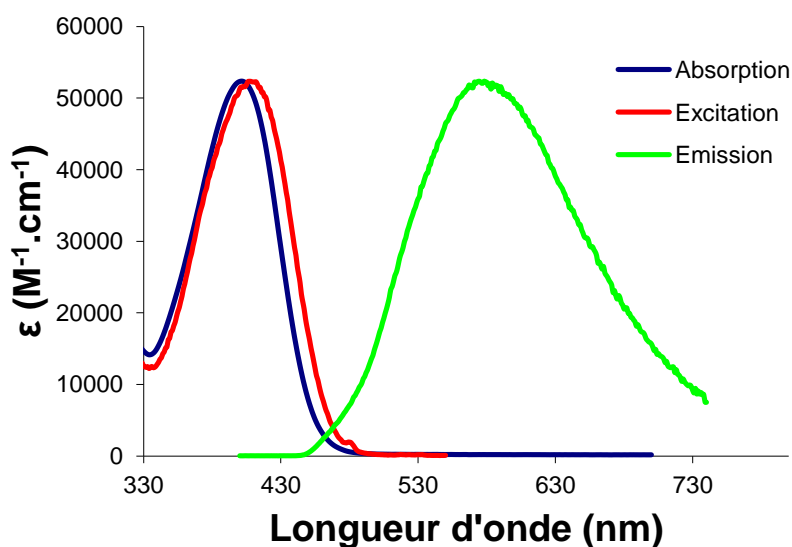


Figure 4. 24. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{ex} = 380$ nm) et d'excitation ($\lambda_{em} = 630$ nm) de l'anil **4.3** dans le THF ($\mu = 1,75$ D).

Dans l'acétone, l'anil **4.3** présente une bande d'absorption avec un maximum à 400 nm (Figure 4. 25). Son coefficient d'absorption molaire de $51000 M^{-1}.cm^{-1}$. Aucune émission n'est observée.

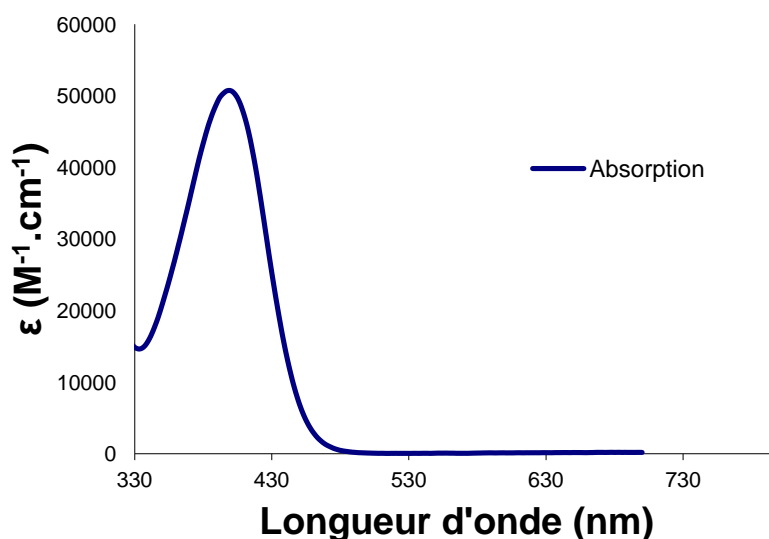


Figure 4. 25. Spectres d'absorption de l'anil **4.3** dans l'acétone ($\mu = 2,88$ D).

En dépit de coefficients d'absorption molaires élevés, les propriétés de fluorescence du composé **4.3** sont très moyennes. L'absence d'émission dans les solvants apolaires pourrait résulter d'un problème d'agrégation (non confirmé par le spectre d'absorption) et la

fluorescence décroît ensuite très rapidement dans les solvants plus polaires, pouvant indiquer un transfert de proton photoinduit dans l'état excité et/ou un transfert de charge intramoléculaire non émissif.

3.2. Série vinylique

3.2.1. Synthèse

L'anil **4.4** est obtenu par condensation du salicylaldéhyde **4.1** avec la p-fluoroaniline (Figure 4. 26). Le rendement de synthèse est de 58 % après purification par chromatographie sur gel de silice.

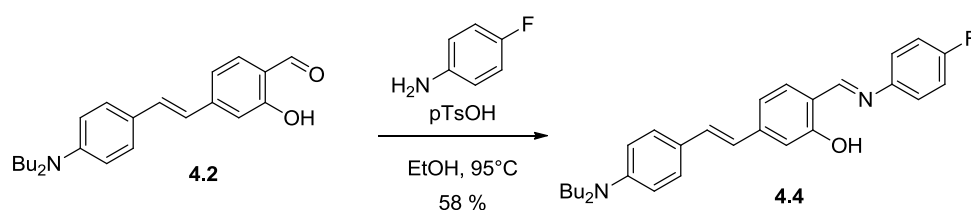


Figure 4. 26. Synthèse de l'anil **4.4**.

Par comparaison avec le spectre du salicylaldéhyde **4.2** correspondant, le signal singulet du phénol est déblindé, passant de 11,14 ppm à 13,17 ppm (Figure 4. 27). Le signal singulet de l'aldéhyde à 9,80 ppm disparaît, remplacé par un signal singulet, de l'imine formée, à 8,55 ppm.

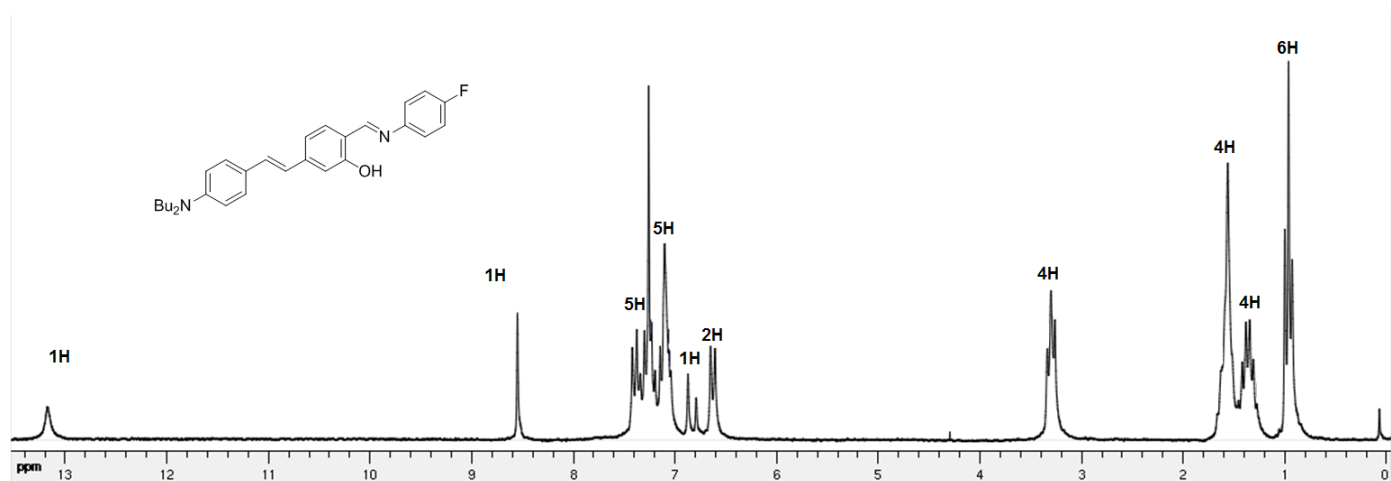


Figure 4. 27. RMN proton de l'anil **4.4** dans le CDCl₃.

3.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'anil **4.4** ont été déterminées dans des solvants de moments dipolaires μ croissants : cyclohexane (0 D), toluène (0,36 D), THF (1,75 D), acétone (2,88 D), DMSO (3,96 D). Les résultats obtenus ont été regroupés dans le Tableau 4. 4.

Tableau 4. 4. Propriétés optiques de l'anil **4.4** dans différents solvants :

solvant	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm^{-1})	Φ_{F}	τ (ns)
cyclohexane	419	57000	-	-	-	-
toluène	425	51000	534	4800	0.03	0.26
THF	424	56000	582	6400	0.29	1.24
acétone	421	62000	637	8100	0.31	1.68
DMSO	432	52000	683	8500	0.16	1.16

*Référence : Quinine sulfate ($\Phi = 0.55$ in H_2SO_4 1N, $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm) pour les composés émettant en dessous de 480 nm. Rhodamine 6G ($\Phi = 0.88$ in ethanol $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm) pour les composés émettant entre 480 and 570 nm.

Cresyl violet ($\Phi = 0.55$ in ethanol, $\lambda_{\text{ex}} = 546$ nm) pour les composés émettant entre 570 nm and 650 nm.

Tetramethoxy diisindolomethene-difluoroborate ($\Phi = 0.51$ in CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 650$ nm) pour les composés émettant au dessus de 650 nm. ^[11,12]

Dans le cyclohexane, l'anil **4.4** présente une bande d'absorption avec un maximum à 419 nm (Figure 4. 28). Son coefficient d'absorption molaire est de $57000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Aucune émission n'est observée. Cela peut être dû soit à la formation d'agrégats soit au même type de phénomène d'isomérisation observé pour le salicylaldéhyde **4.2**.

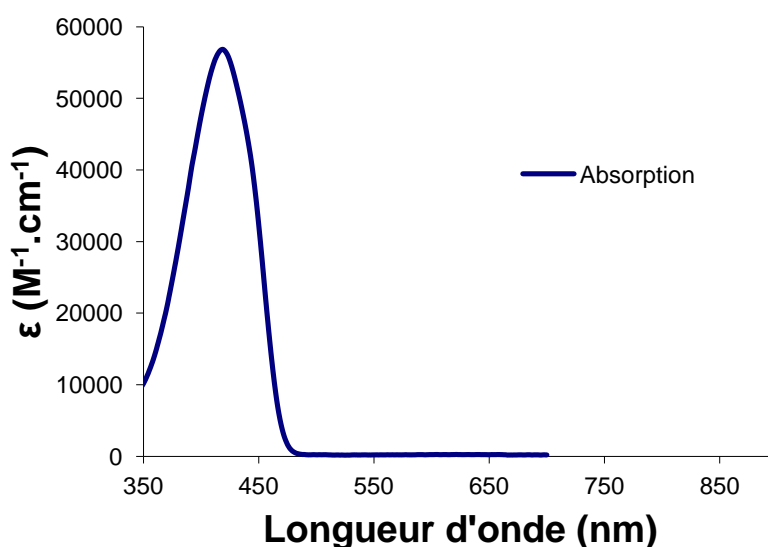


Figure 4. 28. Spectres d'absorption de l'anil **4.4** dans le cyclohexane ($\mu = 0$ D).

Dans le toluène, l'anil **4.4** présente une bande d'absorption avec un maximum à 425 nm (Figure 4. 29). Son coefficient d'absorption molaire est de $51000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Le maximum

d'émission est à 534 nm avec un rendement quantique de 3 % et un temps de vie de 0,26 ns. Le faible rendement quantique est probablement lié aux mêmes hypothèses que pour l'absence d'émission dans le cyclohexane.

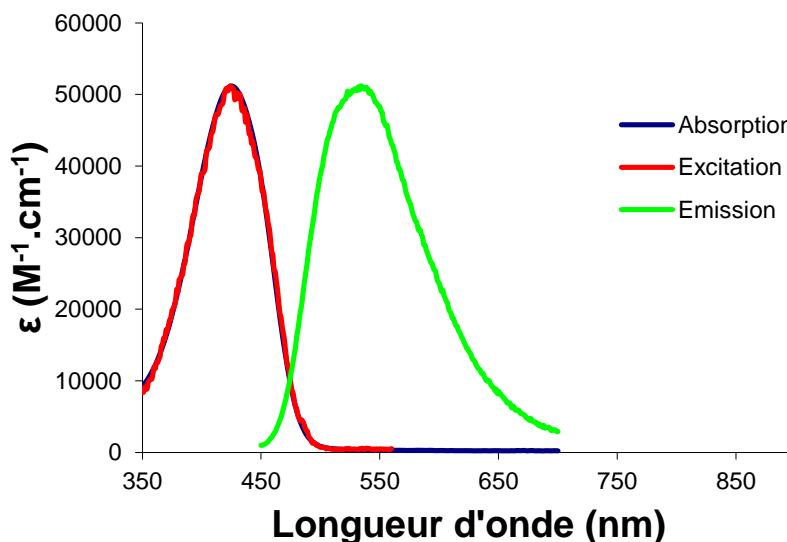


Figure 4. 29. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{ex} = 390$ nm) et d'excitation ($\lambda_{em} = 570$ nm) de l'anil **4.4** dans le toluène ($\mu = 0,36$ D).

Dans le THF, l'anil **4.4** présente une bande d'absorption avec un maximum à 424 nm (Figure 4. 30). Son coefficient d'absorption molaire est de $56000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Le maximum d'émission est à 582 nm avec un rendement quantique de 29 % et un temps de vie de 1,24 ns.

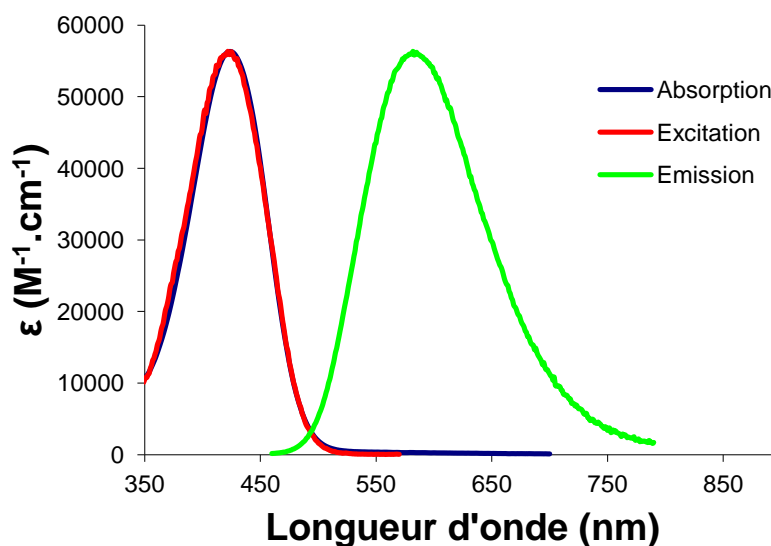


Figure 4. 30. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{ex} = 200$ nm) et d'excitation ($\lambda_{em} = 620$ nm) de l'anil **4.4** dans le THF ($\mu = 1,75$ D).

Dans l'acétone, l'anil **4.4** présente une bande d'absorption avec un maximum à 421 nm (Figure 4. 31). Son coefficient d'absorption molaire est de $62000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 637 nm avec un rendement quantique de 31 % et un temps de vie de 1,68 ns.

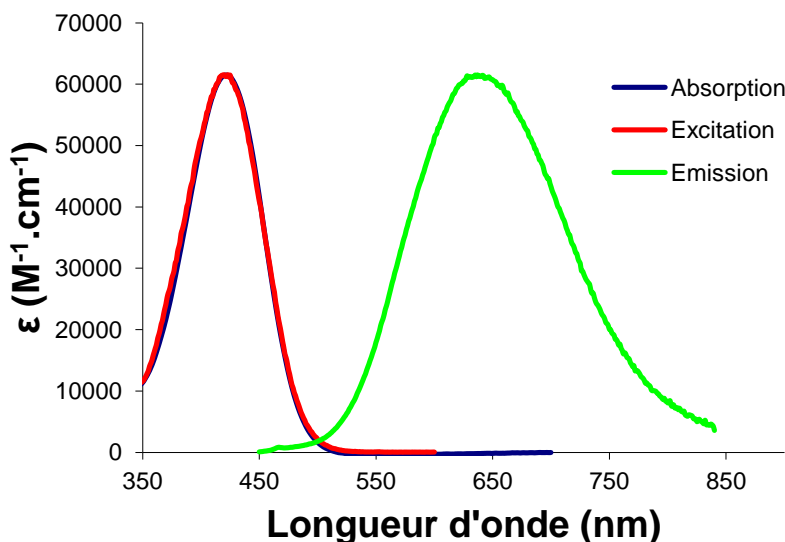


Figure 4. 31. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm}$) de l'anil **4.4** dans l'acétone ($\mu = 2,88 \text{ D}$).

Dans le DMSO, l'anil **4.4** présente une bande d'absorption avec un maximum à 432 nm (Figure 4. 32). Son coefficient d'absorption molaire est de $52000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 683 nm avec un rendement quantique de 16 % et un temps de vie de 1,16 ns.

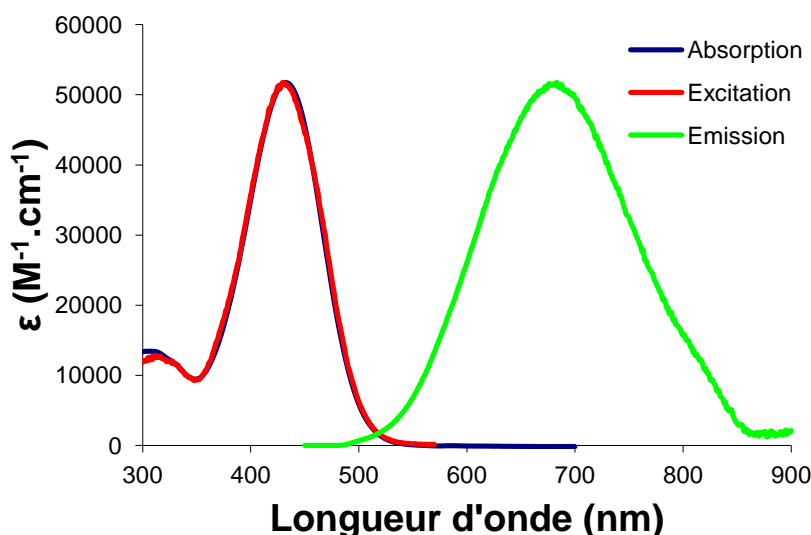


Figure 4. 32. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$) de l'anil **4.4** dans le DMSO ($\mu = 3,96 \text{ D}$).

Dans les solvants moins polaires, les propriétés optiques semblent affectées par les mêmes phénomènes qui affectent le salicylaldéhyde **4.2**. En revanche dans un solvant très polaire tel

que l'acétone, la fluorescence est restaurée. Les propriétés optiques sont alors excellentes avec un coefficient d'absorption molaire élevé, proche des valeurs observées pour les BODIPY, un rendement quantique assez important pour un composé émettant dans le rouge. De plus le déplacement de Stokes est supérieur à 8000 cm^{-1} , ce qui est assez remarquable pour une molécule purement organique assez simple d'accès. Une forme mésomère résonante quinoïdale de type cyanine mais fortement polarisée (Figure 4. 33) induit probablement un transfert de charge intramoléculaire. Cependant les phénomènes spectroscopiques associés à l'anil **4.4** sont extrêmement complexes car une contribution d'un transfert de proton photoinduit ainsi qu'une isomérisation du motif stilbène sont à considérer.

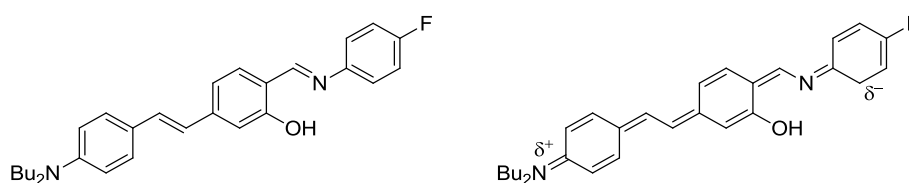


Figure 4. 33. Formes mésomères résonantes de l'anil **4.4**.

4. Les boranils

4.1. Série Acétylénique

4.1.1. Synthèse

Le Boranil **4.5** est obtenu par complexation de l'anil **4.3** avec le trifluorure de bore (Figure 4. 34). La réaction se fait dans le dichloroéthane à chaud en présence de diisopropyléthylamine qui neutralise le fluorure d'hydrogène libéré *in situ*. Le rendement de synthèse atteint 95 % après purification par chromatographie sur gel de silice.

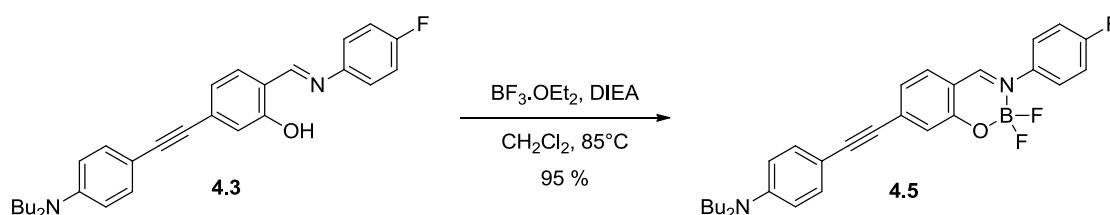


Figure 4. 34. Synthèse du Boranil **4.5**.

Par comparaison avec le spectre de l'anil **4.3** correspondant, le signal singlet du phénol à 13,19 ppm disparaît (Figure 4. 35). Le signal singlet de l'imine formée est déplacé de 8,56 ppm à 8,32 et il s'élargit du fait du couplage avec l'atome de bore.

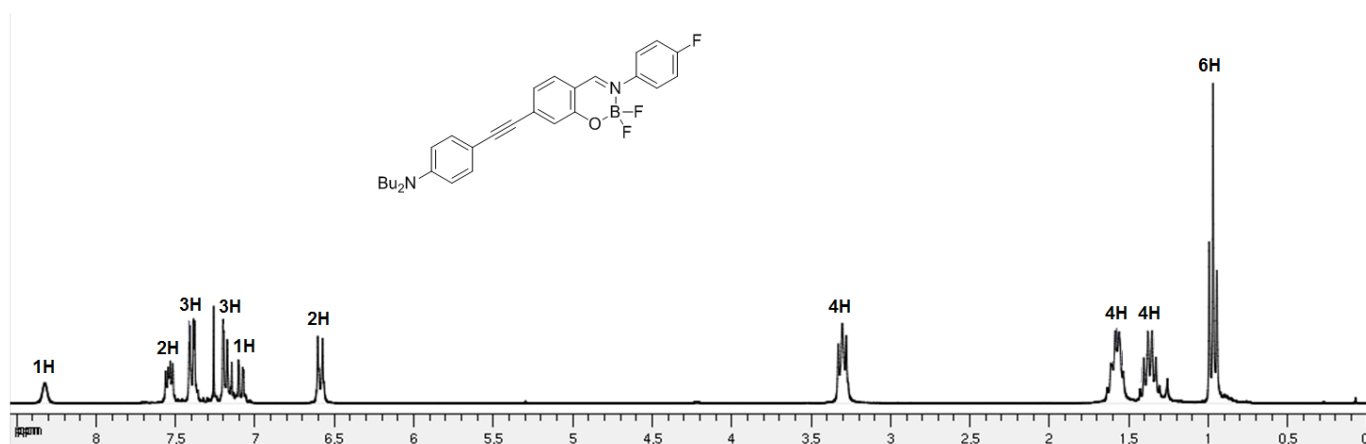


Figure 4. 35. RMN proton du Boranil **4.5** dans l'acétone- d_6 .

4.1.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du Boranil **4.5** ont été déterminées dans des solvants de moments dipolaires μ croissants : cyclohexane (0 D), toluène (0,36 D), THF (1,75 D), acétone (2,88 D). Les résultats obtenus ont été regroupés dans le Tableau 4. 5.

Tableau 4. 5. Propriétés optiques du Boranil **4.5** dans différents solvants :

solvant	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm^{-1})	Φ_{F}	τ (ns)
cyclohexane	464	35000	508	1900	0.52	2.38
toluène	461	41000	574	4300	0.14	2.94
THF	443	34000	-	-	-	-
acétone	444	36000	-	-	-	-

*Référence : Quinine sulfate ($\Phi=0.55$ in H_2SO_4 1N, $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm) pour les composés émettant en dessous de 480 nm. Rhodamine 6G ($\Phi=0.88$ in ethanol $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm) pour les composés émettant entre 480 and 570 nm.

Cresyl violet ($\Phi=0.55$ in ethanol, $\lambda_{\text{ex}} = 546$ nm) pour les composés émettant entre 570 nm and 650 nm.

Tetramethoxy diisindolomethene-difluoroborate ($\Phi = 0.51$ in CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}}=650$ nm) pour les composés émettant au dessus de 650 nm.^[11,12]

Dans le cyclohexane, le Boranil **4.5** présente une bande d'absorption avec un maximum à 464 nm (Figure 4. 36). Son coefficient d'absorption molaire est de $35000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 508 nm avec un rendement quantique de 52 % et un temps de vie de 2,38 ns. La structuration de l'émission peu résulter d'une rigidification de la structure par une forme mésomère résonante quinoïdale limite cyanine (Figure 4. 37).

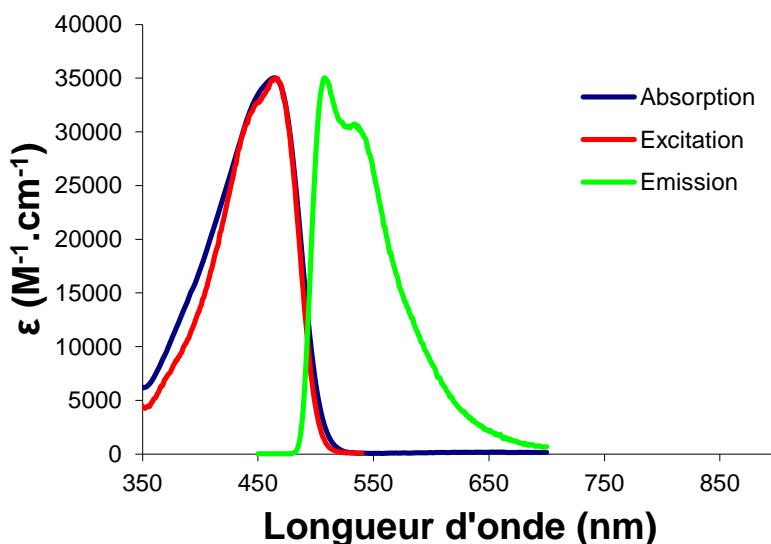


Figure 4. 36. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$) du Boranil **4.5** dans le cyclohexane ($\mu = 0 \text{ D}$).

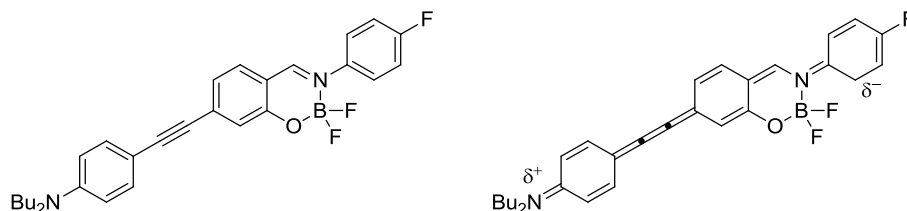


Figure 4. 37. Formes mésomères résonantes du Boranil **4.5**.

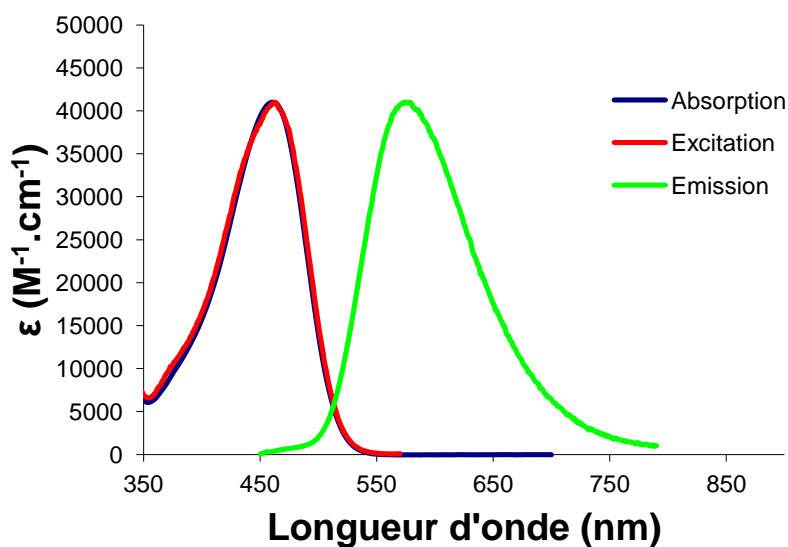


Figure 4. 38. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$) du Boranil **4.5** dans le toluène ($\mu = 0,36 \text{ D}$).

Dans le toluène, le Boranil **4.5** présente une bande d'absorption avec un maximum à 461 nm (Figure 4. 38). Son coefficient d'absorption molaire est de $41000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 574 nm avec un rendement quantique de 14 % et un temps de vie de 2,94 ns.

Le rendement quantique chute et l'émission est déplacée vers les plus basses énergies. Cela est caractéristique d'un transfert de charge intramoléculaire dans l'état excité, souvent observé pour les Boranils.

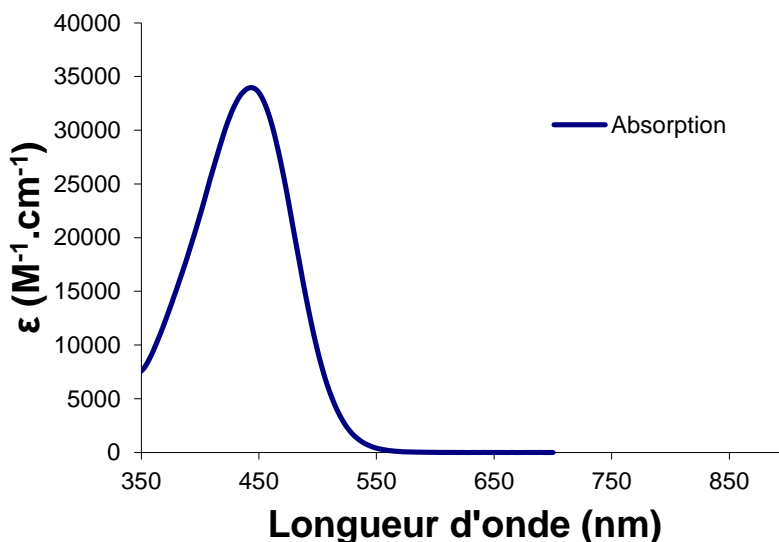


Figure 4. 39. Spectres d'absorption du Boranil 4.5 dans le THF ($\mu = 1,75$ D).

Dans le THF, le Boranil 4.5 présente une bande d'absorption avec un maximum à 443 nm (Figure 4. 39). Son coefficient d'absorption molaire est de $34000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Aucune émission n'est observée.

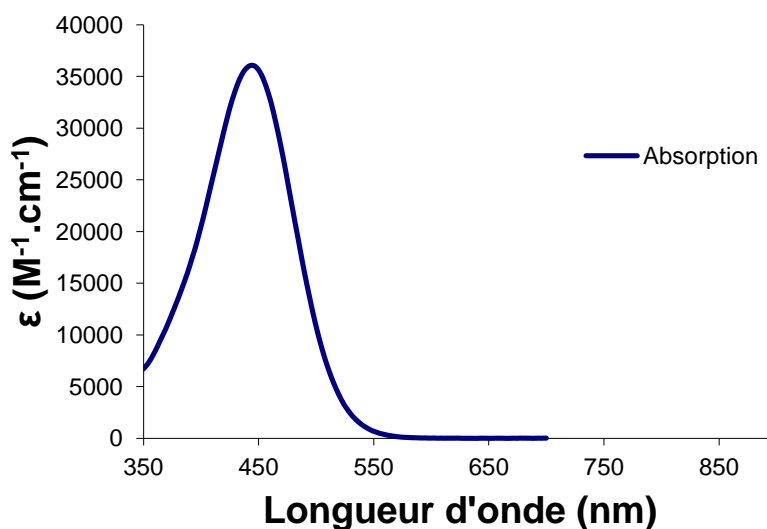


Figure 4. 40. Spectres d'absorption du Boranil 4.5 dans l'acétone ($\mu = 2,88$ D).

Dans l'acétone, le Boranil 4.5 présente une bande d'absorption avec un maximum à 444 nm (Figure 4. 40). Son coefficient d'absorption molaire est de $36000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Aucune émission n'est observée.

Les propriétés optiques du Boranil **4.5** sont en accord avec ce qui est observé dans bon nombre des composants de cette famille. Le coefficient d'absorption molaire est aux alentours de $35000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'émission résulte d'un transfert de charge intramoléculaire lié à la présence d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur le long du chemin optique principal. Cela permet des déplacements de Stokes élevés mais induit aussi une diminution des rendements quantiques jusqu'à une disparition complète de l'émission dans les solvants les plus polaires.

4.2. Série vinylique

4.2.1. Synthèse

Le Boranil **4.6** est obtenu par complexation de l'anil **4.4** avec le trifluorure de bore (Figure 4. 41). La réaction se fait dans le dichloroéthane à chaud en présence de diisopropyléthylamine qui neutralise le fluorure d'hydrogène libéré *in situ*. Le rendement de synthèse atteint 95 % après purification par chromatographie sur gel de silice.

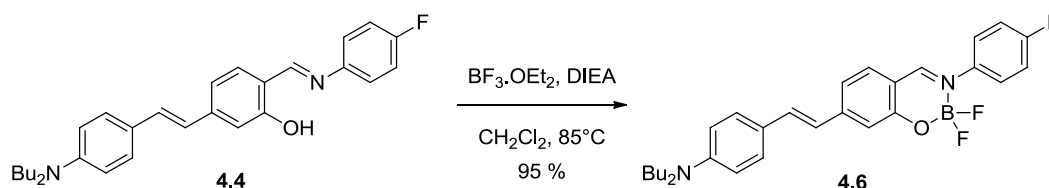


Figure 4. 41. Synthèse du Boranil **4.6**.

Par comparaison avec le spectre de l'anil **4.4** correspondant, le signal singulet à 13,17 ppm disparaît (Figure 4. 42). Le signal singulet de l'imine est décalé de 8,55 ppm à 8,91 ppm et il s'élargit du fait du couplage avec l'atome de bore.

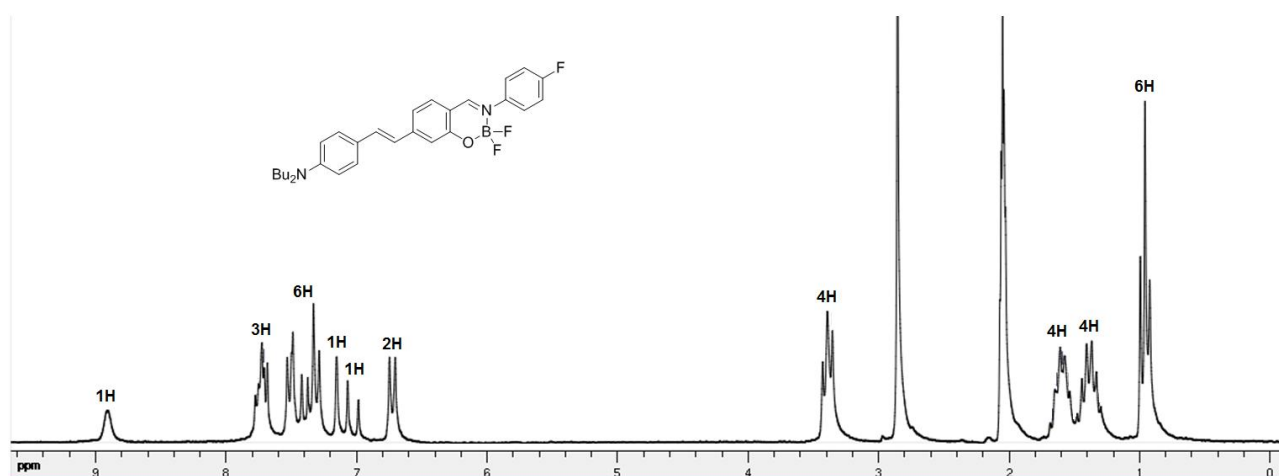


Figure 4. 42. RMN proton du Boranil **4.6** dans l'acétone- d_6 .

4.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du Boranil **4.6** ont été déterminées dans des solvants de moments dipolaires μ croissants : cyclohexane (0 D), toluène (0,36 D), THF (1,75 D), acétone (2,88 D), DMSO (3,96 D). Les résultats obtenus ont été regroupés dans le Tableau 4. 6.

Tableau 4. 6. Propriétés optiques du Boranil **4.6** dans différents solvants :

solvant	λ_{abs} (nm)	ε ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm^{-1})	Φ_{F}	τ (ns)
cyclohexane	476	38000	535	2300	0.60	1.68
toluène	484	34000	596	3900	0.69	2.17
THF	473	41000	677	6400	0.50	2.30
acétone	473	38000	719	7200	0.08	0.83
DMSO	484	35000	751	7300	0.06	0.33+3.93

*Référence : Quinine sulfate ($\Phi = 0.55$ in H_2SO_4 1N, $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm) pour les composés émettant en dessous de 480 nm. Rhodamine 6G ($\Phi = 0.88$ in ethanol $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm) pour les composés émettant entre 480 and 570 nm.

Cresyl violet ($\Phi = 0.55$ in ethanol, $\lambda_{\text{ex}} = 546$ nm) pour les composés émettant entre 570 nm and 650 nm. Tetramethoxy diisindolomethene-difluoroborate ($\Phi = 0.51$ in CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 650$ nm) pour les composés émettant au dessus de 650 nm.^[11,12]

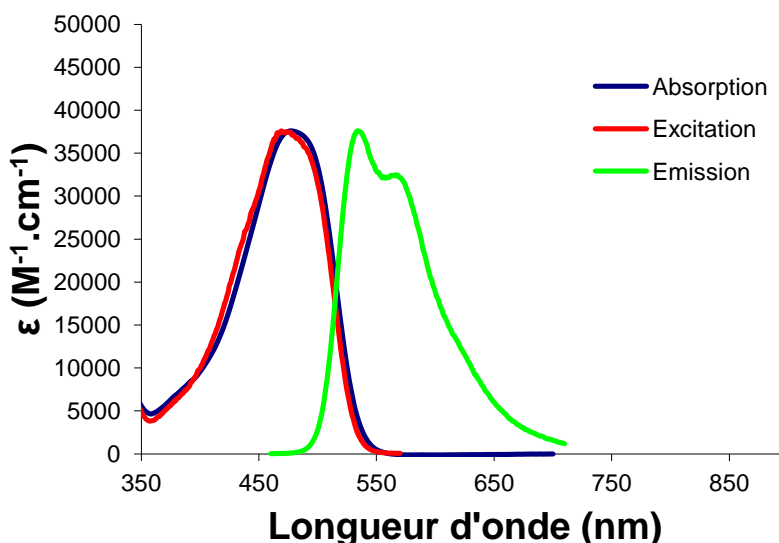


Figure 4. 43. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 420$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 560$ nm) du Boranil **4.6** dans le cyclohexane ($\mu = 0$ D).

Dans le cyclohexane, le Boranil **4.6** présente une bande d'absorption avec un maximum à 476 nm (Figure 4. 43). Son coefficient d'absorption molaire est de $38000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 535 nm avec un rendement quantique de 60 % et un temps de vie de 1,68 ns. La présence d'agrégat et/ou une isomérisation de la liaison stilbène est peut être à l'origine rendement quantique moins élevé que dans le toluène. La structuration de l'émission

peut résulter d'une rigidification de la structure par une forme mésomère résonante quinoïdale de type cyanine (Figure 4. 44).

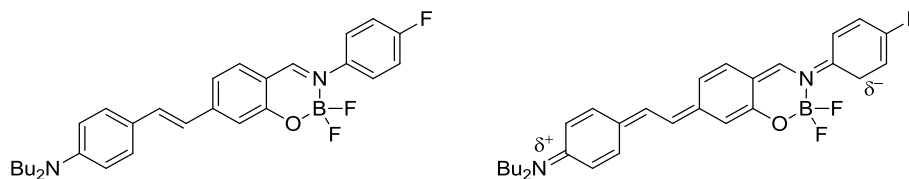


Figure 4. 44. Formes mésomères résonantes du Boranil **4.6**.

Dans le toluène, le Boranil **4.6** présente une bande d'absorption avec un maximum à 484 nm (Figure 4. 45). Son coefficient d'absorption molaire est de $34000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 484 nm avec un rendement quantique de 69 % et un temps de vie de 2,17 ns. L'émission subit un déplacement bathochrome de 61 nm par rapport au cyclohexane.

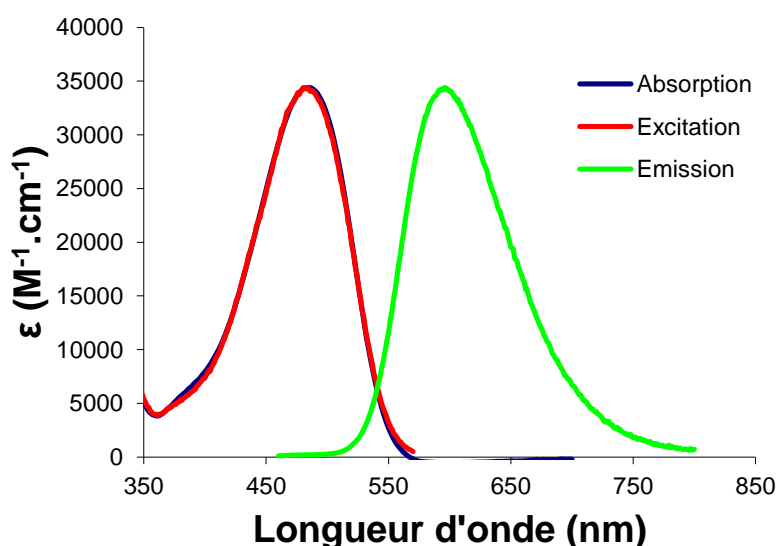


Figure 4. 45. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 630 \text{ nm}$) du Boranil **4.6** dans le toluène ($\mu = 0,36 \text{ D}$).

Dans le THF, le Boranil **4.6** présente une bande d'absorption avec un maximum à 473 nm (Figure 4. 46). Son coefficient d'absorption molaire est de $41000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 677 nm avec un rendement quantique de 50 % et un temps de vie de 2,30 ns. En plus du déplacement bathochrome de l'émission, une diminution du rendement quantique est observée par rapport à celui dans le toluène.

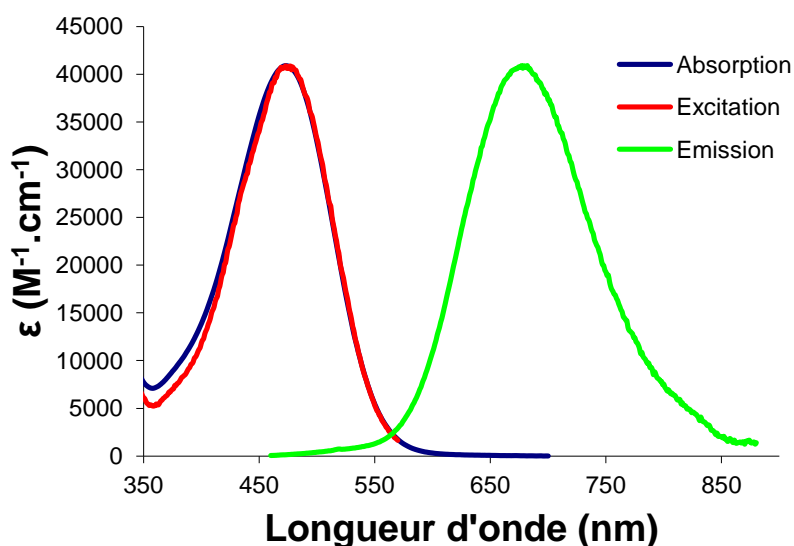


Figure 4. 46. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$) du Boranil **4.6** dans le THF ($\mu = 1,75 \text{ D}$).

Dans l'acétone, le Boranil **4.6** présente une bande d'absorption avec un maximum à 473 nm (Figure 4. 47). Son coefficient d'absorption molaire est de $38000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 719 nm avec un rendement quantique de 8 % et un temps de vie de 0,83 ns.

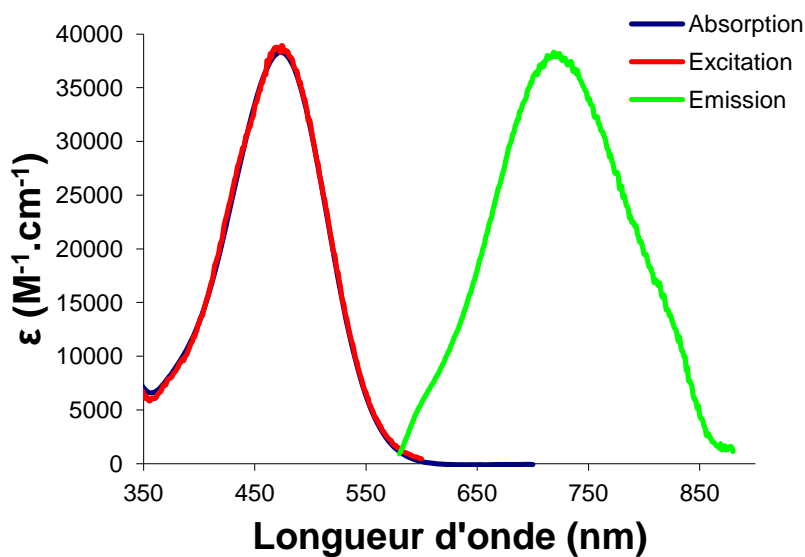


Figure 4. 47. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 730 \text{ nm}$) du Boranil **4.6** dans l'acétone ($\mu = 2,88 \text{ D}$).

Dans le DMSO, le Boranil **4.6** présente une bande d'absorption avec un maximum à 484 nm (Figure 4. 48). Son coefficient d'absorption molaire est de $35000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le maximum d'émission est à 751 nm. Cependant une seconde bande d'émission est observé autour de 600 nm. Elle correspond peut être à une hydrolyse menant au salicylaldéhyde **4.2** en solution. Le rendement quantique a été estimé autour de 6 %.

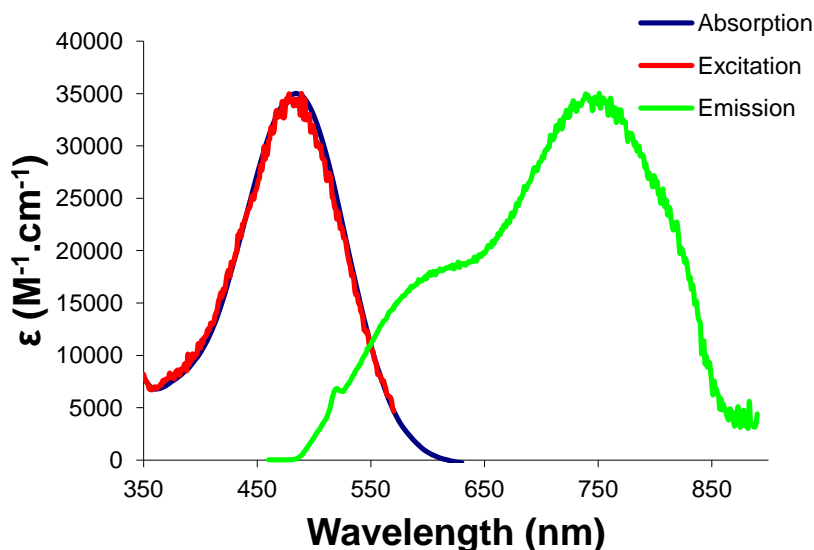


Figure 4. 48. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 760 \text{ nm}$) du Boranil **4.6** dans l'acétone ($\mu = 2,88 \text{ D}$).

La série acétylénique semble plus sensible à l'augmentation du moment dipolaire du solvant de mesure. Du fait de sa géométrie plus linéaire, la liaison alcyne favorise probablement, dans l'état excité, un moment dipolaire résultant plus important que dans son analogue alcène. La série vinylique est moins drastiquement affectée par les diminutions de rendement quantique de la fluorescence depuis un état ICT dans un solvant très polaire. Cela permet d'obtenir des composés avec une fluorescence importante à des longueurs d'onde du rouge ou du proche infrarouge.

5. Conclusion et perspectives

Conformément à nos attentes, l'extension de la conjugaison des Boranils grâce à la fonctionnalisation par des liaisons alcyne et alcène, permet un déplacement bathochrome des bandes d'absorptions et d'émission du fluorophore. Dans l'acétone, le Boranil **4.6** émet dans le proche infrarouge avec un maximum à 719 nm. Il est intéressant de noter que les précurseurs synthétique des Boranil, à savoir les salicylaldéhyde et les anils, présentent eux aussi des propriétés de fluorescence importantes. Par ailleurs tous ces composés sont extrêmement sensibles à l'environnement et présentent un fort caractère solvatochrome en émission. Dans les solvants apolaires, l'émission résulte principalement de la transition radiative depuis un état singulet. Avec l'augmentation progressive du moment dipolaire du solvant de mesure, une bande de Transfert de Charge Intramoléculaire (peut être combiné à un ESIPT pour certains composés) permet d'atteindre des longueurs d'onde d'émission et des déplacements de Stokes très importants tout en conservant un rendement quantique élevé. Le

composé **4.4**, par exemple, présente encore un rendement quantique de 31 % à 637 nm, ce qui représente un déplacement de Stokes de 8100 cm^{-1} .

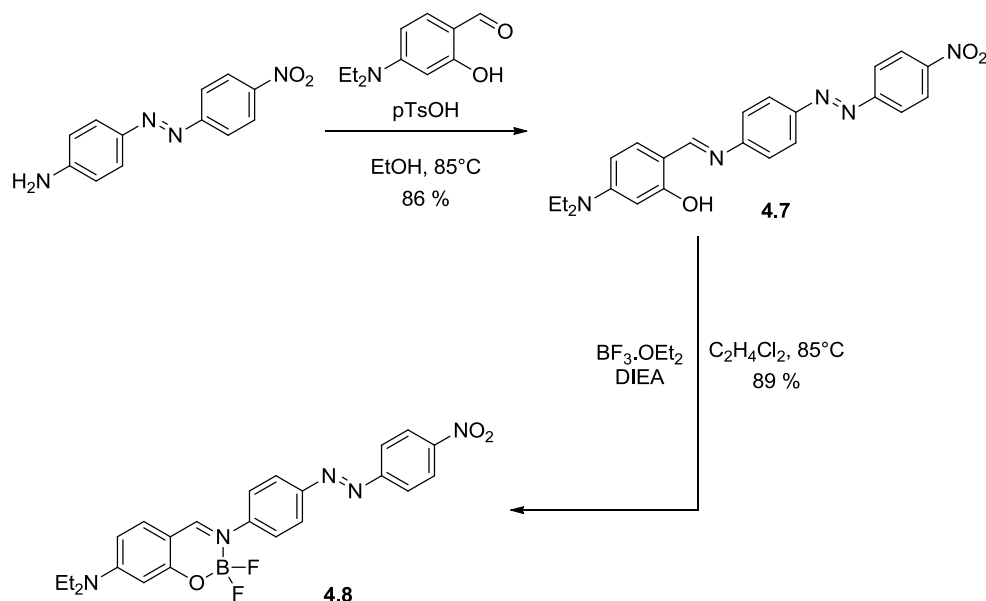


Figure 4. 49. Synthèse du Boranil **4.8** à partir de Disperse Orange 3.

Une seconde voie de synthèse pour accéder à des Boranils délocalisés, n'a pas encore pu être étudiée en détails mais un exemple est représenté Figure 4. 49. Le Boranil **4.8** a été synthétisé à partir de Disperse Orange 3, un colorant disponible dans le commerce, et qui présente une liaison "azo" qui doit permettre la conjugaison du système π .

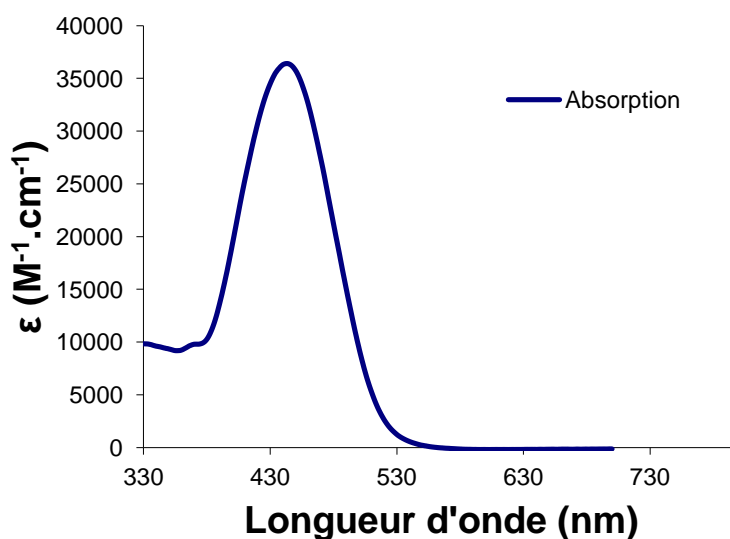


Figure 4. 50. Spectres d'absorption du Boranil **4.8** dans le toluène.

Le Boranil **4.8** présente un coefficient d'absorption de 36000 cm^{-1} à 443 nm (Figure 4. 50). Si l'on compare cette valeur par rapport aux Boranils décrits au chapitre 2, un déplacement

bathochrome de 25 à 50 nm est observé. Il semble donc que l'utilisation d'une fonction azo favorise effectivement une délocalisation électronique plus importante.

En revanche aucune émission n'est observée pour ce composé. Cela pourrait être dû à un transfert d'électron photoinduit (PET) dans l'état excité vers la fonction nitro. Cela a déjà été observé dans des composés similaires tel que le BODIPY.^[18] L'absence de fluorescence est peut être aussi liée à des désactivations non-radiatives du fait de la présence de la liaison azo. Il faudrait essayer de réduire le groupe nitro afin de voir si la fluorescence peut être restaurée. Si tel était le cas, il serait envisageable de combiner la délocalisation sur les deux côtes du Boranil (Figure 4. 51) pour atteindre des longueurs d'onde d'absorption et d'émission dans la "fenêtre thérapeutique".

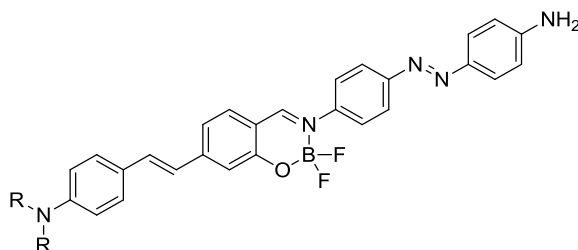


Figure 4. 51. Extension possible de la conjugaison de part et d'autre du cœur Boranil.

Un autre perspective d'étude, pour tous les composés décrit dans ce chapitre, réside dans la possibilité d'isomériser les liaisons stilbène ou azo par irradiation (Figure 4. 52).^[19,20] En effet ces liaisons possèdent un caractère photochrome qui devrait induire des modifications importantes des propriétés optiques.

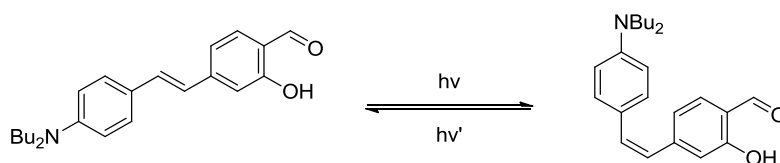


Figure 4. 52. Exemple de réaction photochromique pour le salicylaldéhyde 4.2.

Afin de tirer partie du caractère solvatochrome des composés qui viennent d'être décrit, nous avons débuté une étude de dispersions de ces fluorophores dans des nanoparticules de type micelles ou vésicules. Cela devrait permettre de modéliser le comportement que pourrait avoir ces molécules dans un environnement biologique tel que des membranes cellulaires. La sensibilité de ces fluorophores à l'environnement moléculaire pourrait permettre de visualiser des phénomènes biologiques spécifiques. Des dispositifs, basés sur des nanoparticules vésiculaires, sont par exemple utilisés comme vecteur de principe actif pour le traitement de

diverses maladies. L'utilisation d'un fluorophore pourrait permettre, dans ce contexte, de suivre le processus de libération du médicament par spectroscopie optique pour en optimiser l'efficacité.

Un autre aspect qui reste à étudier, pour la famille des Boranils, concerne la solubilisation dans l'eau. Des essais préliminaires ont été mis en œuvre mais il reste encore de gros effort de synthèse et de mise au point des méthodes de purification pour obtenir des Boranils soluble dans l'eau. Les pistes envisagées reposent principalement sur l'utilisation de substituants sulfobétaïnes (Figure 4. 53).^[21,22] L'introduction de la diméthylaminopropyne peut être effectuée sur le Boranil-iodo par couplage de Sonogashira mais la réaction avec la propanesultone reste à optimiser.

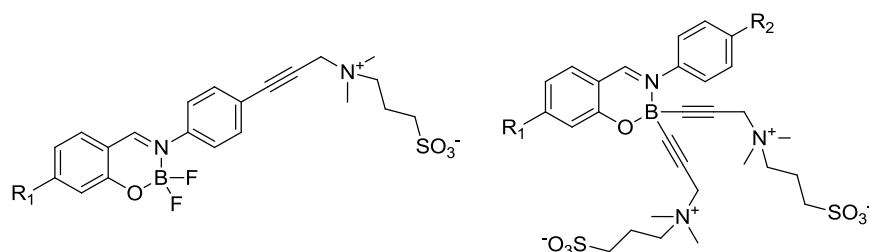


Figure 4. 53. Exemple de Boranils substitués par des sulfobétaïnes.

La substitution sur le Bore devrait permettre d'introduire deux fonctions sulfobétaïnes mais pour l'instant, dans les conditions testées, seul des traces de composé substitué sur le bore sont observés. La réaction résulte principalement en un mélange de décomplexation et de décomposition du cœur Boranil. Afin de palier à ce problème il est envisageable d'utiliser des précurseurs de bores préfonctionnalisés, tels que ceux utilisés par le Professeur Chujo,^[23,24] qui ouvrirait de nouvelles voies de synthèse vers des Boranils soluble dans l'eau. Un exemple est décrit dans la Figure 4. 54.

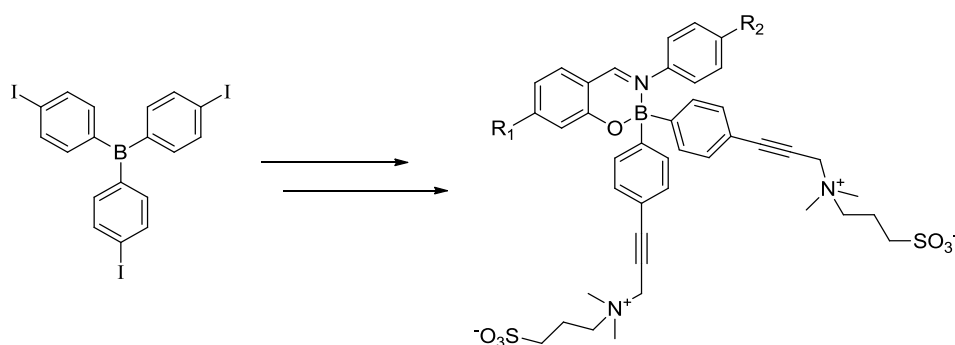


Figure 4. 54. Exemple d'utilisation de précurseurs de Bore spécifiques.

Références

- [1] S. K. Balasingam, M. Lee, M. G. Kang, Y. Jun, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1471–1487.
- [2] P. D. Frischmann, K. Mahata, F. Wurthner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1847–1870.
- [3] J.-H. Yum, E. Baranoff, S. Wenger, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 842–857.
- [4] R. Weissleder, *Nat. Biotech.* **2001**, 19, 316–317.
- [5] R. Weissleder, V. Ntziachristos, *Nat. Med.* **2003**, 9, 123–128.
- [6] T. Vo-Dinh, *Biomedical Photonics Handbook*, CRC Press, **2003**.
- [7] N. U. Hofsløkken, L. Skattebøl, *Acta Chemica Scandinavica* **1999**, 53, 258–262.
- [8] J. H. Byun, H. Kim, Y. Kim, I. Mook-Jung, D. J. Kim, W. K. Lee, K. H. Yoo, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, 18, 5591–5593.
- [9] D. H. T. Phan, B. Kim, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15608–15609.
- [10] J. L. Wang, D. Limburg, M. J. Graneto, J. Springer, J. R. B. Hamper, S. Liao, J. L. Pawlitz, R. G. Kurumbail, T. Maziasz, J. J. Talley, et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, 20, 7159–7163.
- [11] J. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581–2584.
- [12] G. Ulrich, S. Goeb, A. De Nicola, P. Retailleau, R. Ziessel, *Synlett* **2007**, 1517–1520.
- [13] J. B. Henshall, S. Walsh, J. Whitworth, I. A. Dearden, **1998**, U.S. Patent EP0831081A1.
- [14] M. Sarma, T. Chatterjee, S. Ghanta, S. K. Das, *J. Org. Chem.* **2011**, 77, 432–444.
- [15] M. J. Patrick, L. A. Ernst, A. S. Waggoner, D. Thai, D. Tai, G. Salama, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 3347–3353.
- [16] N. Garg, M. Larhed, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4158–4162.
- [17] D. H. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, **1989**.
- [18] R. Ziessel, L. Bonardi, P. Retailleau, G. Ulrich, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3093–3102.
- [19] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 415–436.
- [20] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 481–493.
- [21] S. L. Niu, G. Ulrich, R. Ziessel, A. Kiss, P.-Y. Renard, A. Romieu, *Org. Lett.* **2009**, 11, 2049–2052.
- [22] S. Niu, C. Massif, G. Ulrich, P.-Y. Renard, A. Romieu, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 7229–7242.
- [23] Y. Tokoro, A. Nagai, Y. Chujo, *Macromolecules* **2010**, 43, 6229–6233.
- [24] Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules* **2008**, 41, 2809–2813.

Chapitre 5 - Synthèse de fluorophores basés sur un motif chélatant iminocoumarine-benzimidazole.

1. Contexte et stratégie

L'objectif du présent projet est d'utiliser la stratégie précédemment décrite, à savoir d'utiliser un ligand organique rigidifié par un atome de bore. La fonction chélatante, de type N,N, envisagée est basée sur une structure d'iminocoumarine-benzimidazole (Figure 5. 1) présentant une fonction latérale dérivée d'aniline. Ce ligand permet d'obtenir un complexe de bore globalement non chargé présentant un motif cyanine rigidifié, comparable à celui du BODIPY.

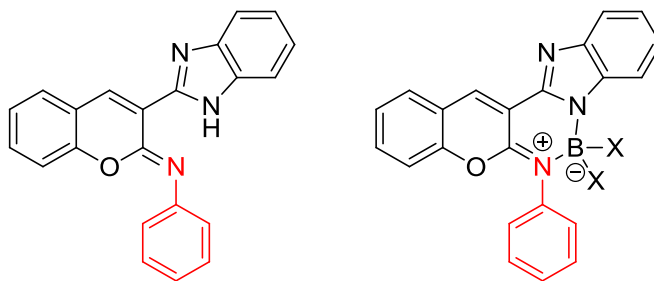


Figure 5. 1. Structure de la fonction chélatante

En comparaison des Boranils, cette structure devrait permettre d'obtenir un complexe de bore encore mieux stabilisé ainsi qu'une délocalisation électronique plus importante. En effet, après complexation, le cœur de ce chromophore sera un analogue d'anthracène là où le Boranil permettait lui d'obtenir un chemin optique plus proche d'un naphthalène. De plus la structure est dissymétrique et devrait favoriser des déplacements de Stokes importants^[1] à l'instar de ce qui a été observé pour les Boranils. De la sorte, nous espérons obtenir des composés présentant des propriétés optiques (ϵ , Φ_F) et physiques (structure et propriétés du bore tétraédrique) proches de celle des BODIPY mais avec une voie de synthèse plus efficace. Les membres de cette nouvelle famille de fluorophores ont été nommés "Borico" puisqu'il s'agit de complexes de **BO**re de ligands **I**mino**CO**umarine.

Dans la littérature récente, il existe des exemples de détecteurs moléculaires basés sur l'utilisation de coumarines fluorescentes, ayant une fonction imine en position 3 (Figure 5. 2). Ces systèmes ont été utilisés pour la détection d'ions zinc (II)^[2] ou cuivre (II)^[3,4] par exemple.

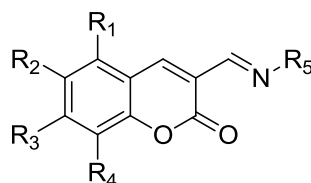


Figure 5. 2. Iminocoumarine en position 3.

Au début de l'année 2013, l'équipe du professeur Glass, de l'université du Missouri, a par ailleurs décrit l'utilisation d'une coumarine pour la détection de kynurénine,^[5] un métabolite de l'acide aminé tryptophane (Figure 5. 3).^[6] Une concentration anormale de kynurénine a été associée à des maladies des artères coronaires, à la croissance de certaines tumeurs, ou bien encore à la maladie de Huntington. La coumarine utilisée, par réaction avec la kynurénine, forme une iminocoumarine qui entraîne une augmentation de fluorescence permettant une détection sélective par rapport à des acides aminés tels que la glycine, l'adénosine ou bien la cytidine.

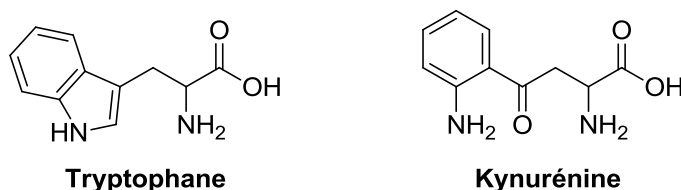


Figure 5. 3. L'acide aminé tryptophane et son métabolite, la kynurénine.

Des iminocoumarines en position 2 présentent aussi des propriétés de fluorescence intéressantes. L'équipe de Suzanne Fery-Forgues de Toulouse, a développé de nombreux fluorophores basés sur un motif iminocoumarine avec une fonction cyano en position 3 (Figure 5. 4).^[7] Ces composés présentent un caractère solvatochrome qui a été décrit par ailleurs.^[8] La fonction imine peut être modifiée pour former des dérivés N-acyl^[9] ou N-urée^[10] eux aussi fluorescents.

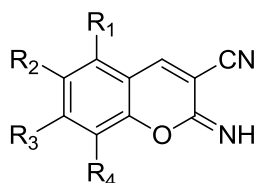


Figure 5. 4. Iminocoumarine développées par Fery-Forgues *et al.*

Tout comme pour la position 3, les applications principales pour ces iminocoumarines sont la détection d'ions zinc (II)^[11] ou cuivre (II)^[12,13]. D'autres systèmes ont aussi été élaborés pour l'imagerie. En effet une famille d'iminocoumarines, non cytotoxiques, a été internalisée

dans des mitochondries.^[14] D'autres ont permis de mettre en évidence le mécanisme de phosphatase alcaline dans des cellules vivantes.^[15,16]

Des travaux ont déjà rapportés l'utilisation d'un ligand iminocoumarine-benzimidazole, similaire à celui envisagé pour les Boricos. Il ont montrés la possibilité de créer des composés fluorescents par rigidification par un noyaux phosphoré^[17] ou bien par formation d'un cycle carboné.^[18,19] Ce dernier type d'iminocoumarine a été utilisé pour créer des indicateurs colorés (Figure 5. 5) sensibles au pH.^[20]

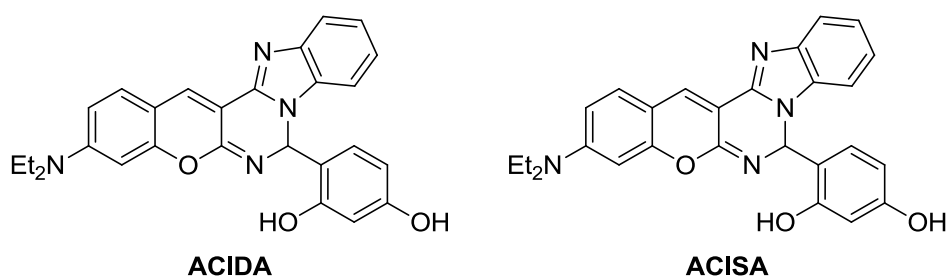


Figure 5. 5. L'Exemples d'indicateur de pH dérivés d'iminocoumarines-benzimidazole

2. Synthèse et caractérisation

2.1. Procédé synthétique général

L'accès aux Boricos s'effectue en trois étapes, à partir de composés aisément accessibles voir commerciaux (Figure 5. 6). La formation de l'intermédiaire iminocoumarine **5.C** consiste en la condensation de salicylaldehydes **5.A** avec le cyanométhylbenzimidazole **5.B** dans de l'éthanol à reflux en présence d'une quantité catalytique de base. Dans ces conditions, le composé **5.C** précipite en approximativement une heure. S'en suit une réaction de transimination avec une aniline parasubstituée, encore effectuée dans l'éthanol à reflux en présence de quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique, pour former les ligands **5.1a-d** avec des rendements compris entre 54 et 86%.

La dernière étape de synthèse permet la complexation des ligands précédemment obtenus sur le fragment de bore. Le trifluorure de bore réagit avec les iminocoumarines **5.1a-d** en libérant du fluorure d'hydrogène qui est neutralisé par la diisopropyléthylamine. Les Boricos sont obtenus en chauffant une heure dans le dichloroéthane à 85°C et les rendements varient de 40 à 95%. Du fait de la bonne stabilité des composés synthétisés, la purification s'effectue par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange de dichlorométhane et d'éthanol comme éluant.

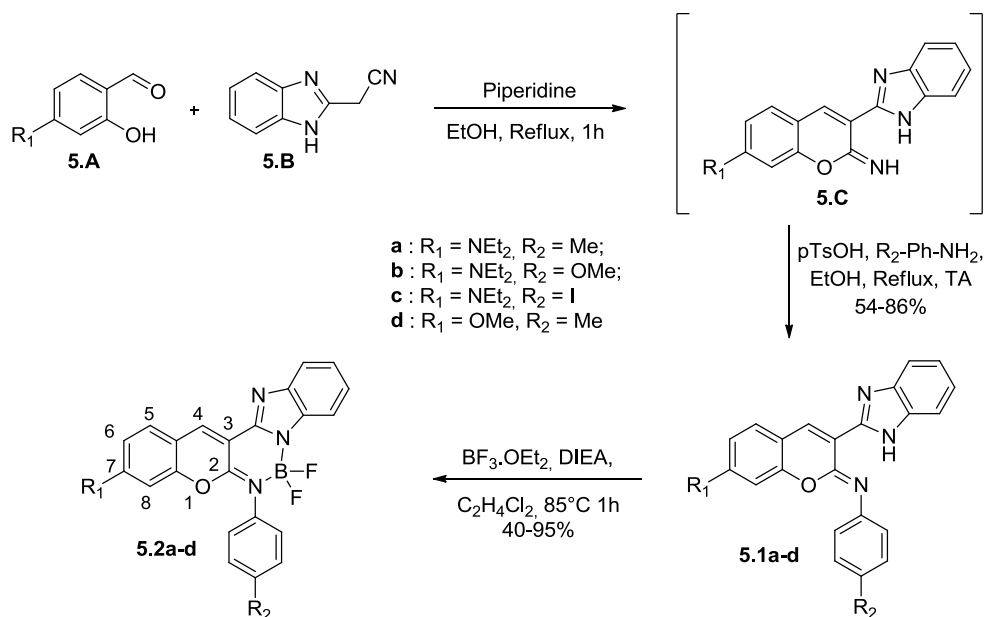


Figure 5. 6. Procédé synthétique général

En adéquation avec ce qui était escompté, le processus de synthèse des composés **5.2a-b** est assez simple à mettre en œuvre et présente de bons rendements globaux (respectivement 71% et 81%). Le composé **5.2c** est obtenu avec un rendement global de 39 % dut à une efficacité moindre de la synthèse de l'iminocoumarine **5.1c** (54%). Cela pourrait s'expliquer par une faible stabilité à l'hydrolyse de cet intermédiaire du fait d'un effet donneur insuffisant de l'iode. En revanche le rendement global de synthèse du composé **5.2d** chute à 32%, conséquence du mauvais résultat de l'étape de complexation (40%). Ce phénomène pourrait être dû à une stabilisation réduite du complexe de bore due à l'effet donneur atténué du groupe méthoxy par rapport au substituant diéthylamine. Comme il sera décrit dans les paragraphes suivants (cf. 2.2 et 3.1), les propriétés physiques de ce composé sont d'ailleurs notablement différentes des autres composants de cette famille. L'autre aspect positif de cette méthode de synthèse est la possibilité de la mettre en œuvre à plus grande échelle du fait de la simplicité d'accès aux réactifs initiaux, de la faible complexité des procédés mis en jeu ainsi qu'au faible nombre d'étapes.

2.2. Caractérisations

2.2.1. RMN Proton des Boricos 5.2a-c

La complexation des iminocoumarines **5.1a-c** par le bore entraîne des changements significatifs des signaux observés en RMN proton (Figure 5. 7). En effet, le signal correspondant au NH du benzimidazole de déplacement $\delta \sim 12,5$ ppm disparaît. De même le

signal du proton 4 du cœur coumarine est lui aussi affecté par le nouvel environnement généré par la présence du bore (III). Le signal correspondant subit un effet de déblindage avec un déplacement passant d'une valeur $\delta \sim 8,7$ ppm à une valeur $\delta \sim 9,1$ ppm.

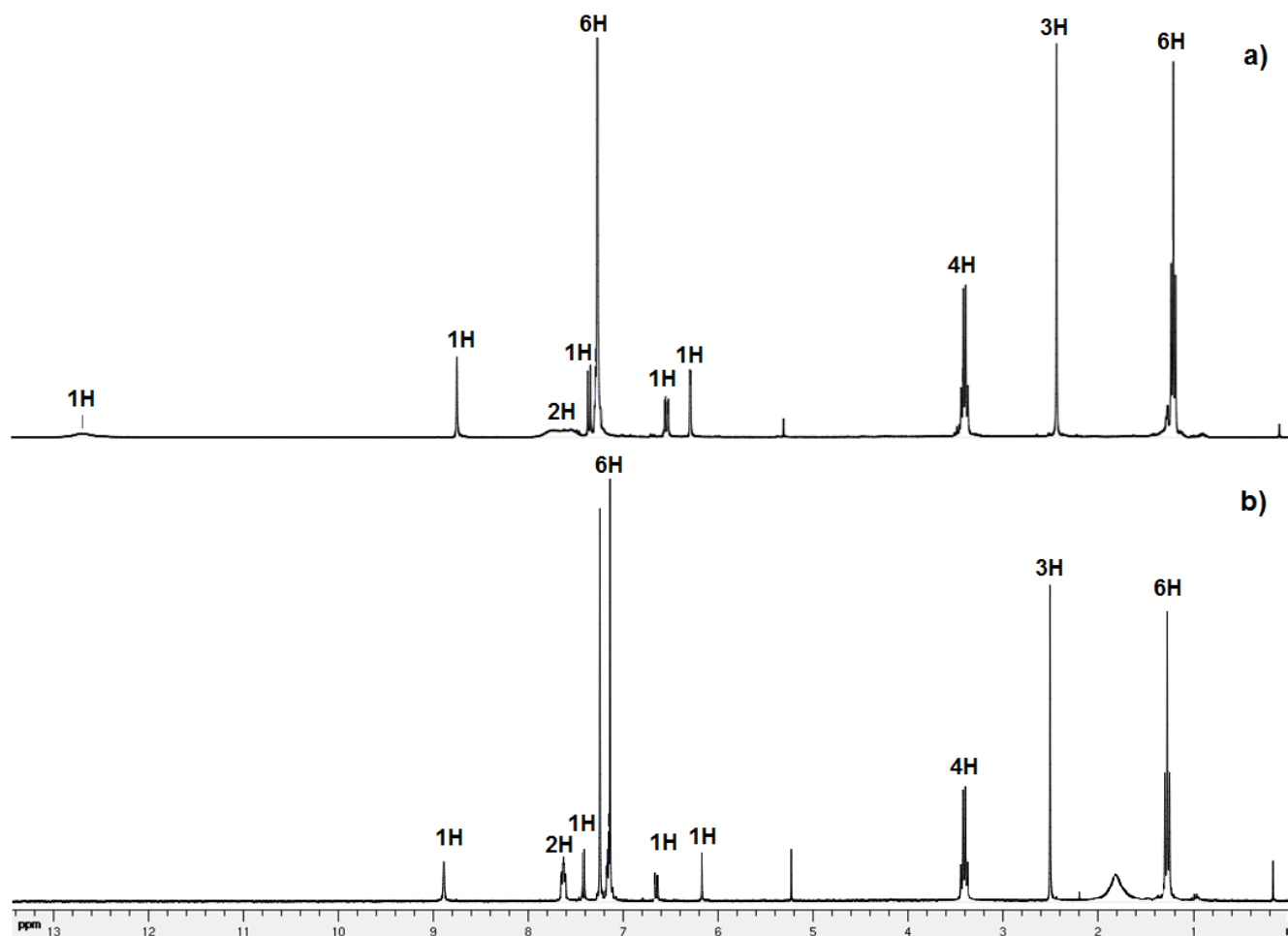


Figure 5.7. a) RMN proton du composé **5.1a** b) RMN proton du composé **5.2a**

2.2.2. RMN Proton du Borico 5.2d

La complexation de l'iminocoumarine **5.1d** par le bore (III) entraîne aussi la disparition du signal correspondant au NH du benzimidazole (Figure 5. 8). Le signal du proton 4 subit un effet de déblindage avec un déplacement passant d'une valeur $\delta \sim 8,7$ ppm à une valeur $\delta \sim 9,3$ ppm, légèrement supérieure à la valeur de déplacement dans **5.2a**. Cette observation est en adéquation avec un effet donneur atténué du groupement méthoxy entraînant une densité électronique plus faible autour du proton 4, et donc un déblindage plus important qu'en présence d'un groupe diéthylamino fortement donneur.

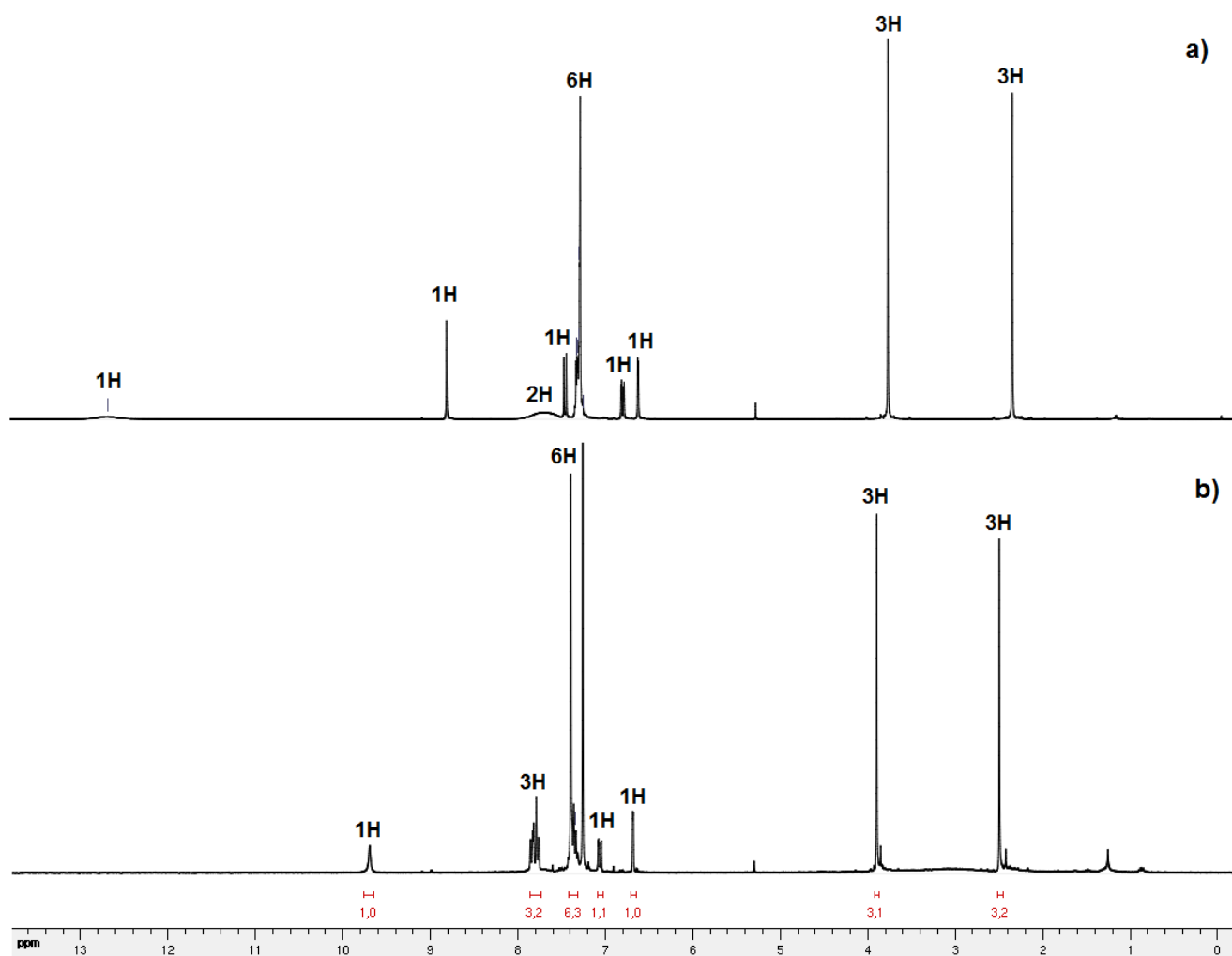


Figure 5. 8. a) RMN proton du composé **5.1d** b) RMN proton du composé **5.2d**

2.2.3. RMN Bore

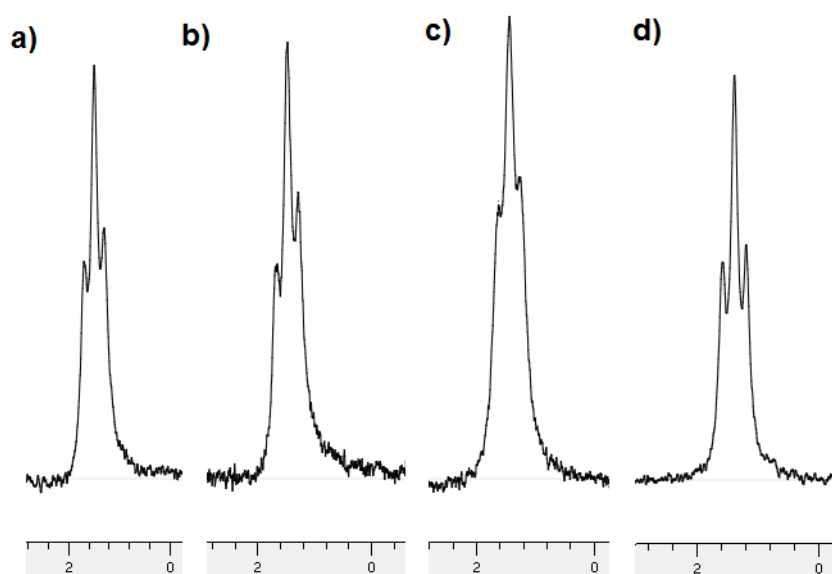


Figure 5. 9. RMN bore du composé a) **5.2a** b) **5.2b** c) **5.2c** d) **5.2d** (échelles en ppm).

L'ensemble des composés Boricos **5.2a-d** présentent un signal triplet en RMN du bore (Figure 5. 9), dû au couplage avec deux fluors équivalents. Ce signal est généralement centré à $\delta \sim 1,4-1,5$ ppm et présentant une constante de couplage $J_{B-F} \sim 24$ Hz. Cette valeur est inférieure à celle observée dans un fluorophore tel que le BODIPY dont la constante de couplage bore-fluor est plutôt de l'ordre de 32 Hz. Elle reste en revanche supérieure à celle des Boranils qui se situe généralement entre 14 Hz et 18 Hz.

3. Propriétés physiques

3.1. Propriétés optiques en solution

3.1.1. Borico 5.2a-5.2c

Les propriétés optiques des Boricos **5.2a-c** sont récapitulées dans le Tableau 5. 1. Ils présentent des bandes d'absorption assez similaires présentant un épaulement à environ 475 nm et un maximum d'absorption à 492 nm (496 nm pour **5.2c**). Le coefficient d'extinction molaire de chacun de ces composés est sensiblement le même autour de $45000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Tableau 5. 1. Propriétés optiques des Boricos **5.2a-c** dans le DCM à température ambiante.

	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δ_{ss} (cm^{-1})	Φ_{F} ^{a)}	τ (ns)
5.2a	492	41000	539	1800	0.81	4.29
5.2b	492	45000	539	1800	0.16	0.87
5.2c	496	47000	545	1800	0.81	4.72

^{a)} rendement quantique défini par référence au crésyl violet ($\Phi = 0.55$, $\lambda_{\text{ex}} = 546$ nm dans l'éthanol)^[21]

Le spectre d'émission du composé **5.2a** (Figure 5. 10) est assez représentatif de cette famille de composé avec un maximum d'émission à 539 nm, un rendement quantique élevé de 81% et un temps de vie de 4,29 ns. Contrairement à ce que nous avons anticipé, et malgré la dissymétrie de la structure, le déplacement de Stoke reste moyen (1800 cm^{-1}), supérieur à ce qui est observé pour les BODIPY (autour de 500 cm^{-1}) mais plus faible que ce qui a été observé pour les Boranils. Cela semble indiquer un moment dipolaire résultant assez faible. Cela est concordant avec la faible influence du moment dipolaire du solvant lors de la mesure sur les propriétés d'émission. En effet dans le DMSO les valeurs de rendement quantiques et de temps vie de fluorescence sont équivalentes à celles observées dans le dichlorométhane et l'émission subit un déplacement bathochrome d'environ 10 nm. Il n'y a donc pas de transfert de charge intramoléculaire (ICT) notoire et l'émission est plutôt liée à une transition S_1-S_0 .

comme en atteste le temps de vie relativement court (ns) et l'émission quasi miroir de la bande d'absorption.

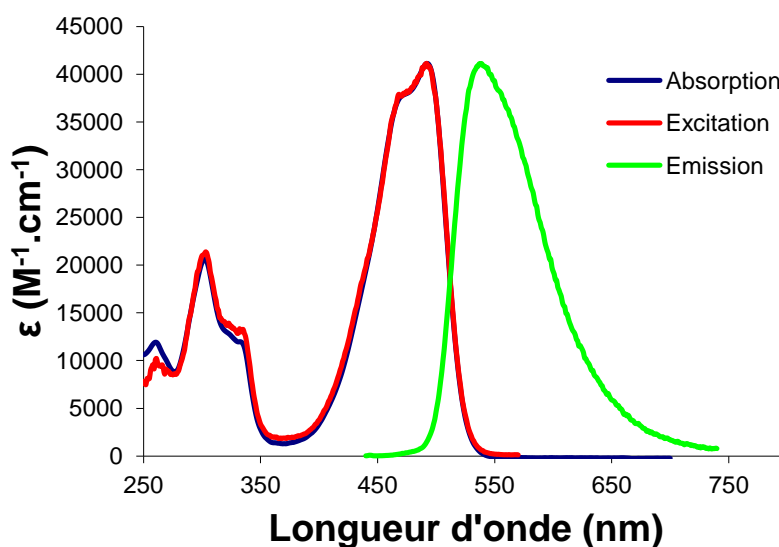


Figure 5. 10. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$) du Borico **5.2a** dans le DCM.

L'émission du composé **5.2b** est assez similaire à celle du **5.2a** avec un maximum à 492 nm (Figure 5. 11) et un déplacement de Stokes de 1800 cm^{-1} . En revanche le rendement quantique (16 %) et le temps de vie (0,87 ns) sont bien inférieurs ceux du composé **5.2a**.

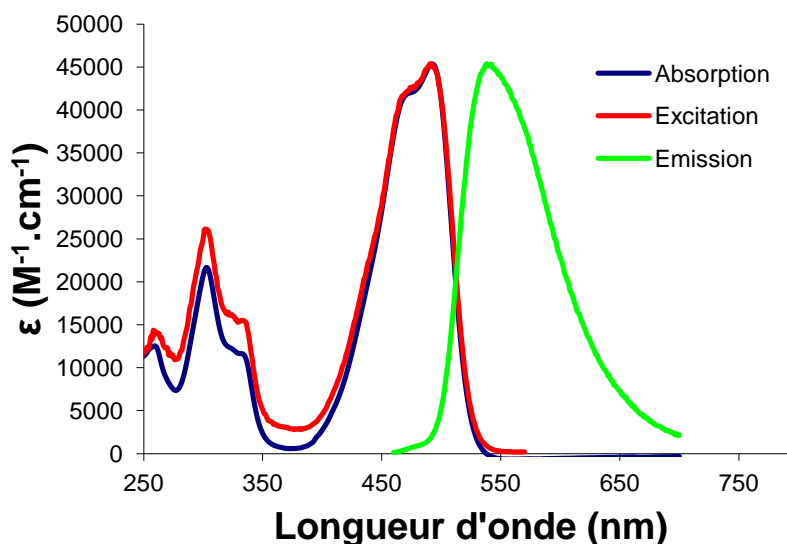


Figure 5. 11. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$) du Borico **5.2b** dans le DCM.

L'hypothèse pour expliquer une telle différence est un phénomène de désactivation non radiative lié à la rotation et à la vibration des liaisons du groupe méthoxy. Pour vérifier cette hypothèse l'émission du composé **5.2b** a été déterminée en contrôlant la température de

mesure. Celle-ci a été effectuée dans de l'isopropanol, un solvant dont la viscosité est plus importante que celle du dichlorométhane précédemment utilisé (2.86 cp à 15°C^[22]). Le fait de refroidir la solution et d'augmenter la viscosité devrait théoriquement réduire les pertes d'énergie liées aux mouvements des liaisons. Si le faible rendement quantique, observé dans le dichlorométhane, est effectivement lié à une désactivation non radiative de type rotationnelle, le rendement quantique devrait être supérieur à basse température dans l'isopropanol.

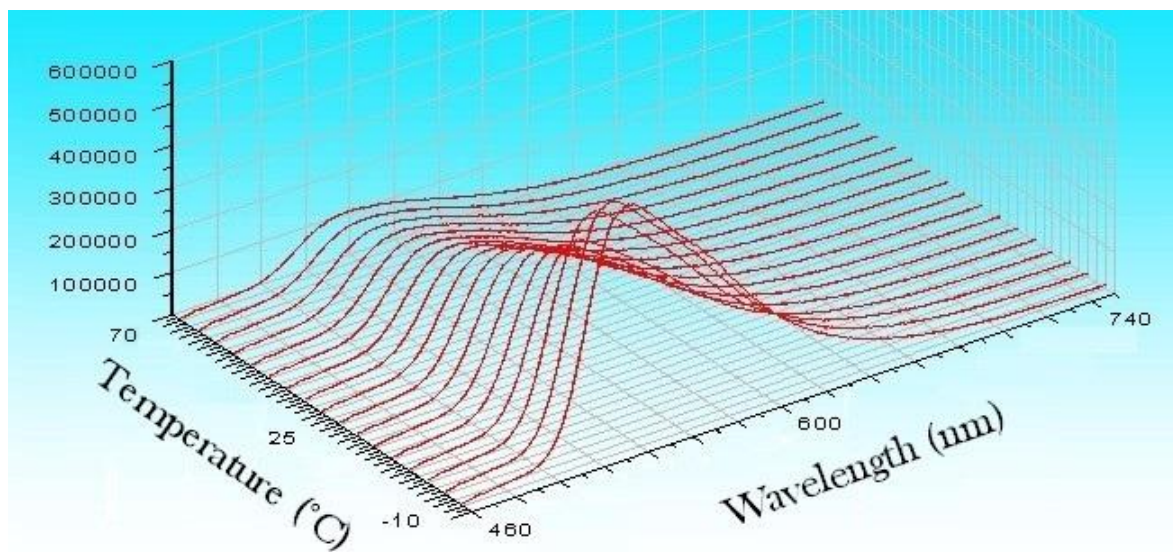


Figure 5. 12. Émission du Borico **5.2b** en température contrôlée dans iPrOH.

Nous avons effectivement observé une augmentation du rendement quantique (Figure 5. 12) qui atteint 31% à -10°C. A 25°C le rendement quantique est identique à celui observé dans le dichlorométhane (16%) et à 70°C il chute à 8% du fait de l'augmentation de l'agitation moléculaire induite par l'apport énergétique. A plus haute température le mouvement moléculaire est plus important ce qui favorise les collisions, voie de désactivation non radiative, et donc une diminution du rendement quantique.

L'émission du Borico **5.2c** est très similaire à celle du Borico **5.2a** avec un maximum d'émission à 495 nm (Figure 5. 13), un rendement quantique de 81% et un temps de vie de 4,72 ns. Il est à noter que malgré la présence de l'atome d'iode la fluorescence reste très élevée : le composé ne semble pas présenter de croisement intersystème (CIS) et de formation d'un état triplet, généralement observé en présence d'un atome lourd. La présence d'un état triplet induit la diminution du rendement quantique de fluorescence.

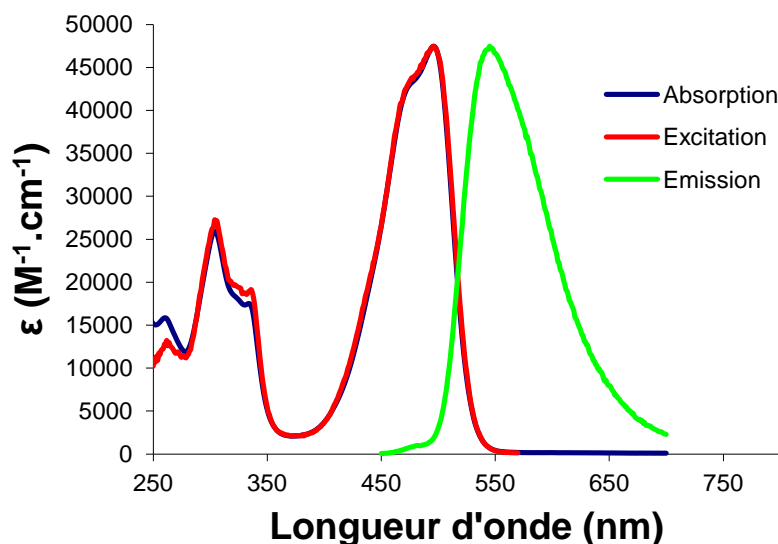


Figure 5. 13. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$) du Borico **5.2c** dans le DCM.

Les propriétés optiques des Boricos **5.2a-c** sont relativement homogènes et liés à des processus photophysiques identiques. Ils peuvent être considérés comme appartenant à une même famille de fluorophores présentant des coefficients d'absorption molaire intéressants, des rendements quantique de fluorescence élevés allant jusqu'à 81% et des temps de vie dont l'ordre de grandeur est la nanoseconde. Ces données sont en adéquation avec une transition S_1-S_0 .

3.1.2. Borico 2.2d

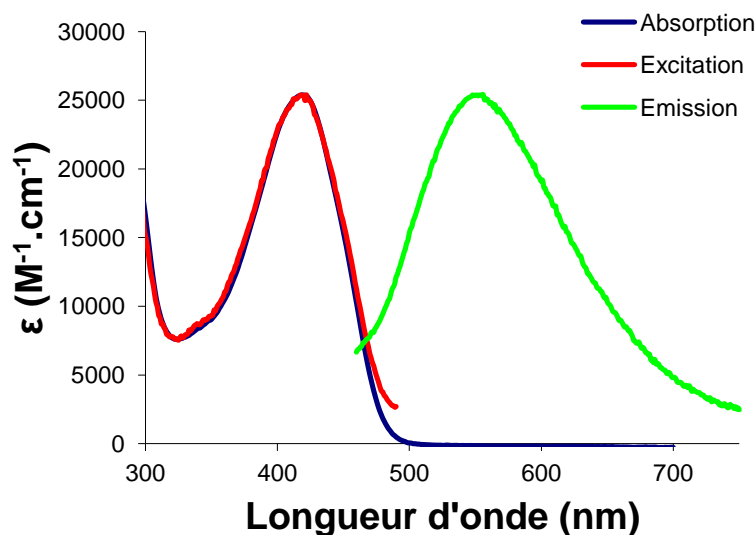


Figure 5. 14. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$) du Borico **5.2d** dans le DCM.

Les propriétés optiques du composé **5.2d** dans le dichlorométhane (Figure 5. 14**Erreur ! source du renvoi introuvable.**) sont par contre sensiblement différentes de celles des Boricos **5.2a-c**. Tout d'abord le maximum d'absorption présente un déplacement hypsochrome par rapport aux autres composés avec un maximum situé à 419 nm. Ensuite le coefficient d'absorption molaire est diminué à $25000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (effet hypochrome), c'est quasiment la moitié par rapport au composé **5.2c**. L'émission, quand à elle, est aussi affectée avec un maximum à 549 nm, ce qui représente un déplacement de Stoke élevé de 5700 cm^{-1} . Enfin la forme de la bande d'émission est large et le rendement quantique est faible, de l'ordre de 3% avec un temps de vie court de 0,42 ns.

Les propriétés optiques du composé **5.2d** ont également été mesurées dans le toluène (Figure 5. 15). Tout d'abord le maximum d'absorption est situé à 422 nm avec un coefficient d'absorption de $20000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La bande d'émission est large avec un maximum à 559 nm, ce qui représente un déplacement de Stoke élevé de 5800 cm^{-1} . Le rendement quantique est de 6% avec un temps de vie de 0,77 ns.

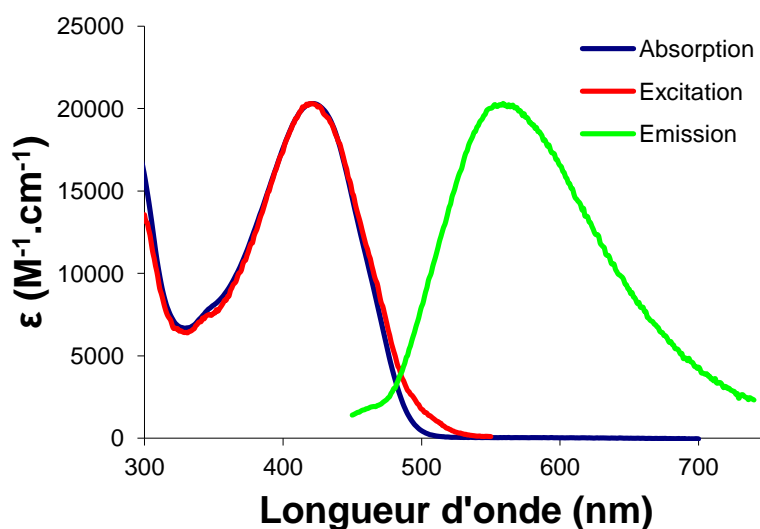


Figure 5. 15. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$) du Borico **5.2d** dans le toluène.

L'augmentation du rendement quantique ainsi que du temps de vie dans le toluène, associé à la forme large des bandes d'émission et aux déplacements de Stokes élevé, permet de supposer que la fluorescence résulte d'un état à transfert de charge intramoléculaire dans l'état excité. Il semblerait donc que la présence du groupement méthoxy entraîne une polarisation plus importante du Borico que la fonction diéthylamino et induise un comportement spectroscopique différent.

Les Boricos possédant une fonction diéthylamino présentent dans l'ensemble d'excellentes propriétés optiques en solution. Les propriétés optiques sont drastiquement modifiées lorsqu'on le remplace par un groupe méthoxy. Une étude plus approfondie sur la relation entre la structure et les propriétés serait intéressante à mener. De même une modélisation théorique par calcul pourrait permettre une meilleure compréhension des résultats obtenus.

3.2. Propriétés optiques à l'état solide

Tout comme les boranils, les composés de la famille des Boricos présentent une luminescence à l'état solide. Leurs propriétés optiques ont donc été mesurées en dispersant l'espèce à analyser dans des pastilles de KBr.

3.2.1. Borico 2.2a

Le maximum de l'inverse de réflectance du Borico **5.2a** est situé 488 nm (Figure 5. 16). Le maximum d'émission est lui à 608 nm. Le temps de vie de fluorescence de l'espèce émettrice majoritaire est calculé à 0,22 ns. Le rendement quantique est trop faible (< 1%) pour être déterminé par notre appareillage.

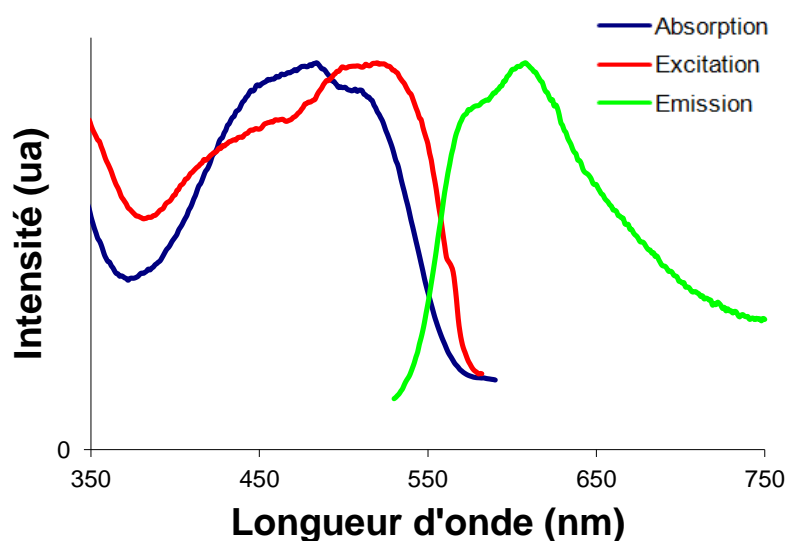


Figure 5. 16. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 460$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 620$ nm) du Borico **5.2a** à l'état solide.

3.2.2. Borico 2.2b

Le maximum de l'inverse de réflectance du Borico **5.2b** est situé 483 nm (Figure 5. 17). Le maximum d'émission est lui à 618 nm. Le temps de vie de fluorescence de l'espèce émettrice majoritaire est calculé à 0,43 ns. Un rendement quantique de 2% a été déterminé en sphère d'intégration.

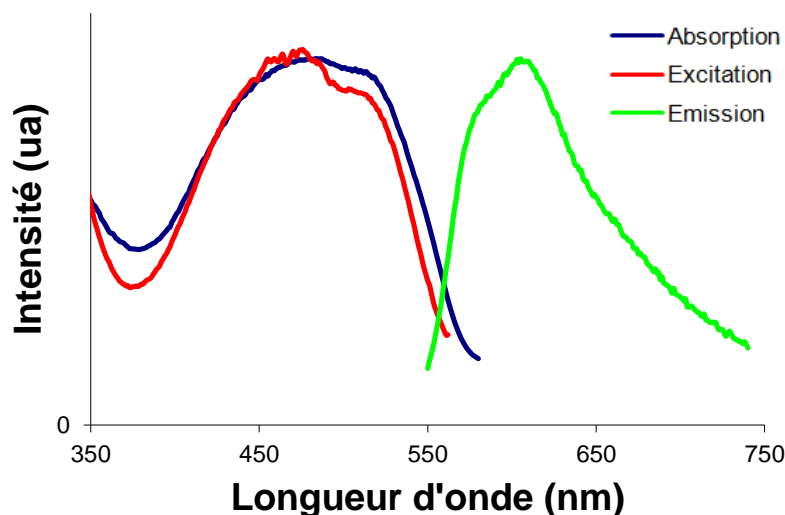


Figure 5. 17. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$) du Borico **5.2b** à l'état solide.

3.2.3. Borico 2.2c

Le maximum de l'inverse de réflectance du Borico **5.2c** est situé 483 nm (Figure 5. 18). Le maximum d'émission est lui à 618 nm. Le temps de vie de fluorescence de l'espèce émettrice majoritaire est calculé à 0,23 ns. Le rendement quantique est trop faible ($< 1\%$) pour être déterminé par notre appareillage.

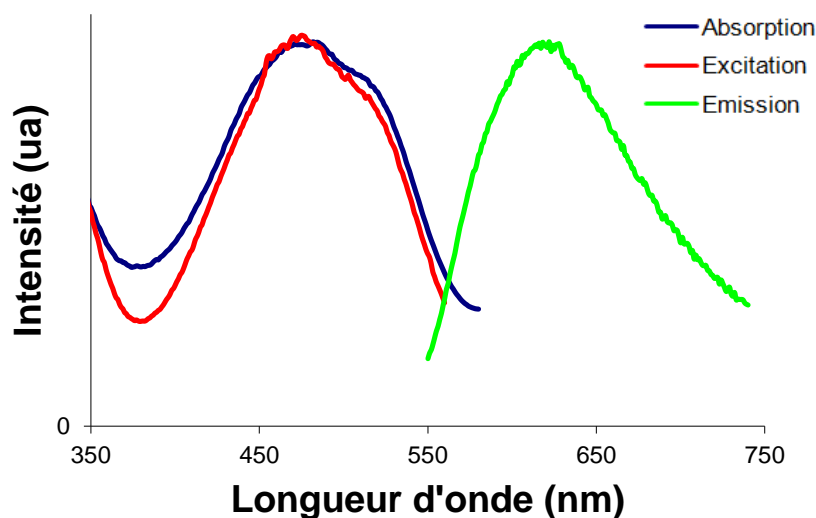


Figure 5. 18. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$) du Borico **5.2c** à l'état solide.

Malgré les émissions bien définies et le bon recouvrement des spectres d'excitation, les rendements quantiques eux sont relativement faibles. Afin d'améliorer ces propriétés, il

faudrait envisager de synthétiser des Boricos avec des fonctions encombrantes pour limiter les interactions π à l'état solide. Par ailleurs d'autres composés avec des déplacements de Stokes encore plus importants permettraient d'éviter le phénomène de réabsorption^[23,24] qui peut aussi expliquer les faibles rendements quantiques.

3.3. Électrochimie

Le profil électrochimique du composé **5.2a** a pu être déterminé (Figure 5. 19) et présente certaines caractéristiques intéressantes. La vague à +1,10 V correspond à l'oxydation irréversible de la fonction diéthylamino et celle à +1,44 V peut être attribuée à l'oxydation réversible du benzimidazole. Un processus irréversible centré à -1,38 V résulte quand à lui de la réduction de l'iminocoumarine.

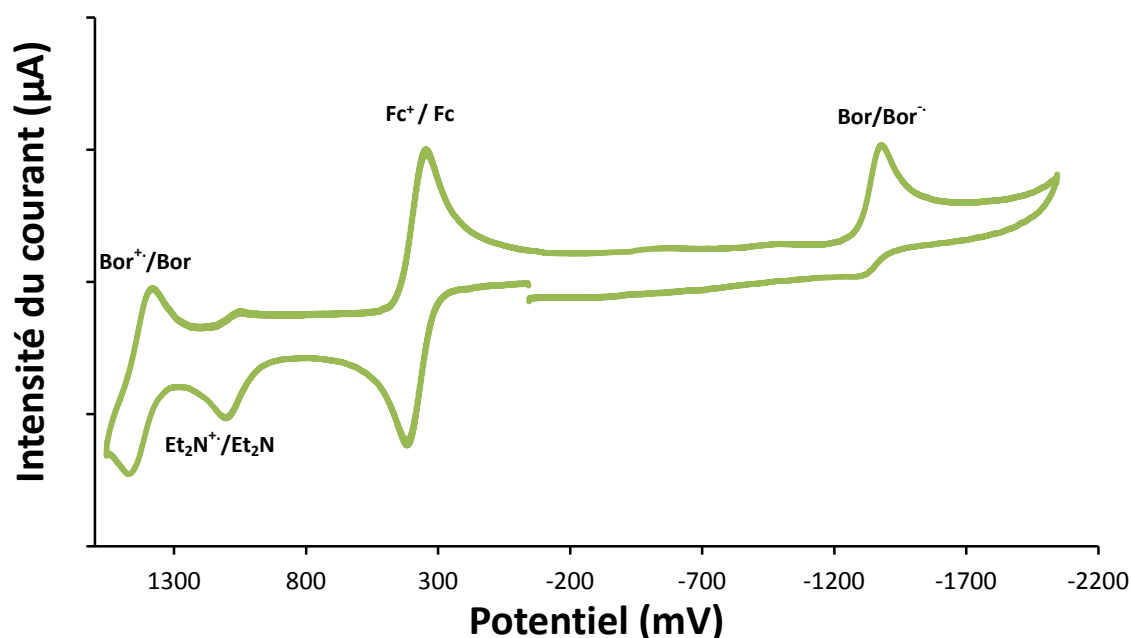


Figure 5. 19. Profil électrochimique du Borico **5.2a**.

4. Post-fonctionnalisation sur les Boricos

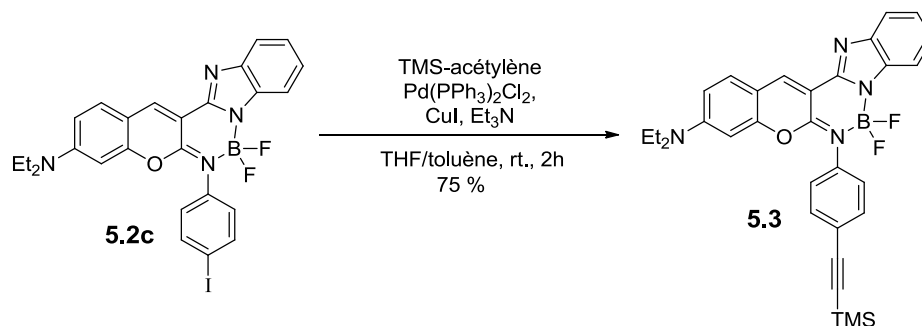


Figure 5. 20. Couplage croisé catalysé au palladium réalisé sur le composé **5.2c**.

Un test a été effectué sur le Borico **5.2c** afin d'évaluer le potentiel post-synthétique de cette famille de fluorophores. Un couplage croisé catalysé au palladium dans des conditions proches de celles décrites par Sonogashira *et al.* a permis d'accéder au composé **5.3** portant une fonction trimethylsilylacétylène (Figure 5. 20). Le rendement de la réaction est assez bon et le Borico semble assez stable dans ces conditions. Il n'a pas été observé de décomplexation ou de dégradation du fluorophore. Ce premier résultat de post-fonctionnalisation est encourageant et permet d'envisager d'autres procédés synthétiques sur les Boricos.

4.1. Dyade Borico-Boranil

4.1.1. Synthèse

Après déprotection de la fonction acétylène du composé **5.3**, il a été possible de connecter un Boranil afin de créer une dyade et d'étudier si un transfert d'énergie existe entre les deux fluorophores. Le couplage a été effectué dans les mêmes conditions que précédemment (Figure 5. 21).

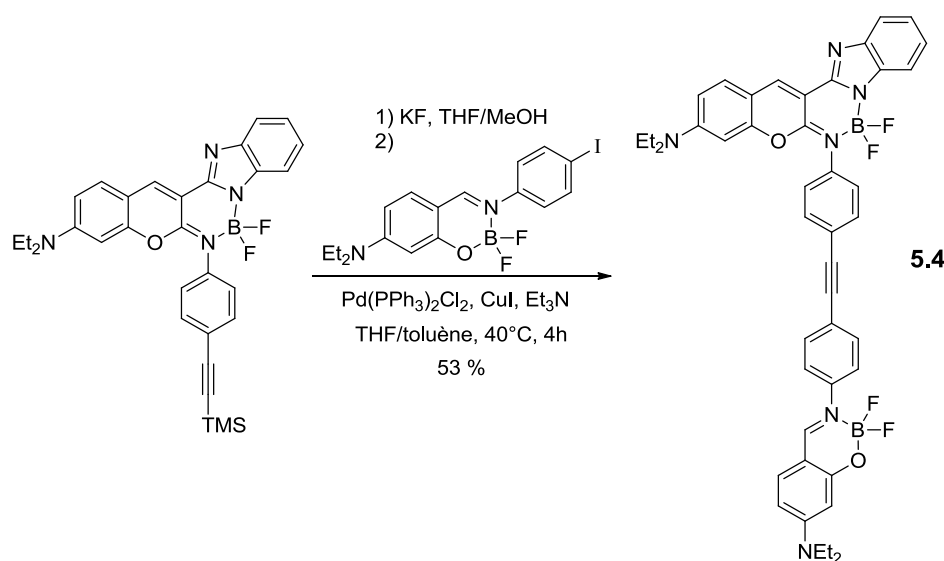


Figure 5. 21. Synthèse d'une dyade Borico-Boranil

4.1.2. Propriétés Optiques

L'absorption du composé **5.4** correspond à une combinaison linéaire des spectres d'absorptions de chacun des constituants (Figure 5. 22). La bande d'absorption du Boranil atteint son maximum à 420 nm avec un coefficient d'absorption de 85000 M⁻¹cm⁻¹ qui correspond approximativement à la somme de l'absorption du Boranil et de l'épaule du Borico. Le Borico présente un maximum d'absorption à 496 nm et un coefficient d'absorption de 46000 M⁻¹cm⁻¹.

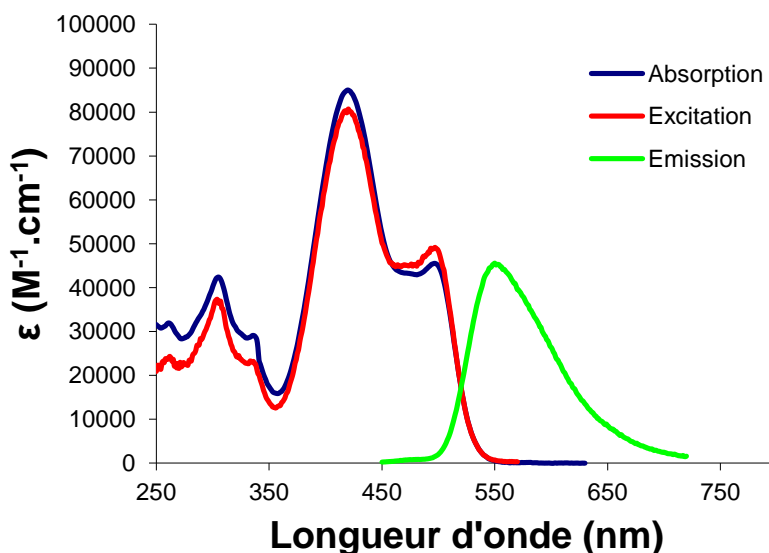


Figure 5. 22. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$) de la dyade Borico-Boranil dans le dichlorométhane.

Un transfert d'énergie du Boranil vers le Borico a pu être mis en évidence. L'excitation dans la bande d'absorption du Borico entraîne une émission à 550 nm avec un rendement quantique de 59% et un temps de vie de 4,06 ns. Lorsque le composé est irradié dans la bande du Boranil, l'émission s'effectue aussi à 550 nm avec un rendement quantique de 56%. L'efficacité du transfert mesurée atteint donc près de 95% (ratio du rendement quantique obtenu par irradiation dans la bande du Boranil par le rendement quantique par irradiation dans la bande du Borico). Cette valeur est proche de la valeur théorique de 97% calculée par le logiciel PhotochemCAD.^[25] Cela s'explique par un bon recouvrement entre l'émission du donneur et la bande d'absorption de l'accepteur ($J = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^6 \cdot \text{mmol}^{-1}$). La distance entre les deux chromophores ($\sim 20 \text{ \AA}$ déterminé par modélisation SPARTAN) est inférieure au rayon de Förster déterminé par PhotochemCAD à 36 Å (facteur d'orientation $k^2 = 2/3$).^[25,26]

4.2. Dyade Borico-BODIPY

4.2.1. Synthèse

A partir du composé **5.3** il a aussi été possible de connecter un BODIPY (Figure 5. 23). La synthèse décrite ci-dessous a été réalisée par Arnaud Poirel, étudiant en thèse au laboratoire. Les propriétés optiques ont ensuite été étudiées conjointement.

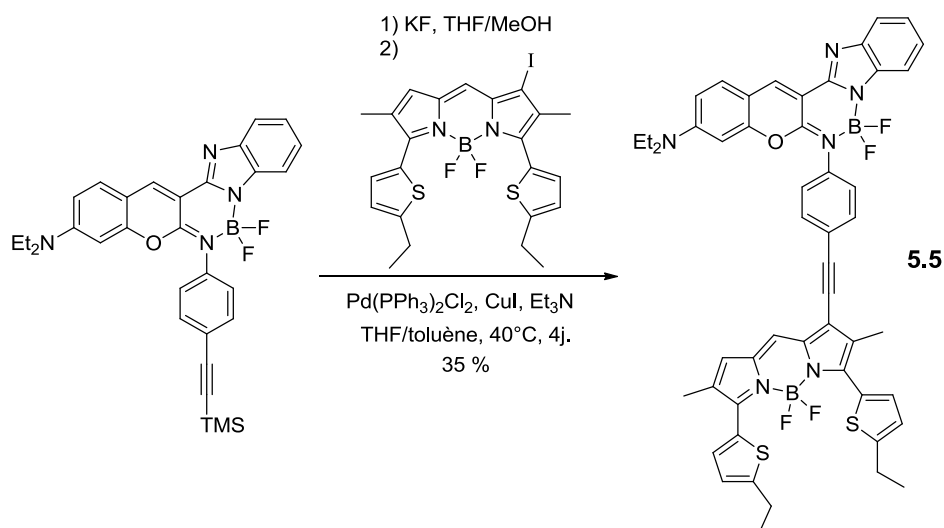


Figure 5. 23. Synthèse d'une dyade Borico-BODIPY

4.2.2. Propriétés Optiques

L'absorption du composé **5.5** correspond à une combinaison linéaire des spectres d'absorptions de chacun des constituants (Figure 5. 24). Le Borico présente un maximum d'absorption à 497 nm et un coefficient d'absorption de 48000 M⁻¹cm⁻¹. La bande d'absorption du BODIPY atteint son maximum à 639 nm avec un coefficient d'absorption de 60000 M⁻¹cm⁻¹.

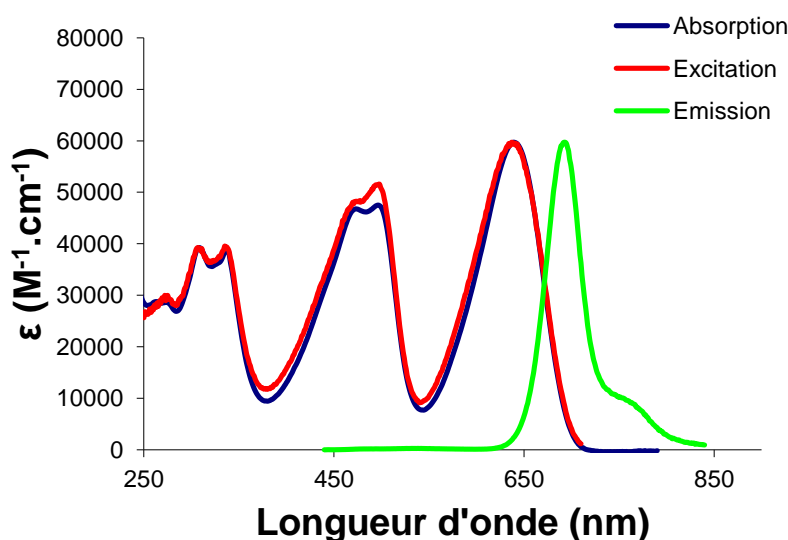


Figure 5. 24. Spectres d'absorption, d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 485$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 750$ nm) de la dyade Borico-BODIPY dans le dichlorométhane.

Un transfert d'énergie du Borico vers le BODIPY a pu être mis en évidence. L'excitation dans la bande d'absorption du BODIPY entraîne une émission à 691 nm avec un rendement quantique de 73% et un temps de vie de 5,41 ns. Lorsque le composé est irradié dans la bande

du Borico, l'émission s'effectue aussi à 691 nm avec un rendement quantique de 72%. L'efficacité du transfert mesurée atteint donc près de 99% (ratio du rendement quantique obtenu par irradiation dans la bande du Boranil par le rendement quantique par irradiation dans la bande du Borico), elle est proche de la valeur théorique de 99,9% calculée par PhotchemCAD.^[25] Cela s'explique par un bon recouvrement entre l'émission du donneur et la bande d'absorption de l'accepteur ($J = 2,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^6 \cdot \text{mmol}^{-1}$). La distance entre les deux chromophores ($\sim 14 \text{ \AA}$ déterminé par modélisation SPARTAN) est très inférieure au rayon de Förster déterminé par PhotochemCAD à 55 Å (facteur d'orientation $k^2 = 2/3$).^[25,26]

4.2.3. Électrochimie

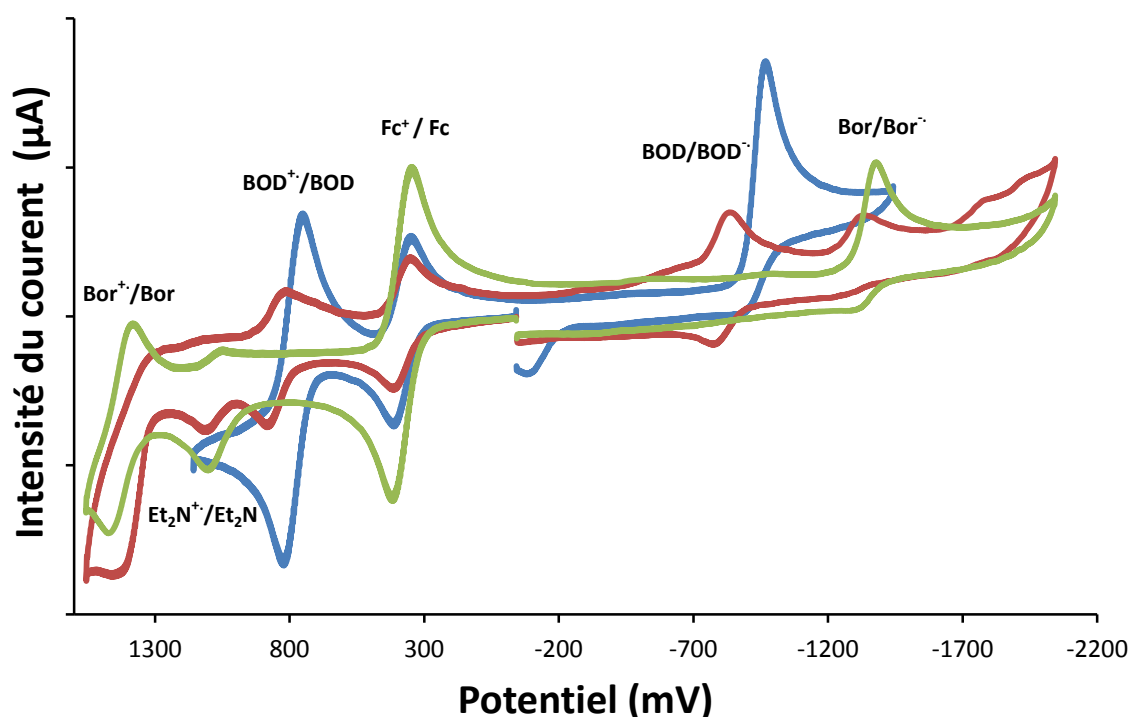


Figure 5. 25. Profil électrochimique du composé **5.5** (Rouge), du BODIPY référence (Bleu) et du composé **2.2a** (vert).

Le profil électrochimique du composé **5.5** a pu être déterminé (Figure 5. 25). Les différentes données mesurées sont regroupées dans le Tableau 5. 2.

Tableau 5. 2. Données électrochimiques de la Dyade Borico-Bodipy, du Borico et du BODIPY de référence.

Composé	E^0_{oxy} , V (ΔE , mV)	E^0_{red} , V (ΔE , mV)
BODIPY	+0,79 (irrev)	-0,97 (irrev.)
5.2a	+1,10 (irrev.) +1,44 (70)	-1,38 (irrev.)
5.5	+0,85 (60) +1,11 (irrev.) +1,43 (70)	-0,82 (70) -1,33 (irrev.)

La vague à +1,11 V correspond à l'oxydation irréversible de la fonction diéthylamino et celle à +1,43 V peut être attribuée à l'oxydation du benzimidazole. Le BODIPY subit une oxydation réversible à +0,85 V. Un processus irréversible centré à -1,33 V résulte quand à lui de la réduction de l'iminocoumarine. La vague de réduction du BODIPY dans la dyade se situe à -0,82 V alors que cette réduction est localisée à -0,97 V pour le BODIPY de référence. De plus ce processus est réversible dans la dyade alors qu'il ne l'est pas dans le BODIPY modèle ce qui témoigne d'une stabilisation plus importante du radical anion du BODIPY et indique une interaction électronique effective entre le Borico et le BODIPY.

5. Conclusion et perspectives

L'influence de la fonction méthoxyle et les différences significatives de propriétés physiques par rapport aux composés portant un groupe diéthylamino, poussent à étudier la relation entre la structure et ses propriétés. Pour cela différentes possibilités sont envisageables.

Il est possible de modifier la structure en faisant varier les substituants présents sur les réactifs initiaux. Les trois précurseurs permettent, a priori, une modularité assez importante. De nombreux salicylaldéhydes commerciaux sont disponibles et pourrait être utilisés pour la synthèse de nouveaux Boricos. D'autres salicylaldéhydes sont accessibles en quelques étapes de synthèses. Certains ont été préparés au laboratoire et pourront être utilisés (Figure 5. 26). Les composés portant une fonction méthyle ou iode ont été étudiés mais semble donner lieux à des Boricos moins stables. Il est probablement nécessaire de travailler à l'adaptation et à la mise au point des procédés synthétiques précédemment décrits pour aboutir à des Boricos présentant certaines fonctionnalités.

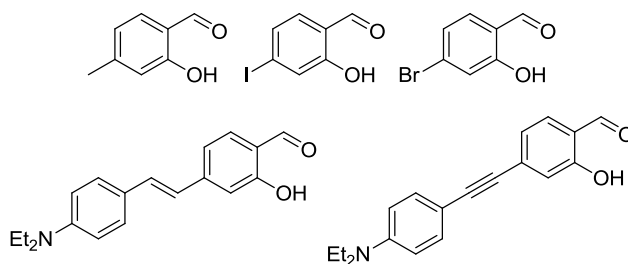


Figure 5. 26. Salicylaldéhydes obtenus par synthèse.

Une seconde approche dans la variation des substituants consiste en l'utilisation de benzimidazoles fonctionnalisés. Cependant cette voie de synthèse présente un handicap majeur car il entraîne la formation d'isomères de position lors de la synthèse des Boricos correspondants (Figure 5. 27).

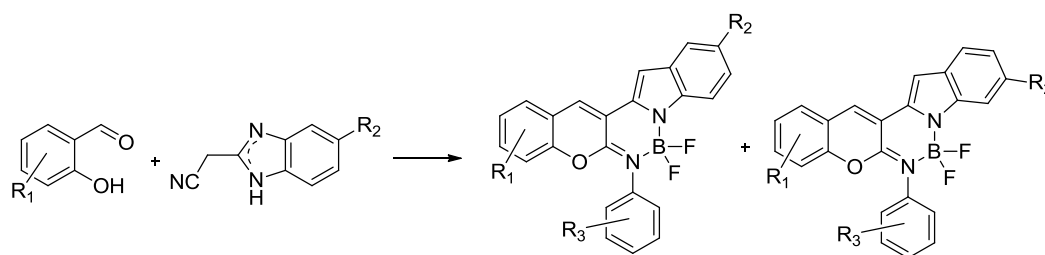


Figure 5. 27. Formation d'isomère de position lors de l'utilisation de benzimidazole fonctionnalisés.

Pour palier à ce problème, il serait possible d'utiliser des indoles substitués (Figure 5. 28) mais la synthèse de ces composés semble plus complexe et moins bien documentée.

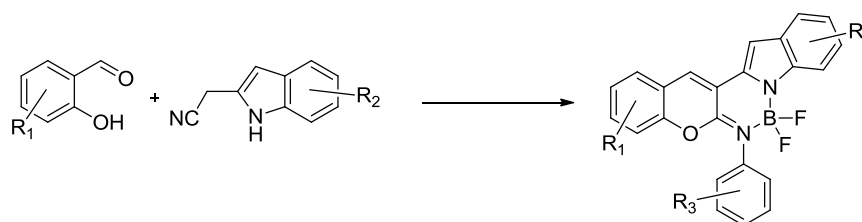


Figure 5. 28. Utilisation d'indoles dans la synthèse de Boricos.

Comme pour les salicylaldehydes, de nombreux dérivés d'aniline sont disponibles commercialement. L'utilisation du disperse orange 1, notamment, peut se révéler assez intéressante du fait de l'introduction d'une liaison azo, susceptible de générer un comportement photochromique. Par ailleurs l'utilisation de para-nitraniline serait intéressante pour étudier l'existence d'un phénomène de transfert d'électron photoinduit (PET), ou bien pour permettre l'accès à une fonction amine par réduction catalysé au palladium. Malheureusement les premiers essais synthétiques semblent montrer que l'accès à ce Borico est plus complexe. Par ailleurs il est aussi tout à fait envisageable d'élaborer une molécule

portant une aniline terminale. Cela peut être une façon d'introduire des substituants très spécifiques et d'induire de nouvelles propriétés. Les possibilités sont donc assez illimitées.

Une alternative à l'introduction initiale des substituants est d'effectuer des modifications, a posteriori, sur le Borico déjà formé. Pour cela le composé doit présenter une bonne stabilité aux différentes conditions expérimentales. Comme il a été décrit plus haut, le Borico semble stable dans des conditions de couplage catalysé au palladium. Ce résultat est encourageant et permet d'envisager de multiples possibilités de post-fonctionnalisations : substitutions des fluors par voie organométallique, introductions de fonctions par substitutions électrophiles aromatiques ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{I}\dots$), carboalkoxylations^[27] et couplages croisés...

En résumé, une nouvelle famille de fluorophores a été décrite. Sa synthèse est assez simple, avec des rendements corrects et une transposition possible à une échelle plus importante. Elle présente des propriétés intéressantes avec des coefficients d'absorption plutôt élevés ($> 40000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et des rendements quantiques allant jusqu'à 81%. Par ailleurs, cette nouvelle famille de composés ouvre des perspectives intéressantes avec la possibilité de varier les substituants à priori ou par post-fonctionnalisation. L'utilisation de couplage croisé catalysé au palladium nous a permis de créer un système où le Borico est utilisé comme accepteur d'énergie d'une antenne Boranil. Le Borico peut aussi servir d'antenne pour du transfert d'énergie vers un BODIPY émettant dans le proche Infra Rouge. Par ailleurs les nombreuses possibilités synthétiques à explorer confèrent un caractère très prometteur au Borico.

Références

- [1] J. F. Araneda, W. E. Piers, B. Heyne, M. Parvez, R. McDonald, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12214–12217.
- [2] J. Wu, R. Sheng, W. Liu, P. Wang, H. Zhang, J. Ma, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5458–5463.
- [3] H. S. Jung, J. H. Han, Z. H. Kim, C. Kang, J. S. Kim, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5056–5059.
- [4] H. S. Jung, M. Park, J. H. Han, J. H. Lee, C. Kang, J. H. Jung, J. S. Kim, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5082–5084.
- [5] J. L. Klockow, T. E. Glass, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 235–237.
- [6] Y. Chen, Gilles J. Guillemin, *Int. J. Tryptophan Res.* **2009**, *2*, 1–19.
- [7] H. Turki, S. Abid, S. Fery-Forgues, R. El Gharbi, *Dyes Pigments* **2007**, *73*, 311–316.
- [8] H. Turki, S. Abid, R. El Gharbi, S. Fery-Forgues, *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 1252–1259.
- [9] M. Fakhfakh, H. Turki, S. Abid, R. E. Gharbi, S. Fery-Forgues, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *185*, 13–18.
- [10] M. Fakhfakh, H. Turki, S. Fery-Forgues, R. El Gharbi, *Dyes Pigments* **2010**, *84*, 108–113.
- [11] K. Komatsu, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13447–13454.

- [12] B. N. Ahamed, P. Ghosh, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6411–6419.
- [13] Y. Peng, Y.-M. Dong, M. Dong, Y.-W. Wang, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 9072–9080.
- [14] D. Guo, T. Chen, D. Ye, J. Xu, H. Jiang, K. Chen, H. Wang, H. Liu, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2884–2887.
- [15] T.-I. Kim, M. Jeong, S. Chung, Y. Kim, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5297–5300.
- [16] T.-I. Kim, H. Kim, Y. Choi, Y. Kim, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9825–9827.
- [17] R. Rajagopal, V. U. Shenoy, S. Padmanabhan, S. Sequeira, S. Seshadri, *Dyes Pigments* **1990**, 13, 167–175.
- [18] Z. A. Syzova, A. O. Doroshenko, L. L. Lukatskaya, M. I. Rubtsov, A. A. Karasyov, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 165, 59–68.
- [19] S.-T. Huang, J.-L. Jian, H.-Z. Peng, K.-L. Wang, C.-M. Lin, C.-H. Huang, T. C. K. Yang, *Dyes Pigments* **2010**, 86, 6–14.
- [20] A. Vasylevska, A. Karasyov, S. Borisov, C. Krause, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 387, 2131–2141.
- [21] J. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581–2584.
- [22] *Handbook of Chemistry and Physics*, 54th edition, CRC Press, **1973**.
- [23] Y. Kubota, H. Hara, S. Tanaka, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Lett.* **2011**, 13, 6544–6547.
- [24] Q. Cao, S. Xiao, M. Mao, X. Chen, S. Wang, L. Li, K. Zou, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 717, 147–151.
- [25] H. Du, R.-C. A. Fuh, J. Li, L. A. Corkan, J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68, 141–142. <http://www.photochemcad.com/index.html>.
- [26] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7–17.
- [27] G. Ulrich, A. Haefele, P. Retailleau, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 5036–5048.

Conclusion

Les travaux réalisés aux cours de cette thèse ont portés sur la création de nouveaux complexes borates fluorescents. Des voies de synthèse relativement simples et efficaces ont permis d'accéder à deux nouvelles familles de fluorophores : les Boranils et les Boricos. Des études ont été menées afin de déterminer leurs propriétés ainsi que les domaines d'application dans lesquels ils pourraient être utilisés.

Les Boranils présentent de bonnes propriétés optiques avec des coefficients d'absorptions molaires élevés (autour de $60000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et des rendements quantiques pouvant atteindre 90%. Par ailleurs, ces composés conservent généralement des propriétés émissives à l'état solide. Après avoir étudié les propriétés optiques générales des Boranils, le potentiel de ces fluorophores en transfert d'énergie photoinduit a été évalué. Des systèmes hybrides entre un Boranil et une autre espèce fluorescente, tels que des complexes borates-HBO, un BODIPY ou une Subphthalocyanine, ont été synthétisés soit par construction pas à pas de ces dyades soit par couplages croisés catalysés au palladium des deux sous-unités. Le Boranil a démontré sa capacité à agir comme une antenne efficace avec des rendements élevés de transfert d'énergie.

Du fait de la bonne stabilité chimique des Boranils, de nombreuses modifications post-synthétiques ont été mises au point. Cela a permis d'accéder à de très nombreuses fonctions : amine, imine, acide carboxylique, urée, thiourée et isothiocyanate. Les propriétés optiques de ces Boranils sont correctes avec des coefficients d'absorptions compris entre 46000 et 71000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et des rendements quantiques de fluorescence allant de 2 à 16 %. En utilisant les méthodes décrites au cours de cette thèse, une série de Boranils a pu être fonctionnalisée dans le but de générer des mésophases. L'évaluation du potentiel des Boranils dans le domaine des cristaux liquides nécessite cependant des études complémentaires. Par ailleurs, l'utilisation du Boranil portant une fonction isothiocyanate a permis le marquage d'une protéine. Le rendement quantique de fluorescence élevé, 47% en milieu aqueux, obtenu pour cette protéine marquée ouvre des perspectives intéressantes pour une utilisation des Boranils en imagerie biomédicale.

Afin de répondre au mieux aux nécessités de ce domaine d'application, nous avons cherché à étendre la conjugaison des Boranils afin de déplacer leur absorption et leur émission vers la

"fenêtre thérapeutique". L'augmentation de la délocalisation électronique a pu être réalisée grâce à la fonctionnalisation par des liaisons alcynes et alcènes. Par ailleurs, les précurseurs synthétiques des Boranils, à savoir les salicylaldéhydes et les anils, présentent eux aussi des propriétés de fluorescence importantes. Tous ces composés sont extrêmement sensibles à l'environnement et présentent un fort caractère solvatochrome en émission. Cela permet d'obtenir des déplacements de Stokes très importants et d'atteindre des longueurs d'onde d'émission au-delà de 700 nm tout en conservant un rendement quantique élevé. Afin de tirer partie du caractère solvatochrome de ces fluorophores, nous étudions actuellement leur comportement lors de leur dispersion dans des nanoparticules. Cela devrait permettre de prévoir le comportement de ces molécules dans un environnement tel que des membranes cellulaires et pourrait permettre à terme de visualiser des phénomènes biologiques spécifiques.

Plus récemment au cours de cette thèse, la famille des Boricos, a été décrite. Elle présente des propriétés intéressantes avec des coefficients d'absorption plutôt élevés et des rendements quantiques allant jusqu'à 81%. Leur stabilité chimique permet d'envisager de nombreuses modifications post-synthétiques : substitution des fluors par voie organométallique, introduction de fonction par substitution électrophile aromatique ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{I}\dots$), carboalkxylation et couplage croisés... L'utilisation de couplage croisé catalysé au palladium nous a permis de créer un système où le Borico est utilisé comme accepteur d'énergie d'une antenne Boranil. Le Borico peut aussi servir d'antenne pour du transfert d'énergie vers un BODIPY émettant dans le proche Infra Rouge. Par ailleurs, les mesures électrochimiques ont montré une réversibilité des processus redox du Borico qui permettent d'envisager des applications dans le domaine de l'optoélectronique par exemple

Les Boranils semblent en mesures de répondre aux besoins de l'imagerie biomédicale. Les résultats obtenus avec notamment des émissions dans le rouge et le proche infrarouge vont en effet dans ce sens. Les Boricos, quand à eux, présentent une stabilité chimique très proche de celle des BODIPY. Une grande variété de fonctions devrait pouvoir être obtenue en appliquant la voie de synthèse décrite au cours de cette thèse ou en élaborant des méthodes de modifications post-synthétiques. Bien que de nombreuses études restent à mener, notamment pour solubiliser ces composés dans l'eau, les Boranils et les Boricos, sont deux familles de fluorophores extrêmement prometteuses.

Experimental Part

All chemicals were used as received from commercial sources without further purification. Reaction solvents were distilled according common procedure. Thin layer chromatography (TLC) was performed on silica gel or aluminium oxide plates coated with fluorescent indicator. Chromatographic purifications were conducted using 40-63 μm silica gel. All mixtures of solvents are given in v/v ratio.

The 200 (^1H), 300 (^1H), 400 (^1H), 50 (^{13}C), 75 (^{13}C), 100 (^{13}C) Hz NMR spectra were recorded at room temperature with perdeuterated solvents with residual protonated solvent signals as internal references. The 128 (^{11}B) MHz NMR spectra were recorded at room temperature with borosilicate glass as reference. FT-IR spectra were recorded using a spectrometer equipped with an ATR “diamond” apparatus. UV-vis spectra were recorded using a dual-beam grating spectrophotometer with a 1 cm quartz cell (or a 1 mm quartz cell when specified). All fluorescence spectra were corrected. The fluorescence quantum yield (Φ_{cmp}) was calculated from equation:

$$\Phi_{\text{cmp}} = \Phi_{\text{ref}} \frac{I}{I_{\text{ref}}} \frac{OD_{\text{ref}}}{OD} \frac{n^2}{n_{\text{ref}}^2}$$

Here, I denotes the integral of the corrected emission spectrum, OD is the optical density at the excitation wavelength and η is the refractive index of the medium. Quinine sulfate ($\Phi=0.55$ in H_2SO_4 1N, $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm) was used as reference for dyes emitting below 480 nm. Rhodamine 6G ($\Phi=0.88$ in ethanol $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm) was used as reference for dyes emitting between 480 and 570 nm. Cresyl violet ($\Phi=0.55$ in ethanol, $\lambda_{\text{ex}} = 546$ nm) was used as reference for dyes emitting between 570 nm and 650 nm. Tetramethoxy diisindolomethene-difluoroborate ($\Phi = 0.51$ in CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}}=650$ nm) was used as reference for dyes emitting above 650 nm.

Luminescence lifetimes were measured on a spectrofluorimeter, using software with Time-Correlated Single Photon Mode coupled to a Stroboscopic system. The excitation source was a laser diode (λ 310 nm). No filter was used for the excitation. The instrument response function was determined by using a light-scattering solution (LUDOX).

General procedure I

To a solution of aniline (1 eq.) and pTsOH (one crystal) in dry ethanol was added aldehyde (1 eq.). The resulting solution was refluxed overnight. After cooling down, the desired anil precipitates. It was then filtered, washed with ethanol, pentane and dried under vacuum.

General procedure II

To a stirred solution of anil (1eq.) in distilled dichloroethane at 85°C was added $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2.5 eq.). A color change occurs or a precipitate appears revealing the formation of an intermediary. Then DIEA (2.5 eq.) is added to form the desired boranil. The course of reaction was monitored by TLC analysis. After cooling down, the reaction mixture was washed with a saturated solution of NaHCO_3 and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by silica gel chromatography.

General procedure III

To a solution of anil (1eq.) in distilled toluene was added BPh_3 (1.5 eq.). The resulting mixture was stirred at 90°C. The course of reaction was monitored by TLC analysis. After cooling down, the solvent was removed under vacuum and the residue was purified by silica gel chromatography.

General procedure IV

A solution of Boranil **3.1** (1 eq.) and diphosgene (2 eq.) in freshly distilled THF was stirred at 65°C for 2h. The solvent and the excess of diphosgene was removed under vacuum. The residue was dissolved in freshly distilled THF and the desired amine (1 eq.) was added. The resulting mixture was stirred at 65°C for 5h. The solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography and recrystallized by diffusion of pentane in THF.

General procedure V

A solution of Boranil **3.1** (1 eq.) and thiophosgene (2.5 eq.) in freshly distilled THF was stirred at 65°C for 2h. The solvent and the excess of thiophosgene was removed under vacuum. The residue was dissolved in freshly distilled THF and the desired amine (1 eq.) was added. The resulting mixture was stirred at 65°C for 5h. The solvent was removed under

vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography and recrystallized by diffusion of pentane in THF.

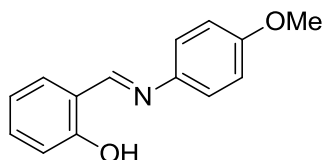
General procedure VI

A solution of 4-dimethylaminosalicylaldehyde (1 equiv), 2-cyanomethylbenzimidazole (1.1 equiv) and a catalytic amount of piperidine was refluxed in ethanol (0.1 M) until a precipitate appears in about 1h. The solution was diluted with ethanol (0.015M). A catalytic amount of pTsOH and the corresponding aniline (2.2 equiv) were added and the resulting mixture was refluxed overnight (disappearance of the precipitate). The solvent was then removed by vacuum and the residue was purified by silica gel chromatography.

General procedure VII

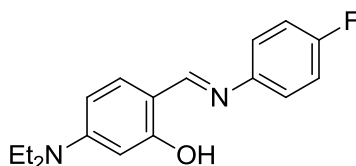
A solution of iminocoumarin (1 equiv), diisopropylamine (2.5 equiv) and $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2.5 equiv) was stirred at 85°C for 1h and then cooled down. The resulting mixture was washed with a saturated solution of NaHCO_3 in water and extracted with CH_2Cl_2 . The organic layers were combined, dried over MgSO_4 and the solvent was removed by vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography.

Synthesis of 2.1a



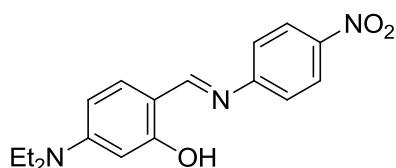
General procedure I. Colorless flakes. Yield: 61%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.43 (1H, s, OH), 8.61 (1H, s, CH Imine), 7.33 (4H, m, CH Arom), 6.97 (4H, m, CH Arom), 3.84 (3H, s, OMe); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 161.0, 160.5, 158.9, 141.4, 132.7, 132.0, 122.3, 119.4, 119.0, 117.2, 114.6, 55.6; FT-IR (cm^{-1}): 1617, 1603, 1570, 1491, 1280, 1246, 1187, 1030, 837, 822, 748, 739; Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$: C, 61.13; H, 4.40; N, 5.09; Found: C, 60.84; H, 4.18; N, 4.79; EI-MS (m/z): 227.0 (100);

Synthesis of 2.1b



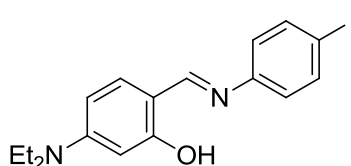
General procedure I. Yellow powder. Yield: 85%. ^1H NMR (200MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 13.30 (1H, s, OH), 8.61 (1H, s, CH Imine), 7.24 (5H, m, CH Arom), 6.36 (1H, m, CH Arom), 6.13 (1H, s, CH Arom), 3.46 (4H, q, CH_2NEt_2), 1.19 (6H, t, CH_3NEt_2). ^{13}C NMR (75MHz, Acetone) δ (ppm): 163.2, 162.8, 135.8, 135.1, 123.3, 123.2, 116.8, 116.5, 109.9, 104.7, 98.1, 45.1, 12.9 ; FT-IR (cm^{-1}): 2970, 1604, 1577, 1516, 1499, 1468, 1424, 1344, 1228, 1187, 1126, 1095, 832, 792, 775 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{FN}_2\text{O}$: C, 71.31; H, 6.69; N, 9.78; Found : C, 71.24; H, 6.57; N, 9.68; EI-MS (m/z) : 286.1 (100) ;

Synthesis of 2.1c



General procedure I. Red powder. Yield: 76%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.23 (1H, s, OH), 8.43 (1H, s, CH Imine), 7.77 (4H, ABsyst, , $J_{AB} = 8.8$ Hz, $\nu_0\delta = 189.8$ Hz, CH Arom), 7.18 (1H, d, $^3J = 8.8$ Hz, CH Arom), 6.28 (1H, dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, CH Arom), 6.19 (1H, d, $^4J = 1.9$ Hz, CH Arom), 3.42 (4H, q, $^3J = 6.8$ Hz, CH_2NEt_2), 1.20 (6H, t, $^3J = 6.8$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164.3, 162.3, 154.8, 152.8, 144.9, 134.7, 125.2, 121.3, 109.0, 104.6, 97.5, 44.8, 12.7 ; FT-IR (cm^{-1}): 2978, 1623, 1563, 1596, 1507, 1473, 1429, 1351, 1325, 1302, 1239, 1191, 1134, 1105, 1071, 848, 825, 813, 788, 753, 687 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$: C, 65.16; H, 6.11; N, 13.41; Found : C, 64.82; H, 5.82; N, 13.19; EI-MS (m/z) : 313.1 (100) ;

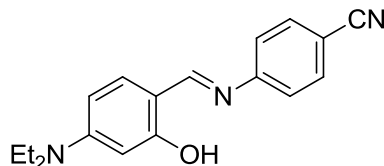
Synthesis of 2.1d



General procedure I. Yellow crystals. Yield: 82%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.38 (1H, s, OH), 8.36 (1H, s, CH Imine), 7.33 (4H, ABsys, $J_{AB} = 8.5$ Hz, $\nu_0\delta = 137.2$ Hz, CH Arom), 7.15 (1H, d, $^3J = 9.1$ Hz, CH Arom), 6.26 (1H, d, $^3J = 9.1$ Hz, CH Arom), 3.40 (4H, q, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2NEt_2), 1.21 (6H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164.2, 160.4, 152.5, 148.1, 138.4, 134.3, 122.8, 108.8, 104.3, 97.9, 89.7, 44.8, 12.8 ; FT-IR (cm^{-1}): 2971, 1626, 1596, 1567, 1518, 1477, 1426, 1351, 1241, 1195, 1132,

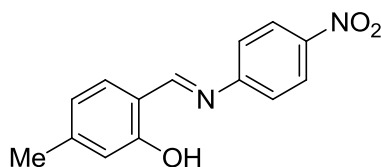
826, 809, 791, 704 ; Anal. Calcd for $C_{17}H_{19}IN_2O$: C, 51.79; H, 4.86; N, 7.11; Found : C, 51.52; H, 4.62; N, 6.87; EI-MS (m/z) : 394.0 (100) ;

Synthesis of 2.1e



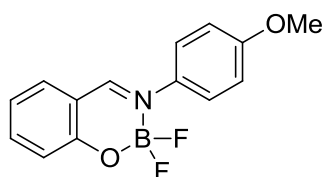
General procedure I. Yellow crystals. Yield: 38%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 13.25 (1H, s, OH), 8.40 (1H, s, CH Imine), 7.47 (4H, ABsys, $J_{AB} = 8.7$ Hz, $\nu_0\delta = 113.7$ Hz, CH Arom), 7.18 (1H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 6.28 (1H, dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.19 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.42 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, CH_2NEt_2), 1.23 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 164.4, 162.3, 153.2, 152.8, 134.7, 133.6, 121.8, 119.3, 109.1, 108.5, 104.6, 97.8, 44.9, 12.9 ; Anal. Calcd for $C_{18}H_{19}N_3O$: C, 73.69; H, 6.53; N, 14.32; Found : C, 73.45; H, 6.28; N, 14.09; EI-MS (m/z) : 293.1 (100) ;

Synthesis of 2.1f



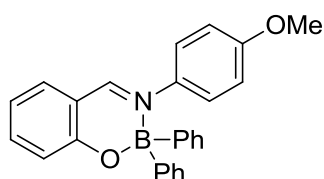
General procedure I. Yellow crystals. Yield: 72%. 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 12.57 (1H, s, OH), 8.60 (1H, s, CH Imine), 8.30 (2H, d, $^3J = 8.5$ Hz, CH Arom), 7.32 (3H, m, CH Arom), 6.87 (1H, s, CH Arom), 6.80 (1H, d, $^3J = 7.9$ Hz, CH Arom), 2.39 (3H, s, Me) ; ^{13}C NMR (75MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 164.9, 161.4, 154.4, 146.1, 132.8, 125.2, 121.8, 120.9, 117.8, 116.5, 113.4, 22.0 ; Anal. Calcd for $C_{14}H_{12}N_2O_3$: C, 65.62; H, 4.72; N, 10.93; Found : C, 65.44; H, 4.45; N, 10.72; EI-MS (m/z) : 256.0 (100) ;

Synthesis of 2.2a



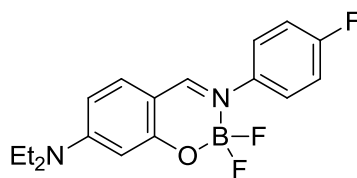
General procedure **II**. Yellow powder. Yield: 80%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.40 (1H, br s, CH Imine), 7.65 (1H, ddd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, CH Arom), 7.51 (3H, m, CH Arom), 7.16 (2H, d, $^3J = 8.4$ Hz, CH Arom), 7.02 (3H, m, CH Arom), 3.86 (3H, s, OMe) ; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162.2, 160.4, 159.6, 138.9, 135.4, 131.9, 124.7, 120.4, 119.6, 116.0, 114.8, 55.6 ; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.93 (t, $J = 14.1$ Hz, BF_2) ; FT-IR (cm^{-1}): 1621, 1555, 1508, 1481, 1460, 1382, 1306, 1253, 1130, 1033, 835, 756 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BF}_2\text{NO}_2$: C, 61.13; H, 4.40; N, 5.09; Found : C, 61.33; H, 4.62; N, 5.32; EI-MS (m/z) : 275.0 (100), 227.1 (30) ;

Synthesis of 2.3a



General procedure **III**. Yellow powder. Yield: 63%. ^1H NMR (200MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 8.86 (1H, br s, CH Imine), 7.48 (6H, m, CH Arom), 7.13 (8H, m, CH Arom), 6.83 (4H, m, CH Arom), 3.74 (3H, s, OMe) ; ^{13}C NMR (75MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 164.6, 162.9, 160.2, 139.8, 138.9, 134.6, 133.7, 127.5, 126.8, 126.7, 120.2, 119.9, 119.5, 114.4, 55.8 ; ^{11}B NMR (128MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 5.81 (s, BPh_2) ; FT-IR (cm^{-1}): 3067, 1626, 1553, 1506, 1476, 1456, 1313, 1302, 1248, 1198, 1187, 1137, 1025, 959, 875, 829, 750, 739, 705 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BNO}_2$: C, 79.81; H, 5.67; N, 3.58; Found : C, 79.63; H, 5.34; N, 3.22; EI-MS (m/z) : 391.1 (100) ;

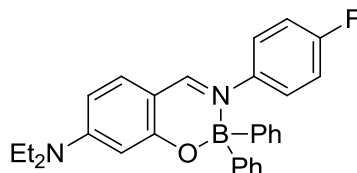
Synthesis of 2.2b



General procedure **II**. Yellow powder. Yield: 43%. ^1H NMR (200MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 8.49 (1H, br s, CH Imine), 7.62 (2H, m, CH Arom), 7.47 (1H, d, $^3J = 9.2$ Hz, CH Arom), 7.25 (2H, m, CH Arom), 6.55 (1H, dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.16 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.57 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, CH_2NEt_2), 1.24 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160.6, 157.3, 135.5, 126.1, 126.0, 116.8, 116.5, 107.5, 98.1, 45.6, 12.9 ; ^{11}B NMR (128MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 0.85 (t, $J = 16.7$ MHz, BF_2) ;

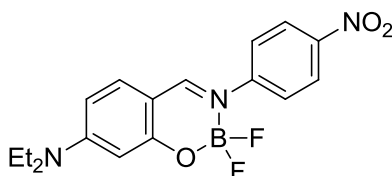
FT-IR (cm^{-1}): 2974, 1624, 1596, 1504, 1451, 1341, 1212, 1103, 1025, 967, 836, 825, 793 ;
 Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}$: C, 61.11; H, 5.43; N, 8.38; Found : C, 60.84; H, 5.19; N, 8.33; EI-MS (m/z) : 334.1 (100), 285.1 (30) ;

Synthesis of 2.3b



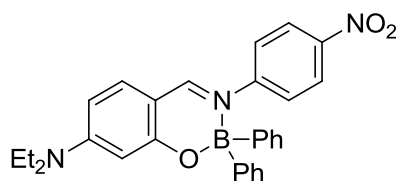
General procedure **III**. Yellow powder. Yield: 78%. ^1H NMR (200MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 8.44 (1H, br s, CH Imine), 7.35 (5H, m, CH Arom), 7.12 (8H, m, CH Arom), 6.94 (2H, m, CH Arom), 6.32 (1H, dd, CH, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, CH Arom), 6.02 (1H, d, CH, $^4J = 2.2$ Hz, CH Arom), 3.47 (4H, q, $^3J = 6.9$ Hz, CH_2NEt_2), 1.17 (6H, t, $^3J = 6.9$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (100MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 164.3, 159.9, 156.2, 143.0, 134.7, 133.7, 126.5, 126.4, 126.3, 125.6, 115.0, 114.7, 109.6, 105.2, 97.8, 44.5, 12.1 ; ^{11}B NMR (128MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 5.17 (s, BPh_2) ; FT-IR (cm^{-1}): 3067, 2971, 1717, 1613, 1588, 1501, 1352, 1267, 1201, 1190, 1139, 883, 748, 702 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{BFN}_2\text{O}$: C, 77.34; H, 6.27; N, 6.22; Found : C, 77.04; H, 5.90; N, 5.94; EI-MS (m/z) : 450.1 (100) ;

Synthesis of 2.2c



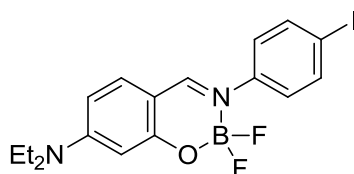
General procedure **II**. Orange powder. Yield: 72%. ^1H NMR (200MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 8.67 (1H, br s, CH Imine), 8.13 (4H, ABsyst, $J_{AB} = 9.1$ Hz, $\nu_0\delta = 99.4$ Hz), 7.52 (1H, d, CH Arom), 6.63 (1H, dd, $^3J = 9.1$ Hz, CH Arom), 6.19 (1H, d, CH, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.62 (4H, q, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2NEt_2), 1.27 (6H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 162.5, 157.3, 157.2, 146.2, 134.6, 125.0, 123.5, 107.7, 98.0, 45.4, 12.7 ; ^{11}B NMR (128MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 0.88 (t, $J = 16.7$ Hz, BF_2) ; FT-IR (cm^{-1}): 2983, 1623, 1579, 1505, 1479, 1333, 1216, 1105, 1070, 1034, 963, 851, 822, 790, 754, 705, 689 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}_3$: C, 56.54; H, 5.02; N, 11.64; Found : C, 56.32; H, 4.72; N, 11.42; EI-MS (m/z) : 361.1 (100), 313.1 (25) ;

Synthesis of 2.3c



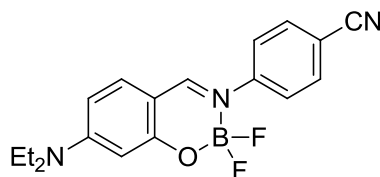
General procedure **III**. Yellow orange powder. Yield: 85%. ^1H NMR (200MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 8.65 (1H, br s, CH Imine), 8.05 (2H, m, CH Arom), 7.30 (7H, m, CH Arom), 7.17 (6H, m, CH Arom), 6.38 (1H, dd, CH, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, CH Arom), 6.02 (1H, d, CH, $^4J = 2.2$ Hz, CH Arom), 3.47 (4H, q, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2NEt_2), 1.17 (6H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75MHz, Acetone) δ (ppm): 165.9, 160.5, 158.0, 152.7, 136.3, 135.0, 134.7, 131.1, 128.3, 127.5, 126.7, 125.9, 124.6, 111.2, 107.1, 98.6, 45.6, 13.0 ; ^{11}B NMR (128MHz, Acetone) δ (ppm): 5.59 (s, BPh_2) ; FT-IR (cm^{-1}): 3036, 2977, 1619, 1575, 1501, 1333, 1202, 1187, 1144, 702 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{BN}_3\text{O}_3$: C, 72.97; H, 5.91; N, 8.80; Found : C, 72.74; H, 5.77; N, 8.62; EI-MS (m/z) : 477.1 (100) ;

Synthesis of 2.2d



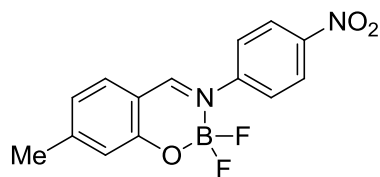
General procedure **II**. Yellow powder. Yield: 92%. ^1H NMR (200MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 8.51 (1H, br s, CH Imine), 7.63 (4H, ABsys, $J_{AB} = 8.5$ Hz, $\nu_0\delta = 87.2$ Hz, CH Arom), 7.47 (1H, d, $^3J = 9.2$ Hz, CH Arom), 6.56 (1H, dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.16 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.58 (4H, q, $J = 7.3$ Hz, CH_2NEt_2), 1.24 (6H, t, $J = 7.3$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 163.0, 160.1, 157.6, 146.4, 139.1, 135.6, 126.1, 108.0, 107.8, 98.0, 93.4, 45.7, 12.9 ; ^{11}B NMR (128MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 0.83 (t, $J = 17.9$ Hz, BF_2) ; FT-IR (cm^{-1}): 2976, 1623, 1601, 1578, 1505, 1483, 1445, 1341, 1211, 1144, 1104, 1062, 959, 825, 787, 709 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{IN}_2\text{O}$: C, 46.19; H, 4.10; N, 6.34; Found : C, 45.79; H, 3.98; N, 6.02; EI-MS (m/z) : 442.0 (100), 394.0 (30) ;

Synthesis of 2.2e



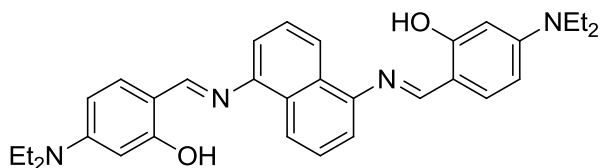
General procedure **II**. Yellow powder. Yield: 84%. ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.05 (1H, br s, CH Imine), 7.67 (4H, ABsys, $J_{AB} = 8.8$ Hz, $\nu_0\delta = 20.0$ Hz, CH Arom), 7.24 (1H, d, $^3J = 8.8$ Hz, CH Arom), 6.40 (1H, dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.23 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.48 (4H, q, $^3J = 6.8$ Hz, CH_2NEt_2), 1.26 (6H, t, $^3J = 6.8$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (75MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 163.4, 160.2, 158.1, 148.1, 136.1, 134.2, 124.8, 119.1, 111.2, 108.4, 98.0, 45.9, 13.0; ^{11}B NMR (128MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 0.90 (t, $J = 16.6$ MHz, BF_2); Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}$: C, 63.37; H, 5.32; N, 12.32; Found: C, 63.18; H, 5.17; N, 12.09; EI-MS (m/z): 341.1 (100), 322.1 (35);

Synthesis of 2.2f



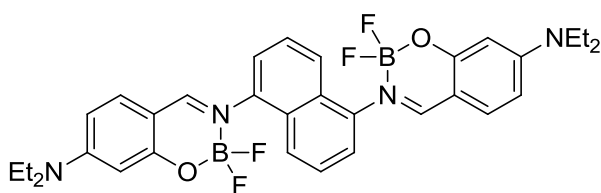
General procedure **II**. Yellow powder. Yield: 30%. ^1H NMR (200MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 9.16 (1H, br s, CH Imine), 8.21 (4H, ABsys, $J_{AB} = 8.5$ Hz, $\nu_0\delta = 90.9$ Hz, CH Arom), 7.74 (1H, d, $^3J = 7.9$ Hz, CH Arom), 6.99 (3H, m, CH Arom), 2.46 (3H, s, Me); ^{13}C NMR (75MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 167.2, 153.6, 148.7, 134.4, 125.6, 123.0, 22.5; ^{11}B NMR (128MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 0.92 (t, $J = 15.4$ MHz, BF_2); Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_3$: C, 55.30; H, 3.65; N, 9.21; Found: C, 55.11; H, 3.49; N, 8.97; EI-MS (m/z): 304.0 (100), 285.1 (20);

Synthesis of 2.4



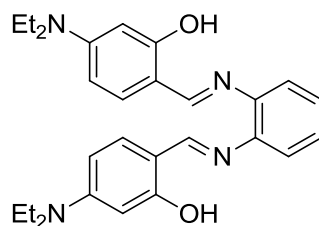
A solution of 1,5-diaminonaphthalene (819 mg, 5.18 mmol), 4-diethylamino-2-hydroxybenzaldehyde (1.00 g, 5.18 mmol) and one crystal of pTsOH in dry ethanol was refluxed overnight. After cooling down, the brown precipitate was filtered, washed with ethanol, pentane and dried under vacuum (1.16 g). yellow-brown powder. Yield: 44%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.85 (1H, s, OH), 8.49 (1H, s, CH Imine), 8.17 (2H, d, $^3J = 8.3$ Hz, CH Arom), 7.52 (2H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH Arom), 7.22 (4H, m, CH Arom), 6.30 (4H, m, CH Arom), 3.44 (8H, q, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2NEt_2), 1.24 (12H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR : poor solubility ; Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 75.56; H, 7.13; N, 11.01; Found : C, 75.38; H, 6.95; N, 10.69; EI-MS (m/z) : 508.1 (100) ;

Synthesis of 2.5



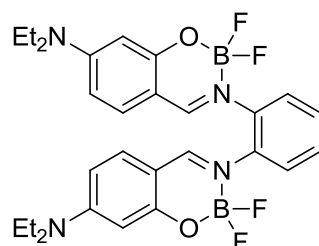
To a stirred solution of **2.4** (215 mg, 0.42 mmol) in distilled dichloroethane (7 ml) at 85°C was added $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.26 ml, 2.11 mmol) and DIEA (0.30 ml, 2.11 mmol). The course of reaction was monitored by TLC analysis. After 30 min, the reaction mixture was cooled down, washed with a saturated solution of NaHCO_3 and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by silica gel filtration (pure dichloromethane) to afford a dark orange powder (240 mg). Yield: 94%. ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.93 (4H, m, CH Imine + CH Arom), 7.64 (4H, m, CH Arom), 7.23 (2H, d, $^3J = 9.3$ Hz, CH Arom), 6.39 (2H, d, $^3J = 9.3$ Hz, CH Arom), 6.32 (2H, s, CH Arom), 3.48 (8H, q, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2NEt_2), 1.27 (6H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162.4, 156.7, 140.0, 134.3, 130.8, 126.6, 124.4, 123.8, 107.0, 106.3, 98.5, 45.5, 12.9; ^{11}B NMR (128MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.60 (t, $J = 16.6$ Hz, BF_2) ; Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_2$: C, 63.61; H, 5.67; N, 9.27; Found : C, 63.45; H, 5.40; N, 9.04; EI-MS (m/z) : 604.1 (100), 585.1 (35), 566.2 (10) ;

Synthesis of 2.6



A solution of o-phenyldiamine (300 mg, 2.77 mmol) and 4-diethylamino-2-hydroxybenzaldehyde (1.72 g, 8.88 mmol) in dry ethanol was refluxed overnight. The solvent was removed and the residue was purified by silica gel filtration (pure dichloromethane) to afford a dark orange powder (531 mg). Yield: 42%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.60 (2H, s, OH), 8.42 (2H, s, CH Imine), 7.15 (6H, m, CH Arom), 6.21 (4H, m, CH Arom), 3.38 (8H, q, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2NEt_2), 1.23 (12H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164.9, 160.9, 152.1, 142.6, 134.0, 126.3, 119.4, 109.7, 103.9, 98.5, 44.8, 13.0; Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 73.33; H, 7.47; N, 12.22; Found : C, 73.17; H, 7.21; N, 12.04; EI-MS (m/z): 458.2 (100);

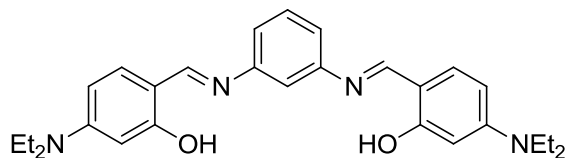
Synthesis of 2.7



To a stirred solution of **2.6** (94 mg, 0.21 mmol) in distilled dichloroethane (7 ml) at 85°C was added $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.13 ml, 1.03 mmol) and DIEA (0.14 ml, 1.03 mmol). The course of reaction was monitored by TLC analysis. After 30 min, the reaction mixture was cooled down, washed with a saturated solution of NaHCO_3 and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by silica gel filtration (pure dichloromethane) to afford a yellow powder (108 mg). Yield: 74%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.09 (2H, br s, CH Imine), 7.65 (2H, m, CH Arom), 7.40 (2H, m, CH Arom), 7.13 (2H, d, $^3J = 9.1$ Hz, CH Arom), 6.24 (2H, dd, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, CH Arom), 6.12 (2H, d, $^4J = 2.2$ Hz, CH Arom), 3.38 (8H, q, $J = 6.9$ Hz, CH_2NEt_2), 1.18 (12H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 163.5, 162.0, 156.7, 138.3, 135.0, 128.7, 128.4, 106.8, 98.1, 45.3, 12.9; ^{11}B NMR (128MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.84

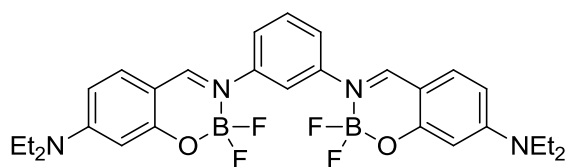
(t, $J = 15.5$ Hz, BF_2) ; Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_2$: C, 60.68; H, 5.82; N, 10.11; Found : C, 60.48; H, 5.66; N, 9.84; EI-MS (m/z) : 554.1 (100), 535.1 (30), 516.1 (15) ;

Synthesis of 2.8



A solution of *m*-phenylenediamine (560 mg, 5.18 mmol) and 4-diethylamino-2-hydroxybenzaldehyde (1.82 g, 9.25 mmol) in dry ethanol (30 ml) was refluxed overnight. After cooling down, the yellow precipitate was filtered, washed with ethanol, pentane and dried under vacuum (807 mg). Yield: 34%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.74 (2H, s, OH), 8.46 (2H, s, CH Imine), 7.37 (1H, t, $^3J = 8.7$ Hz, CH, Arom), 7.17 (2H, d, $^3J = 8.1$ Hz, CH Arom), 7.08 (3H, m, CH Arom), 6.26 (2H, dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.20 (2H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.41 (8H, q, $^3J = 6.9$ Hz, CH_2NEt_2), 1.21 (12H, t, $^3J = 6.9$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164.5, 160.8, 152.1, 150.1, 134.1, 130.1, 118.2, 113.1, 109.3, 104.0, 98.0, 44.8, 12.9; Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 73.33; H, 7.47; N, 12.22; Found : C, 73.21; H, 7.17; N, 12.04; EI-MS (m/z) : 458.2 (100) ;

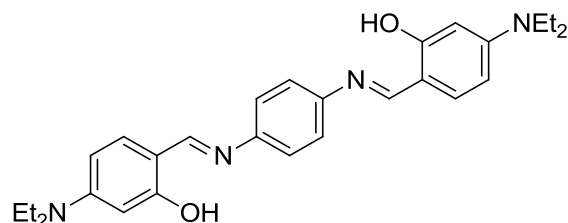
Synthesis of 2.9



To a stirred solution of **2.8** (100 mg, 0.24 mmol) in distilled dichloroethane (7 ml) at 85°C was added $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.13 ml, 1.30 mmol) and DIEA (0.15 ml, 1.26 mmol). The course of reaction was monitored by TLC analysis. After 30 min, the reaction mixture was cooled down, washed with a saturated solution of NaHCO_3 and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by silica gel filtration (pure dichloromethane) to afford an orange powder (113 mg). Yield: 94%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.10 (2H, s, CH Imine), 7.53 (4H, m, CH Arom), 7.28 (2H, m, CH Arom), 6.39 (2H, dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.24 (2H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.46 (8H, q, $J = 7.3$ Hz, CH_2NEt_2), 1.25 (12H, t, $J = 7.3$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 161.0, 159.9, 156.1, 143.6, 135.0, 121.8, 106.9, 96.7,

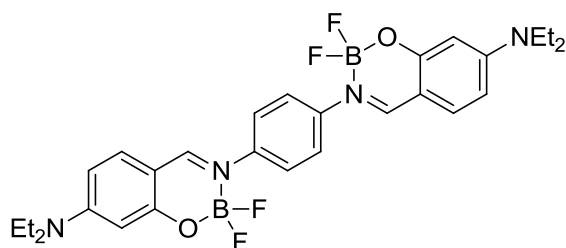
44.5, 12.5; ^{11}B NMR (128MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.75 (t, $J = 16.3$ Hz, BF_2) ; Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_2$: C, 60.68; H, 5.82; N, 10.11; Found : C, 60.42; H, 5.74; N, 9.99; EI-MS (m/z) : 554.1 (100), 535.1 (45) ;

Synthesis of 2.10



A solution of p-phenyldiamine (500 mg, 4.62 mmol) and 4-diethylamino-2-hydroxybenzaldehyde (1.82 g, 9.25 mmol) in dry ethanol (30 ml) was refluxed for 4h. After cooling down, the brown precipitate was filtered, washed with ethanol, pentane and dried under vacuum (1.75 g). Yield: 82%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.20 (2H, s, OH), 8.40 (2H, s, CH Imine), 7.29 (4H, s, CH Arom), 7.21 (2H, d, $^3J = 9.6$ Hz, CH Arom), 6.35 (4H, m, CH Arom), 3.43 (8H, q, $^3J = 6.9$ Hz, CH_2NEt_2), 1.23 (12H, t, $^3J = 6.9$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164.2, 159.6, 151.8, 133.7, 121.6, 109.2, 103.8, 97.8, 44.6, 12.7 ; FT-IR (cm^{-1}): 2971, 1621, 1582, 1517, 1345, 1240, 1191, 1128, 826, 786 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 73.33; H, 7.47; N, 12.22; Found : C, 73.22; H, 7.38; N, 12.17; EI-MS (m/z) : 458.1 (100) ;

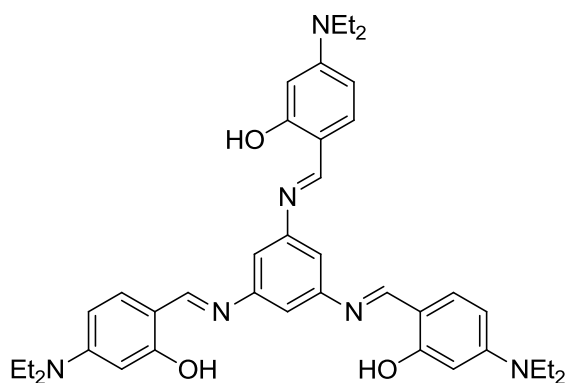
Synthesis of 2.11



To a stirred solution of **2.10** (111 mg, 0.24 mmol) in distilled dichloroethane (7 ml) at 85°C was added $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.16 ml, 1.30 mmol) and DIEA (0.22 ml, 1.26 mmol). The course of reaction was monitored by TLC analysis. After 30 min, the reaction mixture was cooled down, washed with a saturated solution of NaHCO_3 and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by silica gel filtration (pure dichloromethane) to afford an orange powder (108 mg). Yield: 81%.

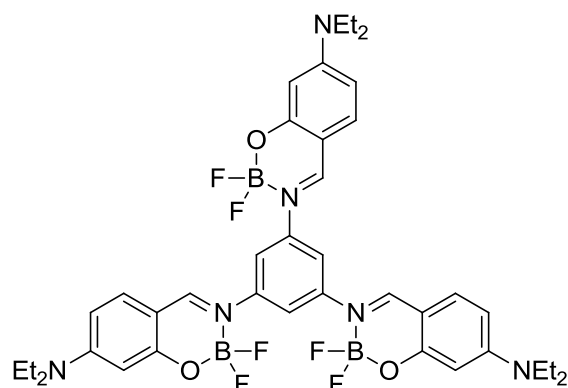
^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 8.71 (1H, s, CH Imine), 7.64 (4H, s, CH Arom), 7.50 (2H, d, $^3J = 9.2$ Hz, CH Arom), 6.57 (2H, d, $^3J = 9.1$, CH Arom), 6.18 (2H, s, CH Arom), 3.50 (8H, q, $^3J = 6.7$ Hz, $\text{CH}_2 \text{NEt}_2$), 1.16 (12H, t, $^3J = 6.7$ Hz, $\text{CH}_3 \text{NEt}_2$) ; ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 160.9, 159.5, 156.0, 141.5, 135.0, 123.6, 106.9, 96.7, 44.5, 12.5 ; ^{11}B NMR (128 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 0.77 (t, $J = 16.6$ Hz, BF_2) ; FT-IR (cm^{-1}): 2980, 1616, 1585, 1503, 1444, 1340, 1213, 1115, 1077, 1039, 1024, 963, 894, 824, 787 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_2$: C, 60.68; H, 5.82; N, 10.11; Found : C, 60.43; H, 5.62; N, 9.87; EI-MS (m/z) : 554.2 (60), 506.2 (100), 458.2 (45);

Synthesis of 2.12



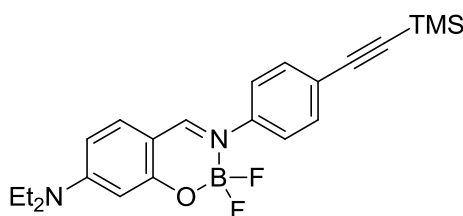
A solution of 3,5-dinitroaniline (106 mg, 0.579 mmol) and Pd/C 10% (27 mg) in distilled THF (5 ml) was degazed with argon and Hydrazine hydrate (0.27 ml, 5.79 mmol) was added. The mixture was stirred at 90°C for 4H. After cooling down, the mixture was filtered under argon and the solvent was removed under vacuum. The residue was dissolved in dry EtOH (3 ml) and 4-diethylamino-2-hydroxybenzaldehyde (336 g, 1.74 mmol) was added. The resulting mixture was stirred at 85 °C overnight. After cooling down, the yellow precipitate was filtered, washed with EtOH, pentane and dried under vacuum. Yellow powder. Yield: 59%. ^1H NMR (200 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 13.46 (3H, s, OH), 8.79 (3H, s, CH Imine), 7.36 (3H, d, $^3J = 9.1$ Hz, CH Arom), 7.12 (3H, s, CH Arom), 6.37 (3H, d, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.15 (3H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.48 (12H, q, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2 \text{NEt}_2$), 1.20 (18H, t, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_3 \text{NEt}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164.6, 161.0, 152.2, 150.8, 134.2, 110.5, 109.3, 104.1, 98.0, 44.8, 12.9; Anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_3$: C, 72.19; H, 7.46; N, 12.95; Found : C, 71.94; H, 7.27; N, 12.79; EI-MS (m/z) : 648.2 (100) ;

Synthesis of 2.13



To a stirred solution of **2.12** (97 mg, 0.15 mmol) in distilled dichloroethane at 85°C was added $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.14 ml, 1.6 mmol) and DIEA (0.16 ml, 1.16 mmol). The course of reaction was monitored by TLC analysis. After 4h, the reaction mixture was cooled down, washed with a saturated solution of NaHCO_3 and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by silica gel filtration (pure dichloromethane) to afford a yellow powder (75 mg). Yield: 63%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.18 (1H, br s, CH Imine), 7.66 (3H, s, CH Arom), 7.37 (3H, d, $^3J = 8.8$ Hz, CH Arom), 6.41 (3H, d, $^3J = 8.8$ Hz, CH Arom), 6.23 (3H, s, CH Arom), 3.47 (12H, q, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}_2 \text{NEt}_2$), 1.26 (18H, t, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}_3 \text{NEt}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 158.5, 157, 134.9, 116.7, 107.4, 98.2; ^{11}B NMR (128MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.90 (t, $J = 15.5$ Hz, BF_2); Anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_3$: C, 59.13; H, 5.73; N, 10.61; Found: C, 58.89; H, 5.54; N, 10.38; EI-MS (m/z): 792.2 (100), 773.2 (50), 754.1 (35);

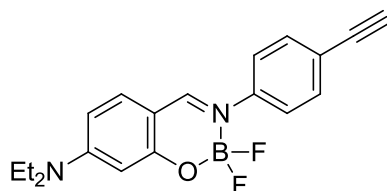
Synthesis of 2.14



To a degazed solution of **2.2d** (191 mg, 0.43 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (26 mg, 0.037 mmol) in THF (4 mL), Toluene (7mL) and triethylamine (1mL), was added TMS-acetylene (0.26 ml, 1.83 mmol) and CuI (8.2 mg, 0.043 mmol). The resulting mixture was stirred for 5h at room temperature. Then it was washed with water and extracted with dichloromethane. Organic

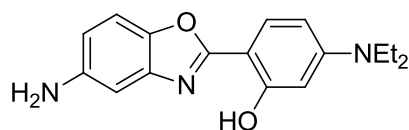
layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by silica gel filtration (5/5 dichloromethane/petroleum ether) to afford a yellow powder (162 mg, 91 %). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.03 (1H, s, CH Imine), 7.48 (4H, m, CH Arom), 7.23 (1H, d, $^3J = 8.8$ Hz, CH Arom), 6.38 (1H, dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, CH Arom), 6.25 (1H, d, $^4J = 1.9$ Hz, CH Arom), 3.46 (4H, q, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2NEt_2), 1.25 (3H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH_3NEt_2), 0.26 (9H, s, TMS) ; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162.1, 157.8, 156.4, 146.3, 134.1, 133.1, 123.0, 107.1, 96.4, 45.4, 12.7, 0.02 ; ^{11}B NMR (128 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 0.88 (t, $J = 17.9$ Hz, BF_2) ; IR (cm^{-1}): 2975, 2156, 1624, 1599, 1579, 1506, 1446, 1343, 1212, 1103, 1029, 960, 826, 789 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{BF}_2\text{N}_2\text{OSi}$: C, 64.08; H, 6.60; N, 6.79; Found : C, 63.74; H, 6.42; N, 6.52; EI-MS (m/z) : 412.1 (100), 364.1 (25) ;

Synthesis of 2.15



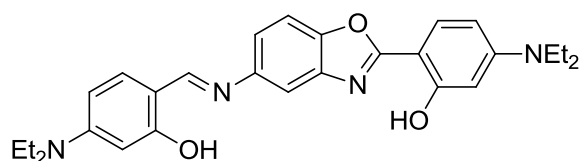
To a solution of **2.14** (162 mg, 0.39 mmol) in THF (4mL) and MeOH (4 mL) was added a solution of KF (182 mg, 3.13 mmol) in water. The resulting mixture was stirred at room temperature for 2h30 (monitored by TLC analysis), washed with water and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by silica gel filtration (from 4/6 to 5/5 dichloromethane/petroleum ether) to afford a yellow powder (116 mg, 87%). ^1H NMR (200 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 8.53 (1H, s, CH Imine), 7.60 (4H, s, CH Arom), 7.49 (1H, d, $^3J = 9.2$ Hz, CH Arom), 6.56 (1H, dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.16 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.76 (1H, s, H Acetylene), 3.47 (4H, q, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2NEt_2), 1.24 (3H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 163.1, 160.0, 157.6, 135.7, 133.6, 124.1, 121.9, 107.8, 98.0, 83.5, 80.2, 45.7, 12.9 ; ^{11}B NMR (128 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 0.88 (t, $J = 17.9$ Hz, BF_2) ; IR (cm^{-1}): 3282, 2975, 1624, 1588, 1502, 1449, 1350, 1213, 1074, 1036, 965, 840, 830, 794, 681 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$: C, 67.08; H, 5.63; N, 8.24; Found : C, 66.96; H, 5.39; N, 8.02; EI-MS (m/z) : 340.1 (100).

Synthesis of **2.16**



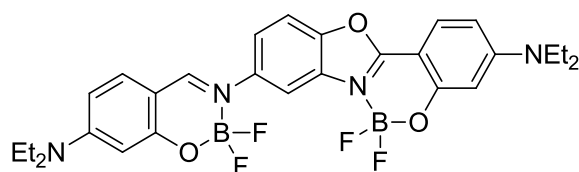
A solution of HBO **2.B** (40 mg, 0.12 mmol) in toluene (5 ml) was degassed with argon. After addition of Pd/C (10%), H₂ gas was bubbled through the solution. It was then stirred under an hydrogen atmosphere at room temperature for 20h. A filtration over Celite® enables to obtain **2.16** as a pale brown powder. Yield 94%. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.38 (1H, s, OH), 8.36 (1H, s, CH Imine), 7.75 (1H, d, ³J = 9.6 Hz, CH Arom), 7.28 (1H, d, ³J = 8.4 Hz, CH Arom), 6.92 (1H, d, ⁴J = 2.0 Hz, CH Arom), 6.62 (1H, dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, CH Arom), 6.32 (2H, m, CH Ar.) 3;40 (1H, q, ³J = 7.0 Hz, CH₂ NEt₂), 1.21 (6H, t, ³J = 7.0 Hz, CH₃ NEt₂) ; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164.6, 160.6, 152.0, 143.9, 143.2, 141.9, 126.4, 112.3, 110.3, 104.4, 104.1, 99.2, 98.1, 44.8, 12.9 ; Anal. Calculated for C₁₇H₁₉N₃O₂ : C, 68.67; H, 6.44; N, 14.13; Found : C, 68.47; H, 6.27; N, 13.92; EI-MS (*m/z*) : 297.1 (100).

Synthesis of **2.17**



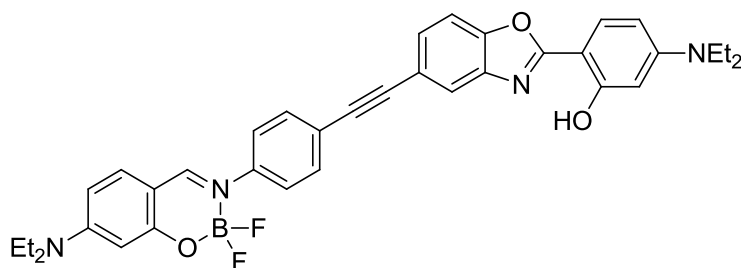
To a solution HBO **2.16** (60 mg, 0.2 mmol) and pTsOH (one crystal) in dry ethanol was added 4-(Diethylamino)salicylaldehyde (40 mg, 0.2 mmol). The resulting solution was refluxed overnight. After cooling down, an orange powder precipitates. It was then centrifugated, washed with ethanol, pentane and dried under vacuum. Yield 81%. ¹H NMR (200 MHz, Acetone-d₆) δ (ppm): 13.32 (1H, s, OH), 11.25 (1H, s, OH), 8.73 (1H, s, CH Imine), 7.72 (3H, m, CH Arom), 7.33 (2H, m, CH Arom), 6.43 (2H, m, CH Arom), 6.28 (1H, d, ⁴J = 2.4 Hz, CH Arom), 6.18 (1H, s, CH Ar.), 3.50 (8H, m, CH₂ NEt₂), 1.21 (12H, m, CH₃ NEt₂) ; ¹³C NMR (100 MHz, Acetone-d₆) δ (ppm): 166.0, 164.5, 162.8, 161.7, 153.4, 153.1, 148.0, 142.6, 135.3, 129.2, 119.4, 111.3, 110.0, 109.9, 105.6, 105.5, 104.9, 98.8, 98.4, 98.2, 45.21, 45.19, 44.8, 13.0 ; Anal. Calculated for C₂₈H₃₂N₄O₃ : C, 71.16; H, 6.83; N, 11.86 ; Found : C, 69.82; H, 6.61; N, 11.62; EI-MS (*m/z*) : 472.1 (100).

Synthesis of 2.18



To a solution of HBO **2.17** (26 mg, 0.055 mmol) in 1,2- dichloroethane was added $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (6 eq.) and DIEA (6 eq.). The resulting mixture was stirred at 85°C for 30 min. After cooling down, the reaction mixture was filtered over a column of basic Al_2O_3 . The residue is then precipitated by a slow diffusion of pentane in a solution of THF to obtain a yellow powder. Yield 93%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.15 (1H, s, CH Imine), 7.86 (1H, d, $^3J = 8.6$ Hz, CH Arom), 7.65 (3H, m, CH Arom), 7.28 (2H, m, CH Arom), 6.43 (2H, m, CH Arom), 6.34 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.24 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 3.47 (8H, m, CH_2NEt_2), 1.26 (12H, m, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162.4, 161.9, 158.5, 157.0, 155.8, 155.7, 147.5, 142.4, 134.5, 122.3, 111.6, 109.3, 107.4, 106.7, 99.3, 98.3, 88.7, 45.5, 45.3, 12.9, 12.8; ^{11}B NMR (128MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.32 (br.s, BF_2HBO) 0.98 (t, $J = 16.6$ Hz, $\text{BF}_2\text{Boranil}$); Anal. Calculated for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_3$: C, 59.19; H, 5.32; N, 9.86; Found : C, 58.87; H, 5.04; N, 9.59; EI-MS (m/z) 549.2 (100); 519.2(35).

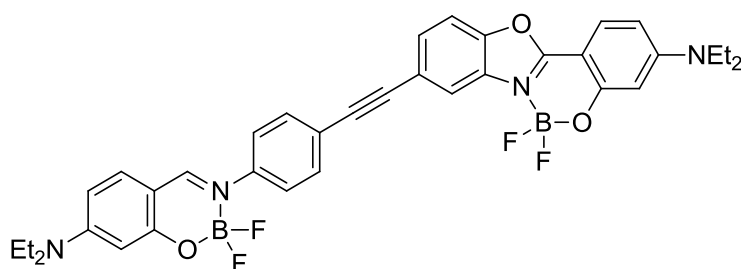
Synthesis of 2.19



A solution of HBO **2.C** (64 mg, 0.19 mmol), Boranil **2.15** (64 mg, 0.19 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (13 mg, 0.019 mmol) and triethylamine (1 mL) in 5 mL of toluene was degassed with Argon for 30 minutes. CuI (4 mg, 0.023 mmol) was then added and the resulting mixture stirred for 5h at 90°C . The solution was cooled down to room temperature, washed with water and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and solvent was removed *in vacuo*. The crude residue was purified by silica gel chromatography eluting with CH_2Cl_2 leading to **2.19** as a yellow powder (0.058 g, 56%). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 11.69 (1H, s, OH), 8.24 (1H, d, $^4J = 1.8$ Hz, CH Arom), 8.05 (1H, m, CH Imine), 7.74 (1H, m, CH Arom), 7.63 (6H, m, CH Ar.), 7.43 (2H, m, CH Arom), 7.23 (1H, m, CH Arom),

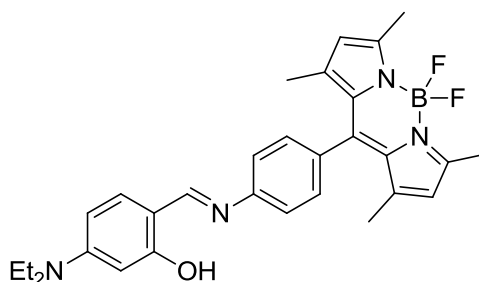
7.11 (1H, d, CH Arom, $^3J = 8.4$ Hz), 6.31 (1H, d, $^3J = 9.2$ Hz, CH Ar.), 6.23 (1H, s, CH Arom), 3.45 (4H, q, $^3J = 7.0$ Hz, CH_2NEt_2), 1.24 (6H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162.2, 162.1, 158.9, 157.7, 156.6, 149.3, 142.9, 140.0, 136.8, 134.2, 132.6, 130.7, 125.4, 123.2, 122.8, 119.5, 118.0, 114.6, 111.0, 107.1, 98.3, 90.0, 88.0, 45.4, 12.8. Anal. Calculated for $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}_3$: C, 69.96; H, 4.77; N, 7.65; Found: C, 69.69; H, 4.50; N, 7.64. EI-MS (m/z): 549.1 (100), 530.1 (20)

Synthesis of 2.20



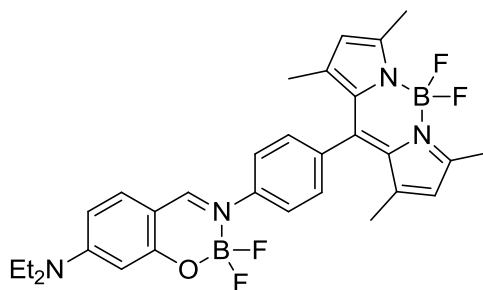
To a solution of **2.19** (58 mg, 0.11 mmol) in dichloroethane was added $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.03 ml, 0.24 mmol) and DIEA (0.05 ml, 0.29 mmol). The resulting mixture was stirred for 2h at 85°C . After cooling down, the reaction mixture was filtered over basic alumina. Organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum and washed with pentane. Yellow powder. 56%. ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.18(s, 1H, CH Arom) 8.03 (m, 2H, CH Imine + CH Arom), 7.79 (m, 2H, CH Arom), 7.57 (m, 7H, CH Arom), 7.24 (m, 1H, CH Arom), 6.39 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz, CH Arom), 6.26 (s, 1H, CH Arom) 3.47 (q, 4H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_2), 1.25 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3). ^{13}C NMR (75.4 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162.3, 157.8, 156.8, 149.2, 143.3, 140.9, 134.2, 132.8, 128.9, 128.1, 123.4, 122.3, 117.4, 112.0, 107.4, 107.2, 106.5, 98.4, 89.1, 88.9, 44.8, 12.9. Anal. Calculated for $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_3$: C, 64.36; H, 4.22; N, 7.04; Found C, 64.09; H, 3.92; N, 6.82. EI-MS (m/z): 597.0 (100), 559.1(35).

Synthesis of 2.21



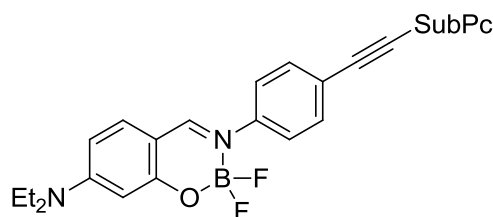
General procedure **I**. Red flakes. Yield: 82%. ^1H NMR (200 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 13.40 (1H, s, OH), 8.77 (1H, s, CH Imine), 7.44 (5H, m, CH Arom), 6.38 (1H, dd, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.16 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.13 (2H, s, H pyrrole), 3.49 (4H, q, $^3J = 6.7$ Hz, CH_2NEt_2), 2.50 (6H, s, CH_3 pyrrole), 1.50 (6H, s, CH_3 pyrrole), 1.21 (6H, t, $^3J = 6.7$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75 MHz, Benzene- d_6) δ (ppm): 164.8, 161.8, 155.8, 152.3, 150.1, 142.9, 134.3, 132.3, 132.1, 129.1, 121.8, 121.4, 109.8, 104.0, 98.6, 44.42, 14.8, 14.7, 12.6 ; FT-IR (cm^{-1}): 2975, 1624, 1576, 1540, 1508, 1300, 1186, 1153, 1132, 1072, 973, 810, 764, 701 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}$: C, 70.04; H, 6.47; N, 10.89; Found : C, 69.73; H, 6.23; N, 10.66; EI-MS (m/z) : 514.2 (100), 495.2 (35) ;

Synthesis of 2.22



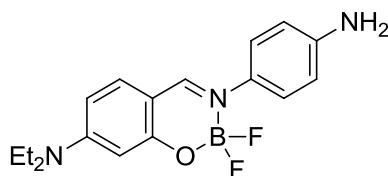
General procedure **II**. Orange powder. Yield: 98%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.14 (1H, s, CH Imine), 7.51 (4H, ABsys, $J_{AB} = 7.9$ Hz, $\nu_0\delta = 59.8$ Hz, CH Arom), 7.27 (1H, d, $^3J = 8.5$ Hz, CH Arom), 6.41 (1H, dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, CH Arom), 6.27 (1H, d, $^4J = 1.8$ Hz, CH Arom), 6.99 (2H, s, H pyrrole), 3.47 (4H, q, $^3J = 6.7$ Hz, CH_2NEt_2), 2.56 (6H, s, CH_3 pyrrole), 1.43 (6H, s, CH_3 pyrrole), 1.26 (6H, t, $^3J = 6.7$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 160.2, 156.3, 135.8, 130.0, 124.7, 122.2, 107.8, 45.7, 14.8, 12.9 ; ^{11}B NMR (128 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 0.96 (t, $J = 16.6$ Hz, BF_2 Boranil), 0.70 (t, $J = 32.0$ Hz, BF_2 Bodipy) ; IR (cm^{-1}): 2975, 1623, 1592, 1544, 1509, 1461, 1351, 1307, 1192, 1164, 1095, 1072, 1043, 966, 824, 711 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}$: C, 64.09; H, 5.74; N, 9.97; Found : C, 63.77; H, 5.49; N, 9.67; EI-MS (m/z) : 562.2 (100), 514.2 (50), 477.1 (35);

Synthesis of 2.23



To a degazed solution of **2.15** (43 mg, 0.126 mmol), SubPc **2.E** (78 mg, 0.126 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (9.1 mg, 0.013 mmol) in THF (2 ml), Toluene (5 mL) and triethylamine (1mL), was added CuI (2.8 mg, 0.015 mmol). The resulting mixture was stirred for 72h at room temperature. Then it was washed with water and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by silica gel filtration (from 5/5 to 7/3 dichloromethane/petroleum ether) to afford a purple compound (89 mg, 85%). ^1H NMR (200 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 8.87 (6H, q, $^3J = 3.0$ Hz, CH Arom SubPc), 8.51 (1H, s, CH Imine), 8.01 (6H, q, $^3J = 3.0$ Hz, CH Arom SubPc), 7.52 (5H, m, CH Arom), 6.99 (4H, ABsys, $J_{AB} = 8.5$ Hz, $\nu_0\delta = 89.7$ Hz, CH Arom), 6.54 (1H, dd, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, CH Arom), 6.14 (1H, d, $^4J = 1.8$ Hz, CH Arom), 3.56 (4H, q, $^3J = 6.7$ Hz, CH_2NEt_2), 1.23 (3H, t, $^3J = 6.7$ Hz, CH_3NEt_2) ; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 157.7, 150.5, 142.9, 134.0, 132.6, 131.5, 131.1, 130.9, 129.9, 13.1, 122.4, 107.0, 98.3, 90.3, 45.4, 27.0, 12.7 ; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.90 (t, $J = 15.4$ Hz, BF_2 Boranil), -20.8 (s, SubPc) ; FT-IR (cm^{-1}): 2976, 1625, 1586, 1511, 1457, 1352, 1209, 1129, 1080, 1026, 971, 840, 756, 731 ; Anal. Calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_8\text{O}$: C, 73.40; H, 4.11; N, 13.43; Found : C, 73.24; H, 3.84; N, 13.27; EI-MS (m/z) : 834.2 (100), 785.2 (30) ;

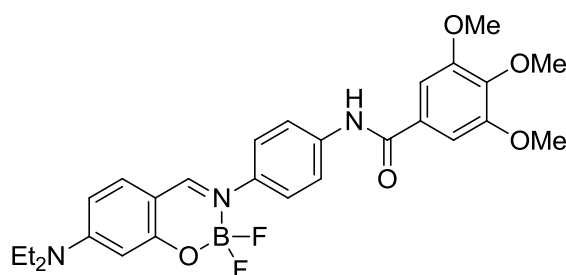
Synthesis of 3.1



A solution of Boranil **2.2c** (451 mg, 1.249 mmol) in toluene was degazed with argon and Pd/C 10% (181mg) was added. H_2 was bubbled through the solution for 15 min. and the mixture was stirred under H_2 atmosphere overnight at room temperature. Then it was filtered over celite and the solvent was removed under vacuum. Yellow powder. Yield: 94%. ^1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 8.36 (1H, m, CH Imine), 7.43 (1H, d, $^3J = 9.3$ Hz, CH

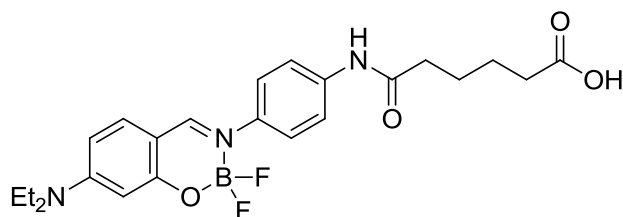
Arom), 7.28 (2H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 6.72 (2H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 6.50 (1H, dd, $^3J = 9.3$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz CH Arom), 6.14 (1H, d, $^4J = 2.7$ Hz, CH Arom), 4.89 (2H, s, NH₂), 3.54 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, CH₂ NEt₂), 1.23 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH₃ NEt₂); ¹³C NMR (100 MHz, Acetone-*d*₆) δ (ppm): 158.8, 156.6, 134.9, 124.8, 115.1, 106.9, 98.2, 45.6, 13.0; ¹¹B NMR (128 MHz, Acetone-*d*₆) δ (ppm): 0.84 ($J_{B-F} = 15.4$ Hz); FT-IR (cm⁻¹): 3434, 3355, 2973, 1620, 1590, 1505, 1452, 1412, 1333, 1210, 1123, 1031, 970, 826, 791; Anal. Calcd for C₁₇H₂₀BF₂N₃O: C, 61.66; H, 6.09; N, 12.69; Found: C, 61.42; H, 5.82; N, 12.42; EI-MS (*m/z*): 332.1 (80), 331.1 (100);

Synthesis of 3.2



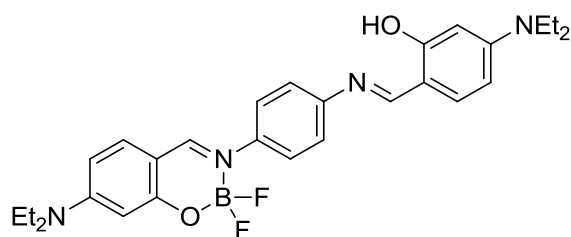
To a solution of 3,4,5-trimethoxybenzoic acid (32 mg, 0.151 mmol), DMAP (72 mg, 0.589 mmol) and EDCI.HCl (46 mg, 0.240 mmol) in DMF was added Boranil **3.1** (50 mg, 0.151 mmol). The resulting mixture was stirred at room temperature for 4h. Then it was washed with water and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane/ethanol from 100/0 to 95/5) and recrystallized by diffusion of pentane in THF. Orange powder. Yield: 85%. ¹H NMR (200 MHz, Acetone-*d*₆) δ (ppm): 9.64 (1H, s, NH Amide), 8.51 (1H, m, CH Imine), 7.89 (2H, m, CH Arom), 7.53 (3H, m, CH Arom), 7.35 (2H, s, CH Arom), 6.55 (1H, dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz CH Arom), 6.17 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.90 (6H, s, OMe), 3.80 (3H, s, OMe), 3.57 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, CH₂ NEt₂), 1.25 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH₃ NEt₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165.5, 161.5, 158.0, 156.0, 155.9, 153.3, 141.2, 139.1, 137.7, 134.0, 129.8, 123.6, 121.3, 107.0, 106.9, 104.7, 98.3, 60.9, 56.4, 45.4, 12.7, 12.6; FT-IR (cm⁻¹): 3387, 2934, 1664, 1622, 1590, 1501, 1458, 1412, 1333, 1209, 1124, 969, 828; Anal. Calcd for C₂₇H₃₀BF₂N₃O₅: C, 61.73; H, 5.73; N, 8.00; Found: C, 61.57; H, 5.52; N, 7.69; EI-MS (*m/z*): 525.1 (100), 476.1 (25);

Synthesis of 3.3



To a solution of adipic acid (110 mg, 0.755 mmol), DMAP (144 mg, 0.589 mmol) and EDCI.HCl (46 mg, 0.240 mmol) in DMF was added Boranil **3.1** (51 mg, 0.154 mmol). The resulting mixture was stirred at room temperature for 24h. Then it was washed with water and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane/ethanol 80/20) and recrystallized by diffusion of pentane in THF. Yellow powder. Yield: 76%. ^1H NMR (200 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 9.34 (1H, s, NH Amide), 8.47 (1H, m, CH Imine), 7.76 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 7.49 (3H, m, CH Arom), 6.54 (1H, dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz CH Arom), 6.16 (1H, d, $^4J = 2.0$ Hz, CH Arom), 3.56 (4H, q, $^3J = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2 \text{NEt}_2$), 2.38 (4H, m, CH_2), 2.70 (4H, m, CH_2), 1.24 (6H, t, $^3J = 7.0$ Hz, $\text{CH}_3 \text{NEt}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 174.5, 171.9, 159.8, 157.1, 139.8, 139.6, 135.3, 124.2, 120.4, 107.6, 98.1, 45.6, 37.4, 34.0, 25.7, 25.3, 12.9; FT-IR (cm^{-1}): 3395, 2949, 1706, 1620, 1591, 1505, 1459, 1350, 1269, 1143, 1074, 1036, 970, 906, 824, 791; Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}_4$: C, 60.15; H, 6.14; N, 9.15; Found: C, 59.75; H, 5.80; N, 8.78; EI-MS (m/z): 459.1 (100), 410.1 (10);

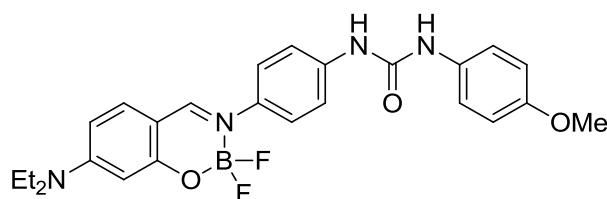
Synthesis of 3.4



A solution of Boranil **3.1** (50 mg, 0.151 mmol) and 4-diethylamino salicylaldehyde (29 mg, 0.151 mmol) in dry EtOH was stirred at 85°C overnight in presence of a catalytic amount of pTsOH. The precipitate was centrifugated, washed with EtOH and pentane. Red powder. Yield: 51%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.41 (2H, m, CH Imine), 7.27 (4H, s, CH Arom), 7.17 (2H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 6.25 (4H, m, CH Arom), 3.41 (8H, q, $^3J = 6.9$ Hz,

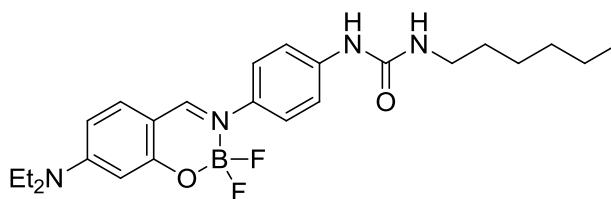
CH_2NEt_2), 1.21 (12H, t, $^3J = 6.9$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164.5, 159.4, 152.4, 145.9, 134.2, 121.7, 109.3, 104.3, 98.1, 44.9, 12.9; FT-IR (cm^{-1}): 3676, 2972, 2901, 1607, 1579, 1517, 1470, 1410, 1394, 1344, 1240, 1190, 1067, 826, 785; Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}_2$: C, 66.41; H, 6.57; N, 11.06; Found : C, 66.27; H, 6.32; N, 10.83; EI-MS (m/z): 506.1 (100), 487.1 (15);

Synthesis of 3.5



General procedure **IV**. Yellow powder. Yield: 37%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.76 (1H, m, CH Imine), 7.64 (1H, s, NH Urea), 7.50 (1H, s, NH Urea), 7.17 (7H, m, CH Arom), 6.73 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 6.29 (1H, d, $^3J = 9.2$ Hz, CH Arom), 6.13 (1H, s, CH Arom), 3.68 (3H, s, OMe), 3.37 (4H, q, $^3J = 7.0$ Hz, CH_2NEt_2), 1.17 (6H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 161.4, 158.2, 156.3, 154.4, 138.6, 138.0, 134.4, 123.6, 123.0, 120.7, 114.3, 107.0, 106.9, 97.9, 55.6, 45.3, 12.8; FT-IR (cm^{-1}): 3294, 2973, 1705, 1619, 1594, 1503, 1348, 1297, 1190, 1142, 1029, 969, 826, 790; Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}_3$: C, 62.51; H, 5.67; N, 11.66; Found: C, 62.38; H, 5.42; N, 11.38; EI-MS (m/z): 480.1 (100) 431.1 (10);

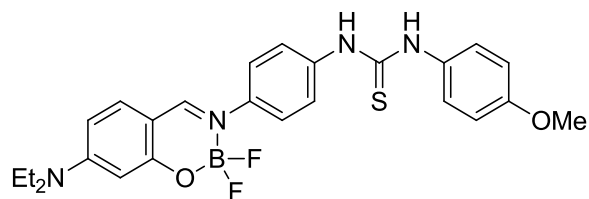
Synthesis of 3.6



General procedure **IV**. Yellow powder. Yield: 68%. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.90 (1H, m, CH Imine), 7.23 (5H, m, CH Arom), 6.34 (1H, d, $^3J = 9.2$ Hz, CH Arom), 6.19 (1H, s, CH Arom), 3.41 (4H, q, $^3J = 7.0$ Hz, CH_2NEt_2), 3.19 (2H, m, CH_2), 1.49 (2H, m, CH_2), 1.24 (6H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3NEt_2), 1.22 (6H, m, CH_2), 0.86 (3H, m, CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 161.4, 158.0, 156.2, 139.4, 137.5, 134.1, 130.9, 123.6, 120.3, 120.1, 119.0, 107.0, 106.8, 98.0, 45.3, 40.4, 31.7, 30.2, 26.8, 22.7, 14.2, 12.8; FT-IR (cm^{-1}): 3414, 3364, 2930, 2859, 1674, 1621, 1597, 1506, 1351, 1187, 1141, 1040, 974, 821, 785;

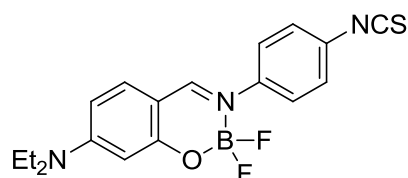
Anal. Calcd for $C_{24}H_{33}BF_2N_4O_2$: C, 62.89; H, 7.26; N, 12.22; Found: C, 62.68; H, 6.95; N, 11.97; EI-MS (m/z): 458.1 (100), 439.1 (25);

Synthesis of 3.7



General procedure V. Orange powder. Yield: 89%. 1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 9.01 (1H, s, NH Thiourea), 8.96 (1H, s, NH Thiourea), 8.50 (1H, m, CH Imine), 7.65 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 7.51 (3H, m, CH Arom), 7.39 (2H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 6.93 (2H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 6.55 (1H, dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz CH Arom), 6.17 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.81 (3H, s, OMe), 3.57 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, $CH_2 NEt_2$), 1.25 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, $CH_3 NEt_2$); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 181.8, 162.9, 160.1, 158.8, 157.3, 139.8, 135.5, 127.8, 124.1, 115.0, 107.6, 98.2, 98.2, 55.8, 45.7, 13.0; FT-IR (cm^{-1}): 3660, 3370, 2973, 2901, 1699, 1625, 1592, 1506, 1325, 1238, 1210, 1144, 1037, 976, 826; Anal. Calcd for $C_{25}H_{27}BF_2N_4O_2S$: C, 60.49; H, 5.48; N, 11.29; Found : C, 60.22; H, 5.20; N, 10.93; EI-MS (m/z): 496.1 (100), 447.1 (35);

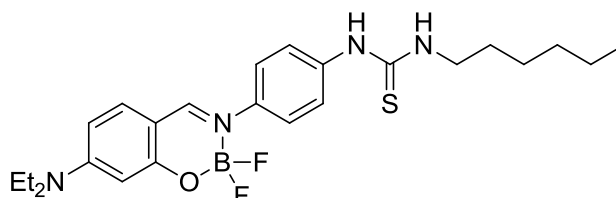
Synthesis of 3.8



A solution of Boranil **3.1** (202 mg, 0.610 mmol) and thiophosgene (0.12 ml, 1.57 mmol) in freshly distilled THF was stirred at 65°C for 1h. The mixture was cooled down to room temperature, washed with $NaHCO_3$ and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane/petroleum ether 60/40) and recrystallized by diffusion of pentane in THF. Orange powder. Yield: 77%. 1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 8.53 (1H, m, CH Imine), 7.67 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 7.48 (3H, m, CH Arom), 6.57 (1H, dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.17 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.58 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, $CH_2 NEt_2$), 1.25 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, $CH_3 NEt_2$); ^{13}C NMR (100 MHz,

Acetone-*d*₆) δ (ppm): 163.1, 160.1, 157.7, 143.6, 135.8, 130.5, 127.5, 125.4, 108.0, 98.1, 45.8, 13.0 ; FT-IR (cm⁻¹): 3676, 2972, 2901, 2102, 1621, 1582, 1505, 1413, 1351, 1216, 1111, 1066, 1030, 968, 840, 822, 787; Anal. Calcd for C₁₈H₁₈BF₂N₃OS : C, 57.93; H, 4.86; N, 11.26; Found : C, 57.72; H, 4.70; N, 10.97; EI-MS (*m/z*): 373.1 (100), 354.1 (35);

Synthesis of 3.9



A solution of Boranil **3.8** (55 mg, 0.147 mmol) and hexylamine (0.02 ml, 0.152 mmol) in freshly distilled THF was stirred at 65°C for 2h. The solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane) and recrystallized by diffusion of pentane in THF. Orange powder. Yield: 73%. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.02 (2H, m, CH Imine + NH Thiourea), 7.46 (2H, d, ³*J* = 8.7 Hz, CH Arom), 7.24 (3H, m, CH Arom), 6.36 (1H, dd, ³*J* = 9.0 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, CH Arom), 6.31 (1H, m, NH Thiourea), 6.19 (1H, s, CH Arom), 3.59 (2H, m, CH₂), 3.44 (4H, q, ³*J* = 7.2 Hz, CH₂ NEt₂), 1.58 (2H, m, CH₂), 1.30 (6H, m, CH₂), 1.22 (6H, t, ³*J* = 7.2 Hz, CH₃ NEt₂), 0.87 (3H, m, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 180.3, 161.7, 158.0, 156.5, 141.1, 136.1, 134.2, 125.5, 124.4, 107.0, 97.9, 45.6, 45.3, 31.4, 28.9, 26.6, 22.5, 14.0, 12.6; FT-IR (cm⁻¹): 3391, 3360, 2959, 2932, 2855, 1697, 1616, 1590, 1505, 1449, 1347, 1206, 1142, 1042, 975, 828, 791; Anal. Calcd for C₂₄H₃₃BF₂N₄OS: C, 60.76; H, 7.01; N, 11.81; Found: C, 60.45; H, 6.69; N, 11.64; EI-MS (*m/z*): 474.1 (100), 455.1 (25);

Preparation of solutions of BSA and Boranil 3.9

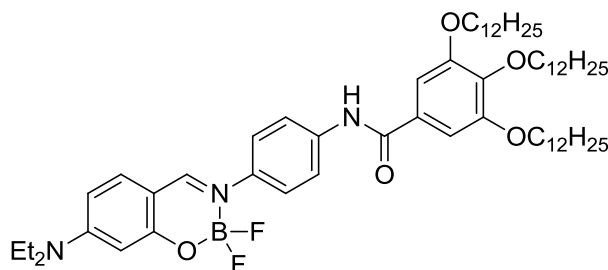
A 2.5M solution of Boranil **9** (respectively 60 μ l, 300 μ l and 600 μ l for 1 eq., 5 eq. and 10 eq.) was added dropwise to a solution of BSA (10 mg) in PBS (1ml) and stirred for 10 min. at room temperature. The obtained solution was then analyzed by UV-visible spectroscopy using 1mm quartz cells. Fluorescence was measured on a solution diluted by 100 in PBS (pH = 7.4).

Preparation of Boranil-labelled BSA 3.10

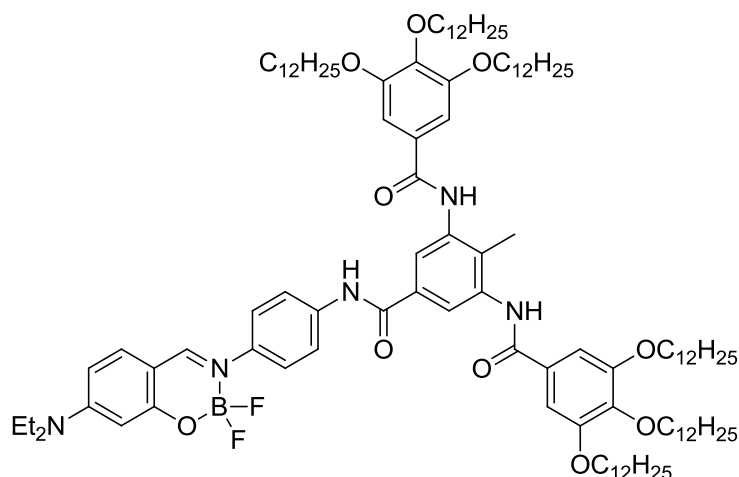
A solution of Boranil **3.8** in DMSO (1 mg/ml) was added to a solution of BSA in 4% aqueous NaHCO₃ and stirred for 2h at room temperature. The resulting mixture was purified

on a sephadex G25 column eluted with PBS buffer (pH = 7.4). The obtained solution was then analyzed by UV-visible spectroscopy using 1mm quartz cells. Fluorescence was measured on a solution diluted by 100 in PBS (pH = 7.4).

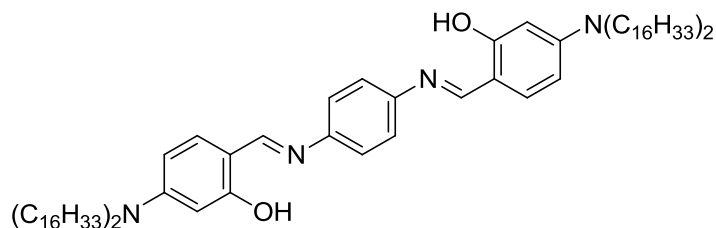
Synthesis of 3.11



To a solution of 3,4,5-dodecyloxybenzoic acid (51 mg, 0.075 mmol), DMAP (36 mg, 0.30 mmol) and EDCI.HCl (23 mg, 0.12 mmol) in DMF was added Boranil **3.1** (15 mg, 0.075 mmol). The resulting mixture was stirred at room temperature for 20h. Then it was washed with water and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane/ethanol from 99/1). Yellow powder. Yield: 46%. ^1H NMR (200 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 9.63 (1H, s, CH Amide), 8.52 (1H, br s, CH Imine), 7.90 (2H, d, $^3J = 9.1$ Hz, CH Arom), 7.54 (3H, m, CH Arom), 7.36 (2H, s, CH Arom), 6.52 (1H, dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, CH Arom), 6.16 .90 (1H, d, $^4J = 2.2$ Hz, CH Arom), 4.04 (6H, m, $\text{CH}_2 \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 3.56 (4H, q, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2 \text{NEt}_2$), 1.79 (6H, m, $\text{CH}_2 \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 1.54 (6H, m, $\text{CH}_2 \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 1.30 (54H, m, $\text{OC}_{12}\text{H}_{25} + \text{CH}_3 \text{NEt}_2$), 0.88 (9H, t, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_3 \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); ^{13}C NMR (50 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm): 166.0, 162.8, 159.8, 157.1, 153.9, 142.1, 140.0, 139.6, 135.4, 130.8, 124.2, 121.5, 107.1, 98.1, 73.8, 69.8, 45.6, 32.7, 27.0, 23.4, 14.4, 12.9; Anal. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{96}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}_5$: C, 72.92; H, 9.79; N, 4.25; Found: C, 72.74; H, 9.52; N, 4.04; EI-MS (m/z): 987.5 (100), 968.5 (80);

Synthesis of **3.12**

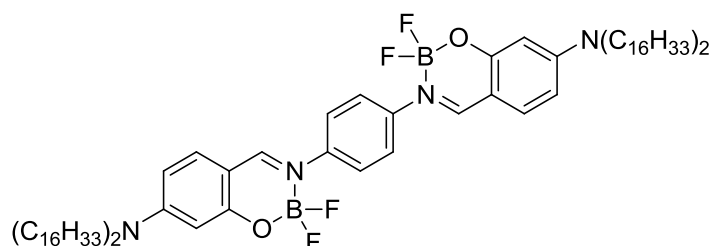
To a solution of **3.G** (67 mg, 0.045 mmol), DMAP (22 mg, 0.18 mmol) and EDCl.HCl (14 mg, 0.073 mmol) in dichloromethane was added Boranil **3.1** (15 mg, 0.075 mmol). The resulting mixture was stirred at room temperature for 3 days. Then it was washed with water and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane). Yellow powder. Yield: 52%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.01 (1H, br s, CH Imine), 7.87 (1H, br s, CH Amide), 7.66 (2H, CH Arom), 7.47 (4H, m, CH Arom), 7.22 (1H, d, $^3J = 9.3$ Hz, CH Arom), 7.13 (4H, s, CH Arom), 6.35 (1H, d, $^3J = 9.3$ Hz, CH Arom), 6.22 (1H, s, CH Arom), 4.04 (12H, m, $\text{CH}_2 \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 3.44 (4H, q, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}_2 \text{NEt}_2$), 2.16 (3H, s, Me), 1.79 (12H, m, $\text{CH}_2 \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 1.48 (12H, br s, $\text{CH}_2 \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 1.23 (102H, m, $\text{CH}_2 \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 0.88 (18H, m, $\text{CH}_3 \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162.1, 158.1, 134.2, 124.3, 107.4, 98.8, 51.9, 32.2, 29.9, 29.6, 29.6, 27.7, 27.2, 22.9, 14.3;

Synthesis of **3.14**

A solution of p-phenylenediamine (17 mg, 0.16 mmol) and 4-dihexadecan-amino-2-hydroxybenzaldehyde (185 mg, 0.32 mmol) in dry ethanol (4 ml) was stirred at 85°C for 17h. After cooling down, the orange precipitate was filtered, washed with ethanol, pentane and

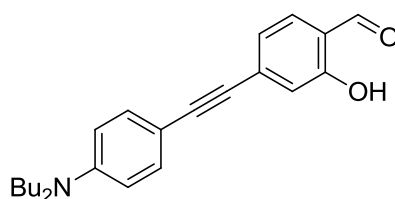
dried under vacuum (116 mg). Yield: 59%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.77 (2H, s, OH), 8.41 (2H, s, CH Imine), 7.26 (4H, s, CH Arom), 7.15 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 6.22 (4H, m, CH Arom), 3.30 (8H, t, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2 \text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$), 1.61 (8H, br s, $\text{CH}_2 \text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$), 1.26 (104H, m, $\text{CH}_2 \text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$), 1.38 (4H, m, $\text{CH}_2 \text{NBu}_2$), 0.88 (12H, t, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}_3 \text{NBu}_2$); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164.2, 133.7, 121.5, 98.0, 51.2, 31.9, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 27.5, 27.1, 22.7, 14.1; Anal. Calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{146}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 81.10; H, 11.83; N, 4.50; Found: C, 80.89; H, 11.66; N, 4.36; EI-MS (m/z): 1243.1 (100);

Synthesis of 3.15



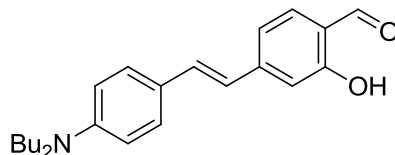
To a stirred solution of **3.14** (57 mg, 0.045 mmol) in distilled dichloroethane at 85°C was added $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.03 ml, 0.23 mmol) and DIEA (0.04 ml, 0.23 mmol). The course of reaction was monitored by TLC analysis. After 1h, the reaction mixture was cooled down, washed with a saturated solution of NaHCO_3 and extracted with dichloromethane. Organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by silica gel filtration (pure dichloromethane) to afford an orange powder (108 mg). Yield: 98%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.05 (2H, br s, CH Imine), 7.25 (2H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 6.38 (2H, dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, CH Arom), 7.23 (2H, d, $^4J = 1.5$ Hz, CH Arom), 3.36 (8H, t, $^3J = 8.7$ Hz, $\text{CH}_2 \text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$), 1.64 (8H, br s, $\text{CH}_2 \text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$), 1.29 (104H, m, $\text{CH}_2 \text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$), 0.88 (12H, t, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}_2 \text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162.2, 158.1, 134.2, 124.3, 107.4, 98.8, 51.9, 32.2, 29.9, 29.6, 29.6, 27.7, 22.9, 14.3; Anal. Calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{146}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_2$: C, 75.31; H, 10.83; N, 4.18; Found: C, 75.77; H, 11.17; N, 4.52; EI-MS (m/z): 1339.1 (100), 1301.1 (25);

Synthesis of 4.1



Argon was bubbled through a solution of 4-iodosalicylaldehyde (129 mg, 0.52 mmol), distilled triethylamine (0.11 ml, 0.78 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (35 mg, 0.05 mmol) and p-dibutylaminophenylacetylen (120 mg, 0.52 mmol) in distilled toluene (20 ml). After addition of CuI (11 mg, 0.06 mmol) the resulting mixture was stirred for 18h at 30°C. Then the solution was washed with a saturated solution of NaHCO₃ and extracted with CH₂Cl₂. Organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane/petroleum ether 30/70) to afford viscous dark yellow oil. Yield: 63%. ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆) δ (ppm): 11.1 (1H, s, OH), 9.99 (1H, s, CH Aldehyde), 7.43 (1H, d, ³*J* = 7.8 Hz, CH Arom), 7.37 (2H, d, ³*J* = 9.0 Hz, CH Arom), 7.12 (1H, dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz CH Arom), 7.00 (1H, d, ³*J* = 1.5 Hz, CH Arom), 6.70 (2H, d, ³*J* = 9.0 Hz, CH Arom), 3.37 (4H, t, ³*J* = 7.5 Hz, CH₂ NBu₂), 1.59 (4H, m, CH₂ NBu₂), 1.38 (4H, m, CH₂ NBu₂), 0.95 (6H, t, ³*J* = 7.2 Hz, CH₃ NBu₂); ¹³C NMR (75 MHz, acetone-*d*₆) δ (ppm): 197.1, 162.2, 149.8, 134.7, 134.2, 133.8, 123.3, 120.8, 119.5, 112.3, 108.1, 97.3, 87.7, 51.2, 20.9, 14.3; Anal. Calcd for C₂₃H₂₇NO₂: C, 79.05; H, 7.79; N, 4.01; Found: C, 78.77; H, 7.44; N, 3.67; EI-MS (*m/z*): 349.1 (100);

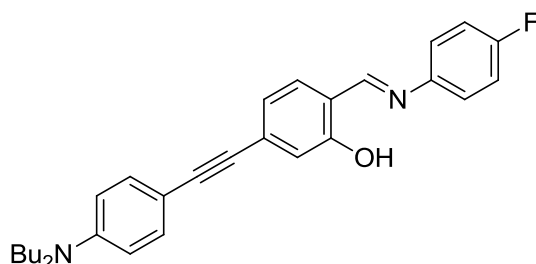
Synthesis of 4.2



Argon was bubbled through a solution of 4-bromosalicylaldehyde (625 mg, 3.24 mmol), PPh₃ (85 mg, 0.32 mmol) and p-dibutylaminostyrene (625 mg, 2.70 mmol) in DMF (7 mL) and water (1.5 mL). After addition of Pd(OAc)₂ (30 mg, 0.13 mmol) the resulting mixture was stirred for 2 days at 100°C. Then the solution was cooled to room temperature, washed with a saturated solution of NH₄Cl and extracted with CH₂Cl₂. Organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica gel chromatography (dichloromethane/petroleum ether 30/70) to afford viscous red oil. Yield: 53%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 11.14 (1H, s, OH), 9.80 (1H, s, CH Aldehyde), 7.46 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, CH Arom), 7.40 (2H, d, ³*J* = 8.8 Hz, CH Arom), 7.20 (2H, d, ³*J* = 16.0 Hz, CH Stilbene), 7.11 (1H, dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz CH Arom), 7.02 (1H, s, CH Arom), 6.82 (1H, d, ³*J* = 16.0 Hz, CH Stilbene), 6.63 (2H, d, ³*J* = 8.8 Hz, CH Arom), 3.31 (4H, t, ³*J* = 7.6 Hz, CH₂ NBu₂), 1.60 (4H, m, CH₂ NBu₂), 1.38 (4H, m, CH₂ NBu₂), 0.98 (6H, t, ³*J* = 7.2 Hz, CH₃ NBu₂); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 195.2, 162.2, 148.7, 147.5,

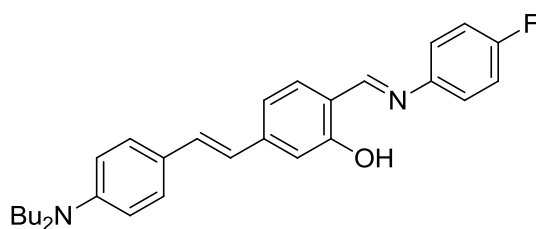
133.9, 128.7, 123.3, 121.7, 119.1, 117.7, 113.8, 111.6, 50.8, 29.5, 20.4, 14.1; Anal. Calcd for $C_{23}H_{29}NO_2$: C, 78.59; H, 8.32; N, 3.99; Found: C, 78.37; H, 8.04; N, 3.72; EI-MS (m/z): 351.1 (100);

Synthesis of 4.3



General procedure I. Yield: 77%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 13.19 (1H, s, OH), 8.56 (1H, s, CH Imine), 7.38 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, CH Arom), 7.32 (1H, d, $^3J = 8.1$ Hz, CH Arom), 7.27 (2H, m, CH Arom), 7.11 (3H, m, CH Arom), 7.05 (1H, dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, CH Arom), 6.58 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 3.29 (4H, t, $^3J = 7.5$ Hz, $CH_2 NBU_2$), 1.57 (4H, m, $CH_2 NBU_2$), 1.36 (4H, m, $CH_2 NBU_2$), 0.97 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, $CH_3 NBU_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 163.5, 161.8, 161.0, 148.5, 144.8, 133.4, 132.2, 129.5, 122.9, 122.8, 122.4, 119.6, 118.5, 116.6, 116.3, 111.4, 108.3, 94.5, 87.5, 50.9, 29.6, 20.5, 14.2; Anal. Calcd for $C_{29}H_{31}FN_2O$: C, 78.70; H, 7.06; N, 6.33; Found: C, 78.54; H, 6.79; N, 6.04; EI-MS (m/z): 442.1 (100);

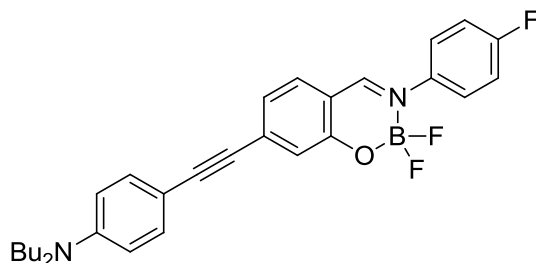
Synthesis of 4.4



General procedure I. Yield: 58%. 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 13.2 (1H, s, OH), 8.55 (1H, s, CH Imine), 7.36 (3H, m, CH Arom), 7.24 (2H, m, CH Arom), 7.12 (5H, m, CH Arom), 6.83 (1H, d, $^3J = 16.2$ Hz, CH Stilbene), 6.63 (2H, d, $^3J = 8.6$ Hz, CH Arom), 3.30 (4H, t, $^3J = 7.6$ Hz, $CH_2 NBU_2$), 1.61 (4H, m, $CH_2 NBU_2$), 1.35 (4H, m, $CH_2 NBU_2$), 0.96 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, $CH_3 NBU_2$); ^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 164.7, 161.8, 161.5, 159.2, 148.4, 145.0, 143.7, 132.6, 131.9, 128.4, 124.0, 122.6, 117.4, 116.5, 116.1, 114.0, 111.7, 50.9,

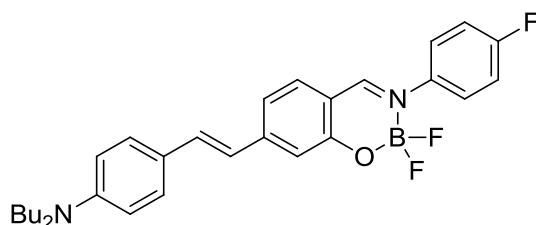
29.6, 20.5, 14.1; Anal. Calcd for $C_{29}H_{33}FN_2O$: C, 78.35; H, 7.48; N, 6.30; Found: C, 78.17; H, 7.28; N, 6.18; EI-MS (m/z): 445.2 (80), 444.2 (100);

Synthesis of 4.5



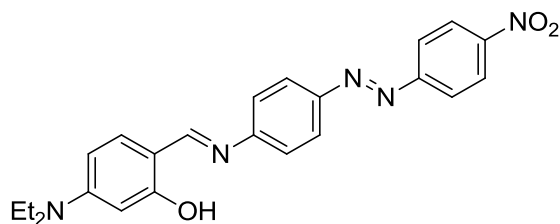
General procedure II. Yield: 95%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.32 (1H, m, CH Imine), 7.54 (2H, m, CH Arom), 7.40 (3H, m, CH Arom), 7.17 (3H, m, CH Arom), 7.11 (1H, d, $^3J = 8.4$ Hz, CH Arom), 6.59 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 3.31 (4H, t, $J = 7.5$ Hz, CH_2 NBu_2), 1.59 (4H, m, CH_2 NBu_2), 1.37 (4H, m, CH_2 NBu_2), 0.97 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_3 NBu_2); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 162.0, 159.7, 148.8, 138.6, 136.1, 133.7, 131.8, 125.4, 123.4, 121.1, 116.8, 116.5, 114.6, 111.2, 107.2, 99.3, 87.8, 50.7, 29.4, 20.3, 14.0; Anal. Calcd for $C_{29}H_{30}BF_3N_2O$: C, 71.03; H, 6.17; N, 5.71; Found: C, 70.72; H, 5.84; N, 5.50; EI-MS (m/z): 490.1 (100), 467.1 (15);

Synthesis of 4.6



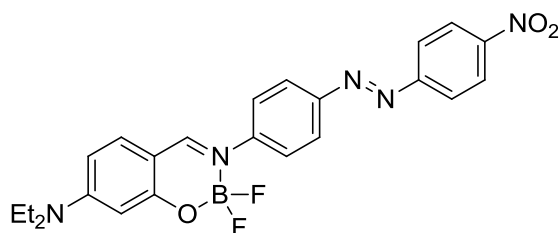
General procedure II. Yield: 95%. 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.90 (1H, m, CH Imine), 7.73 (3H, m, CH Arom), 7.45 (4H, m, CH Arom), 7.33 (2H, m, CH Arom), 7.15 (1H, s, CH Arom), 7.03 (1H, d, $^3J = 16.2$ Hz, CH Stilbene), 6.73 (2H, d, $^3J = 8.8$ Hz, CH Arom), 3.39 (4H, t, $^3J = 7.6$ Hz, CH_2 NBu_2), 1.61 (4H, m, CH_2 NBu_2), 1.39 (4H, m, CH_2 NBu_2), 0.96 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_3 NBu_2); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 163.7, 161.2, 160.1, 149.9, 139.4, 134.7, 133.3, 129.0, 125.8, 125.7, 121.6, 118.1, 116.2, 116.0, 114.7, 111.9, 50.5, 20.0, 13.4; Anal. Calcd for $C_{29}H_{32}BF_3N_2O$: C, 70.74; H, 6.55; N, 5.69; Found: C, 70.54; H, 6.42; N, 5.42; EI-MS (m/z): 492.1 (100), 473.1 (15);

Synthesis of 4.7



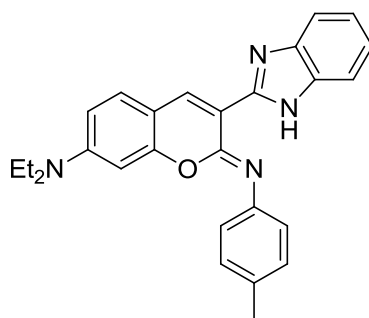
General procedure **I**. Yield: 86%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.52 (1H, s, OH), 8.49 (1H, s, CH Imine), 8.38 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 8.02 (4H, m, CH Arom), 7.39 (2H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 7.19 (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 6.29 (1H, dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.22 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.43 (4H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_2NEt_2), 1.23 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164.7, 156.2, 150.3, 148.7, 134.6, 125.2, 125.0, 123.5, 121.8, 109.4, 104.7, 98.0, 45.0, 13.0; Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_3$: C, 71.03; H, 6.17; N, 5.71; Found: C, 61.42; H, 5.82; N, 12.42; EI-MS (m/z): 332.1 (80), 331.1 (100);

Synthesis of 4.8



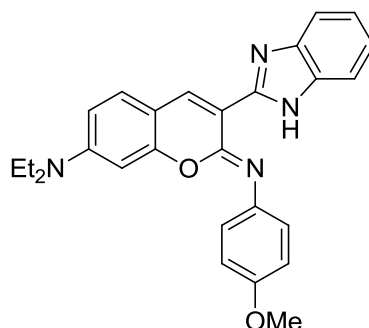
General procedure **II**. Yield: 89%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.40 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 8.13 (1H, br s, CH Imine), 8.05 (4H, m CH Arom), 7.27 (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 6.42 (1H, dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 6.27 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz, CH Arom), 3.49 (4H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_2NEt_2), 1.27 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): poor solubility; Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{N}_5\text{O}_3$: C, 59.37; H, 4.77; N, 15.051; Found: C, 59.24; H, 4.61; N, 14.76; EI-MS (m/z): 465.1 (100), 446.2 (30);

Synthesis of 5.1a



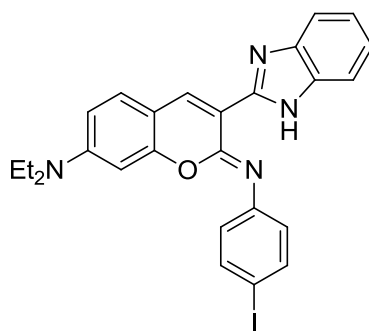
General procedure **VI**. Yellow powder. Yield: 75%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 12.68 (1H, br s, NH), 8.74 (1H, s, CH 4), 7.62 (2H, br m, CH Arom), 7.35 (1H, d, $^3J = 8.7$ Hz CH Arom), 7.24 (6H, m, CH Arom), 6.53 (1H, dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz), 6.28 (1H, d, $^4J = 2.1$ Hz), 3.40 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, CH_2NEt_2), 2.43 (3H, s, Me), 1.20 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 155.5, 151.2, 149.7, 149.0, 142.8, 136.9, 133.5, 130.0, 129.5, 123.0, 122.5, 111.0, 108.7, 96.7, 44.7, 21.1, 12.6; Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$: C, 76.75; H, 6.20; N, 13.26; Found: C, 76.50; H, 6.04; N, 13.09; EI-MS (m/z): 423.1 (100);

Synthesis of 5.1b



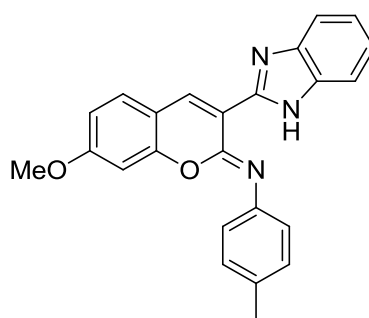
General procedure **VI**. Yellow powder. Yield: 86%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 12.67 (1H, br s, NH), 8.69 (1H, s, CH 4), 7.78 (1H, br m, CH Arom), 7.51 (1H, br m, CH Arom), 7.33 (3H, m, CH Arom), 7.25 (2H, m, CH Arom), 7.00 (2H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 6.53 (1H, dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz), 6.28 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz), 3.88 (3H, s, OMe), 3.41 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, CH_2NEt_2), 1.20 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 156.5, 155.6, 151.3, 149.7, 149.3, 138.8, 136.7, 130.1, 124.6, 122.6, 114.4, 108.9, 96.9, 55.8, 44.9, 12.8; Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 73.95; H, 5.98; N, 12.78; Found: C, 73.74; H, 5.62; N, 12.62; EI-MS (m/z): 438.1 (100);

Synthesis of 5.1c



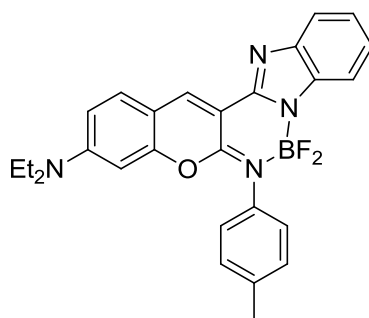
General procedure **VI**. Yellow powder. Yield: 54%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 12.40 (1H, br s, NH), 8.74 (1H, s, CH 4), 7.62 (2H, br m, CH Arom), 7.73 (2H, d, $^3J = 8.4$ Hz, CH Arom), 7.34 (1H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 7.26 (2H, m, CH Arom), 7.06 (2H, $^3J = 8.4$ Hz, CH Arom), 6.54 (1H, dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz), 6.24 (1H, d, $^4J = 2.1$ Hz), 3.40 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2 \text{NEt}_2$), 1.20 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_3 \text{NEt}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 155.5, 151.5, 150.6, 148.9, 145.8, 138.1, 137.6, 130.2, 125.5, 122.7, 110.9, 109.2, 108.7, 96.7, 87.5, 45.0, 12.8; Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{IN}_4\text{O}$: C, 58.44; H, 4.34; N, 10.48; Found: C, 59.28; H, 4.24; N, 10.22; EI-MS (m/z): 534.1 (100);

Synthesis of 5.1d



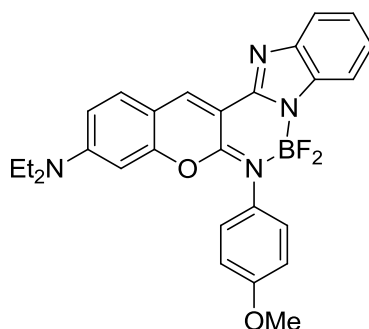
General procedure **VI**. Yellow powder. Yield: 82%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 12.54 (1H, br s, NH), 8.75 (1H, s, CH 4), 7.66 (2H, br m, CH Arom), 7.43 (1H, d, $^3J = 8.7$ Hz, CH Arom), 7.29 (2H, m, CH Arom), 7.25 (4H, m, CH Arom), 6.79 (1H, dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz CH Arom), 6.61 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz), 3.82 (3H, s, OMe), 2.43 (3H, s, Me); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 163.3, 154.7, 148.9, 148.1, 142.5, 136.0, 134.3, 129.7, 123.1, 115.3, 113.2, 112.5, 100.4, 56.0, 21.3; Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 75.57; H, 5.02; N, 11.02; Found: C, 75.40; H, 4.72; N, 10.78; EI-MS (m/z): 381.1 (100);

Synthesis of 5.2a



General procedure **VII**. Orange powder. Yield: 95%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.07 (1H, s, CH 4), 7.77 (2H, m, CH Arom), 7.55 (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 7.38 (4H, s, CH Arom), 7.29 (2H, m CH Arom), 6.76 (1H, dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz), 6.27 (1H, d, $^4J = 2.4$ Hz), 3.42 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2 \text{NEt}_2$), 2.49 (3H, s, Me), 1.21 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_3 \text{NEt}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 154.7, 152.8, 145.8, 144.7, 139.7, 138.3, 136.6, 134.3, 131.2, 130.2, 126.7, 122.9, 122.8, 118.1, 114.2, 112.2, 109.5, 105.9, 96.9, 45.3, 21.5, 12.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.50 (t, $J_{\text{BF}} = 24.8$ Hz); Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}$: C, 68.95; H, 5.36; N, 11.91; Found: C, 68.72; H, 5.04; N, 11.62; EI-MS (m/z): 470.1 (100), 451.1 (35);

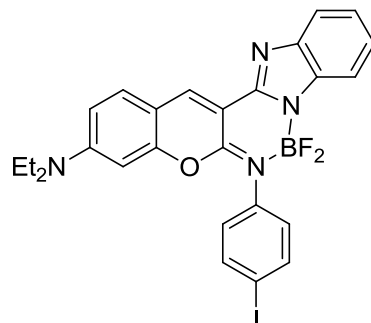
Synthesis of 5.2b



General procedure **VII**. Orange powder. Yield: 94%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.03 (1H, s, CH 4), 7.76 (2H, m, CH Arom), 7.54 (1H, d, $^3J = 9.3$ Hz, CH Arom), 7.42 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 7.26 (2H, m, CH Arom), 7.09 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 6.75 (1H, dd, $^3J = 9.3$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz), 6.26 (1H, d, $^4J = 2.1$ Hz), 3.92 (3H, s, Me), 3.43 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2 \text{NEt}_2$), 1.22 (6H, t, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_3 \text{NEt}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 159.6, 154.8, 153.2, 145.3, 142.7, 140.7, 131.6, 129.4, 128.1, 123.5, 123.3, 117.5, 114.9, 114.4, 112.3, 109.5, 96.8, 55.8, 45.4, 12.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.48

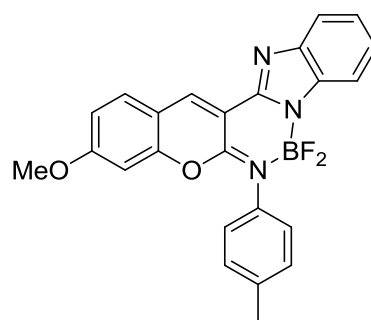
(t, $J_{\text{BF}} = 24.1$ Hz); Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}_2$: C, 66.68; H, 5.18; N, 11.52; Found: C, 66.44; H, 5.28; N, 11.72; EI-MS (m/z): 486.1 (100), 467.1 (15);

Synthesis of 5.2c



General procedure **VII**. Orange powder. Yield: 73%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.09 (1H, s, CH 4), 7.92 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 7.69 (2H, m, CH Arom), 7.51 (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 7.33 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz, CH Arom), 7.22 (2H, m, CH Arom), 6.71 (1H, dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 6.19 (1H, d, $^4J = 1.8$ Hz), 3.43 (4H, q, $J = 7.2$ Hz, CH_2NEt_2), 1.23 (6H, t, $J = 7.2$ Hz, CH_3NEt_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 154.7, 153.1, 145.5, 140.7, 138.8, 136.8, 131.6, 129.3, 123.1, 123.0, 117.9, 114.2, 112.4, 109.6, 104.8, 96.7, 94.1, 45.4, 12.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.44 (t, $J_{\text{BF}} = 24.1$ Hz); Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{IN}_4\text{O}$: C, 53.64; H, 3.81; N, 9.62; Found: C, 53.49; H, 3.62; N, 9.40; EI-MS (m/z): 582.0 (100), 563.0 (20);

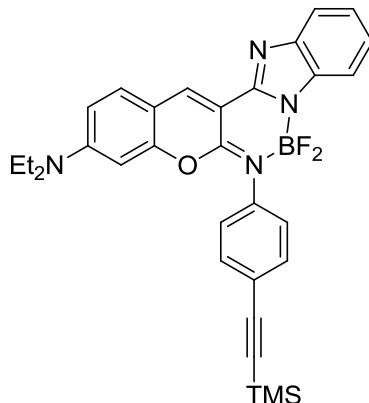
Synthesis of 5.2d



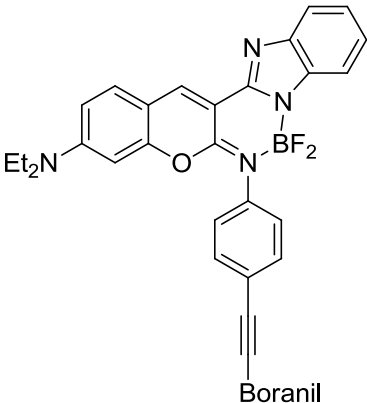
General procedure **VII**. Yellow powder. Yield: 30%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.70 (1H, s, CH 4), 7.81 (3H, m, CH Arom), 7.69 (2H, m, CH Arom), 7.40 (4H, s, CH Arom), 7.39 (2H, m, CH Arom), 7.07 (1H, dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz), 6.68 (1H, d, $^4J = 2.1$ Hz), 3.90 (3H, s, OMe), 2.50 (3H, s, Me); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 140.6, 139.3, 133.9, 131.5, 130.5, 126.6, 123.7, 118.4, 116.5, 114.4, 113.5, 101.1, 56.9, 21.4; ^{11}B NMR

(128 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.39 (t, $J_{\text{BF}} = 24.1$ Hz); Anal. Calcd for C₂₄H₁₈BF₂N₃O₂: C, 67.16; H, 4.23; N, 9.79; Found: C, 66.89; H, 3.90; N, 9.62; EI-MS (m/z): 429.1 (100), 410.1 (30);

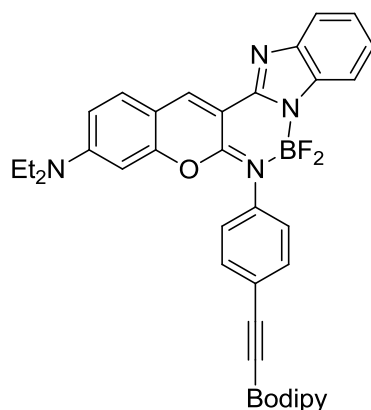
Synthesis of 5.3



A solution of Borico **5.2c** (62 mg, 0.11 mmol, 1 equiv) was solubilised with PdCl₂(PPh₃)₂ (7.7 mg, 0.011 mmol, 0.1 equiv) and triethylamine (0.5 mL) in THF/toluene (10 mL, 1:1). The solution was then degassed with argon, TMS-Acetylene (0.13 mL, 0.88 mmol, 8 equiv) and CuI (2.5 mg, 0.013 mmol, 0.12 equiv) were added. The solution was stirred at rt. for 2 h. The resulting solution was washed with water and extracted with CH₂Cl₂. The organic layers were combined, dried over MgSO₄ and the solvent was removed by vacuum. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOH 99:1). Orange powder. Yield: 75%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.08 (1H, s, CH 4), 7.68 (4H, br m, CH Arom), 7.51 (3H, br m, CH Arom), 7.23 (2H, br m CH Arom), 6.70 (1H, dd, ³ J = 9.0 Hz, ⁴ J = 2.1 Hz), 6.15 (1H, d, ⁴ J = 2.1 Hz), 3.41 (4H, q, ³ J = 7.2 Hz, CH₂NEt₂), 1.22 (6H, t, ³ J = 7.2 Hz, CH₃NEt₂), 0.31 (9H, s, CH₃ TMS); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 154.7, 153.1, 140.5, 137.1, 133.3, 131.5, 127.3, 123.0, 118.0, 114.2, 112.3, 109.5, 104.6, 96.6, 45.4, 12.7, 0.2; Anal. Calcd for C₃₁H₃₁BF₂N₄OSi: C, 67.39; H, 5.66; N, 10.14; Found: C, 67.18; H, 5.42; N, 9.84; EI-MS (m/z): 552.1 (100), 533.1 (30);



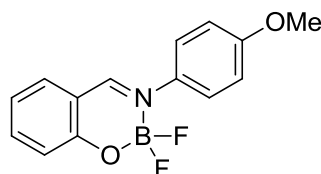
A solution of Borico **5.3** (29 mg, 0.05 mmol, 1 equiv) and potassium fluoride (24 mg, 0.42 mmol, 8 equiv) in THF/MeOH (6 mL, 1:1) was stirred at rt. overnight. Then the mixture was washed with water, extracted with CH₂Cl₂ and dried over MgSO₄. The residual solvent was removed. The deprotected product was solubilised with PdCl₂(PPh₃)₂ (3.5 mg, 0.005 mmol, 0.1 equiv) triethylamine (0.5 mL) and Boranil (23 mg, 0.05 mmol, 1 equiv) in THF/toluene (10 mL, 1:1). The solution was then degassed with argon and CuI (1.1 mg, 0.006 mmol, 0.12 equiv) was added. The solution was stirred at 40 °C for 4h. Then the residue was washed with water, extracted with CH₂Cl₂ and dried over MgSO₄. The residual solvent was removed. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOH 99:1). Orange powder. Yield: 53%. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.00 (1H, s, CH 4), 8.08 (1H, br m, CH Imine), 7.74 (2H, d, ³J = 8.4 Hz, CH Arom), 7.62 (5H, br m, CH Arom), 7.49 (4H, m, CH Arom), 7.24 (3H, m CH Arom), 6.80 (1H, dd, ³J = 9.3 Hz, ⁴J = 2.1 Hz), 6.41 (1H, dd, ³J = 9.3 Hz, ⁴J = 2.1 Hz), 6.31 (1H, d, ⁴J = 2.1 Hz), 6.20 (1H, d, ⁴J = 2.1 Hz), 3.44 (8H, m, CH₂NEt₂), 1.20 (12H, m, CH₃NEt₂); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 161.9, 157.8, 156.7, 154.7, 153.0, 143.2, 137.0, 134.1, 132.7, 132.6, 132.0, 131.9, 131.1, 128.5, 128.4, 127.2, 123.1, 123.0, 122.4, 122.3, 122.1, 118.1, 113.5, 112.3, 109.4, 107.1, 97.6, 96.5, 89.9, 89.6, 45.3, 45.2, 12.4, 12.2; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.58 (br m, Borico), 0.86 (t, J_{BF} = 17.2 Hz, Boranil); Anal. Calcd for C₄₅H₃₂B₂F₄N₆O₂: C, 68.03; H, 5.07; N, 10.58; Found: C, 67.74; H, 4.84; N, 10.38; EI-MS (*m/z*): 794.2 (50), 745.2 (100), 726.2 (35);

Synthesis of **5.5**

A solution of Borico **5.3** (36 mg, 0.07 mmol, 1 equiv) and potassium fluoride (30 mg, 0.52 mmol, 8 equiv) in THF/MeOH (6 mL, 1:1) was stirred at rt overnight. Then the mixture was washed with water, extracted with CH₂Cl₂ and dried over MgSO₄. The residual solvent was removed. The deprotected product was solubilized with PdCl₂(PPh₃)₂ (5 mg, 0.007 mmol, 0.1 equiv) triethylamine (0.5 mL) and Bodipy (37 mg, 0.07 mmol, 1 equiv) in THF/toluene (10 mL, 1:1). The solution was then degassed with argon and CuI (2 mg, 0.008 mmol, 0.12 equiv) was added. The solution was stirred at 40 °C for 4 days. Then the residue was washed with water, extracted with CH₂Cl₂ and dried over MgSO₄. The residual solvent was removed. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOH 98:2) and recrystallized from THF/pentane. Dark green powder. Yield: 35%. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.20 (1H, brs), 7.77 (2H, m), 7.66 (2H, m), 7.54 (4H, m), 7.30 (4H, m), 6.99 (1H, s), 6.90 (2H, m), 6.78 (1H, s), 6.29 (1H, s), 3.41 (4H, m), 2.92 (4H, q, ³J = 7.4 Hz), 2.33 (3H, s), 2.23 (3H, s), 1.36 (3H, t, ³J = 7.4 Hz), 1.35 (3H, t, ³J = 7.4 Hz), 1.18 (6H, t, ³J = 6.0 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 154.7, 153.5, 151.6, 147.2, 137.2, 135.8, 132.9, 132.7, 132.3, 131.9, 131.6, 131.4, 130.7, 129.9, 129.5, 129.4, 128.4, 128.2, 127.4, 126.4, 124.6, 124.1, 122.9, 122.7, 122.3, 112.4, 99.0, 96.3, 82.8, 45.2, 23.53, 23.46, 15.41, 15.37, 13.7, 12.2; ¹¹B NMR (128 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): ~ 1.4 (br m, Borico) 1.16 (t, ¹J = 32.7 Hz); Anal. Calcd for C₅₁H₄₄B₂F₄N₆O₂S: C, 66.68; H, 4.83; N, 9.15; Found: C, 66.42; H, 4.62; N, 9.04; EI-MS (*m/z*): 918.2 (100), 869.2 (30), 850.3 (25);

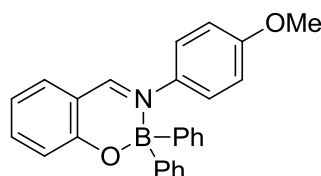
Annexes

Données cristallographiques du composé 2.2a

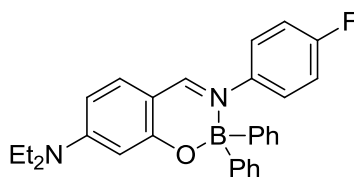


C₁₄ H₁₂ B F₂ N O₂, Mr= 275.06, pale yellow squared plate, 0.38 x 0.16 x 0.08 mm, monoclinic, space group C c (n° 9), a= 18.698(3) Å, b= 6.3535(4) Å, c= 13.0976(17) Å, β= 123.740(6) °, V= 1293.9(3) Å³, Z=2, ρ_{calcd}= 1.412 g.cm⁻³, 2θ_{max} = 136.38 °, 3772 measured reflections, 1151 independent (Friedel pairs merged), -22 ≤ h ≤ 13, -7 ≤ k ≤ 6, -12 ≤ l ≤ 15, R(int)= 0.0471, μ=0.954 mm⁻¹, multi-scan absorption correction, relative T_{min}= 0.629 and T_{max}=1.000, 273 parameters were refined against all reflections, R1= 0.1443, wR2= 0.2804 (using all data) based on observed *F* values, R1= 0.0849, wR2= 0.2289 (420 reflections with *I*>2σ(*I*)), Δρ_{min} and ρ_{max} = -0.229 and 0.267 e.Å⁻³, GOF=0.881 based on *F*².

Données cristallographiques du composé 2.3b



C₂₆ H₂₂ B N O₂, Mr= 391.26, pale yellow elongated plate, 0.55 x 0.25 x 0.10 mm, triclinic, space group P -1 (n° 2), a= 8.9782(6) Å, b= 10.5876(7) Å, c= 12.1442(8) Å, α= 73.134(5) °, β= 83.769(6) °, γ= 71.394(5) °, V= 1046.84(12) Å³, Z=2, ρ_{calcd}= 1.241g.cm⁻³, 2θ_{max} = 136.36 °, 8806 measured reflections, 3650 independent, -10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 8, R(int)= 0.0383, μ=0.606 mm⁻¹, multi-scan absorption correction, T_{min}= 0.712 and T_{max}=0.941, 273 parameters were refined against all reflections, R1= 0.0658, wR2= 0.1497 (using all data) based on observed *F* values, R1= 0.0461, wR2= 0.1204 (1291 reflections with *I*>2σ(*I*)), Δρ_{min} and ρ_{max} = -0.154 and 0.189 e.Å⁻³, extinction coefficient 0.0121(12), GOF=1.121 based on *F*².

Données cristallographiques du composé 2.3b

$C_{32}H_{31}BFN_2O$, $M_r = 489.40$, monoclinic, Space group $P 1 21/c 1$ (no. 14), $a = 11.0341(2)$ Å, $b = 41.7099(8)$ Å, $c = 12.1622(8)$ Å, $\beta = 107.46(1)^\circ$, $V = 5339.5(4)$ Å³, $Z=8$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.218$ g.cm⁻³, $R_{\text{All}} = 0.096$, Pearson code: mP524, Formula type: NOP2Q28R29, Wyckoff sequence: e¹³¹

Lexique

- AIBN : azobisisobutyronitrile
- DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
- DCM : dichlorométhane
- DIBAH : diisobutylaluminium hydride
- DIEA : diisopropyléthylamine
- DMAP : diméthylaminopyridine
- DMF : diméthylformamide
- DMSO : diméthylsulfoxyde
- EDCI.HCl : 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide, hydrochlorure
- NIPAM : poly(N-isopropylacrylamide)
- PBS : tampon phosphate salin
- PPA : acide polyphosphorique
- pTsOH : acide paratoluène sulfonique
- RMN : résonance magnétique nucléaire
- THF : tétrahydrofurane
- TMS-acétylène : triméthylsilyle acétylène

Liste des publications

1. Facile Synthesis of Highly Fluorescent *Boranil* Complexes. Frath, D.; Azizi, S.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3414 ([link](#))
2. Synthesis of Luminescent 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) Borate Complexes. Massue J.; Frath, D.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2012**, 14, 230 ([link](#))
3. Chemistry on Boranils: an Entry to Functionalized Fluorescent Dyes. Frath, D.; Azizi, S.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Org. Lett.*, **2012**, 14, 4774 ([link](#))
4. Synthesis of Luminescent Ethynyl-Extended Regioisomers of Borate Complexes Based on 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzoxazole (HBO). Massue J.; Frath, D.; Retailleau, P.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 5375 ([link](#))
5. Fluorescent Boron(III) Iminocoumarins (Boricos). Frath, D.; Poirel, A.; Ulrich, G.; De Nicola, A.; Ziessel, R., *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4908 ([link](#))

Communications orales

1. Semaine d'Études en Chimie Organique (SECO) 49, Annecy, France – 23/05/2012
"Boranil: a chemically versatile fluorescent dye"
2. Séminaire Jeune Chercheur, Strasbourg, France – 11/06/2012
"Boranil: a new easily accessible, versatile and highly fluorescent dye"

Nouveaux complexes borates fluorescents

Résumé

Les travaux réalisés aux cours de cette thèse ont portés sur la création de nouveaux complexes borates fluorescents. Des voies de synthèse relativement simples et efficaces ont permis d'accéder à deux nouvelles familles de fluorophores : les Boranils et les Boricos. Les Boranils présentent des coefficients d'absorption molaire élevés, des rendements quantiques pouvant atteindre 90% et la capacité à agir comme antenne efficace pour du transfert d'énergie photoinduit. De nombreuses modifications post-synthétiques ont été mises au point permettant l'accès à des fonctions de greffage utile pour des applications dans le domaine des cristaux liquides ou l'imagerie biomédicale. Enfin, l'extension de la conjugaison des Boranils a permis de déplacer les émissions vers le proche infrarouge. Les Boricos présentent des coefficients d'absorption élevés, des rendements quantiques allant jusqu'à 81% et la capacité à agir comme antenne ou accepteur dans des systèmes de transfert d'énergie photoinduit.

Mots clés : Boranils, Boricos, complexes borates, fluorescence, transfert d'énergie photoinduit, cristaux liquides, imagerie biomédicale.

Abstract

This work is dealing with new fluorescent boron complexes. Simple and efficient synthetic pathways have been described to access to two new families of fluorophores: Boranils and Boricos. Boranils present good molar absorption coefficients, high quantum yields up to 90% and the ability to act as efficient antennae for photoinduced energy transfer. Several post-synthetic modifications have been carried out leading to linking functions useful in the liquid crystal and biomedical imaging fields. Then the electronic delocalization has been extended on Boranils resulting in near-infrared emitting dyes. Boricos present good molar absorption coefficients, high quantum yield up to 81%, and the ability to act as an antenna or acceptor in photoinduced energy transfer systems.

Key words: Boranils, Boricos, boron complexes, fluorescence, photoinduced energie transfer, liquid crystals, biomedical imaging.