Elaboration d'édifices multi-chromophoriques à base de DPPs et BODIPYs : vers des applications photovoltaïques

Elodie Heyer

▶ **To cite this version:**

Elodie Heyer. Elaboration d'édifices multi-chromophoriques à base de DPPs et BODIPYs : vers des applications photovoltaïques. Autre. Université de Strasbourg, 2014. Français. NNT : 2014STRAF022 . tel-01127314

HAL Id: tel-01127314

https://theses.hal.science/tel-01127314

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Strasbourg
École Doctorale des Sciences Chimiques (ED 222)
École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux
Institut de Chimie et Procédés pour la Catalyse, l'Environnement et la Santé (UMR 7515 CNRS)
Laboratoire de Chimie Organique et Spectroscopies Avancées

THÈSE
Présentée par

Mme Elodie HEYER

Soutenue le 18 juillet 2014

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
DISCIPLINE : CHIMIE
SPÉCIALITÉ : SPECTROSCOPIES

Élaboration d'édifices multi-chromophoriques à base de DPPs et BODIPYs : vers des applications photovoltaïques

Thèse dirigée par :
Dr. Raymond Ziessel — Directeur de Recherche au CNRS

Rapporteurs :
Pr. Frédéric Fages — Professeur à l'Université d'Aix-Marseille
Pr. Andreas Zumbusch — Professeur à l'Université de Constance

Examinateur :
Dr. Jean Weiss — Directeur de Recherche au CNRS

À mes parents,

À ma famille,

À Françoise

La connaissance s'acquiert par l'étude; la sagesse, par l'observation.

Marilyn Vos Savant

Le sourire coûte moins cher que l'électricité et il éclaire mieux.

Alphonse Daudet

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, unité mixte de recherche sous la cotutelle du CNRS et de l'Université de Strasbourg, située à l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg. Ce projet a pu être réalisé grâce au soutien financier de la Région Alsace, à qui j'adresse mes plus sincères remerciements.

Je souhaite tout d'abord exprimer ma gratitude au Docteur Raymond Ziessel pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie Organique et Spectroscopies Avancées, ainsi que pour son encadrement tout au long de ces années. Je tiens à le remercier particulièrement pour ses conseils avisés et pour les longues discussions scientifiques que nous avons pu avoir.

J'aimerais ensuite remercier les Professeurs Frédéric Fages, Andreas Zumbusch et Jean Weiss d'avoir accepté de faire partie mon jury de thèse et d'être les garants scientifiques de mon travail. C'est en exposant ses travaux à la critique, que l'on en ressort grandi, Messieurs je vous en remercie.

Je tiens à remercier les Professeurs Felix Castellano, Stefan Haacke, Anthony Harriman, Thomas Heiser, Patrick Lévêque, Sabine Ludwigs, le Docteur Nicolas Leclerc et leurs équipes respectives, sans qui l'histoire n'aurait pas été aussi belle. Je les remercie pour leur écoute, leurs conseils et leurs nombreuses contributions, passées ou à venir.

Je remercie chaleureusement le Docteur Pascal Retailleau pour son expertise apportée tout au long de ma thèse, ainsi que pour sa disponibilité au cours de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie le Docteur Michel Schmitt pour les caractérisations RMN, mais également pour sa gentillesse et la disponibilité dont il fait preuve au quotidien.

Je souhaiterais ensuite remercier les membres permanents du laboratoire les Docteurs Antoinette De Nicola, Gilles Ulrich, Julien Massue et Alexandra Sutter pour leur disponibilité, leurs conseils avisés, leur franchise, ainsi que la formation qu'ils ont pu m'apportée durant ma thèse ou tout au long de mes études universitaires. Cela a été un énorme plaisir de travailler à vos côtés durant ces années et vous en serai reconnaissante *ad vitam aeternam*. Un grand merci en particulier à Julien qui a eu la

gentillesse de prendre part aux corrections de mon manuscrit, ainsi que pour tous les bons moments passés avec lui, notamment en duo musical à la paillasse.

Merci à tous les autres membres du laboratoire actuels ou déjà partis vers de nouveaux horizons, pour tous les bons moments passés ensemble, les fous rires et votre bonne humeur au quotidien qui me manquera tant. Merci à Elsa, Karima, Alicia, Adela, Irene, Delphine, Sandra, Marie, Sébastien, Mustafa, Mustapha, Antoine, Quentin, Denis, Raj, Jean-Hubert, Alexandre, Songlin, Maxime, Mohammed, et à ceux que j'oublie sans doute… bonne continuation à tous et "comme dirait le dipyrrométhène… tchao" ! Une pensée particulière pour le Docteur Poirel avec qui j'ai partagé ces années de fac et de thèse, toujours dans la bonne humeur, même lorsque nous étions à la bibliothèque de l'ouverture à la fermeture… Une page se tourne, mais l'amitié ne connait pas de frontière !

Je tiens à remercier mes proches et amis qui m'ont toujours soutenue et encouragée : Docteurs Hameury, Haumesser, Kern, Krebs (bientôt !). Merci à Amelia, Oriane, Viktoria et particulièrement au Docteur Wioland qui a toujours été là, compréhensive, patiente et les bras ouverts, jusqu'à l'impression du manuscrit ! Les amis prenez vos billets, nous irons ensemble voir les Caribous ! Pour les retardataires, je vous y attendrai…

Je tiens à saluer et à remercier toutes les personnes que j'ai pu rencontrer durant ces quelques années, qui au travers d'un sourire ou d'une parole ont pu égayer mes journées, en plus de m'enrichir professionnellement. Merci à vous tous.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour son soutien sans faille durant toutes ces années. Cette thèse c'est aussi votre fierté, celle de voir votre fille, petite fille ou sœur accomplir une chose qu'il y a douze ans semblait encore impossible. Merci à vous, je vous aime.

Table des matières

Remerciements .....
Abréviations 1
Introduction générale 5
Chapitre I. Introduction 7
1. La luminescence 7
2. Cas particulier de la photoluminescence 7
2.1. Absorption de lumière 7
2.2. La spectroscopie d'absorption 8
2.3. Processus de désexcitation 10
2.4. Les processus radiatifs et leurs origines 10
2.5. Les processus intramoléculaires et intermoléculaires photoinduits 16
3. La technologie photovoltaïque 24
3.1. Principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques 24
3.2. Caractérisation et caractéristiques des cellules photovoltaïques 26
3.3. Différentes technologies photovoltaïques 29
3.4. Facteurs limitant les performances des dispositifs photovoltaïques 37
4. Principaux colorants utilisés dans les cellules organiques photovoltaïques 38
4.1. Les phtalocyanines, subphtalocyanines et porphyrines 38
4.2. Les squaraines, mérocyanines et BODIPYs 40
4.3. Les isoindigos et les dicétopyrrolopyrroles 45
5. Améliorations envisageables des dispositifs photovoltaïques à petites molécules 49
5.1. Insertion de triphénylamines 50
5.2. Combinaisons de colorants et élaboration de concentrateurs d'énergie 53
5.3. Amélioration des process et ingénierie des dispositifs OPV 56
6. Objectifs du travail de thèse 56
Chapitre II. Élaboration de plateformes structurantes à base d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. 59
1. Structures et propriétés des HAPs 60
1.1. Architecture 60
1.2. Morphologie 61
1.3. Propriétés intrinsèques liées à la morphologie 62
1.4. Propriétés électroniques 63

1.5. Propriétés spectroscopiques 64
2. Rappel de règles de la nomenclature IUPAC et applications à notre molécule 65
3. Méthodes de synthèse rapportées 66
3.1. Réduction de Clemmensen 66
3.2. Synthèse de Gomberg-Bachmann 66
3.3. Synthèses par couplages croisés 67
3.4. Cyclisations oxydantes entre bis-diarylacétylène 68
3.5. Couplage oxydant sur des tétraphényléthylènes 69
4. Synthèse du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène 72
4.1. Synthèse du 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphenyléthylène (1) 72
4.2. Oxydations du 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphenyléthylène 73
5. Post-fonctionnalisation en position 2 85
5.1. Insertion d'un groupement acétylénique par couplage de Sonogashira 85
5.2. Insertion d'un groupement nitrile 86
5.3. Insertion d'un groupement formyle 90
5.4. Insertion d'un groupement boré 92
5.5. Propriétés des dérivés du 2-dibenzo[g,p]chrysène 95
6. Synthèse de matériaux à base de 2-dibenzo[*g,p*]chrysène 98
6.1. Complexe de platine perchlorate (11). 99
6.2. Chromophores à base de BODIPYs 1,3,5,7-tétraméthyles (composés 12 et 13) 101
6.3. Autre chromophore à base d'un BODIPY à conjugaison électronique étendue 106
6.4. BODIPY bis-styryl dibenzo[*g,p*]chrysène (15) 108
6.5. DPP bis dibenzo[*g,p*]chrysène (16b) 109
6.6. Thiényl DPP (TDPP) mono substitué (17, 18) et bis substitués (19) 110
7. Application photovoltaïque 116
7.1. Niveaux énergétiques 116
7.2. Conditions et méthode d'élaboration des dispositifs 117
7.3. Résultats 117
8. Voies de synthèse connues 120
8.1. Travaux pionniers 120
8.2. Photocyclisation de terthiophènes 120
8.3. Substitutions nucléophiles aromatiques (SN_{AR}) avec des dérivés soufrés 121
9. Synthèse du benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène (25) 123
9.1. Periodation du 1,3,5-trichlorobenzène 123

9.2. Insertion de groupements triméthylsilyle acétylène par couplage de Sonogashira 124
9.3. Substitution nucléophile aromatique en présence de Na_2S 125
10. Fonctionnalisation du BTT 127
10.1. Mono-halogénation du BTT 127
10.2. Insertion d'un groupement formyle et solubilisation de la plateforme 129
10.3. Insertion d'un espaceur thiényle solubilisant 132
11. Fonctionnalisation de BODIPYs par réactions de type Knœvenagel 136
11.1. Avec le BTT formyle (33) 136
11.2. Avec le BTT-T formyle (38) 136
Chapitre III. Design et synthèse de BODIPYs dithiényles fusionnés latéralement 141
1. Synthèse des modules 145
1.1. Choix des fonctions à intégrer 145
1.2. Synthèse des BODIPYs 146
1.3. Fonctionnalisation des BODIPYs (42) et (43) 151
1.4. Synthèse du fragment dithiényle 154
2. Élaboration de nouveaux BODIPYs par synthèse convergente 157
2.1. Synthèse du BODIPY 4T-tolyle (58) par couplage de Suzuki 157
2.2. Synthèse du BODIPY 2T-tolyle (59) par couplage de Suzuki 159
2.3. Synthèse du BODIPY gallate-4T (60) par couplage de Suzuki 162
3. Augmentation de la délocalisation par oxydation intramoléculaire 162
3.1. Développement de la méthodologie de couplage oxydant sur le BODIPY 4T-tolyle 163
3.2. Application de la méthodologie à la synthèse du BODIPY 4T-gallate fusionné 167
3.3. Synthèse de l'analogue α-fusionné : le BODIPY 4T-tolyle (66-α) 169
3.4. Application de la méthodologie à la synthèse de BODIPYs 2T-tolyle fusionnés 174
4. Propriétés optiques et électroniques des BODIPYs 4T- et 2T- fusionnés 184
4.1. Spectroscopie UV-visible à température ambiante 184
4.2. Spectroscopie UV-visible à basse température 190
4.3. Étude des propriétés électroniques par voltampérométrie cyclique 192
5. Élaboration de matériaux à base du BODIPY 4T-tolyle (65) pour des applications OPV 196
5.1. Insertion de 4-*n*-hexylphénylacétylène par couplages de Sonogashira 196
5.2. Insertion de *p*-diméthoxytriphénylamine par couplages de Suzuki 199
6. Fonctionnalisation de BODIPYs 2T-tolyle 202
6.1. Couplage de Suzuki à basse température 202
6.2. Couplage de Sonogashira à basse température 204

6.3. Nouvelle stratégie de synthèse pour accéder aux BODIPYs 2T-tolyle fonctionnalisés 205

6.4. Valorisation du BODIPY 84 au sein d'une cascade d'énergie par fonctionnalisation de la position β-pyrrolique 213

Chapitre IV. Assemblages moléculaires à base de BODIPY, DPPs et triphénylamines pour la concentration d'énergie 223

1. Synthèse et propriétés des modules 226

1.1. Module BODIPY 226

1.2. Modules DPPs 236

1.3. Synthèse du module triphénylamine 249

2. Assemblages des édifices dyadiques et triadiques 259

2.1. Synthèse de la Triade TPA/TDPP/BODIPY et de ses molécules modèles 259

2.2. Synthèse de la triade TPA/PDPP/BODIPY et de ses molécules modèles 267

2.3. Synthèse de la triade $TPA(OMe)_2$/TDPP/BODIPY et de ses molécules modèles 270

2.4. Synthèse de la triade $TPA(OMe)_2$/PDPP/BODIPY et de sa dyade modèle 274

3. Propriétés électroniques et optiques des édifices dyadiques et triadiques 276

3.1. Propriétés électroniques déterminées par voltampérométrie cyclique 277

3.2. Propriétés optiques 281

3.3. Triades à base de TDPP (108 et 118) et leurs modèles associés 288

4. Spectroscopies ultra-rapides résolues dans le temps 293

4.1. Étude de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108) et de ses molécules modèles (102 et 107) 293

5. Applications des triades TPA/PDPP/BODIPY (113) et TPA/TDPP/BODIPY (108) en cellules solaires à hétérojonctions volumiques 307

5.1. Triade TPA/PDPP/BODIPY (113) 307

5.2. Triade TPA/TDPP/BODIPY (108) 309

Chapitre V. Synthèse de matériaux de type *p* à base de BODIPY et d'amines tertiaires pour des applications photovoltaïques 313

1. Synthèse des nouveaux matériaux de type BODIPY-amines aromatiques tertiaires 315

1.1. Synthèse du BODIPY 315

1.2. Fonctionnalisation du BODIPY gal_{12} (22) par insertion d'amines tertiaires aromatiques 318

2. Propriétés optiques et électroniques des nouveaux matériaux 126, 127 et 128 325

2.1. Propriétés optiques 325

2.2. Propriétés électroniques 331

2.3. Étude et quantification des processus de transferts d'électron photoinduit au sein des édifices D-A-D 335

3. Applications de ces matériaux en photovoltaïque 336

3.1. Cellules à hétérojonctions volumiques à base de TPA/BODIPY/TPA (126) 336

3.2. Cellules à hétérojonctions volumiques à base de $TPA(OMe)_2$/BODIPY/$TPA(OMe)_2$ (127)..... 338
Conclusion générale..... 343
Experimental Part 349
Annexes 409
Table des figures 421
Table des tableaux 433
Résumé de thèse..... 437
Summary 437

Abréviations

Δ	chauffage à reflux
ε	coefficient d'absorption molaire ($M^{-1}.cm^{-1}$)
Φ	rendement quantique de fluorescence
τ	temps de vie de l'état excité
λ_{abs}	longueur d'onde d'absorption
λ_{em}	longueur d'onde d'émission
Δss	déplacement de Stokes
Δt	temps de réaction
°C	degré Celsius
A	ampère
AFM	"atomic force microscopy" (microscopie à force atomique)
BF_3K	trifluoroborate de potassium
BODIPY	Boradiaza-*s*-indacène
BODIPY-2T	Boradiaza-*s*-indacène comportant deux fragments dithiényles
BODIPY-4T	Boradiaza-*s*-indacène comportant quatre fragments dithiényles
BTT	benzo[1,2-*b*3,4-*b'*5,6-*b''*]trithiophène
C	coulomb
CCM	chromatographie sur couches minces
CIS	croisement inter-système
D-A-D	donneur accepteur donneur
DADS	"decay associated differential spectra" (spectres différentiels associés au déclin)
dba	dibenzylidèneacétone
DBC	dibenzo[*g,p*]chrysène
DBP	dibenzophénanthrène
DDQ	dichloro-dicyanobenzoquinone
DMF	diméthylformamide
DPP	dicétopyrrolopyrrole
dppf	1,1-bis(diphénylphosphino)ferrocène
DSSC	"dye sensitized solar cells " (cellules de Grätzel)
ECS	électrode au calomel saturé
EET	"electronic energy transfer" (transfert d'énergie électronique)
EH	éthylhexyle
EnR	énergies d'origines renouvelables
E_{pa}	potentiel de pic anodique
E_{pc}	potentiel de pic cathodique
équiv	équivalent
ES	émission stimulée
ESA	"excited state absorption" (absorption de l'état excité)
ESIPT	"Excited State Intramolecular Proton Transfer" (transfert de proton intramoléculaire dans l'état excité)
eV	électron-volt
Fc/Fc^+	ferrocène/ferricinium
FF	facteur de forme
FWHM	"full width at half maximum" (largeur à mi-hauteur)

GSB "ground state bleaching" (dépeuplement de l'état fondamental)

HAP hydrocarbure aromatique polycyclique

HhAP hydrocarbure hétéroaromatique polycyclique

HOMO "highest occupied molecular orbital" (orbitale occupée de plus haute énergie)

HTIB hydroxy(tosyloxy)iodobenzène (réactif de Koser)

Hz hertz

ID isoindigo

IEA "international energy agency" (agence internationale de l'énergie)

IR infrarouge

ITO oxide d'indium et d'étain

IUPAC international union of pure and applied chemistry

J constante de couplage scalaire ou spatiale en RMN

J_{sc} densité de courant de court-circuit

K Kelvin

LLCT "ligand-ligand charge transfer" (transfert de charge ligand-ligand)

LUMO "lowest unoccupied molecular orbital" (orbitale vacante de plus basse énergie)

M $mol.L^{-1}$

matériau de type *n* matériau accepteur d'électron

matériau de type *p* matériau donneur d'électron

MC mérocyanine

MHz méga hertz

MLCT "metal-ligand charge transfer" (transfert de charge metal-ligand)

mol mole

MsOH acide méthanesulfonique

mV milli volt

MW méga watt

NBS *N*-bromosuccinimide

NIS *N*-iodosuccinimide

NMP *N*-méthylpyrrolidone

OPV "organic photovoltaïc" (photovoltaïque organique)

OSC "organic solar cell" (cellule solaire organique)

P porphyrine

P3HT poly(3-hexylthiophène)

Pc phtalocyanine

$PC_{61}BM$ [6,6]-phényl-C_{61}-butanoate de méthyle

$PC_{71}BM$ [6,6]-phényl-C_{71}-butanoate de méthyle

PCE "power conversion efficency" (efficacité de conversion solaire)

PDPP phényle dicétopyrrolopyrrole

PEDOT/PSS poly(3,4-éthylènedioxythiophène)/ poly(styrène sulfonate) de sodium

PET "photo-induced electron transfer" (transfert d'électron photo-induit)

PIFA bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène

pKa constante d'acidité d'un couple acido-basique

p-TsOH acide paratoluène sulfonique

RET "resonant energy transfer" transfert d'énergie par résonance

RQF rendement quantique de fluorescence

RX rayons X

SE_{Ar} substitution électrophile aromatique

SEM "scanning electron microscopy" (microscopie électronique à balayage)

SN_{AR} substitution nucléophile aromatique

SQ squaraine

SubPc subphtalocyanine

t.a. température ambiante

$TBAPF_6$ hexafluorophosphate de tétrabutylammonium

TC transfert de charge

TDPP thiényle dicétopyrrolopyrrole

TEM "transmission electron microscopy" (microscopie électronique à transmission)

Temp. température

TFA acide trifluoroacétique

THF tétrahydrofurane

TP transfert de proton

TPA triphénylamine

$TPA(N(^nBu)_2)_2$ *N,N-p*-di-*n*-butylaminophényl-*4*-aniline

$TPA(OMe)_2$ *N,N-p*-méthoxyphényl-*4*-aniline

TPE tétraphényléthylène

UV-vis ultra violet-visible

V volt

V_{oc} tension de circuit ouvert

vs. *versus*

Introduction générale

À l'heure actuelle, 80% de la production électrique mondiale est réalisée à partir d'énergies fossiles. En 2010, le pétrole assurait 33% des besoins mondiaux, le charbon 27% et le gaz 21%, le nucléaire 6%, tandis que les énergies d'origines renouvelables ne représentaient que 13%, dont 10% pour l'hydraulique.[1] Toutefois, de nombreux rapports [2,3] font état des ressources mondiales des énergies dites primaires et s'accordent pour prédire un épuisement des énergies fossiles entre 2050 et 2140, respectivement pour le pétrole et pour le charbon. La population démographique mondiale étant en constante croissance, elle fait appel à une consommation énergétique en continuelle augmentation ; la question de la soutenabilité énergétique pouvant dès lors être soulevée.

La réponse à cette question constitue un des enjeux majeurs du XXI[e] siècle pour les scientifiques et peut être apportée par le développement d'énergies dites renouvelables (EnR), qui sont des formes d'énergie dont la consommation ne diminue pas à l'échelle humaine. Parmi ces EnR, les plus connues sont l'hydroélectricité, l'éolien ou encore l'énergie solaire, notamment avec le photovoltaïque. Les dernières décennies ont été particulièrement marquées par le développement de la technologie photovoltaïque, qui d'après le rapport de l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) de 2011,[2] constitue l'énergie renouvelable présentant le plus grand potentiel. Cette étude a notamment montré que l'énergie reçue en 90 min d'ensoleillement serait suffisante à pourvoir aux besoins énergétiques annuels mondiaux.

Ce travail de thèse s'oriente autour de l'élaboration de nouveaux colorants à base de dicétopyrrolopyrroles (DPPs) et de boradiaza-*s*-indacènes (BODIPYs) pour des applications en science des matériaux, et plus particulièrement en photovoltaïque organique à hétérojonctions volumiques.

Le chapitre d'introduction rappellera tout d'abord les concepts généraux d'interaction des matériaux avec la lumière, nécessaires à la compréhension des phénomènes observés avec les colorants sélectionnés. La technologie photovoltaïque sera ensuite présentée avec ses différentes

[1] Percebois, J.; Mandil, C. *Rapport énergies 2050*, Ministère de l'économie des Finances et de l'Industrie, février **2012** [en ligne].
[2] *Solar Energy Perspectives*, International Energy Agency (IEA), www.iea.org, **2011**, [en ligne].
[3] *BP Statistical Review*, BP, www.bp.com, **2013**, [en ligne].

techniques, ainsi que l'état de l'art de leurs performances. L'accent sera porté sur les cellules solaires organiques à hétérojonctions volumiques, avec la description des familles de colorants ayant été utilisées, ainsi que l'énonciation des principes à respecter lors de la conception des molécules.

Différents axes de recherche ont été examinés pour élaborer de nouveaux matériaux photovoltaïques, orientés autour de l'amélioration de l'organisation intermoléculaire par l'insertion de groupements polycycliques structurants, de l'augmentation de la mobilité des trous dans les matériaux par l'insertion d'amines tertiaires aromatiques et/ou de polythiophènes ou encore autour de l'élaboration d'édifices multi-chromophoriques, capables de concentrer l'énergie par des transferts d'énergie électronique par résonance ou photo-induit.

Chapitre I. Introduction

Ce chapitre à pour but de rappeler des notions essentielles pour la compréhension de ces travaux de thèse et de présenter la technologie photovoltaïque.

1. La luminescence

Le nom luminescence est d'origine latine, composé de *lumen* (lumière) et de *–esce* (qui devient). Ce terme a été introduit par E. Wiedemann en 1888 et correspond à la restitution de l'énergie absorbée par un corps sous la forme de lumière.[4,5] La Luminescence est considérée comme une émission froide de lumière, par rapport à l'incandescence, considérée comme une émission chaude, qui correspond à l'émission de lumière résultant de l'élévation de la température d'un corps.

Une classification en sous catégories de la luminescence a été réalisée en fonction du mode d'excitation : on parlera d'électroluminescence lors d'une émission liée à une excitation par un champ électrique, de chimiluminescence en réponse à un phénomène chimique (*e.g.* oxidation), de bioluminescence lorsqu'elle est liée à un processus biologique, etc.

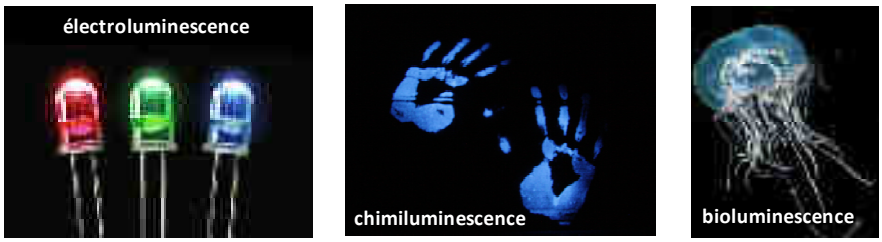


Figure I-1. Illustrations d'électroluminescence, de chimiluminescence et de bioluminescence.

Lors de ces travaux, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la photoluminescence, qui correspond à une émission de lumière en réponse à une absorption de photons.

2. Cas particulier de la photoluminescence

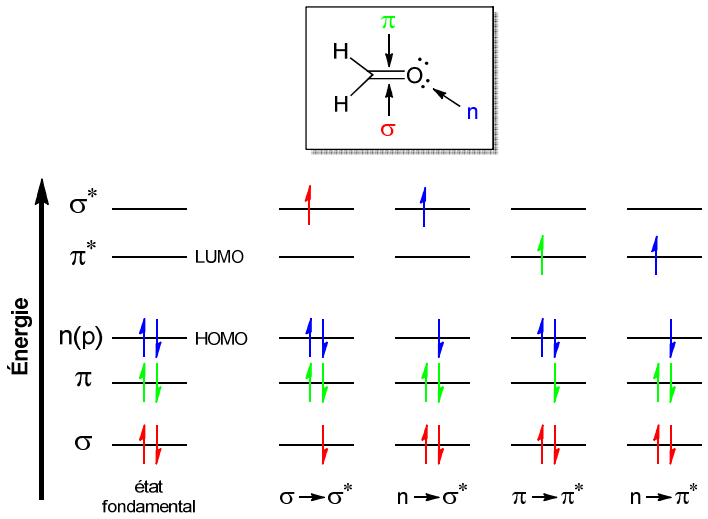
2.1. Absorption de lumière

D'un point de vue physique, la photoluminescence résulte d'interactions onde-matière et repose sur la dualité onde-corpuscule des photons. Lorsqu'un composé (organique, inorganique

[4] Valeur, B. *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag, **2001**.
[5] Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer 3e édition, **2006**.

ou organométallique) est irradié par une source lumineuse, l'onde électromagnétique incidente des photons (notée *hν)* peut entrer en résonance avec le nuage électronique du composé et être absorbée. Ceci a pour conséquence de promouvoir un électron du composé dans son état fondamental vers une orbitale vacante et anti-liante de plus haute énergie ; on parlera alors de composé dans son état excité. La nature et le nombre d'orbitales moléculaires sont inhérents à chaque composé et dépendent de leur composition chimique.

Prenons l'exemple d'une molécule, qui illustre relativement simplement ces propos : le formaldéhyde. La fonction carbonyle est composée d'une liaison σ, d'une liaison π et de deux doublets non liants (n) portés par l'atome d'oxygène. La Figure I-2 illustre les différents types de transitions électroniques observables pour le formaldéhyde. Les énergies associées à ces transitions électroniques peuvent généralement être classées comme suit : $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$.



HOMO : orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie *("Highest Occupied Molecular Orbital")*
LUMO : orbitale moléculaire vancate de plus basse énergie *("Lowest Unoccupied Molecular Orbital")*

Figure I-2. Schéma des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires du formaldéhyde.[4]

En spectroscopie d'absorption et d'émission, une attention particulière doit être portée à deux orbitales HOMO et LUMO, qui correspondent aux orbitales moléculaires frontières du composé dans son état fondamental.

2.2. La spectroscopie d'absorption

Expérimentalement, l'absorption d'un composé à une longueur d'onde λ est définie par son absorbance A(λ), qui peut être exprimée comme suit :

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

où I_λ^0 etI_λ correspondent respectivement aux intensités lumineuses incidente et transmise.

Dans la plupart des cas, l'absorbance suit la loi de Beer-Lambert et peut donc être exprimée selon :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times l \times [c]$$

où $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ (l.mol^{-1}.cm^{-1}) ; [c] est la concentration (mol.l^{-1}) de l'espèce absorbant et l est le chemin optique parcouru (cm) par le rayon lumineux dans le milieu absorbant. L'absorbance est donc un paramètre sans unité et strictement proportionnelle à la concentration de l'espèce en solution. Dans les cas où l'absorbance ne varie pas linéairement en fonction de la concentration de l'espèce en solution, l'hypothèse de la formation d'agrégats ou de la présence de plusieurs espèces absorbantes doit être envisagée.

On peut noter que le coefficient d'absorption molaire ε est caractéristique d'un composé pour une longueur d'onde (λ) donnée et est dépendant de l'environnement (température et solvant). Les valeurs des coefficients d'absorption molaire sont intrinsèquement liées à la probabilité des transitions observées. Si les deux règles de sélection de symétrie et de spin sont satisfaites, des ε de l'ordre de 10^5 sont classiquement observés. En revanche, si l'une des règles ou les deux ne sont pas respectées, des transitions peuvent tout de même être observées, néanmoins les valeurs des ε associés seront relativement faibles (typiquement ε = 100-1000 l.mol^{-1}.cm^{-1}).

La Figure I-3 récapitule les termes génériques utilisés lors de la description des spectres d'absorption. On parlera respectivement d'effet hyperchrome ou hypochrome lors de l'augmentation ou de la diminution du coefficient d'absorption molaire.

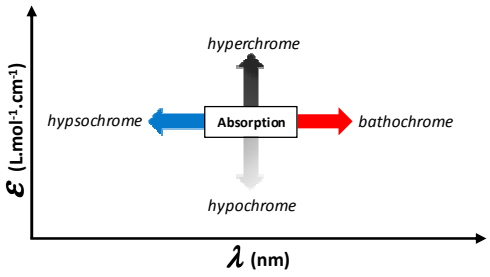


Figure I-3. Termes génériques utilisés pour la description des spectres d'absorption.

Concernant les positions des maxima d'absorption, un déplacement vers les grandes longueurs d'onde est appelé bathochrome, tandis qu'un déplacement vers les basses longueurs

d'onde est appelé hypsochrome. On peut noter que ces derniers sont également utilisés lors de la description des spectres d'émission.

2.3. Processus de désexcitation

L'état excité d'une molécule correspond à un état instable et temporaire. Le retour du système vers son état fondamental (état de plus basse énergie), peut être réalisé en empruntant différents chemins de désexcitation (Figure I-4), lors desquels une émission de lumière peut avoir lieu ou non. On parlera de chemins de désexcitation radiatifs dans le premier cas et de chemins non radiatifs dans le deuxième.

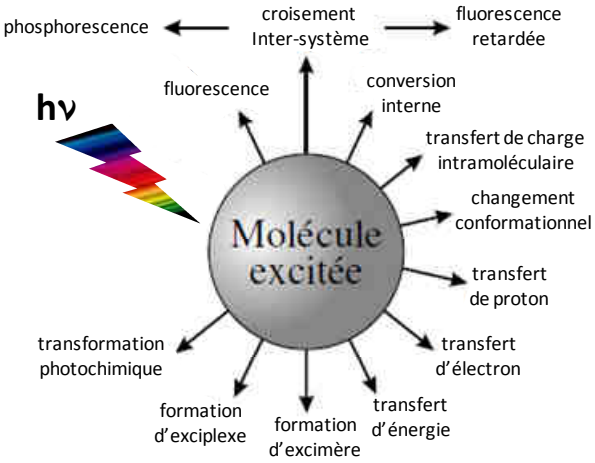


Figure I-4. Voies de désexcitation potentielles pour une molécule dans son état excité.[4]

Parmi ces processus, seuls trois d'entre eux sont responsables du phénomène de photoluminescence : la fluorescence, la fluorescence retardée et la phosphorescence. Il est important de noter que toutes ces voies de désexcitation peuvent entrer en compétition avec l'émission de lumière, si leur occurrence à lieu à une échelle de temps comparable au temps moyen de la durée de vie de l'état excité. L'explication des différents processus de désexcitation va être présentée ci-dessous.

2.4. Les processus radiatifs et leurs origines

En premier lieu, il nécessaire de distinguer le type de transitions électroniques pouvant être observées lors d'une irradiation dans la fenêtre UV-visible.

2.4.1. Conversion interne et croisement inter-système

La conversion interne (CI) correspond à une transition entre deux états électroniques de même multiplicité : singulet-singulet ou triplet-triplet par opposition au croisement inter-système (CIS), qui correspond à une transition entre deux états de multiplicité différente : singulet-triplet (Figure I-5). Bien que cette dernière soit interdite par la règle de spin, la probabilité d'observer un

processus de CIS est augmentée lors de la présence d'atomes lourds (halogènes, métaux de transition, etc), qui favorisent le couplage spin-orbite.[6]

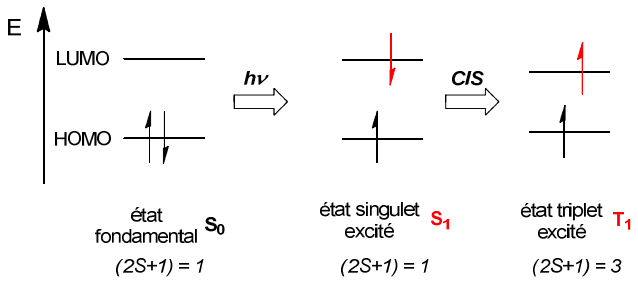


Figure I-5. Distinction entre états singulets (résultant de l'absorption de lumière) et états triplets (résultant du croisement inter-système).

Ces différents états peuvent être représentés schématiquement par le diagramme de Perrin-Jablonski, où les niveaux électroniques sont représentés par S_0, S_1, S_2 pour les états singulets et T_1, T_2 pour les états triplets (Figure I-6).

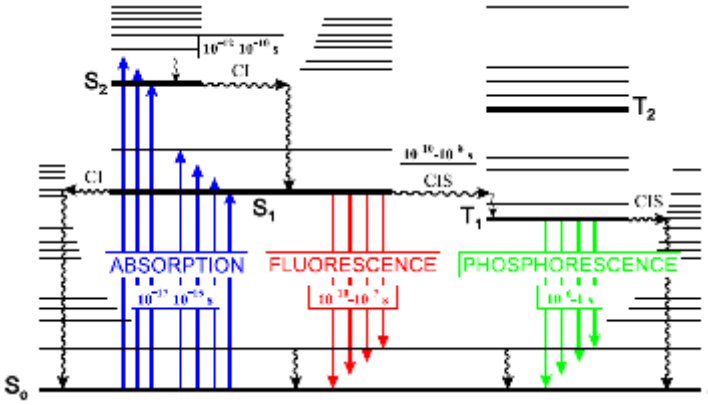


Figure I-6. Diagramme de Perrin-Jablonski.[7]

On peut noter que l'absorption de photons est un processus très rapide de l'ordre de la femto-seconde (10^{-15} s) par rapport aux autres processus. Selon la loi de Boltzmann, la quasi-totalité des molécules se trouve dans leur état fondamental, représenté par le niveau électronique S_0 d'où partent et convergent tous les processus observés. Pour chaque état électronique, on dénombre des niveaux vibrationnels. L'allure des spectres d'absorption et d'émission des composés résulte le plus souvent de transitions vibrationnelles associées aux niveaux énergétiques, entrainant un élargissement des signaux plus ou moins prononcé selon les composés étudiés.

[6] Flamigni, L.; Barbieri, C.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143-203.
[7] Haefele, A. *Méthodes de Fonctionnalisation de Boradiazaindacènes pour des Applications Spécifiques*, PhD dissertation, Université de Strasbourg, **2010**.

2.4.2. Paramètres clés de l'émission

L'émission de lumière peut être caractérisée par deux paramètres : le temps de vie de l'état excité et le rendement quantique, notés respectivement τ et Φ.

2.4.2.1 Le temps de vie de l'état excité

Le temps de vie de l'état excité correspond à une fenêtre temporelle durant laquelle les phénomènes dynamiques sont observables. Le retour radiatif à l'état fondamental d'un composé suit classiquement une décroissance mono-exponentielle, à condition qu'une seule espèce soit présente à l'état excité. Cette décroissance peut être exprimée par :

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

où $I_F(t)$ correspond à l'intensité de luminescence enregistrée au temps t ; I_F^0 est l'intensité de luminescence initiale et τ est le temps de vie (s).

Il est également possible d'exprimer le temps de vie en fonction des constantes de vitesse du processus radiatif (k_r) et des processus non-radiatifs. Dans la pratique, un terme global, noté k_{nr}, est utilisé pour exprimer l'ensemble des processus non-radiatifs.

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

On peut remarquer que cette équation peut être employée pour déterminer les temps de vie relatifs aux émissions de fluorescence (τ_S) et de phosphorescence (τ_T), où les constantes de vitesse utilisées seront propres à chaque multiplicité de spin : k_r^S, k_{nr}^S pour la fluorescence et k_r^T, k_{nr}^T pour la phosphorescence.

2.4.2.2 Le rendement quantique d'émission

Le rendement quantique d'émission caractérise l'énergie réémise par le système par rapport à l'énergie absorbée. Les processus radiatifs liés à l'émission de lumière pouvant être de nature différente (fluorescence ou phosphorescence), il est nécessaire de faire une distinction entre le rendement quantique de fluorescence, noté Φ_F et le rendement quantique de phosphorescence, noté Φ_P.

Expérimentalement, les rendements quantiques d'émission sont déterminés par comparaison avec des composés émissifs de référence, dont les longueurs d'onde d'émission sont similaires à celles du composé étudié. Ces rendements quantiques de référence ont été déterminés par actinométrie.

2.4.2.2.1 Le rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence caractérise la fraction de molécules excitées dans un état singulet retournant vers le niveau fondamental. Il peut être exprimé à l'aide des constantes de vitesse par :

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \, \tau_S$$

où Φ_F est le rendement quantique de fluorescence (sans unité) ; k_r^S est la constante de vitesse radiative pour une émission de fluorescence (s^{-1}) ; k_{nr}^S est la constante de vitesse non-radiative pour une émission de fluorescence (s^{-1}) et τ_S est le temps de vie de l'état excité singulet (s).

2.4.2.2.2 Le rendement quantique de phosphorescence

Le rendement quantique de phosphorescence est le rapport du nombre de photons émis depuis un niveau énergétique triplet vers le niveau fondamental singulet. Étant donné que le peuplement de l'état triplet est issu du croisement inter-système, il est nécessaire d'inclure les constantes de vitesse associées à ce processus, exprimé par :

$$\Phi_{CIS} = \frac{k_{CIS}}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_{CIS} \, \tau_S$$

où Φ_{CIS} est le rendement quantique associé au croisement inter-système (sans unité) et k_{CIS} est la constante de vitesse associée au croisement inter-système (s^{-1}).

L'équation obtenue pour calculer le rendement quantique de phosphorescence peut donc s'écrire :

$$\Phi_P = \frac{k_r^T}{k_r^T + k_{nr}^T} \Phi_{CIS}$$

où Φ_P est le rendement quantique de phosphorescence (sans unité) ; k_r^T est la constante de vitesse radiative pour une émission de phosphorescence (s^{-1}) ; k_{nr}^T est la constante de vitesse non-radiative pour une émission de phosphorescence (s^{-1}) et Φ_{CIS} est le rendement quantique associé au croisement inter-système (sans unité).

2.4.3. La fluorescence

L'émission de lumière observée lors d'une désexcitation entre états singulets est appelée fluorescence. La durée caractéristique de ce processus est de l'ordre de la pico-seconde (10^{-10} s) à la nanoseconde (10^{-9} s). Ce processus étant plus lent que celui de conversion interne (10^{-12} à 10^{-10} s), l'émission généralement observée correspond à la transition entre l'état excité de plus basse énergie et l'état fondamental, noté $S_1 \rightarrow S_0$. On peut donc remarquer que le spectre

d'émission est invariant quelque soit la longueur d'onde d'excitation. De plus, les écarts énergétiques entre les niveaux vibrationnels des états singulets étant similaires pour S_0 et S_1, il est fréquent d'observer un spectre d'émission symétrique dans un miroir par rapport au spectre d'absorption.

Une partie de l'énergie absorbée étant dissipée lors des processus de conversion interne par effet joule avec le solvant, l'énergie associée au processus d'émission est plus faible. Les spectres d'émission obtenus sont donc observés à des longueurs d'onde plus grandes (Figure I-7).

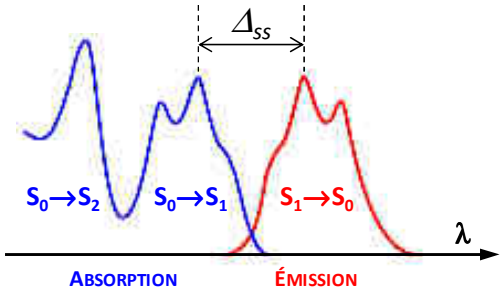


Figure I-7. Illustration des positions relatives des spectres d'absorption et de fluorescence.

L'écart entre les maxima d'absorption et de fluorescence est appelé déplacement de Stokes, noté Δ_{SS}, exprimé en nombre d'onde (cm^{-1}). Dans la pratique, le déplacement de Stokes peut être calculé selon l'équation ci-dessous. Nous verrons plus tard que ce paramètre fournit des informations importantes sur l'état excité d'un composé, notamment lors de l'augmentation du moment dipolaire du solvant.

$$\Delta_{SS} = \frac{1}{\lambda_{max\ abs}} - \frac{1}{\lambda_{max\ ém}}$$

2.4.4. La phosphorescence

L'émission de lumière observée lors d'une désexcitation de chromophores depuis l'état triplet de plus basse énergie vers l'état fondamental singulet (notée $T_1 \rightarrow S_0$) est appelée phosphorescence. L'état triplet excité T_1 étant moins énergétique que le premier état excité singulet (S_1), le spectre de phosphorescence se retrouve encore plus décalé vers les basses énergies par rapport au spectre de fluorescence (Figure I-8).

La distribution des niveaux vibrationnels associés à l'état T_1 n'étant pas similaires à ceux des états singulets, l'allure du spectre de phosphorescence n'est pas symétrique dans un miroir par rapport à l'absorption. Cette transition étant interdite par la règle de spin, la durée du processus de désexcitation est beaucoup plus longue que celle observée pour la fluorescence ; la fenêtre temporelle caractéristique d'émission de phosphorescence est comprise entre la microseconde (10^{-6} s) et la milliseconde (10^{-3} s). De plus, les constantes de vitesse de cette transition sont

relativement plus faibles (10^{-6} à 1 s) que celles observées pour la fluorescence (10^{-10} à 10^{-7} s), ce qui rend l'état triplet plus sujet aux désactivations non-radiatives résultant des interactions avec son environnement. Parmi les inhibiteurs de la phosphorescence, on peut citer l'oxygène triplet ou les collisions avec les molécules de solvant.

En pratique, les mesures de phosphorescence sont réalisées dans des milieux dégazés et à basse température et/ou en milieu figé, afin de favoriser les processus radiatifs.

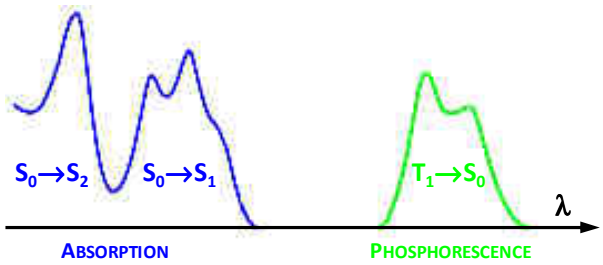


Figure I-8. Illustration des positions relatives des spectres d'absorption et de phosphorescence.

2.4.5. La fluorescence retardée

Comme son nom l'indique ce processus correspond à une émission de fluorescence qui apparait avec un intervalle de temps par rapport à celui observé pour le processus classique. Sa signature spectrale est identique à la fluorescence et sa mise en évidence peut être réalisée lors d'expériences résolues dans le temps. Ce phénomène trouve son origine dans l'évolution de l'état triplet et peut être observé lors d'une activation thermique ou lors d'une annihilation triplet-triplet.

2.4.5.1 Activation thermique

Si l'écart énergétique entre les états excités T_1 et S_1 est relativement faible, un apport d'énergie sous forme de chaleur peut être suffisant pour observer un croisement inter-système inverse de l'état triplet vers l'état singulet ($T_1 \rightarrow S_1$). Étant donné que la durée de vie d'un état triplet peut être très longue, l'émission observée depuis l'état S_1, *ie* de fluorescence, intervient avec un certain retard. Contrairement à la fluorescence classique, la fluorescence retardée est stimulée lorsque la température croit et le rendement quantique de fluorescence est exacerbé. Ce processus n'est en général pas observé pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques en raison de l'écart important entre les niveaux T_1 et S_1.

2.4.5.2 Annihilation triplet-triplet

La probabilité de rencontre intermoléculaire croit en fonction de la concentration de la solution. Si deux molécules à l'état triplet T_1 entrent en collision, l'énergie résultante peut être suffisante pour permettre à l'une d'entre elles de retourner à l'état S_1. À nouveau, une

désexcitation radiative retardée de type singulet peut être observée. Ce processus a été observé pour les premières fois avec des hydrocarbures aromatiques polycycliques.[8]

2.4.6. Les spectres d'excitation

Le spectre d'excitation d'un composé correspond à la variation d'intensité de luminescence observée à une longueur d'onde, après irradiation à une longueur d'onde fixe. L'intensité de luminescence étant proportionnelle au nombre de photons absorbés, le spectre d'excitation et d'absorption doivent se superposer. Il est important de souligner qu'un écart important entre les deux spectres peut témoigner d'un problème de pureté du composé ou de la formation de nano-objets non-fluorescents (nanoparticules, agrégats, etc).

2.5. Les processus intramoléculaires et intermoléculaires photoinduits

2.5.1. Changements conformationnels et transformations photochimiques

Les changements conformationnels peuvent être illustrés par les réactions d'isomérisation de liaisons vinyliques, qui utilisent l'énergie absorbée pour modifier leur configuration entgegen/zusammen (E/Z) ; c'est le cas des stilbène [9] ou des azobenzènes [10] par exemple. Lors de ces processus, la configuration électronique des composés est fortement modifiée et les tendances observées sur les propriétés émissives de ces composés ne peuvent être généralisées.

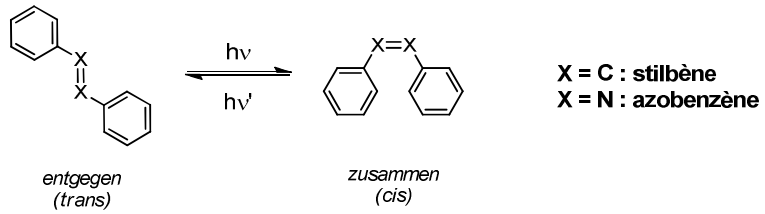


Figure I-9. Exemple de réaction de photoisomérisation du stilbène et de l'azobenzène.[9,10]

Concernant les réactions photochimiques, il est possible d'observer la fermeture ou l'ouverture d'une liaison après irradiation lumineuse. Parmi ces molécules on peut citer les fulgides [11] ou les dérivés de diaryléthène [12] (Figure I-10). L'extension de la délocalisation électronique réalisée lors des réactions de photocyclisation entraine généralement un déplacement bathochrome des maxima d'absorption et d'émission de ces composés. De plus, la rigidification

[8] a) Tanaka, C.; Tanaka, J.; Hutton, E.; Stevens, B. *Nature* **1963**, *198*, 1192. b) Parker, C.A.; Hatchard, C.G. *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 284-295.
[9] a) Greene, B.I.; Hochstrasser, R.M.; Weisman, R.B. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *62*, 427-430. b) Yoshihara, K.; Namiki, A.; Sumitani, M.; Nakashima, N. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2892-2895.
[10] Nakayama, K.; Jiang, L.; Iyoda, T.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 3897-3902.
[11] a) Heller, H.G.; Oliver, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1981**, 197-202. b) Heller, H.G.; Langan, J.R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 341-343.
[12] Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803-808.

de la structure moléculaire permet de limiter les processus de désexcitation non-radiatifs et d'observer généralement un rendement quantique de fluorescence plus élevé.

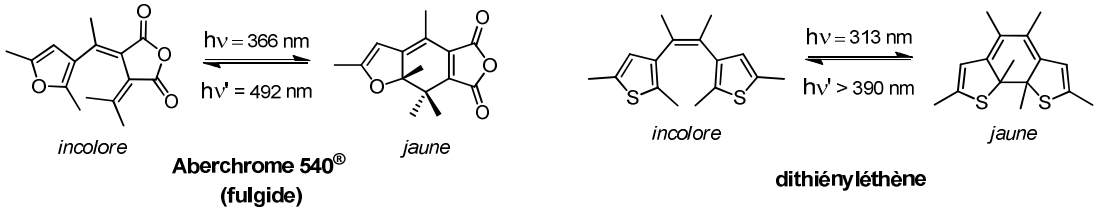


Figure I-10. Exemples de réactions photochimiques de dérivés diaryléthène et fulgide.[11,12]

2.5.2. Transfert de charge intramoléculaire

Le transfert de charge intramoléculaire (TC) résulte en l'apparition d'un gradient de charge au sein de la molécule après l'absorption d'énergie ; le moment dipolaire du composé dans son état excité (μ_E) sera d'autant plus important si des groupements donneurs et attracteurs sont présents. Les propriétés d'émission et d'absorption de ce type de molécules sont généralement dépendantes du moment dipolaire du solvant et de sa viscosité.[13] Ce phénomène peut être expliqué par le principe de Franck-Condon, qui énonce une stabilisation de l'état excité lors de l'utilisation d'un solvant polaire (Figure I-11).

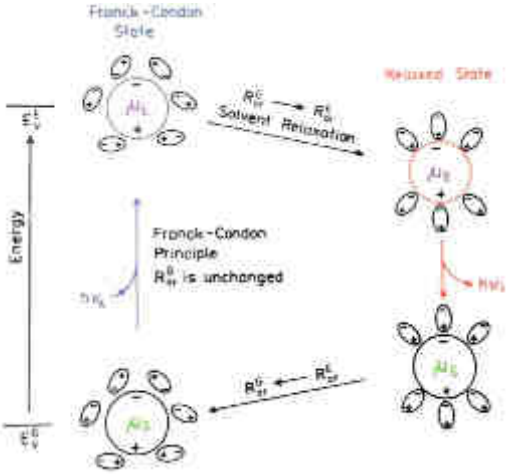


Figure I-11. Principe de Franck-Condon et effet de la polarité du solvant sur la réorganisation intramoléculaire.[5]
μ_G : moment dipolaire à l'état fondamental, μ_E : moment dipolaire dans l'état excité, les cercles plus petits représentent les molécules de solvant et leurs moments dipolaires.

En pratique, on observera l'apparition d'une bande supplémentaire d'absorption et/ou un déplacement des maxima d'émission vers des longueurs d'onde plus grandes lors de l'utilisation de solvants polaires. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le moment dipolaire du solvant est élevé. Il est important de noter que si le TC conduit à la formation d'un état à charges

[13] Kasha, M. Energy, Charge Transfer and Proton Transfer in Molecular Composite Systems in Physical and Chemical Mechanisms in Molecular Radiation Biology, Glass et Varma, New-York, Plenum Press, 231-255, **1991**.

séparées ($D^{+\bullet}$-$A^{-\bullet}$), la désexcitation de ce dernier est généralement réalisée par une recombinaison des charges non radiative.

2.5.3. Transfert d'électron photoinduit

Le transfert d'électron photoinduit (PET) peut être observé entre un composé ayant une forte densité électronique (donneur (D)) et un composé accepteur (A), résultant en la formation d'un état à charges séparées ($D^{+\bullet}$-$A^{-\bullet}$). Comme énoncé dans le paragraphe ci-dessus, dans la majorité des cas, le retour à l'état fondamental est réalisé de manière non radiative ; dans quelques cas rares, la formation, puis la désexcitation d'exciplexes (cf. paragraphe 2.5.5) peut conduire à une émission. Deux types de PET existent : le PET réducteur ou le PET oxydant (Figure I-12) ; la nature du processus étant définie par les potentiels redox dans l'état fondamental et dans l'état excité des composés considérés.

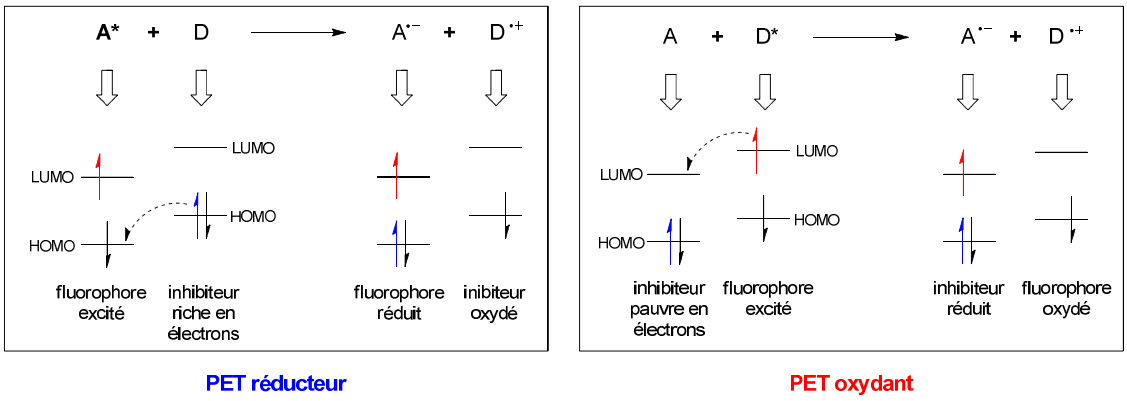


Figure I-12. Transfert d'électron photoinduit réducteur et oxydant.[4]

La détermination de la faisabilité d'une réaction de PET peut être réalisée au moyen de l'équation de Rehm-Weller [14] :

$$\Delta G = E(D^+/D) - E(A/A^-) - \Delta G_{00} - \frac{e^2}{\varepsilon d}$$

où ΔG est l'énergie associée à la réaction de transfert d'électron (eV) ; $E(D^+/D)$ est le potentiel d'oxydation du donneur (eV) ; $E(A/A^-)$ est le potentiel de réduction de l'accepteur (eV), ΔG_{00} correspond à l'énergie libre associée à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du fluorophore (eV). Le dernier terme correspond à l'énergie d'attraction coulombienne subie par la paire d'ions au cours de la réaction de PET (où ε est la constante diélectrique du solvant et d est la distance entre les charges). Cette contribution coulombique est relativement faible et est classiquement négligée.

La valeur du ΔG_{00} (eV) d'un composé peut être calculée selon l'équation :

[14] a) Rehm, D; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-271. b) Rehm, D.; Weller, A. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834-839.

$$\Delta G_{00} = -n\Delta E$$

où n est le nombre d'électrons échangés et ΔE correspond à l'énergie de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du fluorophore (eV).

La détermination de l'énergie associée à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du fluorophore, notée ΔE, peut être réalisée en utilisant l'équation ci dessous :

$$\Delta E = \frac{1240}{\lambda}$$

où λ correspond à la longueur d'onde (nm) obtenue expérimentalement en traçant une tangente au spectre d'émission du fluorophore aux basses énergies ou en estimant cette émission à partir de l'intersection des spectres d'absorption et d'émission.

Ainsi, si la valeur de l'énergie associée à la réaction de transfert d'électron photoinduit (ΔG) est négative, la réaction est thermodynamiquement favorisée et peut être observée, résultant en une inhibition de l'émission des composés.

2.5.4. Transfert de proton

Le transfert de proton (TP) est un processus acido-basique qui peut être observé en solution de manière intermoléculaire (entre deux composés ou entre un composé et le solvant) ou de manière intramoléculaire. L'observation de ce phénomène est liée à la diminution de la constante d'acidité pour un composé acide lors de son état excité, ainsi qu'à l'augmentation de la constante d'acidité pour un composé basique. Les exemples du phénol et de l'acridine présentés dans la Figure I-13 peuvent illustrer ce concept. Un cas particulier de TP est le transfert de proton intramoléculaire dans l'état excité (ESIPT), aboutissant à la formation d'une forme tautomère dans l'état excité. Ce processus peut être radiatif dans certains cas.[15]

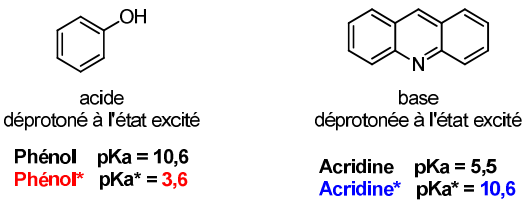


Figure I-13. Illustration de la modification du caractère acido-basique du phénol et de l'acridine à l'état fondamental et dans l'état excité.[4]
Les constantes d'acidités pKa* pouvant être déterminées théoriquement à l'aide du cycle de Förster.

[15] a) Arnaut, L.G.; Formosinho, S.J. *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *75*, 1-20. b) Formosinho, S.J.; Arnaut, L.G. *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *75*, 21-48.

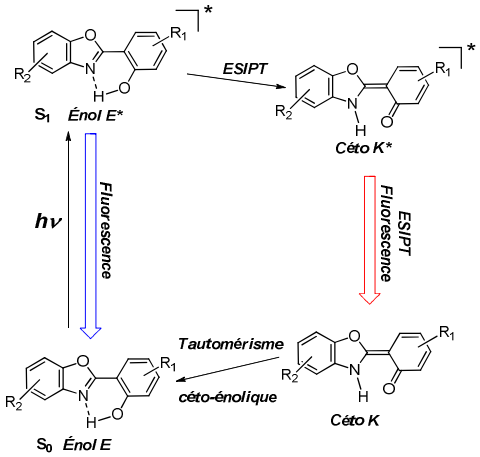


Figure I-14. Représentation schématique du processus ESIPT observé pour les 2-(2'-hydroxyphényl)benzoxazoles (HBO).[16]

2.5.5. Formation d'excimères et d'exciplexes

Les excimères et les exciplexes sont des dimères à l'état excité, notés respectivement $(MM)^*$ ou $(MQ)^*$, résultant de la collision entre un composé dans son état excité et une seconde molécule. Ainsi, les excimères résultent d'une collision avec une molécule de même nature dans sont état fondamental (de l'anglais "excited dimer"), tandis que les exciplexes résultent de la collision avec une molécule de nature différente (de l'anglais "excited complex"). L'énergie d'excitation est répartie sur les deux molécules et résulte en un déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'émission. Cette émission est généralement non structurée et peut s'ajouter à l'émission du monomère (Figure I-15).

Lors de l'augmentation du moment dipolaire du solvant l'émission de ces entités observent un déplacement bathochrome et hypsochrome, qui dans le cas des exciplexes peut être annihilée, notamment avec la dissociation des molécules sous la forme d'ions solvatés. On peut noter que ces phénomènes sont contrôlés par des processus de diffusion et sont donc fortement dépendants de la concentration du milieu. Les exciplexes peuvent parfois être considérés comme étant des espèces intermédiaires formées durant les processus de transfert d'électron (PET).

[16] Benelhadj, K.; Muzuzu, W.; Massue, J.; Retailleau, P.; Charaf-Eddin, A.; Laurent, A.D.; Jacquemin, D.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2014**, *in Press.*

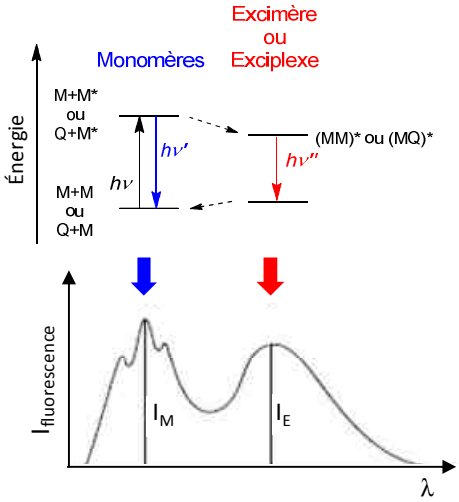


Figure I-15. **Représentation des niveaux énergétiques et illustrations des émissions de fluorescence de monomères et de leurs excimères/exciplexes correspondants.**

2.5.6. Le transfert d'énergie photo-induit

Dans certaines conditions, une molécule dans son état excité peut transmettre son énergie à une autre molécule (transfert intermoléculaire) ou à un autre fragment au sein d'un édifice (transfert intramoléculaire). On parlera d'un couple donneur/accepteur (D/A). Deux processus de transfert peuvent être considérés : un transfert radiatif avec une émission de photons intermédiaire et un processus non radiatif (EET). La différentiation entre ces processus est réalisée par l'étude de l'allure et de l'intensité des spectres de fluorescence.

2.5.6.1 Transfert d'énergie radiatif

Ce processus peut être décrit selon les réactions ci-dessous, où *D* et *A* correspondent aux deux molécules ou fragments :

$$D^* \rightarrow D + h\nu$$
$$h\nu + A \rightarrow A^*$$

Un tel transfert ne nécessite aucune interaction directe entre les composés, néanmoins il dépend du recouvrement spectral entre les espèces et de la concentration du milieu. En pratique, on observe une modification de l'allure du spectre de fluorescence du fragment donneur et une diminution de son intensité dans la zone de recouvrement spectrale avec l'accepteur, tandis que le déclin de fluorescence est inchangé.

2.5.6.2 Transfert d'énergie non-radiatif

Tout comme le transfert radiatif, un transfert d'énergie non-radiatif (EET) nécessite une interaction entre le donneur et l'accepteur, assurée par un recouvrement efficace entre les

spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur (Figure I-16). Dans une telle configuration spectrale, les niveaux vibrationnels énergétiques des deux composés sont proches et un transfert d'énergie par résonance peut avoir lieu. Expérimentalement, on observe l'absorption des deux molécules, puis uniquement l'émission de l'accepteur ; grâce à ce processus, il est donc possible d'obtenir un déplacement de Stokes virtuel très grand.

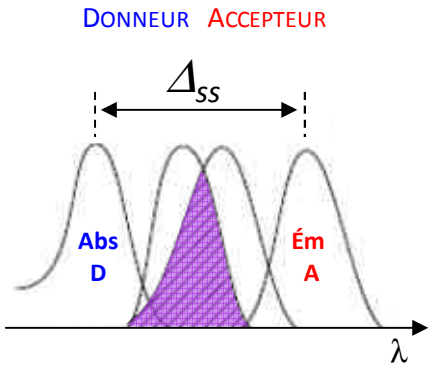


Figure I-16. Illustration du recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.[4]

Deux mécanismes d'interaction peuvent être considérés lors du transfert EET : le mécanisme de Dexter [17] et le mécanisme de Förster.[18]

2.5.6.2.1 Mécanisme de Dexter

Ce mécanisme correspond à un double échange d'électrons entre le donneur (D) et l'accepteur (A), où un bon recouvrement orbitalaire des orbitales frontières (HOMO et LUMO) des deux composés doit être observé. La proximité spatiale du donneur et de l'accepteur est donc nécessaire.

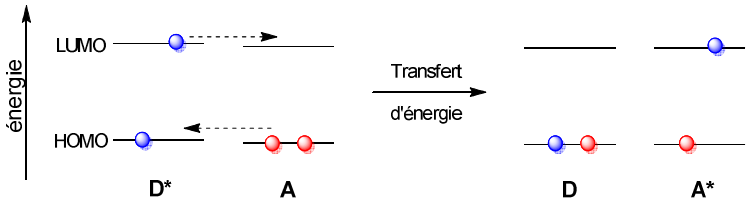


Figure I-17. Mécanisme de transfert d'énergie selon Dexter.[17]

La constante de vitesse associée à ce mécanisme peut être exprimée selon :

$$k_{Dexter} = K\, exp(-\beta R_{DA})$$

où K est le facteur expérimental ; β est un facteur d'atténuation de l'efficacité du transfert et R_{DA} est la distance séparant le donneur et l'accepteur.

[17] Dexter, D.L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
[18] Förster, T. H. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7-17.

Le transfert d'énergie par ce mécanisme est généralement très rapide. Cependant au vu de la dépendance exponentielle de la constante de vitesse k_{Dexter} à la distance entre D et A, on peut noter que ce mécanisme n'est efficace que sur de faibles distances (<10 Å). En revanche, ce mécanisme est prédominant avec des transitions interdites de type triplet-singulet, où la durée de vie des états excités est plus longue.

2.5.6.2.2 Mécanisme de Förster

Le mécanisme de Förster, appelé coulombien ou résonant (RET pour "resonant energy transfer"), définit un transfert d'énergie par interaction dipôle-dipôle. Ce mécanisme fait appel à un recouvrement spectral entre D et A, néanmoins aucun recouvrement orbitalaire n'est demandé puisqu'il s'effectue au travers de l'espace.

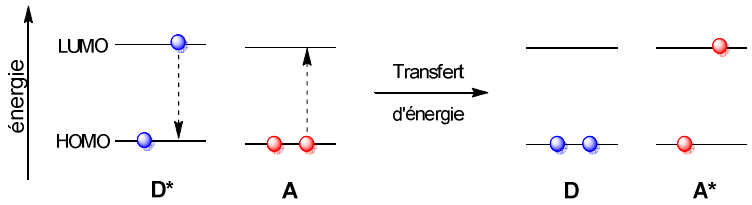


Figure I-18. Mécanisme de transfert d'énergie selon Förster.[18]

La constante de vitesse de ce mécanisme peut être exprimée selon :

$$k_{Förster} = \alpha \frac{\kappa^2 k_{rD}^0 J}{R_{DA}^6}$$

où α est une constante expérimentale dépendante de la concentration, de l'indice de réfraction du solvant, etc ; κ^2 est le facteur d'orientation des dipôles (dont la valeur peut être comprise entre 0 et 4, la valeur moyenne dynamique isotrope de 2/3 étant couramment utilisée) ; k_{rD}^0 correspond à la constante de vitesse radiative du donneur en l'absence de l'accepteur ; J représente le recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur et R_{DA} est la distance séparant le donneur de l'accepteur.

On peut noter que les valeurs de la constante $k_{Förster}$ seront plus faibles que celles obtenues selon le mécanisme de Dexter (k_{Dexter}), néanmoins la dépendance en $1/R_{DA}^6$ procure à ce mécanisme une efficacité sur de longues distances (jusqu'à 100 Å). L'efficacité du transfert peut également être quantifiée à l'aide des équations ci-dessous.

$$\phi_{transfert} = 1 - \frac{\phi_D}{\phi_D^0} = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_D^0}$$

où $\phi_{transfert}$ représente le rendement de transfert d'énergie entre le donneur et l'accepteur ; ϕ_D et ϕ_D^0 sont les rendements quantiques du donneur, respectivement en présence et en absence

de l'accepteur et où τ_D et τ_D^0 sont les temps de vie du donneur, respectivement en présence et en absence de l'accepteur.

Les luminophores ont été utilisés dans de multiples domaines : en biologie comme détecteur [19] ou sonde traçante,[20] en médecine comme sources potentielles de radicaux libres [21] ou encore en science des matériaux comme l'opto-électronique (interrupteurs moléculaires,[22] OLED,[23] photovoltaïque, etc). Nous nous sommes intéressés à cette dernière application, qui va maintenant être présentée.

3. La technologie photovoltaïque

La technologie photovoltaïque consiste en la transformation d'énergie solaire en électricité. Son principe repose sur l'effet photovoltaïque, découvert en 1839 par A.E. Becquerel,[24] par l'observation de la génération d'un photo-courant lors de l'illumination d'électrodes de platine recouvertes de sels d'argent immergées dans un électrolyte. L'explication et la compréhension formelle du phénomène impliqué dans la génération de photo-courant n'ayant été apportées qu'en 1905 par A. Einstein,[25] avec la théorie de la dualité onde-corpuscule de la lumière. Pour ces travaux, A. Einstein reçu le prix Nobel en 1921.

3.1. Principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques

Cette technologie est basée sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs qui sont à mi-chemin entre les conducteurs et matériaux isolants (Figure I-19). De manière analogue aux matériaux isolants, les semi-conducteurs possèdent une bande interdite, correspondant à une séparation entre la bande de valence et la bande de conduction. En fonction de la taille de la bande interdite, des électrons peuvent être promus dans la bande de conduction, générant un courant électrique. Le cas extrême observé étant celui des matériaux avec une bande interdite inexistante, caractéristique des matériaux conducteurs. La Figure I-20 illustre les phénomènes qui sont observés dans les dispositifs photovoltaïques, composés de matériaux semi-conducteurs.

[19] Guliyev, R.; Coskun, A.; Akkaya, E.U. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9007-9013.
[20] a) Karolin, J.; Johansson, L.B.A.; Strandberg, L.; Ny, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801-7806. b) Yee, M.-C.; Fas, S.C.; Stohlmeyer, M.M.; Wandless, T.J.; Cimprich, K.A. *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 29053-29059.
[21] Blinco, J.P.; Fairfull-Smith, K.E.; Morrow, B.J.; Bottle, S.E. *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 4, 373-389.
[22] Trieflinger, C.; Röhr, H.; Rurack, K.; Daub, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6943-6947.
[23] a) Lai, R.Y.; Bard, A.J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5036-5042. b) Zhu, M.; Yang, C. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4963-4976.
[24] a) Becquerel, A.E. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, **1839**, 9, 145-149. b) Becquerel, A.E. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, **1839**, 9, 561-567.
[25] Einstein, A. *Ann. Phys.*, **1905**, *17*, 549-560.

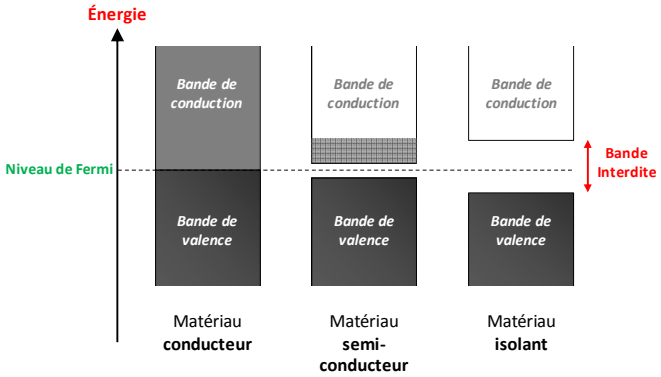


Figure I-19. Représentations schématiques des configurations électroniques de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

Dans un premier temps, l'énergie lumineuse sous la forme de photons d'énergie $E = h\nu$ vient percuter le matériau et lui transfère son énergie. L'énergie absorbée crée alors localement un exciton, c'est-à-dire une paire de charges électron/trou intimes, notée e^-/h^+, se traduisant par l'apparition d'un gradient de charges au sein des matériaux. Si un potentiel est appliqué de part et d'autre du dispositif, l'exciton va se dissocier et les charges vont se mettre en mouvement vers les électrodes dans des directions opposées, en fonction de leur affinité avec le type de matériau. Ainsi, un matériau de type *n* transportera les charges négatives (les électrons (e^-)), tandis qu'un matériau de type *p* transportera les charges positives (les trous (h^+)). Le courant électrique généré peut alors être extrait dans le circuit externe, sous la forme de courant continu ; sa conversion en courant alternatif pouvant être effectuée par un onduleur *a posteriori*.

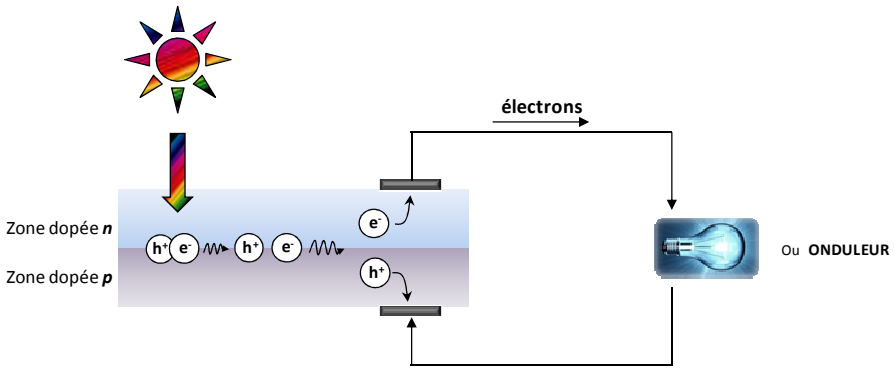


Figure I-20. Principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques.

3.2. Caractérisation et caractéristiques des cellules photovoltaïques

3.2.1. Caractérisation

La caractérisation des dispositifs photovoltaïques repose sur l'utilisation de normes, explicitées par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE).[26] Le respect de telles normes est incontournable, afin de comparer les données mesurées mondialement.

Ainsi à des latitudes tempérées, telles qu'en Europe ou en Amérique du Nord, l'illumination de référence correspond au spectre solaire AM 1.5G ("air mass 1.5 global") avec une puissance d'éclairement de 1000 $W.m^{-2}$ à 25 °C.[27] Cette norme prend en considération les radiations directes et diffuses, ainsi que les interactions entre le rayonnement solaire extraterrestre incident (AM 0) et les couches atmosphériques. L'absorption d'une partie du spectre solaire par des molécules d'H_2O, O_2, O_3, CO_2 entraine l'apparition des raies de Fraunhofer et résulte en un spectre solaire foncièrement différent (AM 1.5) comme illustré dans la Figure I-21.

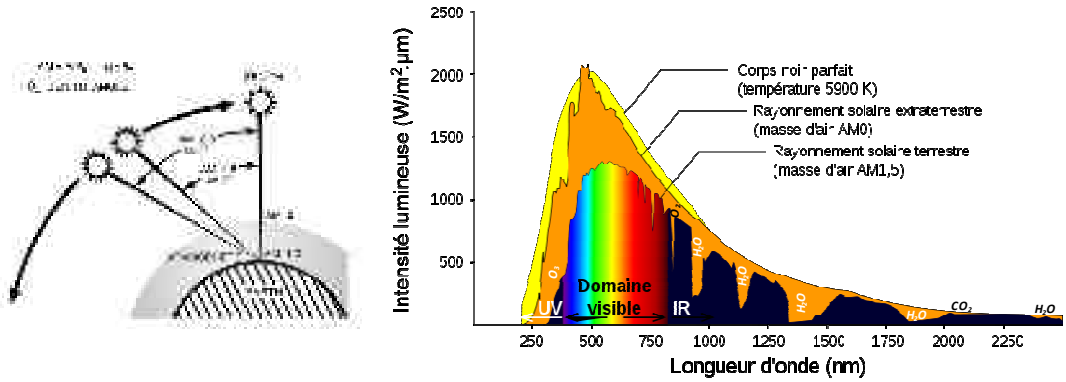


Figure I-21. Spectres de masse d'air (AM) [28] **et spectres solaires d'un corps noir parfait, de masse d'air AM 0 et AM 1.5.**[29]

Les mesures des dispositifs photovoltaïques réalisées en laboratoire sont donc effectuées sous irradiation d'une lampe au Xénon munie d'un filtre, permettant de recréer les conditions AM 1.5G. La caractérisation d'un dispositif photovoltaïque résulte en l'obtention de courbes de densité de courant en fonction du potentiel appliqué aux électrodes, notées J(V), dans l'obscurité et sous illumination (Figure I-22).

---

[26] CIE, www.cie.co.at, [en ligne], **2014**.

[27] Smestad, G.P.; Krebs, F.C.; Lampert, C.M.; Granqvist, C.G.; Chopra, K.L.; Mathew, X.; Takakura, H. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2008**, *92*, 4, 371-373.

[28] Newport, www.newport.com, [en ligne], **2014**.

[29] *Sonne_Strahlungsintensitaet.svg:Degreen@de.wikipedia.* Les versions suivantes ont été mises en lignes par Quilbert@de.wikipedia. Traduction française: Eric Bajart (d) (Sonne_Strahlungsintensitaet-fr.svg) [CC-BY-SA-3.0 (http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0)], Wikimedia Commons, **2010**.

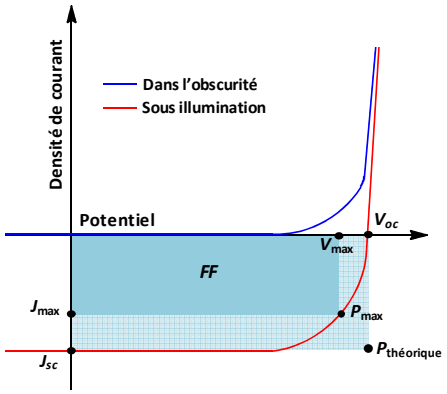


Figure I-22. **Caractéristiques des dispositifs photovoltaïques déterminées à partir des courbes J(V) dans l'obscurité et sous illumination.**

3.2.2. Caractéristiques des cellules photovoltaïques

Plusieurs caractéristiques peuvent être obtenues directement ou calculées à partir de ces courbes J(V), tels que la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}), la puissance maximale (P_{max}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion de puissance (η).[30]

3.2.2.1 La densité de courant de court-circuit

La densité de courant de court-circuit, notée (J_{sc}), correspond à la valeur maximale de courant obtenue sous illumination dans le circuit externe, sans polarisation magnétique du matériau. Son unité est exprimée en mA.cm^{-2}. L'augmentation de la J_{sc} est proportionnelle à l'intensité lumineuse, à la surface éclairée et à la mobilité des charges.

3.2.2.2 La tension de circuit-ouvert

La tension de circuit-ouvert, notée (V_{oc}), correspond à la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule sous illumination, en l'absence de génération d'un courant dans le circuit extérieur. Son unité est exprimée en mV. La valeur de la V_{oc} est liée aux propriétés intrinsèques des matériaux *n* et *p* constitutifs du dispositif, *i.e.* des niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction, ainsi qu'aux recombinaisons des charges au sein du matériau.

3.2.2.3 La puissance maximale

La puissance maximale, notée (P_{max}), correspond à la puissance maximale pouvant être délivrée par un matériau. Ce paramètre peut être calculé par le produit de la densité de courant maximale (J_{max}) par la tension de circuit maximale (V_{max}) et est exprimé en mW.cm^{-2}.

[30] Brabec, C.J.; Dyakonov, V.; Parisi, J.; Sariciftci, N.S. *Organic Photovoltaics. Concepts and Realization*, Spinger, Berlin, **2003**.

$$P_{max} = J_{max} \times V_{max}$$

Un second paramètre de puissance peut être déterminé d'après les courbes J(V), il s'agit de la puissance maximale idéale, notée $P_{max\ idéale}$. Cette dernière est calculée par le produit de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) par la tension de court-circuit (V_{oc}), également exprimée en mW.cm^{-2}.

$$P_{max\ idéale} = J_{sc} \times V_{oc}$$

3.2.2.4 Le facteur de forme

Le facteur de forme, noté (FF) représente la capacité d'un matériau à générer un effet photovoltaïque. Celui-ci est déterminé par le rapport des surfaces des puissances maximales réelle et idéale, définies dans les équations ci-dessus.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{max\ idéale}}$$

Dans le cas idéal, la valeur maximale du FF peut atteindre 100%. Cependant ce paramètre étant lié aux résistances de contact (série et parallèles) et à la mobilité des charges au sein du matériau,[31] les valeurs maximales observées sont de l'ordre de 60%.[32]

3.2.2.5 Le rendement de conversion de puissance

Le rendement de conversion de puissance, noté η, renseigne sur les performances globales du dispositif. Celui-ci est défini par le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) délivrée et la puissance lumineuse incidente (P_{inc}). Cette caractéristique constitue le paramètre ultime d'une cellule photovoltaïque et est utilisée mondialement comme point de comparaison.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{inc}}$$

À titre d'information, un graphique représentant l'évolution des performances des dispositifs photovoltaïques, toutes technologies confondues est actualisé chaque année par le laboratoire national des énergies renouvelables (NREL, États-Unis d'Amérique)[33] (Figure I-23)

[31] Green, M.A. *Solid-State Electron.* **1981**, *24*, 788-789.
[32] Jørgensen, M.; Carlé, J.E.; Søndergarrd, R.R.; Lauritzen, M.; Dagnæs-Hansen, N.A.; Byskov, S.L.; Andersen, T.R.; Larsen-Olsen, T.T.; Böttiger, A.P.L.; Andreasen, B.; Fu, L.; Zuo, L.; Liu, Y.; Bundgaard, E.; Zhan, X.; Chen, H.; Krebs, F.C. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2013**, *119*, 84-93.
[33] National Renewable Energy Laboratory (NREL), US Department of Energy, *Best Research-Cell Efficencies*, **2014**, [en ligne] www.nrel.gov/ncpv/.

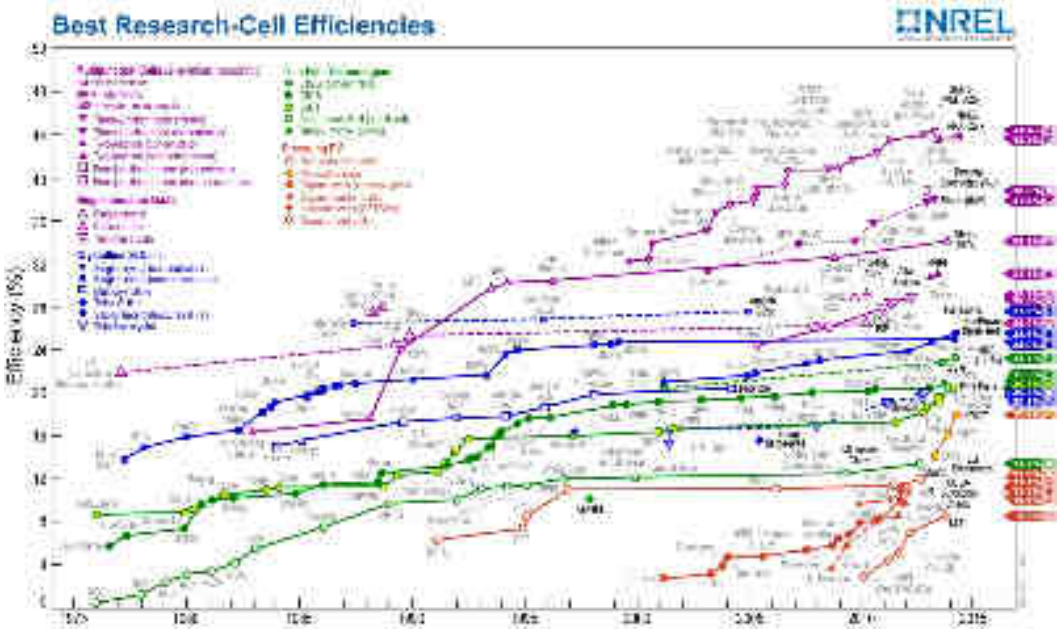


Figure I-23. État de l'art des performances photovoltaïques, toutes technologies confondues.[33]

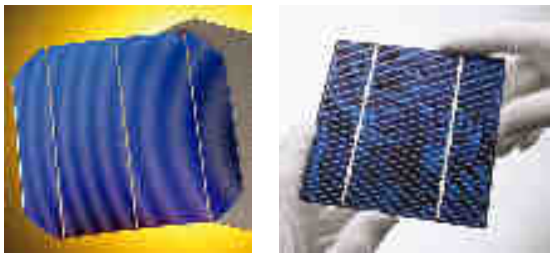
3.3. Différentes technologies photovoltaïques

Trois générations de technologies photovoltaïques sont couramment reconnues : le photovoltaïque au silicium, le photovoltaïque à couches minces, qui intègre essentiellement des matériaux inorganiques et les cellules organiques (OSC). Bien que les cellules à jonctions multiples présentent les rendements de conversion les plus hauts, celles-ci ne feront pas l'objet d'une discussion, puisqu'elles constituent principalement des avancées technologiques, reposant sur l'ingénierie des trois générations présentées.

3.3.1. Le photovoltaïque au silicium

Cette technologie a été découverte en 1954 par D.M. Chapin, C.S. Fuller et G.L. Pearson au sein des laboratoires de recherche de la compagnie Bell.[34] Cette première génération de cellules photovoltaïques est constituée de silicium cristallin, dopé pour une partie avec du bore ou du gallium et pour l'autre partie avec du phosphore ou de l'arsenic (Figure I-24). Les performances de ces cellules à jonctions *p-n* sont fortement dépendantes de l'état de cristallinité du silicium et peuvent varier de 10% pour les cellules polycristallines à quasiment 25% pour les cellules monocristallines. [33,35] Cette technologie est la plus répandue, constituant environ 80% du marché et leur durée de vie est estimée entre 25 et 30 ans. Les principaux inconvénients de cette technologie résident dans le fait que les processus de fabrication sont relativement chers et les dispositifs sont rigides et non recyclables.

[34] Chapin, D.M.; Fuller, C.S.; Pearson, G.L. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676-677.
[35] Green, M.A. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2013**, *371*, 20110413.



Silicium monocristallin Silicium polycristallin

Figure I-24. Cellules photovoltaïques de première génération au silicium.[36]

3.3.2. Le photovoltaïque à couches minces

Cette deuxième génération de cellules photovoltaïques regroupe l'ensemble des cellules photovoltaïques, dont la constitution relève des composés inorganiques. Les débuts de cette technologie sont assimilés aux travaux de W.G.Adams et R.E. Day,[37] de C.E. Fitts [38] et de L. Bergmann[39] sur des matériaux à base de sélénium. Parmi ces cellules, on retrouve les CIGS pour cuivre, indium, gallium et sélénium (Figure I-25) ou encore les CdTe (cellules au tellurure de cadmium). Ces technologies sont relativement coûteuses, faisant appel à des éléments chimiques rares dont la toxicité est souvent soulignée. Néanmoins, de bons rendements de conversion de l'ordre de 20% sont couramment indiqués. L'amélioration des performances de ces cellules peut être réalisée au travers de concentrateurs solaires formés de miroirs mobiles, dont l'orientation suit le mouvement du soleil et de cellules à couches minces. Cette technologie n'est cependant réellement applicable qu'à des endroits de fort ensoleillement.

Cellules CIGS Concentrateurs solaires

Figure I-25. Dispositifs de seconde génération, intégrant des matériaux inorganiques.[40]

3.3.3. Le photovoltaïque organique (OPV)

La troisième génération de cellules photovoltaïques est composée de colorants organiques, *i.e.* à base d'atomes de carbone. Cet ensemble regroupe différentes classes de matériaux, telles que les cellules de Grätzel (DSSC), les cellules à hétérojonctions et leurs améliorations en cellules

[36] Institut für Solarenergieforschung Hameln (ISFH), *Cellules photovoltaïques au silicium*, www.solarserver.de, [en ligne].
[37] Adams, W.G.; Day, R.E. *Proc. Royal Soc. London* **1876**, *A25*, 113-117.
[38] Fitts, C.E. *Am. J. Sci.* **1883**, *26*, 465-472.
[39] Bergmann, L. *Phys. Zeit.* **1931**, *32*, 286-288.
[40] *Cellules photovoltaïques CIGS*, www.enerzine.com, [en ligne].

tandems. L'élaboration de ces cellules est relativement peu coûteuse et présente un impact environnemental plus faible que celui des première et deuxième générations. Des matériaux semi-transparents, souples et légers peuvent même être obtenus, ce qui ne limite plus seulement leur utilisation aux toitures, mais permet réellement de les intégrer dans la vie quotidienne.

3.3.3.1 Les cellules de Grätzel

Les cellules de Grätzel ont été découvertes en 1991 par B. O'Regan et M. Grätzel.[41] Le principe de fonctionnement de ce type de dispositifs repose sur l'absorption de lumière par une solution de colorants qui admettent une séparation des charges au contact d'un semi-conducteur de structure nanocristalline. La régénération du colorant étant généralement assurée par un électrolyte,[42] lui-même régénéré par un électron provenant du circuit externe.[43]

Figure I-26. Cellules de Grätzel.[44]

À l'heure actuelle, les performances de ces cellules atteignent 13%, avec une porphyrine de zinc (*SM315*) et un électrolyte à base de Co^{II}/Co^{III} (Figure I-27).[45]

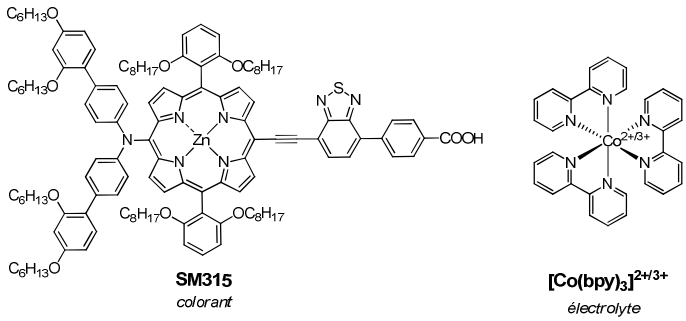


Figure I-27. Colorant et électrolyte utilisés par M. Grätzel *et al.* présentant le record de conversion en DSSC.

[41] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *335*, 737-740.
[42] Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
[43] Grätzel, M. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2007**, *365*, 993-1005.
[44] Herzog, A. *Vitrage photovoltaïque du SwissTech Convention Center de l'EPFL*, www.actu.epfl.ch, [en ligne].
[45] Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, F.E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242-247.

3.3.3.2 Les cellules à hétérojonctions

D.R. Kearns et M.J. Calvin ont été les premiers à présenter la génération d'un photo-courant à partir de cellules à hétérojonctions volumiques intégrant des phtalocyanines de magnésium, comme matériau de type *p* et des tétraméthyl-*p*-phénylènediamines comme matériau de type *n*.[46] En 1986, C.W. Tang a réalisé de manière similaire, des dispositifs à base de phtalocyanines de cuivre et d'un dérivé du pérylène.[47] Ces premiers dispositifs ont introduit le concept de génération d'un photo-courant à base de petites molécules organiques.

3.3.3.2.1 Modification de la morphologie des couches actives et conséquences

De nombreuses recherches ont ensuite été menées avec des polymères organiques, notamment de type polyphénylènes vinylènes (MEH-PPV).[48] Les premiers travaux publiés ont indiqué un faible rendement de conversion (10^{-3} à 10^{-2}%),[48] lors de l'utilisation de ces matériaux polymériques dans des cellules de Schottky, c'est-à-dire en matériau pur.[49] En 1993, Heeger *et al.* ont développé le concept de dispositifs à hétérojonctions entre des matériaux organiques donneurs et accepteurs d'électrons de type fullerène et ont constaté une augmentation des performances de conversion d'un ordre de grandeur avec seulement 1% de C_{60}.[50]

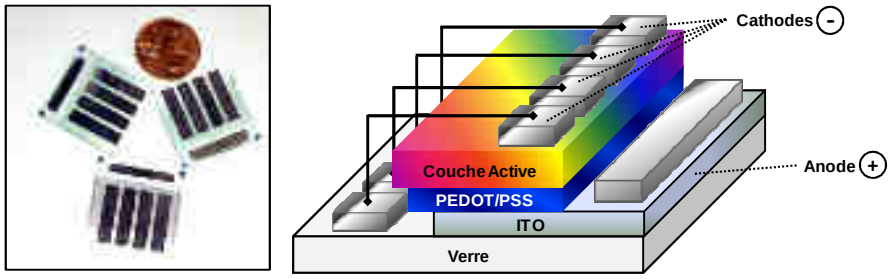


Figure I-28. Illustration et schématisation de cellules organiques à hétérojonctions.

Heeger *et al.* et Halls *et al.* ont ensuite eu l'idée d'étudier les performances des dispositifs en fonction de la configuration morphologique de la couche active (Figure I-29).[51,52] Pour cela, des dépôts en bicouches ou en hétérojonctions volumiques ont été réalisés à partir des mêmes couples donneur/accepteur (MEH-PPVs/fullerènes) et leurs propriétés de conversion

[46] Kearns, D.R.; Calvin, M.J. *J. Phys. Chem.* **1958**, *29*, 950-951.
[47] Tang, C.W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 2, 183-185.
[48] Kanicki, J. *Handbook of Conducting Polymers*, **1986**, Dekker, New York, 543-660.
[49] Böer, K.W. The Schottky Barrier Photodiode, dans Survey of Semiconductor Physics **1992**, part II, 720-738.
[50] Lee, C.H.; Yu, G.; Moses, D.; Pakbaz, K.; Zhang, C.; Sariciftci, N.S.; Hegger, A.J.; Wudl, F. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 20, 15425-15433.
[51] a) Sariciftci, N.S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V.I.; Heeger, A.J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585-587. b) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.C.; Wudl, F.; Heeger, A.J. *Science*, **1995**, *270*, 1789-1791.
[52] Halls, J.J.M.; Walsh, C.A.; Greenham, N.C.; Marseglia, E.A.; Friend, R.H.; Moratti, S.C.; Holmes, A.B. *Nature* **1995**, *376*, 498-500.

photovoltaïque ont été mesurées et discutées par rapport à la morphologie observée par microscopie électronique ou à force atomique (SEM, TEM et AFM). Globalement, des résultats de conversion supérieurs ont été observés pour les morphologies à hétérojonctions volumiques, par rapport aux dispositifs en bicouches. Ces résultats ont été justifiés par la plus grande surface de l'interface donneur/accepteur dans des dispositifs à hétérojonctions volumiques, augmentant la possibilité des excitons à se dissocier, dont une distance limite de diffusion de 10 nm est communément reconnue.[53] Une schématisation de l'interface donneur/accepteur idéale a également été suggérée (Figure I-29), justifiée par l'existence de chemins de percolation bien définis, permettant une extraction efficace des charges générées, avant leur potentielle disparition par recombinaison.[54]

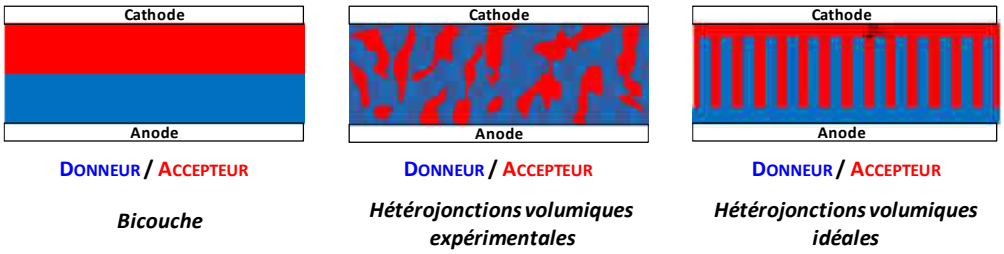


Figure I-29. Représentations schématiques des interfaces entre les matériaux donneurs et accepteurs au sein d'un dispositif photovoltaïque organique. [55]
Dispositions en bicouche ou en hétérojonctions volumiques (cas expérimental et cas idéal).

3.3.3.2.2 Paramètres clés pour des cellules photovoltaïques organiques performantes

En plus de ces paramètres morphologiques, les travaux de Heeger *et al.*[56] et Scharber *et al.*[57] ont également contribués à établir des paramètres clés à respecter dans des dispositifs photovoltaïques, afin d'obtenir de bons rendements de conversion. Une schématisation des niveaux énergétiques idéaux du couple donneur/accepteur utilisé est présentée dans la Figure I-30.

[53] Mikhnenko, O.V.; Azimi, H.; Scharber, M.C.; Morana, M.; Blom, P.W.M.; Loi, M.A. *Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6960-6965.
[54] a) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R.H.; MacKenzie, J.D. *Science* **2001**, *293*, 5532, 1119-1122. b) Yang, X.; Loos, J.; Veenstra, S.C.; Verhees, W.J.H.; Wienk, M.M.; Kroon, J.M.; Michels, M.A.J.; Janssen, R.A.J. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 4, 579-583.
[55] Scharber, M.C.; Sariciftci, N.S. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 12, 1929-1940.
[56] Sariciftci, N.S.; Smilowitz, L.; Heeger, A.J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
[57] Scharber, M.C.; Mülbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A.J.; Brabec, C.J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 6, 789-794.

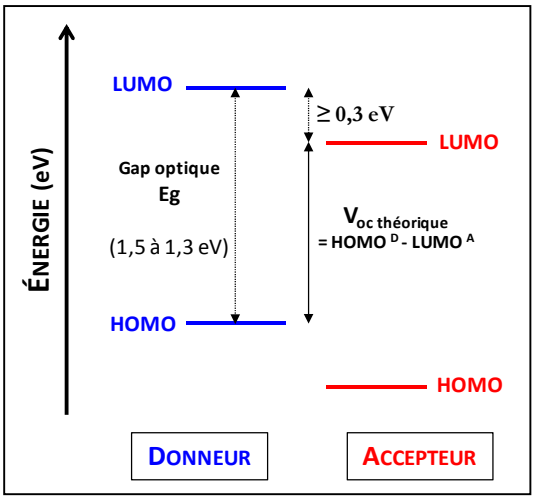


Figure I-30. Paramètres à respecter lors du design de cellules photovoltaïques organiques pour obtenir de bons rendements de conversion.

La position relative des orbitales frontières de plus haute énergie occupée (HOMO) et de plus basse énergie vacante (LUMO) du donneur vis-à-vis de l'accepteur est primordiale. Les niveaux énergétiques pouvant être aisément déterminés selon les équations ci-dessous,[58] en utilisant les potentiels d'oxydation et de réduction du donneur déterminés préalablement sur les voltampérogrammes cycliques, où le couple ferrocène/ferrocénium a été utilisé comme étalon interne. On peut toutefois noter que dans le cas d'un matériau, où aucun processus de réduction n'a été observé en voltampérométrie cyclique, le niveau LUMO peut tout de même être déterminé grâce à sa spectroscopie UV-Visible (équation ci-dessous), où λ(nm) correspond à l'intersection des tangentes des courbes d'absorption (basses énergies) et d'émission (hautes énergies).

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

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

$$E_{LUMO} = \Delta E^{opt} + E_{HOMO}\ (eV) = \frac{1240}{\lambda\ (nm)} + E_{HOMO}\ (eV)$$

Afin d'observer un transfert efficace des électrons du matériau donneur vers l'accepteur, Halls *et al.* ont déterminé qu'une différence minimale de 0,3 eV devait exister entre la LUMO du donneur et la LUMO de l'accepteur.[59] En travaillant sur des dispositifs à base de différents matériaux donneurs, Brabec *et al.* [60] ont mis en évidence que la tension de circuit ouvert théorique

[58] Guo, X.; Ortiz, R.P.; Zheng, Y.; Hu, Y.; Noh, Y.-Y.; Baeg, K.-J.; Facchetti, A.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1405-1418.
[59] Halls, J.J.M.; Cornil, J.; dos Santos, D.A.; Silbey, R.; Hwang, D.H.; Holmes, A.B.; Bredas, J.L.; Friend, R.H. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 5721-5727.
[60] Brabec, C.J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N.S.; Fromherz, T.; Rispens, M.T.; Sanchez, L.; Hummelen, J.C. *Adv. Funct. Mat.* **2001**, *11*, 374-380.

($V_{oc\ théorique}$) correspond en fait à la différence entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur, et peut être déterminée selon :

$$V_{oc\ théorique} = {}^{1}/_{e}\ \left(\left|E_{HOMO}^{donneur}\ (eV)\right| - \left|E_{LUMO}^{accepteur}\ (eV)\right|\right) - 0{,}3\ (V)$$

Enfin, en 2008, de Boer *et al.* ont établi que la valeur optimale de la bande interdite de polymères semi-conducteurs, *i.e.* la différence entre leurs orbitales frontières, doit se situer entre 1,5 et 1,3 eV.[61] Bien que ces paramètres aient été établis à partir de polymères organiques, ces notions sont couramment utilisées avec des dispositifs intégrants des petites molécules organiques.

En résumé, des cellules performantes peuvent être obtenues à partir de dispositifs intégrant les paramètres clés représentés dans la Figure I-30 et dont les matériaux constitutifs présentent : (i) une forte absorption, (ii) une bonne filmabilité, (iii) des mobilités de transport des charges élevées à l'état solide.

3.3.3.2.3 Performances record pour les cellules à hétérojonctions volumiques

Pendant très longtemps, le record de conversion des cellules organiques de type polymères à hétérojonctions volumiques a été détenu par le couple PCBM/poly(3-héxylthiophène) (P3HT) avec des rendements supérieurs à 4%.[62] Des performances encore plus impressionnantes de 6,5% ont été obtenues par Li *et al.* en 2010,[63] avec l'utilisation d'un autre accepteur : le bis-adduit indène-C_{60} avec le P3HT. De manière générale, les rendements de OSC avec des polymères dépassent aujourd'hui classiquement la barre des 7%.[64]

Concernant les petites molécules, l'évolution des performances a été beaucoup plus lente, stagnant autour de 1% pendant plusieurs années, avant de présenter à l'heure actuelle des rendements de conversion de 6 à 7% relativement concurrentiels vis-à-vis de polymères (Figure I-31).[65,66]

On peut également noter que des améliorations des performances de ces dispositifs organiques peuvent être réalisées par des traitements thermiques,[67] l'utilisation d'additifs [32,68] ou

[61] Kroon, R.; Lenes, M.; Hummelen, J.C.; Blom, P.W.M.; de Boer, B. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 531-582.
[62] Ma, W.L.; Yang, C.Y.; Gong, X.; Lee, K.H.; Heeger, A.J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622.
[63] Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4355-4358.
[64] Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135-E138.
[65] a) Sun, Y.; Welch, G.C.; Leong, W.L.; Takacs, C.J.; Bazan, G.C.; Heeger, A.J. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 44-48. b) Kyaw, A.K.K.; Wang, D.H.; Wynands, D.; Zhang, J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G.C.; Heeger, A.J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3796-3801.
[66] Zhou, J.; Wan, X.; Liu, Y.; Zuo, Y.; Li, Z.; He, G.; Long, G.; Ni, W.; Li, C.; Su, X. ; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16345-16351.
[67] Padinger, F.; Rittberger, R.S.; Sariciftci, N.S. *Adv. Funct. Mat.* **2003**, *13*, 85-88.

encore en travaillant sur la structure de la cellule en incorporant des espaceurs optiques de type ZnO.[65b] Dans ce dernier cas, un record de 8,94% de conversion a été obtenu par Heeger *et al.* avec le couple donneur/accepteur DTS(FBTTh$_2$)$_2$/PC$_{71}$BM.

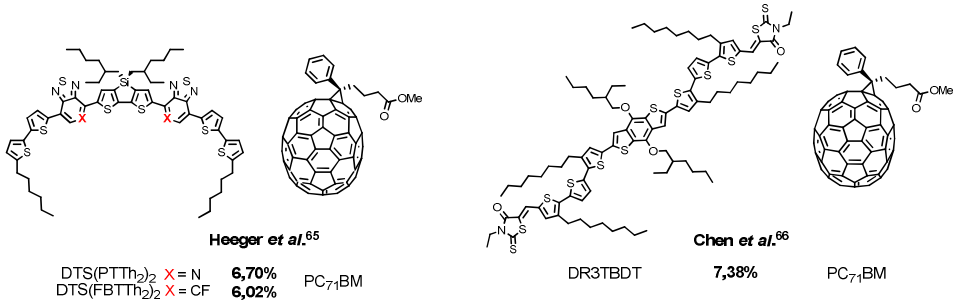


Figure I-31. Performances record de petites molécules organiques en cellules organiques à hétérojonctions volumiques avec du PC$_{70}$BM comme accepteur.[65,66]

3.3.3.3 Les cellules organiques en tandem

Le principe de fonctionnement des cellules organiques en tandem est le même que pour les cellules à hétérojonctions. Ces dispositifs photovoltaïques ont été envisagés pour augmenter les rendements de conversion et les tensions à circuit-ouvert en superposant des cellules à hétérojonctions.

Les concepts de cette technologie sont basés sur des travaux d'ingénierie permettant un élargissement de la fenêtre spectrale d'absorption du dispositif en utilisant des couches de colorants qui absorbent à des longueurs d'onde différentes, ainsi que sur l'addition de leurs caractéristiques électriques. De tels dispositifs permettent également d'additionner les tensions de circuit-ouvert (V_{oc}) lors de leur mise en série ou d'additionner les courants de court-circuit (J_{sc}) lors de leur mise en parallèle (Figure I-32).[69]

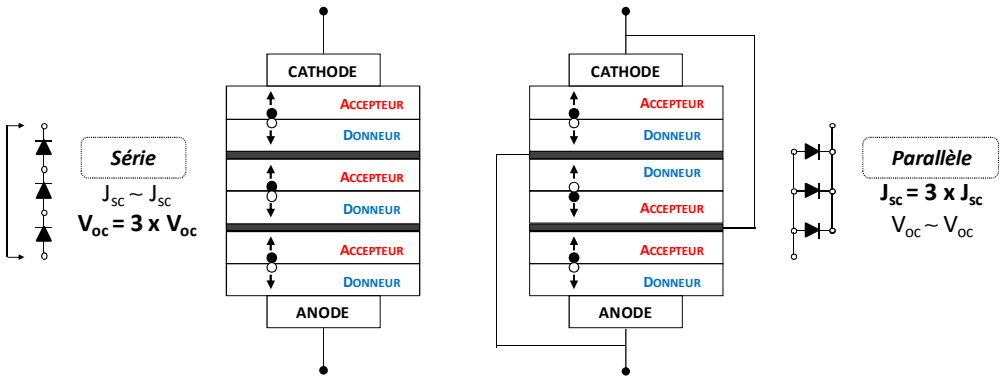


Figure I-32. Exemples de trois cellules organiques en tandem : connexions en série et parallèle.[69]

[68] a) Pivrikas, A.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N.S. *Sol. Energ.* **2010**, *85*, 1226-1237. b) Rogers, J.T.; Schmidt, K.; Toney, M.F.; Kramer, E.J.; Bazan, G.C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2284-2288.
[69] Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S.R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 7, 3693-3723.

Selon M.A. Green, de tels dispositifs devraient permettre d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 15%.[70] À l'heure actuelle, le rendement record de 12% est détenu par la société Heliatek.[71]

3.4. Facteurs limitant les performances des dispositifs photovoltaïques

En 1961, Shockley et Queisser ont déterminé une limite théorique de conversion de 30% pour des cellules photovoltaïques de première génération à jonctions *p-n*.[72] La différence entre la limite théorique et les performances obtenues des cellules au silicium a été justifiée par une diminution de la tension de court-circuit, notamment due à des recombinaisons d'Auger non radiatives.[73]

Cependant, les études plus récentes de Kirchartz *et al.* suggèrent une limite de 23% pour les cellules photovoltaïques organiques.[74] Ces travaux sont basés sur les différences entre les excitons inorganiques, dits de Wannier-Mott et organiques, dits de Frenkel (Figure I-33), où les interactions coulombiennes observées pour les excitons de Wannier-Mott sont relativement faibles par rapport à celles des excitons de Frenkel. L'énergie d'agitation thermique n'étant pas suffisante pour dissocier les excitons en électrons et en trous, l'utilisation d'un mélange donneur/accepteur est indispensable. Toutefois, comme énoncé précédemment la morphologie de la couche active est primordiale pour permettre aux excitons de se dissocier ou de diffuser sur une distance inférieure à 10 nm, correspondant à leur distance limite de diffusion.[75]

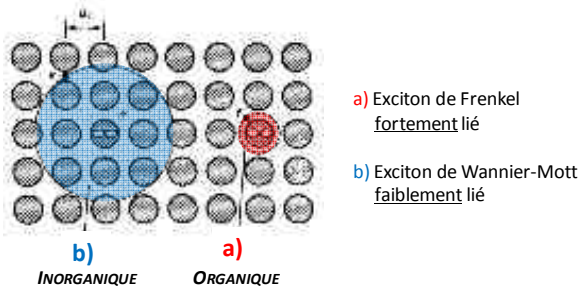


Figure I-33. Excitons de Frenkel et de Wannier-Mott.[76]

Ainsi, quatre principaux facteurs limitant les performances des dispositifs ont été définis : (i) une perte d'énergie par non absorption de certains photons ; (ii) des pertes d'excitons par un transport inefficace jusqu'à la prochaine interface donneur/accepteur ou leurs non dissociation

[70] Green, M.A. *Third Generation Photovoltaics*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**.
[71] Heliatek®, www.heliatek.com, [en ligne].
[72] Shockley, W.; Queisser, H.J. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 3, 510-519.
[73] Green, M.A. *IEEE Trans. Elec. Dev.* **1984**, *ED-31*, 671-689.
[74] Kirchartz, T.; Taretto, K.; Rau, U. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 17958-17966.
[75] Forrest, S.R. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 28-32.
[76] Horowitz, G. *Excitons : paire électron-trou* **2007**, ITODYS, Université Paris-Diderot.

en charges; (iii) des pertes par recombinaisons des charges ou des pertes à l'interface avec les électrodes ; (iv) un manque de collecte des charges lié à une trop faible mobilité des matériaux.

Au vu de ces estimations, de nombreuses améliorations des dispositifs photovoltaïques peuvent encore être escomptées, notamment par des méthodes d'ingénierie des dispositifs, par l'étude des interactions entre les matériaux donneurs et accepteurs ou encore par le développement de nouveaux types de matériaux absorbant sur une très large fenêtre spectrale.

4. Principaux colorants utilisés dans les cellules organiques photovoltaïques

Parmi les différents types de colorants utilisés en OSC, on retrouve notamment des polymères ou oligomères d'hydrocarbures polycycliques aromatiques [77,78] ou des polymères hétérocycliques à base de thiophènes.[62,63,79] Les performances de ces composés sont expliquées par les mobilités de trous importantes et par les assemblages régioréguliers des chaînes polymériques, mais leurs efficacités sont bien souvent limitées par leur absorption dans la partie visible du spectre solaire.

Concernant les OSC à base de petites molécules, différentes familles de colorants ont été utilisées : des Phtalocyanines (Pc), des Subphtalocyanines (SubPc), des porphyrines (P), des squaraines (SQ), des mérocyanines (MC), des dicétopyrrolopyrroles (DPPs), des isoindigos (ID) ou encore des boradiaza-*s*-indacène (BODIPYs).[80,81] Les propriétés et les performances de ces familles vont être brièvement présentées.

4.1. Les phtalocyanines, subphtalocyanines et porphyrines

Les phtalocyanines (Pc) sont des composés aromatiques construits autour de quatre unités isoindoles connectées par des ponts 1,3-azotés. Ces composés présentent de bonnes stabilités thermiques et chimiques.[82] La fonctionnalisation des Pc, par insertion de substituants sur les groupements isoindoles ou complexation de métaux dans la cavité centrale, permet de moduler leurs propriétés optiques, électroniques et d'assemblages.

---

[77] Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.
[78] Winzenberg, K.N.; Kemppinen, P.; Fanchini, G.; Bown, M.; Collis, G.E.; Forsyth, C.M.; Hegedus, K.; Singh, T.B.: Watkins, S.E. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5701-5703.
[79] Ma, C.-Q.; Fonrodona, M.; Schkora, M.C.; Wienk, M.M.; Janssen, R.A.J.; Bäuerle, P. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3323-3331.
[80] Lin, Y.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245-4272.
[81] Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067.
[82] Senge, M.O.; Fazekas, M.; Notaras, E.G.A.; Blau, W.J.; Zawadzka, M.; Locos, O.B.; Ni Mhuircheartaigh, E.M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2737-2774.

La première cellule photovoltaïque à base de phtalocyanines de cuivre (CuPc) (Figure I-34) a été réalisée en 1986 par W.C. Tang et a présenté un rendement de conversion de 1%.[47] En 2001, Peumans et Forrest ont obtenu un rendement de 3,6%, en réalisant un dispositif à double hétéro-structure avec cette CuPc et du fullerène C_{60}.[83] La conception de OSC en tandem à base du même couple a même permis d'obtenir un rendement de 5,7% en 2004.[84] Les points faibles des Pc résident dans leurs fenêtres d'absorption ne s'étendant pas aux basses énergies et dans les faibles valeurs de V_{oc} généralement observées (inférieures à 0,6 V).[85]

Thompson *et al.*[86] et Gommans *et al.*[87] ont trouvé une alternative afin d'augmenter les V_{oc}, en utilisant des subphtalocyanines de bore (Figure I-34), qui permettent d'atteindre des V_{oc} d'environ 1 V. Les rendements de conversion obtenus ont été de 2,1% et 3,0% respectivement.

L'utilisation des porphyrines dans des dispositifs photovoltaïques à hétérojonctions est plus restreinte en raison de leur fenêtre d'absorption plus limitée, mais surtout de par la faible mobilité de trou généralement observée. Néanmoins, en 2009, Nakamura *et al.* ont publié un rendement de conversion de 5,2% avec la tétrabenzoporphyrine obtenue *in-situ* après une réaction de rétro Diels-Alder thermique (Figure I-34).[88] Cette famille de molécules a toutefois trouvée une application plus particulière dans les cellules organiques de Grätzel.[45]

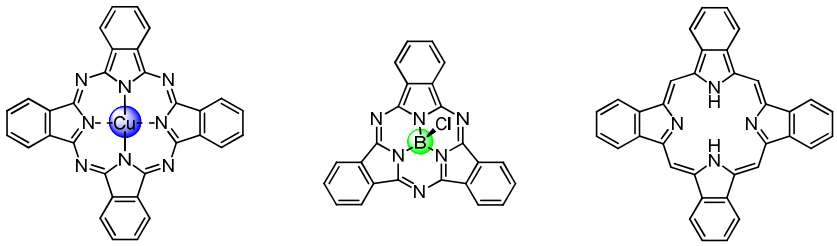


Figure I-34. Phtalocyanine de cuivre (CuPc),[83] subphtalocyanine de bore (B-SubPc)[87] et la tétrabenzoporphyrine (TbP)[88] utilisées en OSC à hétérojonctions.

[83] Peumans, P.; Forrest, S.R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 126-128.
[84] Xue, J.G.; Uchida, S.; Rand, B.P.; Forrest, S.R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 23, 5757-5759.
[85] Lin, Y.; Zhan, X. *Organic Solar Cells Based on Small Molecules* in *Organic Optoelectronics*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, **2013**.
[86] Mutolo, K.L.; Mayo, E.I.; Rand, B.P.; Forrest, S.R.; Thompson, M.E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8108-8109.
[87] Gommans, H.; Cheyns, D.; Aernouts, T.; Girotto, C.; Poortmans, J.; Heremans, P. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2653-2658.
[88] Matsuo, Y.; Sato, Y.; Niinomi, T.; Soga, I.; Tanaka, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16048-16050.

4.2. Les squaraines, mérocyanines et BODIPYs

Ces trois types de molécules appartiennent à la famille des cyanines, dont le motif générique est constitué de deux atomes d'azote reliés par un nombre impair de carbones de configuration sp^2 (Figure I-35).[89] Les cyanines sont relativement faciles à synthétiser [90] et présentent classiquement des coefficients d'absorption molaire élevés (>100 000 $M^{-1}.cm^{-1}$). En modifiant le nombre d'insaturations, l'absorption de ce type de composés peut facilement être modulée et couvrir une large fenêtre spectrale, généralement de 400 à 1500 nm.[91] Toutefois, les propriétés émissives de ces composés sont gouvernées par l'absence de rigidité des chaînes polyméthines, entrainant des diminutions du rendement quantique de fluorescence inversement proportionnel à la longueur des chaînes.[92]

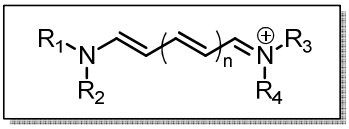


Figure I-35. Motif générique des cyanines.
(R = alkyles ou aryles).

4.2.1. Les squaraines

Les squaraines (SQ) sont obtenues par condensation de deux dérivés aromatiques avec l'acide squarique,[93] résultant en des molécules chargées globalement neutres, appelées zwitterions (Figure I-36). Ces composés sont connus pour leur stabilité chimique et thermique et présentent des absorptions intenses (>100 000 $M^{-1}.cm^{-1}$) entre 500 et 700 nm en solution et jusqu'à 900 nm en films.[94] De plus, K.-Y. Law a montré que la rigidification du motif cyanine résulte en l'obtention de bons rendements quantiques de fluorescence, exacerbés par le caractère donneur/accepteur de la structure moléculaire.[95]

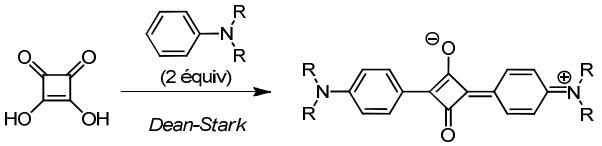
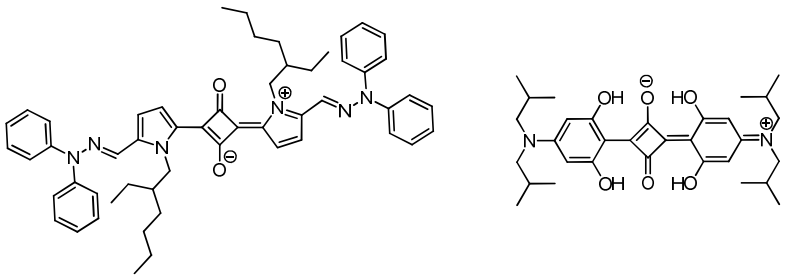


Figure I-36. Voie classique de synthèse des squaraines
(R = alkyles).

[89] Mishra, A.; Behera, R.K.; Behera, P.K.; Mishra, B.K.; Behera, G.B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973-2011.
[90] Mason, S.J.; Hake, J.L.; Nairne, J.; Cummins, W.J.; Balasubramanian, S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8, 2939-2949.
[91] a) Fabian, J.; Nakazumi, H.; Matsuoka, M. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1197-1226. b) Shindy, A.H. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2012**, *9*, 4, 352-360.
[92] Mostovnikov, V.A,; Rubinov, A.N.; Al'perovich, M.A.; Avdeeva, V.I.; Levkoev, I.I.; Loiko, M.M. *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1974**, *20*, 1, 42-47.
[93] a) Sprenger, H.-E.; Ziegenbein, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 10, 894. b) Schmidt, A.H. *Synthesis* **1980**, *12*, 961-994. c) Law, K.-Y.; Court Bailey, F. *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 2267-2273.
[94] Sreejith, S.; Divya, K.P.; Ajayaghosh, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7883-7887.
[95] Law, K.Y. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 20, 5184-5193.

Marks *et al.* ont été les premiers à publier un rendement de conversion de 1,24% en 2008 (Figure I-37).[96] Afin d'améliorer la morphologie des couches actives des dispositifs photovoltaïques, de nombreuses équipes, notamment Würthner et Meerholz,[97] ont travaillé sur la fonctionnalisation de ces colorants, dont le principal défaut est la faible distance de diffusion des excitons (1,6 nm). En 2011, Forrest *et al.*[98] ont obtenu un rendement record de 5,5% pour des dispositifs où la taille des domaines cristallins de leur composé était en adéquation avec la distance de diffusion des excitons dans le matériau (Figure I-37).



Marks *et al*.

V_{oc} = 0,62 V
J_{sc} = 5,7 mA/cm²
FF = 35
η = 1,24%

Forrest *et al*.

V_{oc} = 0,92 V
J_{sc} = 12,0 mA/cm²
FF = 50
η = 5,5%

Figure I-37. Squaraines utilisées par Marks *et al.*[96a] et Forrest *et al.*[98] en cellules photovoltaïques organiques à hétérojonctions volumiques.

4.2.2. Les mérocyanines

Composée du grec "*méros*" pour partie et cyanines, cette famille de molécules comprend la moitié du motif cyanine d'un coté et intègre des hétérocycles soufré ou oxygéné de l'autre coté.[99] Les modifications synthétiques de ces composés sont axées sur l'accentuation du transfert de charge intramoléculaire, notamment par l'insertion des groupements dicyanoéthylène sur l'hétérocycle et permettent de moduler fortement les niveaux énergétiques HOMO et LUMO, tout en conservant des coefficients d'absorption molaire intenses (> 100 000 $M^{-1}.cm^{-1}$).[100] Ces composés présentent également une grande stabilité chimique et thermique.

En 2008, K. Meerholz et F. Würthner ont été les premiers à publier les performances photovoltaïques de mérocyanines (MC): des rendements de conversion respectifs de 1,74 et

---

96 a) Silvestri, F.; Irwin, M.D.; Beverina, L.; Facchetti, A.; Pagani, G.A.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17640-17641. b) Bagnis, D.; Beverina, L.; Huang, H.; Silvestri, F.; Yao, Y.; Yan, H.; Pagani, G.A.; Marks, T.J.; Facchetti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12, 4074-4075.

97 Mayerhöffer, U.; Deing, K.; Gruβ, K.; Braunschweig, H.; Meerholz, K.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776-8779.

98 Wei, G.; Wang, S.; Sun, K.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 184-187.

99 Kulinich, A.V.; Ishchenko, A.A. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 2, 141-164.

100 a) Kronenberg, N.M.; Deppisch, M.; Würthner, F.; Lademann, H.W.A.; Deing, K.; Meerholz, K. *Chem. Commun.* **2008**, 6489-6491. b) Burckstummer, H.; Kronenberg, N.M.; Gsanger, M.; Stolte, M.; Meerholz, K.; Würthner, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 240-243.

2,59% ont été obtenus en cellules à hétérojonctions volumiques pour les molécules présentées dans la Figure I-38 en présence de $PC_{61}BM$.[100] Ces performances ont été expliquées par une bonne organisation intermoléculaire, due à l'agrégation des molécules et par la facilité de séparation des excitons, favorisée par le transfert de charge intramoléculaire.

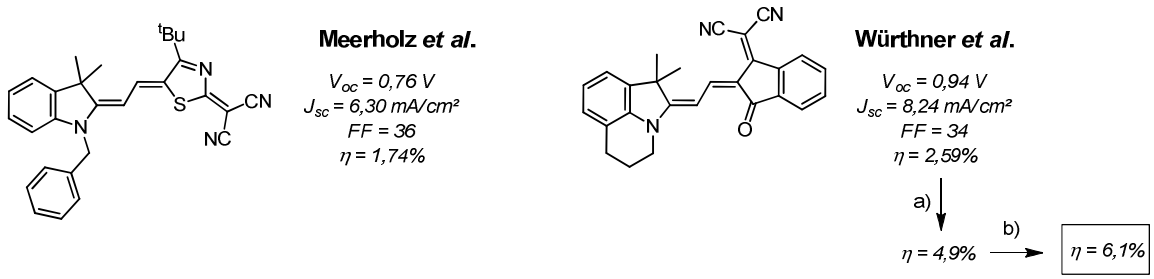


Figure I-38. Premières mérocyanines utilisées en cellules à hétérojonctions volumiques avec du $PC_{61}BM$.[100]
a : performances en bicouches avec du C_{60}, b : en bicouches avec MoO_3.

En 2011, Würthner *et al.* ont réussi à améliorer considérablement les performances de leur molécule (4,9%) en réalisant des cellules à hétérojonctions par évaporation thermique en présence de C_{60}.[101a] Enfin, en améliorant la mobilité des trous en replaçant le PEDOT/PSS par du MoO_3, un rendement de 6,1% a été obtenu.[101b]

4.2.3. Les BODIPYs

Les 4-bora-*3a*,*4a*-diaza-*s*-indacènes, plus communément connus sous le nom de BODIPYs ont été découverts en 1968 par F.H. Kreuzer et A. Treibs.[102] La numérotation des positions des BODIPYs, définie par l'IUPAC, suit celle du *s*-indacène correspondant à son analogue tout carboné. La position *8*- est couramment appelée *pseudo-méso* par analogie avec la position *méso* des porphyrines.

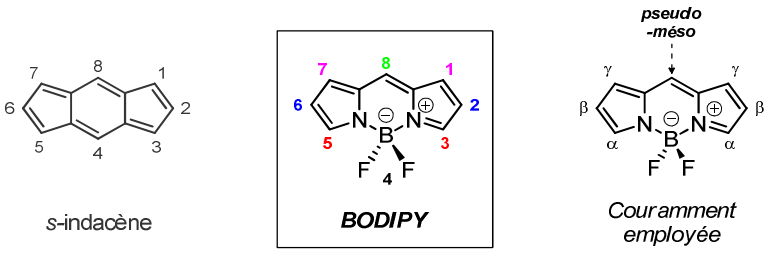


Figure I-39. Numérotation IUPAC des BODIPYs.

[101] a) Kronenberg, N.M.; Steinmann, V.; Bürckstümmer, H.; Hwang, J.; Hertel, D.; Würthner, F.; Meerholz, K. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4193-4197. b) Steinmann, V.; Kronenberg, N.M.; Lenze, M.R.; Graf, S.M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Bürckstümmer, H.; Tulyakova, E.V.; Würthner, F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 888-893.
[102] Treibs, A.; Kreuzer, F.H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208-223.

Ces composés de type monométhine sont généralement obtenus par des condensations pyrroliques avec des aldéhydes ou des chlorures d'acyles. La rigidification du motif cyanine est assurée par un atome de bore tétrahèdrique, inséré lors de la dernière étape de complexation en milieu basique (Figure I-40).

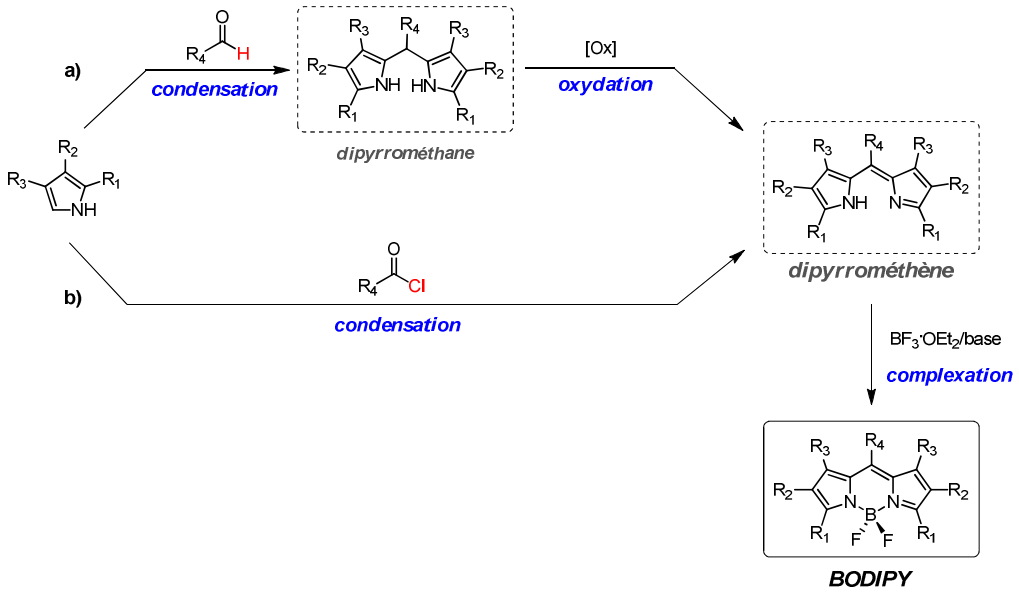


Figure I-40. Deux voies de condensation pyrrolique communément utilisées pour la synthèse des BODIPYs.
a : en trois étapes avec un aldéhyde, b : en deux étapes avec un chlorure d'acyle.

L'introduction de substituants sur l'unité pyrrolique, en amont ou de manière post-synthétique, est relativement simple et permet de moduler la fenêtre d'absorption de ces composés de 500 nm jusqu'au proche infra-rouge, avec des coefficients d'absorption molaire importants (40 000 à >100 000 $M^{-1}.cm^{-1}$).[103,104] De plus, la rigidification du motif monométhine permet de limiter les voies de désexcitation non radiatives et permet ainsi d'observer une émission intense de fluorescence. Les propriétés spectroscopiques d'une sélection de BODIPYs en fonction de leur fonctionnalisation sont présentées dans la Figure I-41 (les couleurs correspondant respectivement à l'absorption des composés). Ces composés sont également reconnus pour leurs grandes stabilités chimique et thermique.

[103] Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932.
[104] Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184-1201.

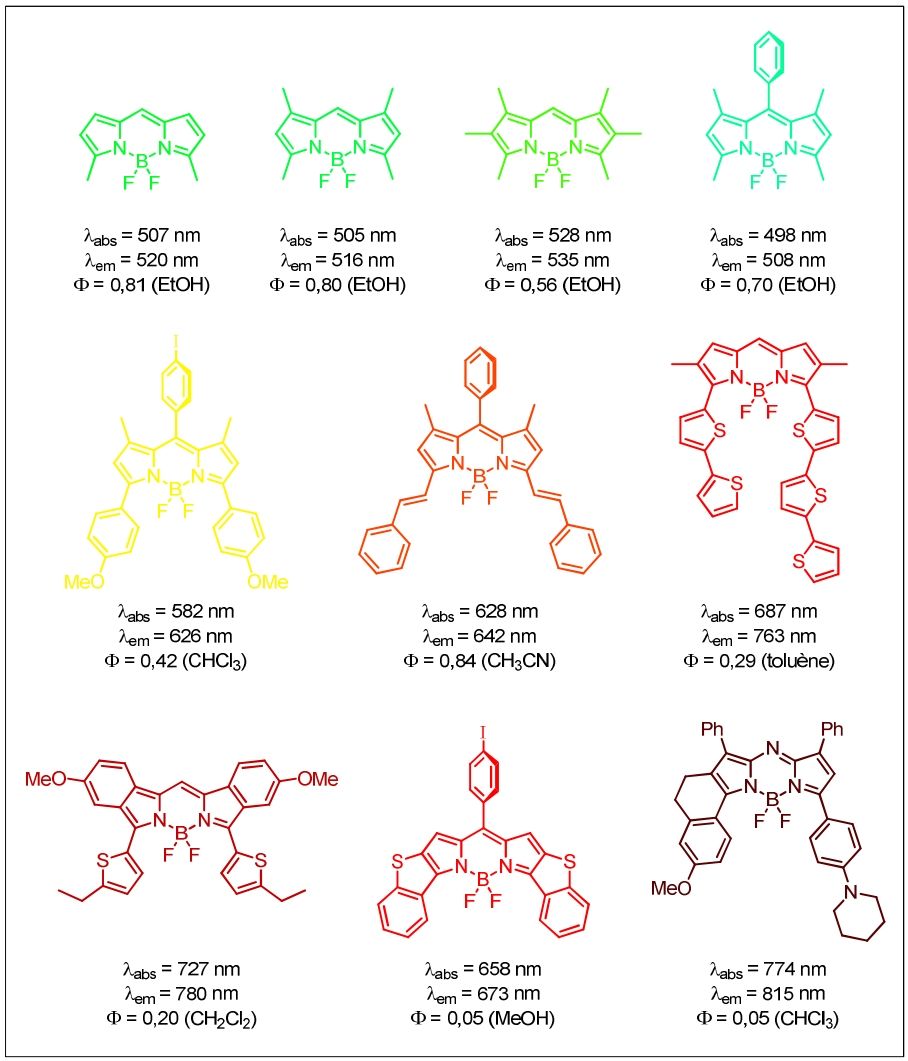


Figure I-41. Exemples de BODIPYs substitués et influence sur leurs propriétés spectroscopiques.[103,105]

Les premiers résultats photovoltaïques obtenus avec des BODIPYs en cellules à hétérojonctions volumiques ont été publiés en 2009 par l'équipe de J. Roncali et notre groupe.[106a,106b] Un rendement de conversion photovoltaïque de 1,34% a été obtenu lors de l'utilisation d'un BODIPY fonctionnalisé avec des substituants vinyliques dans les positions *3*- et *5*- du cœur boradiaza-*s*-indacène avec du $PC_{61}BM$ (Figure I-42). L'insertion d'un motif dithiophène en position *pseudo-méso* (*8*-) a permis d'améliorer la mobilité des trous du BODIPY et d'atteindre un rendement de conversion de 2,17%.[106c] Plus récemment, un record de conversion de 4,70% a été obtenu avec un BODIPY synthétisé au laboratoire, substitué par des groupements

[105] Poirel, A. *Synthèse et étude d'une nouvelle génération de colorants borondipyrrométhènes (BODIPYs) émettant dans le rouge et le proche infrarouge pour des applications biologiques*, PhD dissertation, Université de Strasbourg, **2014**.

[106] a) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2009**, 1673-1675. b) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2298-2300. c) Rousseau, T.; Cravino, A.; Ripaud, E.; Leriche, P.; Rihn, S.; De Nicola, A.; Ziessel, R.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5082-5084

vinyliques dithiényles alkylés en position *ortho* des thiophènes extérieurs (Figure I-42).[107] Ces performances peuvent être corrélées à des mobilités des trous et des électrons remarquables de l'ordre de 10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ combinée à une morphologie contrôlée par la cristallisation après recuit thermique, ainsi qu'une absorption intense entre 300 à 520 nm et entre 600 et 780 nm en solution et jusqu'à 900 nm en film.

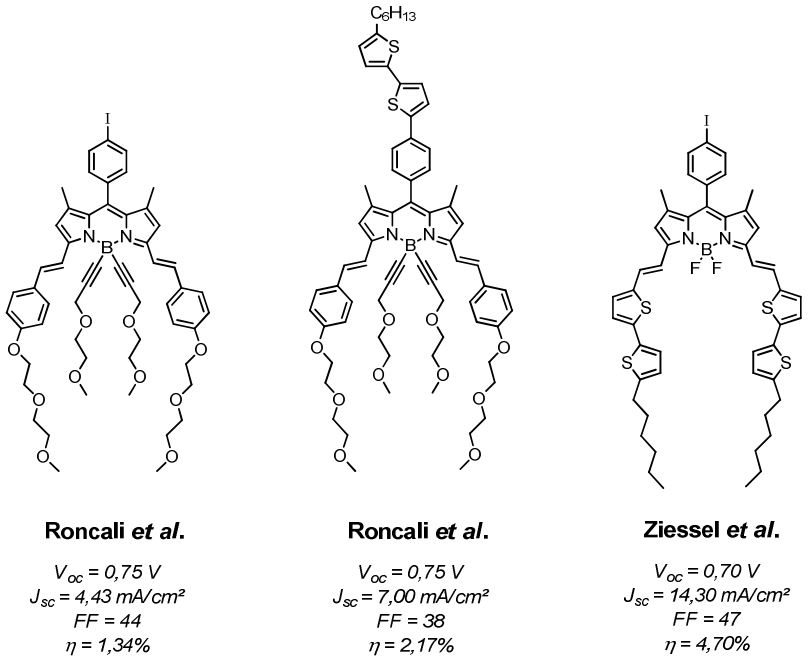


Figure I-42. Premiers BODIPYs utilisés en cellules organiques à hétérojonctions volumiques.[106,107]

4.3. Les isoindigos et les dicétopyrrolopyrroles

Ces deux familles de composés sont constituées de deux motifs lactame conjugués avec le chemin optique (Figure I-43), dont la déficience en densité électronique leur confère un caractère globalement attracteur.[108]

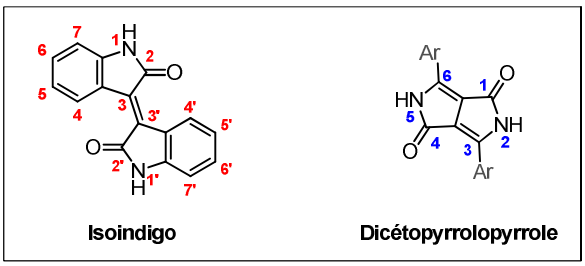


Figure I-43. Structures moléculaires des isoindigos et des dicétopyrrolopyrroles.

[107] Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Retailleau, P.; Rihn, S.; Mirloup, A.; Ziessel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17404-17407.
[108] Robb, M.J.; Ku, S.-Y.; Brunetti, F.G.; Hawker, C.J. *J. Polym. Sci., Part A*, **2013**, *51*, 1263-1271.

En 1992, Havinga *et al.* ont montré que cette propriété peut être utilisée dans la conception de nouveaux polymères organiques, où l'alternance de motifs donneur/accepteur d'électron (D-A-D ou A-D-A) permet de diminuer la bande interdite des matériaux et d'obtenir ainsi des matériaux semi-conducteurs.[109] L'existence de fortes interactions π-π et de nombreuses liaisons hydrogènes intermoléculaires entraîne une insolubilité de ces composés dans la plupart des solvants organiques, qui sont dès lors considérés comme des pigments.[110,111] Néanmoins, la fonctionnalisation des atomes d'azote de ces composés permet d'obtenir des composés solubles dans des solvants usuels.

4.3.1. Les isoindigos

Les isoindigos (ID) sont des isomères de structure de l'indigo, ces deux composés étant naturellement présents dans les feuilles d'*Isatis tinctoria*.[112] À la différence de l'indigo, l'isoindigo présente un chemin optique complètement délocalisé entre les deux groupements lactames, permettant de moduler fortement ses propriétés optiques par l'insertion de substituants sur les groupements indoles. La synthèse la plus efficace des ID consiste en une condensation acido-catalysée entre l'isatin et l'oxoindole (Figure I-44).[113]

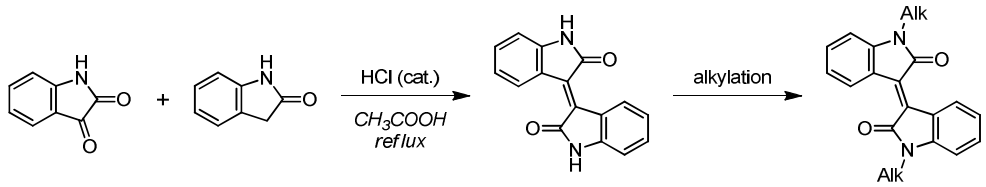


Figure I-44. Synthèse d'isoindigos en deux temps.
Condensation entre l'isatin et l'oxoindole, puis solubilisation par fonctionnalisation des atomes d'azote.

En 2010, Reynolds *et al.* ont été les premiers a présenter les résultats de cellules organiques à hétérojonctions volumiques incorporant un édifice D-A-D à base d'isoindigo.[113] Un rendement de conversion 1,76% a été obtenu dans un premier temps après traitement thermique. En 2012, cette même équipe a publié un rendement de 3,70% avec la même molécule après avoir optimisé la morphologie de la couche active des cellules par l'utilisation de MoO_3, d'un traitement thermique et de deux additifs simultanément.[114]

---

[109] Havinga, E.E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 1-2, 119-126.
[110] von Eller-Pandraud, H. *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 936-939.
[111] a) Lenz, R.; Wallquist, O. *Surf. Coat. Int. Part B: Coat. Trans.,* **2002**, *85*, 1, 19-26. b) Mizuguchi, J.; Grubenmann, A.; Wooden, G.; Rihs, G. *Acta Cryst.* **1992**, *B48*, 696-700.
[112] Maugard, T.; Enaud, E.; Choisy, P.; Dominique, M. *Phytochemistry* **2001**, *58*, 6, 897-904.
[113] a) Flores, J.-C.; Berens, U.; Bienewald, F.; Kirner, H.J.; Turbiez, M.G.R. (CIBA) *Int. Patent WO 2009053291 A1* **2009**, *150*, 495343. b) Mei, J.; Graham, K.R.; Stalder, R.; Reynolds, J.R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660-663.
[114] Graham, K.R.; Wieruszewski, P.M.; Stalder, R.; Hartel, M.J.; Mei, J.; So, F.; Reynolds, J.R. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4801-4813.

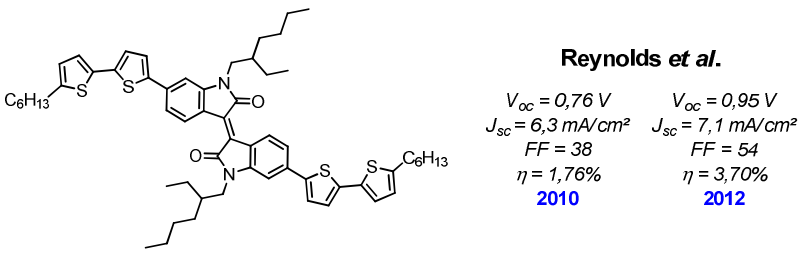


Figure I-45. Édifice D-A-D de Reynolds *et al.* à base d'isoindigo ayant obtenu le record de conversion photovoltaïque de 3,70%.

Le principal atout des ID réside dans leur bonne organisation intermoléculaire. Cette propriété a été très recherchée lors de l'élaboration de dispositifs optoélectroniques à base de polymères d'isoindigos, qui ont présenté d'importantes mobilités de trous (de l'ordre de 1 $cm^2.v^{-1}.s^{-1}$).[115] Néanmoins, à l'heure actuelle, peu de résultats relatifs à l'utilisation d'ID non polymériques en OSC ont été publiés.

4.3.2. Les dicétopyrrolopyrroles

Les 3,6-diaryl-2,5-dihydro-pyrrolo[*3,4-c*]pyrrole-1,4-diones, plus communément connus sous le nom de dicétopyrrolopyrroles (DPPs) ont été découverts fortuitement par Farnum *et al.* en 1974 lors d'une réaction de Reformatsky [116] entre le benzonitrile et le bromoacétate d'éthyle (Figure I-46).[117]

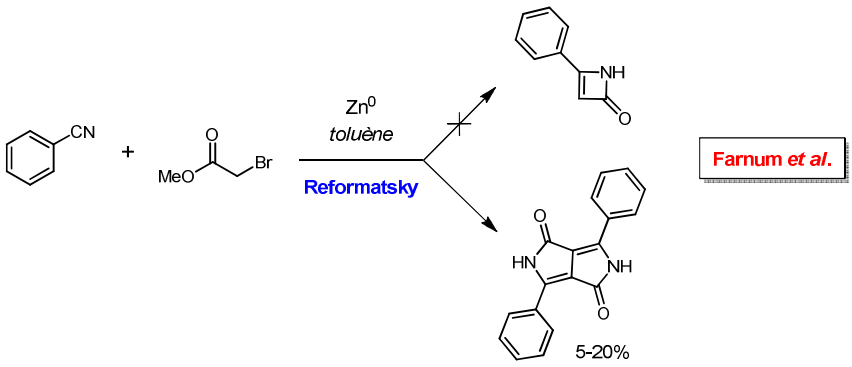


Figure I-46. Synthèse fortuite du DPP par Farnum *et al.*[117]

En 1983, A. Iqbal et L. Cassar ont breveté la synthèse des DPPs pour la firme Ciba-Geigy,[118] ces pigments ayant trouvés de principales applications dans les peintures, les encres, etc.[119] La synthèse proposée des DPPs consiste en une double condensation de dérivés succinates avec des nitriles aromatiques en milieu basique (Figure I-47).

[115] a) Lei, T.; Dou, J.-H.; Pei, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 48, 6457-6461. b) Stalder, R.; Mei, J.; Graham, K.R.; Estrada, L.A.; Reynolds, J.R. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 664-678.
[116] Reformatsky, S. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 1, 1210-1211.
[117] Farnum, D.G.; Mehta, G.; Moore, G.G.I.; Siegal, F.P. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 29, 2549-2552.
[118] a) Iqbal, A.; Cassar, L. *US Patent US 4415685* **1983**. b) Iqbal, A.; Jost, M.; Kirchmayr, R.; Pfenninger, J.; Rochat, A.; Wallquist, O. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 8-9, 615-643.
[119] Hao, Z.; Iqbal, A. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 203-213.

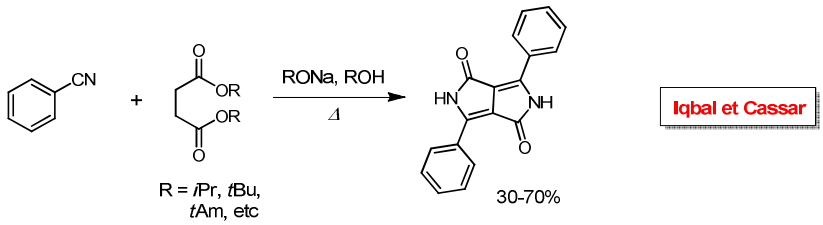


Figure I-47. Synthèse des DPPs proposée par Iqbal et Cassar.[118]

L'analyse de la structure moléculaire des DPPs permet d'identifier de nombreux sites potentiels réactifs vis-à-vis d'électrophiles ou de nucléophiles (Figure I-48). Néanmoins, la plupart des modifications effectuées sur ces composés sont réalisées dans le but de conserver le motif bis-lactame intact et consistent donc en la substitution des atomes d'azote,[120] en des transformations nucléophiles des carbonyles des groupements lactames,[121,122] ainsi que des substitutions électrophiles sur les groupements aryles périphériques.[123]

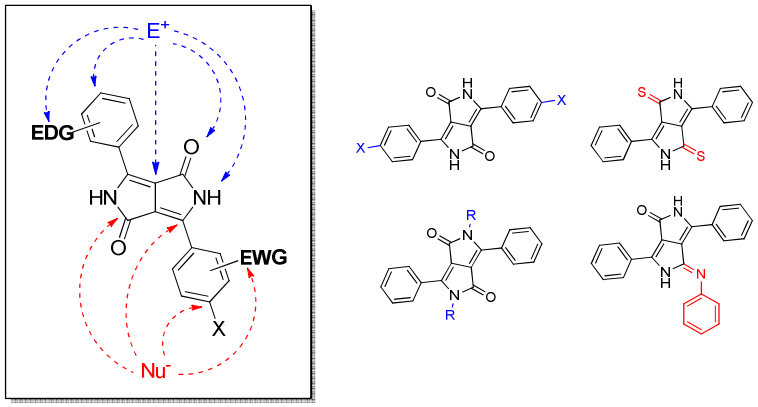


Figure I-48. Mise en évidence des sites réactionnels des pigments DPPs [118b] **et réactions couramment observées.**

Les modifications effectuées sur le cœur bis-lactame résultent en une modulation des propriétés optiques des DPPs, permettant de couvrir une large gamme spectrale de 400 nm jusqu'au proche infra-rouge [122,124] et d'envisager de nouvelles applications pour ces composés solubles, dans l'optoélectronique par exemple.[125]

En 2008, Nguyen *et al.* ont présenté les premiers résultats photovoltaïques obtenus à partir de DPPs en OSC à hétérojonctions volumiques.[126a] Un thiényle DPP substitué symétriquement par

[120] Potrawa, T.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1075-1078.
[121] Closs, F.; Gompper, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 6, 552-554.
[122] Fischer, G.M.; Ehlers, A.P.; Zumbusch, A.; Daltrozzo, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 20, 3750-3753.
[123] Buckles, R.E.; Miller, J.L.; Thurmaier, R.J. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 888-892.
[124] Fischer, G.M.; Klein, M.K.; Daltrozzo, E.; Zumbusch, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *19*, 3421-3429.
[125] Faulkner, E.B.; Schwartz, R.J. *High Performance Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim, 191, **2009**.
[126] a) Tamayo, A.B.; Walker, B.; Nguyen, T.Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11545-11551. b) Tamayo, A.B.; Dang, X.D.; Walker, B.; Seo, J.; Kent, T.; Nguyen, T.Q. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 103301. c) Walker, B.; Tamayo, A.B.;

des groupements dithiényles alkylés a présenté un rendement de conversion photovoltaïque de 2,3% en présence de $PC_{61}BM$. Dans un second temps, le remplacement des groupements *t*-Boc (tert-butyloxycarbonyle) substituant les atomes d'azote des lactames par des chaînes 2-éthylhexyles, ont permis d'atteindre un rendement de conversion de 3,0%.[126b] De nombreuses modifications des groupes terminaux ont ensuite été étudiées, notamment par l'insertion de groupements benzofurane (4,4%),[126c] des sélénophènes (1,5%)[127] encore des hydrocarbures aromatiques polycyliques, de type pyrène (4,1%).[128]

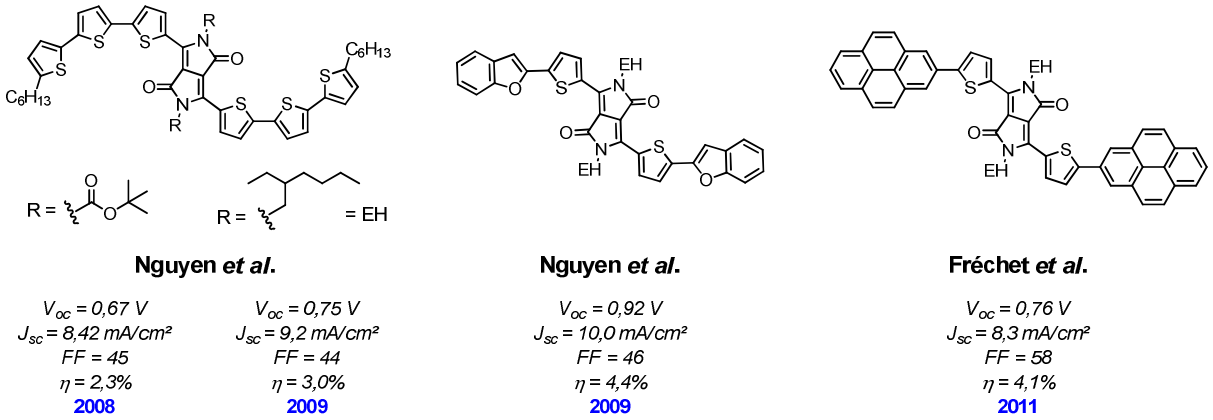


Figure I-49. Performances de DPPs en OSC à hétérojonctions volumiques.[126-128]

Fréchet *et al.* ont ainsi démontré qu'un choix judicieux des groupements terminaux permettent de contrôler l'organisation intermoléculaire et ainsi de générer des chemins de percolation efficaces quant à l'extraction des charges jusqu'aux électrodes.[128] En plus de présenter une bonne organisation intermoléculaire, les DPPs présentent la particularité d'être ambipolaires, c'est-à-dire de transporter les trous, mais également les électrons ; généralement des valeurs équilibrées de l'ordre de 10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ont été obtenues.[126b]

5. Améliorations envisageables des dispositifs photovoltaïques à petites molécules

Nous venons de voir que de nombreux colorants ont montré des résultats prometteurs en cellules photovoltaïques à hétérojonctions volumiques. En plus de l'importante modulation des propriétés optiques de ces matériaux, ces résultats sont généralement expliqués par une bonne organisation intermoléculaire dirigée par des interactions π-π, donnant naissance à des nano-

Dang, X.-D.; Zalar, P.; Seo, J.H.; Garcia, A.; Tantiwiwat, M.; Nguyen, T.Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 19, 3063-3069.

[127] Mazzio, K.A.; Yuan, M.; Okamoto, K.; Luscombe, C.K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 271-278.

[128] Lee, O.P.; Yiu, A.T.; Beaujuge, P.M.; Woo, C.H.; Holcombe, T.W.; Millstone, J.E.; Douglas, J.D.; Chen, M.S.; Fréchet, J.M.J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 45, 5359-5363.

domaines favorables à la diffusion des excitons et à la séparation des charges. Les différents colorants utilisés présentent classiquement des mobilités de trous de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, tandis que la mobilité des électrons, assurée traditionnellement par des fullerènes ($PC_{61}BM$ ou $PC_{71}BM$) est communément admise de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.[129] Afin d'obtenir des dispositifs plus performants, de nombreuses équipes ont essayé d'équilibrer les valeurs des mobilités de trous et des électrons, notamment par l'insertion de modules reconnus en optoélectronique pour leurs capacités à promouvoir ces transports.[130] Parmi ces matériaux, on retrouve les polythiophènes, mais également les amines aromatiques tertiaires, telles que les triphénylamines.[131,132]

5.1. Insertion de triphénylamines

La plupart des travaux effectués avec des matériaux intégrant des motifs triphénylamines ou carbazoles consiste en la synthèse d'édifices de type D-A-D ou D-A-A, où la création d'un gradient de densité électronique a été envisagée afin d'observer une meilleure diffusion et dissociation des excitons.

En 2006 Li *et al.* ont synthétisé une série d'édifices de type D-A-D incorporant un motif benzothiadiazole (accepteur) et deux triphénylamines (donneuses), reliés par des liaisons vinyliques.[133] Ils ont ainsi montré qu'en fonction de la nature de l'espaceur ou de son alkylation des rendements de conversion photovoltaïque de 0,26 à 1,44% pouvaient être obtenus (Figure I-50). En 2010, Zhan *et al.* ont cette fois étudié les performances des dispositifs en fonction de la nature du motif accepteur au sein de l'édifice D-A-D. Ils ont observé une augmentation significative du rendement de conversion de 2,86% à 3,73%, respectivement pour le benzothiadiazole [134] et pour le thiazolothiazole [135] (Figure I-50). Ces améliorations ont été attribuées à une augmentation de l'absorption par une meilleure organisation en nano-domaines, une augmentation de la mobilité des trous, ainsi qu'un meilleur équilibre entre les mobilités de trous et des électrons.

---

129 Fall, S.; Biniek, L.; Leclerc, N.; Lévêque, P.; Heiser, T. *Appl.Phys. Lett.* **2012**, *101*, 123301.
130 Shirota, Y. *J. Chem. Mater.* **2000**, *10*, 1-25.
131 Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.
132 Ning, Z.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2009**, 5483-5495.
133 a) He, C.; He, Q.; He, Y.; Li, Y.; Bai, F.; Yang, C.; Ding, Y.; Wang, L.; Ye, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1815-1827. b) Deng, D.; Yang, Y.; Zhang, J.; He, C.; Zhang, M.; Zhang, Z.-G.; Zhang, Z.; Li, Y. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 614-622.
134 Fan, H.; Shang, H. ; Li, Y.; Zhan, X. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 133302-133303.
135 Shi, Q.; Cheng, P.; Li. Y.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 63-67.

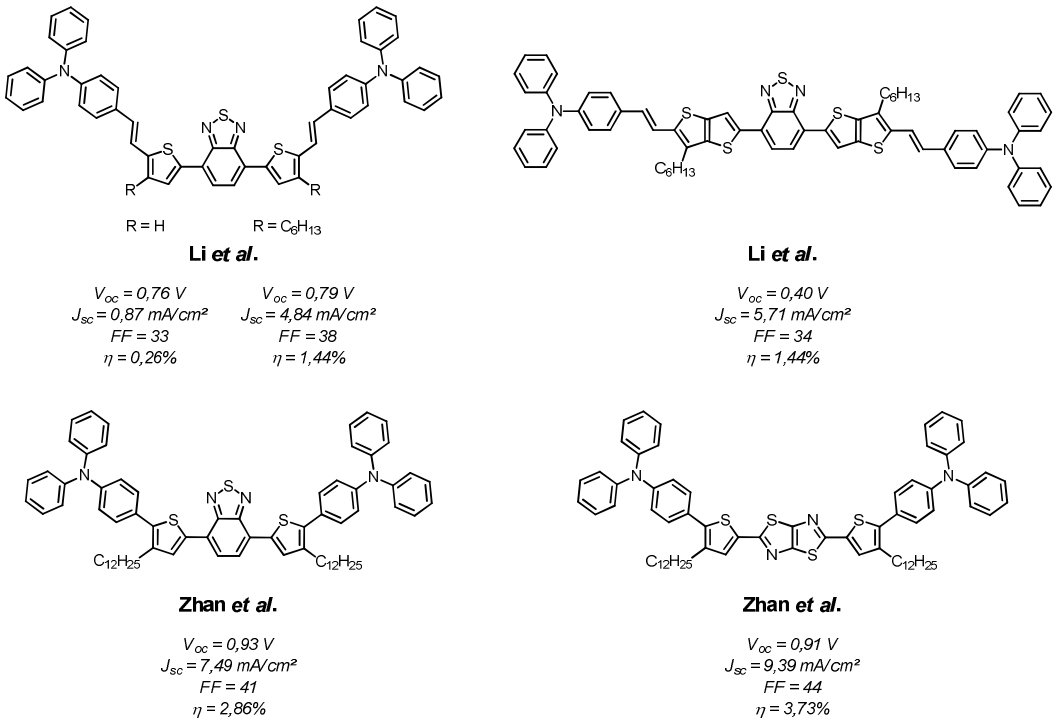


Figure I-50. Premiers résultats photovoltaïques d'édifices D-A-D intégrant des motifs triphénylamine.[133-135]

La modulation du caractère donneur/accepteur des édifices a ensuite fait l'objet de recherches intensives de la part de Y.-H Chen et K.-T. Wong, par incorporation d'unités contenant des groupements nitrile.[136] Les édifices ayant présenté les meilleurs résultats présentent une structure D-A-A : avec une amine aromatique tertiaire terminale, un accepteur modéré central (benzothiadiazole ou pyrimidine) et enfin un groupement dicyanovinylène très accepteur (Figure I-51). Des dispositifs à hétérojonctions en bicouches déposés par évaporation thermique ont fourni d'excellents résultats de 5,8% et 6,4%. Les études spectroscopiques de ces édifices ont montrées un élargissement significatif de l'absorption des composés formulés en films (de 300 à 800 nm).

[136] a) Chiu, S.-W.; Lin, L.-Y.; Lin, H.-W.; Liu, Y.-H.; Huang, Z.-Y.; Lin, Y.-T.; Lin, F.; Chen, Y.-H.; Wong, K.-T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1857-1859. b) Lin, H.-W.; Lin, L.-Y.; Chen, Y.-H.; Chen, C.-W.; Lin, Y.-T.; Chiu, S.-W.; Wong, K.T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7872-7874. c) Lin, L.-Y.; Chen, Y.-H.; Huang, Z.-Y.; Lin, H.-W.; Chou, S.-H.; Lin, F.; Chen, C.-W.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15822-15825.

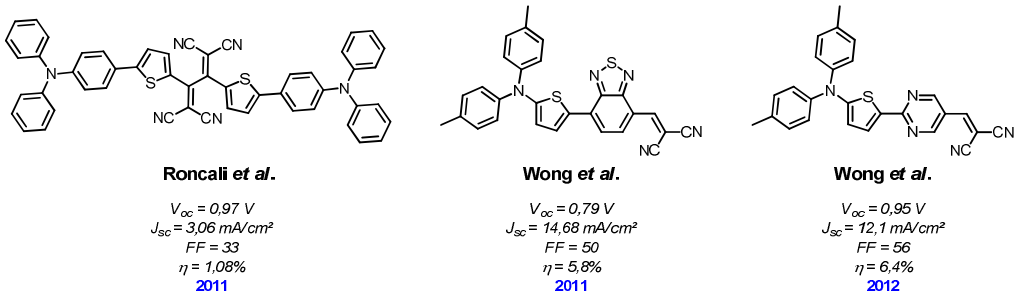


Figure I-51. Édifices de type D-A-D ou D-A-A à base d'amines aromatiques tertiaires intégrant des motifs dicyanovinyliques.

De plus de part la structure moléculaire des triphénylamines, des édifices en forme d'étoile ont également pu être synthétisés (Figure I-52). Roncali *et al.* ont été les premiers à publier une structure $D(D)_3$ présentant un rendement de conversion faible (0,32%), malgré une excellente mobilité des trous de $1{,}1\times10^{-2}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.[137a] En 2011, Roncali *et al.* ont synthétisé un édifice $D((D)(A_2))$ et ont illustré l'importance de l'insertion de groupements attracteurs (ici dicyanovinylène) quant à l'efficacité de ce type d'édifices, en obtenant un rendement de conversion de 2,02%.[137b] Zhan *et al.* ont également proposé une version $D(AD)_3$ qui a obtenu un record de conversion pour ce type d'édifices, avec un rendement de 4,3%.[138] L'insertion des motifs accepteurs benzothiadiazoles a permis d'élargir considérablement la fenêtre d'absorption de l'édifice moléculaire à l'état solide et d'obtenir une organisation intermoléculaire structurée en nano domaines, favorable à la séparation des charges.

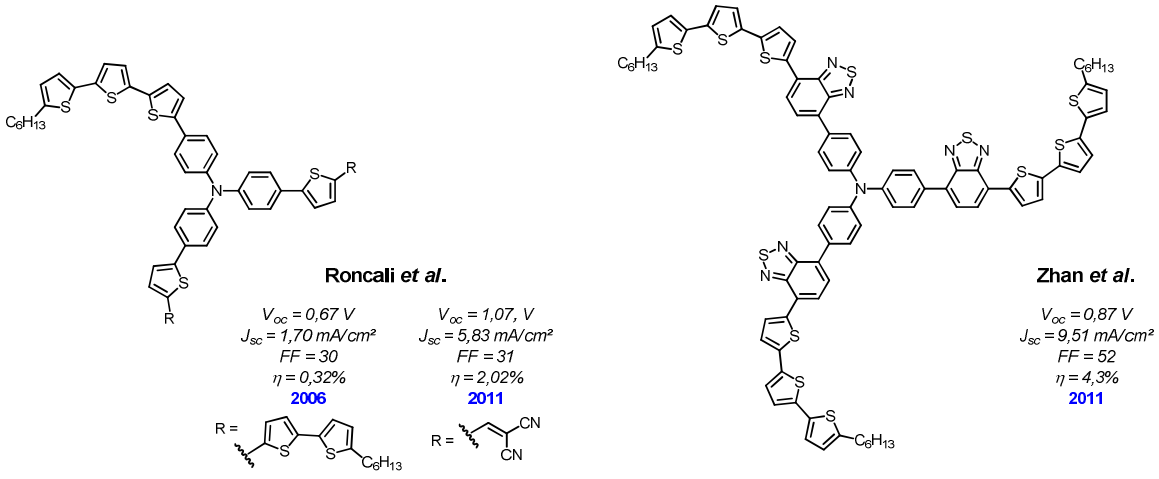


Figure I-52. Édifices en forme d'étoiles construits autour d'une triphénylamine et leurs performances en OSC.[137-138]

[137] a) Cravino, A.; Roquet, S.; Aleveque, O.; Leriche, P.; Frere, P.; Roncali, J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2584-2590. b) Ripaud, E.; Rousseau, T.; Leriche, P.; Roncali, J. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 540-545.
[138] Shang, H.; Fan, H.; Liu, Y.; Hu, W.; Li, Y.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1554-1557.

Ces résultats suggèrent donc qu'une voie de recherche à explorer en OSC réside dans la combinaison de multiples unités attractrices, liées de manière covalente, avec un centre triphénylamine, de manière à moduler les propriétés physico-chimiques ainsi que la mobilité des trous des matériaux.

5.2. Combinaisons de colorants et élaboration de concentrateurs d'énergie

Les colorants énumérés ci-dessus présentent l'avantage de pouvoir moduler relativement facilement leur longueur d'onde d'absorption par des transformations synthétiques, afin de cibler une fenêtre spectrale spécifique. Néanmoins, il est relativement difficile d'obtenir un colorant absorbant de 400 nm au proche infrarouge.

Une solution à ce problème peut être apportée par l'étude des systèmes biologiques impliqués dans la photosynthèse, où de multiples molécules antennes (chlorophylles, carotènes, lutéine, lycopène, etc) servent à collecter l'énergie lumineuse, avant de la concentrer vers un centre organométallique capable de promouvoir un transfert d'électron (Figure I-53).[139] Ces organisations sont essentielles dans les systèmes biologiques, puisqu'ils permettent de limiter le nombre de complexes à charges séparées très énergivores pour les cellules.[140,141]

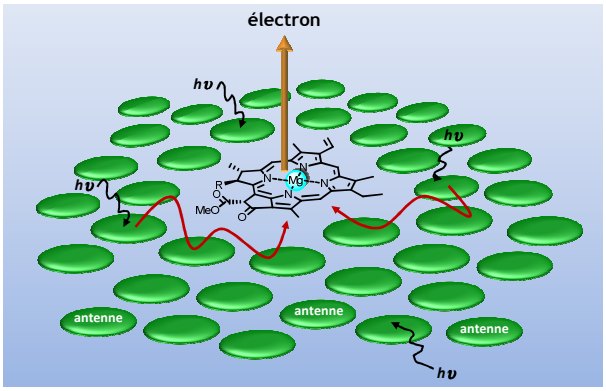


Figure I-53. Schématisation d'une étape de collecte de l'énergie lumineuse lors de la photosynthèse.

Depuis les années 1990, de nombreux groupes essayent de réitérer ces étapes de concentration d'énergie par l'élaboration de systèmes complexes multi-chromophoriques, incorporant le plus souvent des porphyrines.[142] Un des pionniers dans le domaine est J.S. Lindsey

[139] Scholes, G.D.; Fleming, G.R.; Olaya-Castro, A.; van Grondelle, R. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 763-774.
[140] Wasielewski, M.R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051-5066.
[141] Green, B.R.; Parson, W.W. Light-Harvesting Antennas in Photosynthesis in Advances in Photosynthesis and Respiration, Kluwer Academic Publishers, **2003**.
[142] a) Gust, D.M.; Moore, T.A.; Moore, A.L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890-1898. b) Wasielewski, M.R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910-1921. c) Holten, D.; Bocian, D.F.; Lindsey, J.S. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1, 57-69. d) van Grondelle, R.; Novoderezhkin, V.I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 793-807. e) Guldi, D.M. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22-36. f) Imahori, H.; Sakata, Y. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537-546.

qui a synthétisé de multiples assemblages de porphyrines, séparées par des espaceurs arylacétylènes assurant leur indépendance électronique. Un des exemples le plus classique est présenté dans la Figure I-54. [143a] Cet édifice linéaire a permis d'illustrer le concept de transfert d'énergie en cascade, correspondant à un transfert d'énergie électronique (EET) directionnel d'un BODIPY terminal, ayant absorbé l'énergie lumineuse à 485 nm, vers des porphyrines de Zn dans un premier temps, avant d'observer l'émission > 600 nm du chromophore de plus basse énergie, ici la porphyrine non-métallée. Une efficacité globale de 76% a été déterminée pour cet édifice. En comparant les données expérimentales et prévisions théoriques, Lindsey *et al.* ont montré que les deux mécanismes de Förster et de Dexter étaient impliqués afin d'expliquer les EET observés pour ce système.

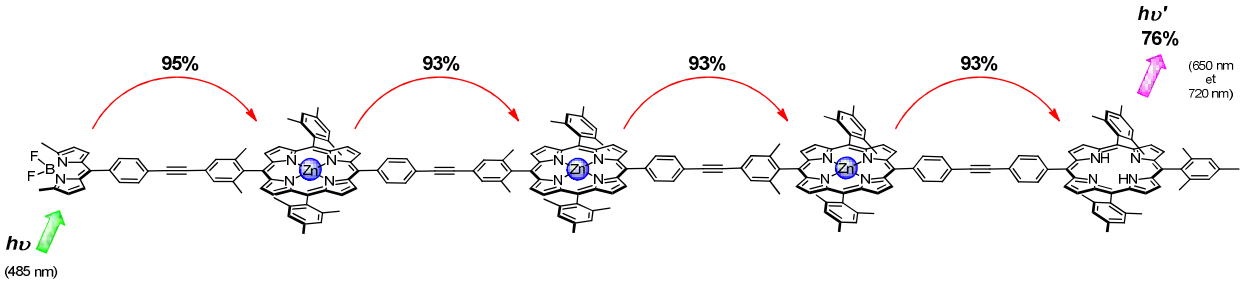


Figure I-54. Système multi-chromophorique linéaire élaboré par J.S. Lindsey *et al.* [143a]

D'autres édifices multi-chromophoriques en forme de T ont été synthétisés et étudiés par Lindsey *et al.* La Figure I-55 présente un système comprenant un BODIPY (entrée de l'énergie lumineuse dans le système) et trois porphyrines différentes (Zn, Mg et non métallée), où l'indépendance moléculaire est assurée par les ponts phénylacétylène. La direction des EET est gouvernée par les niveaux énergétiques des molécules, respectivement ($LUMO_{BODIPY} > LUMO_{ZnP} > LUMO_{MgP} > LUMO_{P\text{-}H2}$), tandis que les vitesses de transfert associées sont fortement dépendantes de la distance et de l'orientation des molécules.[143b] Une efficacité globale de transfert d'énergie de 95% a été déterminée en environ 250 (± 30) ps pour cet édifice, malgré une géométrie en T moins favorable aux EET.

[143] a) Wagner, R.W.; Lindsey, J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759-9760. b) Lammi, R.K.; Wager, R.W.; Ambroise, A.; Diers, J.R.; Bocian, D.F.; Holten, D.; Lindsey, J.S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5341-5352.

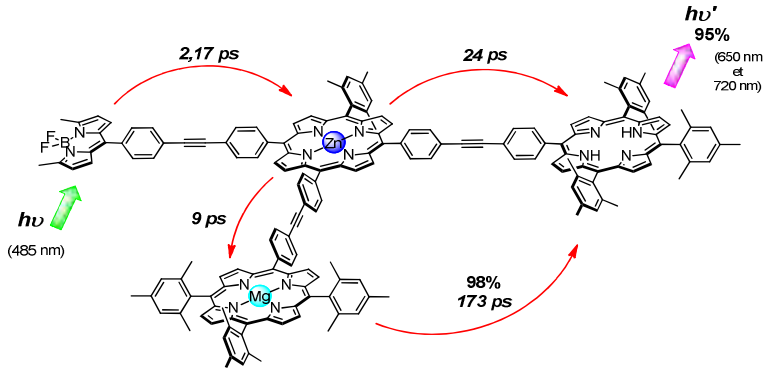


Figure I-55. Système multi-chromophoriques en T élaboré par J.S. Lindsey *et al.* [143b]

Ces travaux de concentration d'énergie lumineuse ont donné naissance au concept de photosynthèse artificielle, avec des applications variées telles que la génération d'hydrogène,[142a,144] le stockage d'énergie sous la forme d'états à charges séparées avec des durées de vie de plusieurs picosecondes [145] jusqu'à plusieurs secondes.[146]

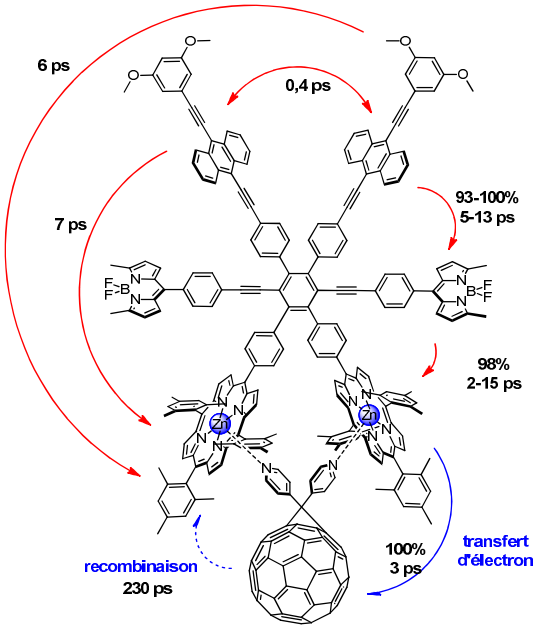


Figure I-56. Heptade synthétisée par Gust *et al.* [145]
Mise évidence de multiples processus de transfert d'énergie entre les différents colorants et un état à charges séparées, favorable à un stockage d'énergie, lors de la coordination d'un fullerène.

Plus récemment des tels édifices multi-chromophoriques complémentaires dans leurs longueurs d'onde d'absorption ont trouvé des applications en cellules photovoltaïques organiques

[144] a) Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198-205. b) Hammarström, L.; Styring, S. *Phil. Trans. R. Soc. B* **2008**, *363*, 1283-1291.
[145] Terazono, Y.; Kodis, G.; Liddell, P.A.; Garg, V.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; Gust, D. *J. Phys. Chem B* **2009**, *113*, 7147-7155.
[146] Imahori, H. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1425-1433.

de type Grätzel.[147] Néanmoins, à l'heure actuelle, les résultats obtenus par exemple avec les dyades et triades synthétisées par Odobel *et al.* (Figure I-57) restent relativement en dessous des meilleurs colorants déjà utilisés en DSSC.

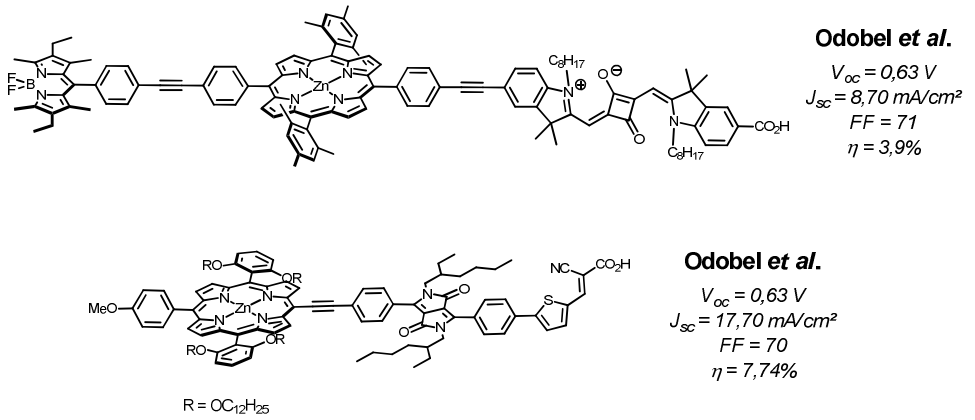


Figure I-57. Triade et dyade synthétisées par Odobel *et al.* et leurs performances en DSSC.[147b,147c]

Le concept de concentration d'énergie lumineuse au travers du développement de colorants panchromatiques semble donc être prometteur. Toutefois, un choix adéquat des colorants et de leurs niveaux énergétiques respectifs doit être respecté,[148] afin d'obtenir des édifices où la concentration d'énergie est dirigée vers la molécule impliquée dans le transfert électronique avec le matériau accepteur des dispositifs photovoltaïques (PCBM généralement).

5.3. Amélioration des process et ingénierie des dispositifs OPV

L'obtention de cellules photovoltaïques organiques plus performantes avec des petites molécules est également envisageable en travaillant sur l'ingénierie des dispositifs ou encore sur les méthodes de dépôt des couches actives, etc. Il est important de rappeler que les molécules sont responsables de la génération du photo-courant, néanmoins leur efficacité est fortement dépendante de paramètres extérieurs. Ces considérations sont intéressantes et complexes, mais ne feront pas l'objet d'une discussion dans ce manuscrit.

6. Objectifs du travail de thèse

Ces travaux de thèse s'orientant autour de l'élaboration de nouveaux colorants à base de DPPs et de BODIPYs pour des applications en cellules photovoltaïques organiques à hétérojonctions volumiques. Différents axes de recherche ont été examinés, tels que l'amélioration de l'organisation intermoléculaire par l'insertion de groupements polycycliques

147 a) Imahori, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6130-6143. b) Warnan, J.; Buchet, F.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 15, 3944-3947. c) Favereau, L.; Warnan, J.; Anne, F.B.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Jacquemin, D.; Odobel, F. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7572-7575.
148 Ziessel, R.; Harriman, A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 611-631.

structurants, l'augmentation de la mobilité des trous des matériaux par l'insertion d'amines tertiaires aromatiques ou de polythiophènes ou encore la synthèse de composés multi-chromophoriques présentant une absorption panchromatique dans la fenêtre spectrale souhaitée.

Le chapitre II est issu d'une réflexion sur la possibilité de structuration/d'organisation des matériaux au sein des dispositifs. Dans cette optique des composés polycycliques aromatiques mono-fonctionnalisés ont été synthétisés. La première partie du chapitre II sera consacrée à la synthèse du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène par des réactions de cyclisation oxydante, ainsi qu'à l'élaboration de nouveaux colorants basés sur ce motif. La seconde partie du chapitre II présentera la synthèse d'un hydrocarbure polycyclique hétéroaromatique : le benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène, ses travaux de dérivatisation et des tentatives d'application.

Le chapitre III sera consacré à l'élaboration de nouveaux colorants de type BODIPY dont la planéité et la délocalisation électronique a été étendue par la cyclisation oxydante intramoléculaire post-synthétique de groupements dithiényles.

Dans le chapitre IV une approche différente a été envisagée, par la conception d'édifices triadiques où des phénomènes de concentration d'énergie pourraient être obtenus à la manière de la photosynthèse. Cette photosynthèse artificielle reposerait sur des processus de concentration d'énergie par transfert d'énergie lumineuse et augmentation de la densité électronique par l'insertion de modules réducteurs. Ces processus ont été étudiés par spectroscopies statiques et résolues dans le temps.

Enfin, le chapitre V présentera la synthèse de colorants à base de BODIPYs fonctionnalisés par un groupement gallate en position *pseudo-méso* et des amines aromatiques tertiaires en positions pyrroliques, permettant de moduler leurs propriétés optiques et électroniques, ainsi que d'apporter une structuration au matériau.

Chapitre II. Élaboration de plateformes structurantes à base d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

Introduction : présentation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés issus de la pyrolyse et de la combustion incomplète de matière organique, à très hautes températures; ces processus peuvent être d'origines naturelle ou anthropique.[149,150] Ces composés sont basés sur un motif de construction itératif de type benzénique, riches en atomes de carbone et d'hydrogène, leur conférant ainsi une grande hydrophobicité. Toutefois, si une source d'hétéroatome (soufre, azote, …) est présente dans le milieu pyrolytique, l'incorporation de ces éléments peut être observée, conduisant à une sous-famille appelée hydrocarbures hétéroaromatiques polycycliques (HhAPs).

Ces molécules sont le plus souvent retrouvées sous forme de particules et ont été identifiées comme toxiques et nocives pour les organismes aquatiques ou terrestres ; elles ont donc été classées comme étant des polluants cancérigènes à hauts risques.[151,152,153] Cependant, ces molécules ont également suscité un fort intérêt pour les sciences des matériaux, notamment dans le domaine de l'optoélectronique, de par leurs propriétés structurantes, optiques et électroniques remarquables. [77,154] Par ailleurs, ces édifices moléculaires permettent de mimer la surface d'édifices macroscopiques comme les nanotubes de carbones, le graphène ou les nanorubans de carbone [155] et ainsi d'étudier à l'échelle de la molécule, les phénomènes de surface se produisant au sein de ces nano-objets.

---

149 Zander, M. *The Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds*, vol. 3 Part A, O. Hutzinger, Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, **1980**.
150 Marinov, N. M.; Pitz, W.J.; Westbrook, C.K.; Castaldi, M.J.; Senkan, S.M. *Combust. Sci. Technol.* **1996**, *116*, 211-287.
151 Amellal, N.; Portal, J. M.; Berthelin J. *Appl. Geochem.*, **2001**, *16*, 1611-1619.
152 Luch, A. *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Imperial College Pr, London, **2005**.
153 Baird, W.M.; Hooven, L.A.; Mahadevan, B. *Environ. Mol. Mutagen.*, **2005**, 45, *2-3*, 106-114.
154 Harvey, R.G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,* Wiley-VCH, New York, **1997**.
155 Kuc, A.; Heine, T.; Seifert, G. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 085430.

1. Structures et propriétés des HAPs

1.1. Architecture

La tailles des HAPs est variable et peut être modulée par le nombre *n* de cycles benzéniques constituant le squelette ; le plus petit HAP connu est le naphtalène (*n* = 2) et le plus grand est le graphène, où le nombre de cycles aromatiques fusionnés est infini. Des noms triviaux ont été donnés aux composés de petite taille[156] ; les plus importants étant présentés sur la Figure II-1.

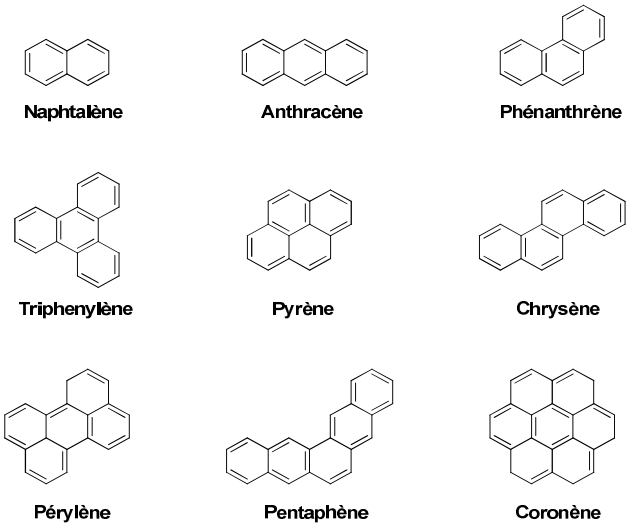


Figure II-1. Structures de Kékulé des principaux HAPs classiques.

L'augmentation de taille et de ce fait de la surface relative des HAPs est dépendante de l'agencement des cycles benzéniques. La brique de construction étant de forme hexagonale, il est possible d'envisager une propagation spatiale selon six axes.

Des molécules comportant le même nombre de cycles *n* seront appelées isomères de HAPs. Les isomères de HAPs peuvent être subdivisés en deux catégories : les composés kata-annelés formés par disposition linéaire ou angulaire des cycles et les composés péri-condensés formés par la disposition compacte des cycles benzéniques.[149] La différentiation entre ces deux catégories repose sur le nombre de liaisons dans lesquelles sont engagés les carbones liant les cycles. C'est pourquoi un carbone partagé entre deux cycles appartiendra à la famille kata-annelée (anthracène et phénanthrène), alors qu'un carbone partagé entre trois cycles entrainera l'appartenance aux péri-condensés (pyrène).

Si les combinaisons possibles sont relativement simples pour des nombres de cycles peu élevés (*n* = 3 ou 4), l'addition de cycles supplémentaires entraînera rapidement un nombre très important d'isomères (32 pour *n* = 6 ou 333 pour *n* = 7 par exemple).[149]

[156] IUPAC; *Nomenclature of Organic Chemistry*: *Blue Book, Section A* (IUPAC Publications), Pergamon Press, Oxford, **1979**.

Tableau II-1. Liste exhaustive des combinaisons possibles pour n = 3 et n = 4.

	n = 3 *(3 isomères)*	*n* = 4 *(7 isomères)*
composés **kata-annelés**	Anthracène Phénanthrène	Triphénylène Benzo[*c*]phénanthrène Chrysène Tétraphène Tétracène
composés **péri-condensés**	Phénalène	Pyrène Benzo[*d,e*]anthracène

1.2. Morphologie

La planéité des HAPs est conditionnée par l'agencement des cycles benzéniques ; les composés peuvent être plus ou moins plans en fonction de la présence et du nombre de régions appelées"bay", "cove" et "fjord".[157,158] En effet, ces renfoncements plus ou moins prononcés dans le squelette des HAPs entraînent des gênes stériques entre les atomes d'hydrogène périphériques et de ce fait des distorsions angulaires sont observées (Figure II-2).

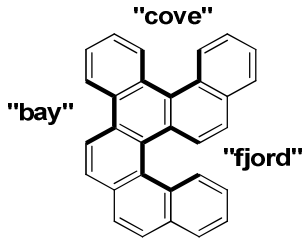


Figure II-2. Impact de l'agencement des cycles sur la morphologie des HAPs.

L'organisation intermoléculaire de ces squelettes aromatiques polycycliques peut se faire principalement selon deux modes : en forme de T ("edge-to-face") ou en strates ("face-to-face").[159] Afin de tendre vers une énergie interne la plus faible possible, un édifice cherchera à adopter un empilement ordonné. La nature et le nombre d'interactions, essentiellement de type π-π et de type Van der Waals, conditionnera la stabilité de l'empilement ; des structures cristallines translucides ou colorées de HAPs ont ainsi pu êtres obtenues.

[157] Bjørseth, A. *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment*, Ph.D. thesis, University of Oslo, **1979**.
[158] Rieger, R.; Müllen, K. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315-325.
[159] Sinnokrot, M.O.; Valeev, E.F.; Sherril, C.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887-10893.

1.3. Propriétés intrinsèques liées à la morphologie

1.3.1. Solubilité

La forte teneur en atomes de carbone et d'hydrogène confère un caractère hydrophobe aux HAPs, qui ne permet pas leur solubilisation en milieu aqueux. Un empilement ordonné et compact des squelettes empêche l'insertion de molécules au sein des différents plans, entraînant également des difficultés de solubilisation de ces composés dans les solvants organiques. La faible solubilité généralement observée pour les HAPs n'est pas conditionnée uniquement par leur poids moléculaire, mais aussi par leur morphologie. En effet, la présence de distorsions angulaires ou de substituants en périphérie peut permettre de pallier ces problèmes de solubilité.

1.3.2. Stabilité et réactivité

Une technique de choix permettant d'observer la réactivité des HAPs est l'utilisation de la méthode du sextet de Clar.[160] Celle-ci repose sur la mise en évidence de cycles benzénoïdes et de liaisons de type oléfinique au sein d'une molécule, utilisée dans le but de mettre en évidence les sites réactionnels préférentiels. Trois règles doivent être respectées : a) les cycles benzénoïdes ne sont jamais dessinés dans des cycles adjacents, b) les cycles non benzénoïdes sont soit vides, soit respectent la structure de Kékulé, c) un nombre maximum de cycles benzénoïdes doivent être envisagés pour une molécule, en respectant les règles a et b (Figure II-3).

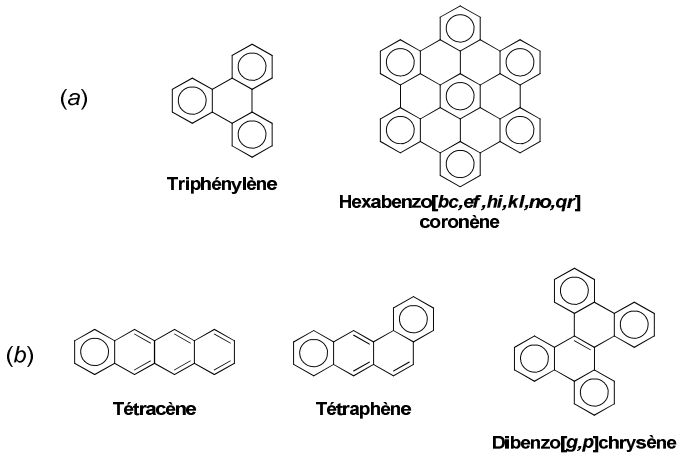


Figure II-3. Illustration de structures de Clar.
a : tout benzénoïde, *b :* partiellement oléfinique.

Cette théorie permet d'établir une échelle de stabilité des HAPs, inversement proportionnelle à une échelle de réactivité, expliquant que des structures purement benzénoïdes soient beaucoup plus stables que d'autres présentant des liaisons de type oléfinique. Cette stabilité s'accroit avec

[160] Clar, E. *The Aromatic Sextet*, Wiley: London, **1972**

l'augmentation du nombre de cycles benzénoïdes.[161] Un classement croissant de stabilité peut être établi : tétracène < tétraphène < dibenzo[*g,p*]chrysène < triphénylène < hexabenzo[*bc,ef,hi,kl,no,qr*]coronène. La présence de distorsions angulaires dans les squelettes de HAPs ne permet plus une délocalisation optimale du nuage électronique, expliquant une exaltation de leur réactivité comparé à leurs homologues plans.

1.4. Propriétés électroniques

Les HAPs ont suscité un grand intérêt de la part de théoriciens renommés, tels que Lennard-Jones,[162] Pauling,[163] Mulliken,[164] Hückel[165] ou Coulson et Rushbrooke,[166] qui ont utilisé ces composés comme modèles afin d'élaborer des théories orbitalaires encore largement utilisées aujourd'hui. Les orbitales frontières HOMO (pour Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ont trouvé leurs origines au cours de ces recherches et ont donné naissance à la théorie des bandes relatant les propriétés conductrices des matériaux.

L'augmentation de la délocalisation électronique au sein des HAPs, par augmentation du nombre de cycles *n* fusionnés permet de réduire la bande interdite ("band gap"),[167] c'est-à-dire l'écart entre la bande de valence (HOMO) et la bande de conduction (LUMO).[158] Sous l'application d'un champ électrique, les électrons de la bande de valence peuvent peupler la bande de conduction, créant ainsi un courant électrique ; de tels matériaux sont communément appelés "semi-conducteurs".

L'exemple le plus impressionnant est celui du graphène (n=∞), présentant une mobilité de charge intra-feuillet (c'est-à-dire dans deux dimensions) de 13 000 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante. Cette mobilité est bien supérieure aux mobilités observées pour le cuivre (35 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$), pour le silicium (1600 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) ou encore des polymères organiques (10^{-3} à 10^{-5} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$).[168] Une superposition de ces feuillets de graphène conduit à la formation du graphite, matériau assimilé à un "semi-conducteur" parfait ; permettant un mouvement des charges dans les trois directions spatiales. Plusieurs conclusions découlent de l'analyse structurelle du graphite : i) une mobilité de charge élevée est observée pour un matériau ordonné, ii) une

161 Randić, M. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3449-3605.
162 Lennard-Jones, J.E. *Trans. Faraday Soc.* **1929**, *25*, 668-686.
163 Pauling, L. *Chem. Rev.* **1928**, *5*, 173-213.
164 a) Mulliken, R.S. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 375-378. b) Mulliken, R.S. *Science*, **1967**, *157*, 13-24.
165 Hückel, E. *Z. Physik.* **1930**, *60*, 423-456.
166 Coulson, C. A.; Rushbrooke, G.S. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1940**, *36*, 193.
167 Watson, M.D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267-1300.
168 Simon, J.; André, J.-J. *Molecular Semiconductors, Photoelectrical Properties and Solar Cells*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, **1985**.

augmentation de la surface de délocalisation permet de diminuer efficacement la bande interdite.[169]

1.5. Propriétés spectroscopiques

L'architecture et la morphologie des HAPs est déterminante vis-à-vis de leurs propriétés spectroscopiques car elles déterminent les positions relatives de leurs états électroniques.

En solution, les HAPs présentent différentes bandes d'absorption bien définies, situées majoritairement dans l'ultra-violet ou au début du visible. Ces transitions correspondent aux transitions électroniques de l'état fondamental vers de multiples états excités, essentiellement de type $\pi \rightarrow \pi^*$. La fluorescence des HAPs, correspondant à leur retour à l'état fondamental singulet, peut être observée classiquement en dessous de 500 nm. Les rendements quantiques de fluorescence sont généralement faibles dû fait de l'existence non négligeable de chemins de désexcitation, tel que le croisement inter-système correspondant au peuplement d'un état triplet, ce dernier étant le plus souvent désexcité par action de l'oxygène présent dans le milieu.[5]

But recherché de cette étude et choix des molécules

Nous avons cherché à utiliser les propriétés intrinsèques des HAPs en les combinant avec des chromophores connus dans le domaine du photovoltaïque, afin d'élaborer des matériaux actifs performants en cellules photovoltaïques à hétérojonctions volumiques. Les HAPs seront essentiellement utilisés ici comme plateformes organisationnelles, l'efficacité de ce concept ayant été démontré par Fréchet *et al.*.[128]

Dans cet esprit, la synthèse et les applications d'un nouvel HAP, le dibenzo[*g,p*]chrysène mono-fonctionnalisé seront abordées dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie de ce chapitre abordera la synthèse d'un hydrocarbure hétéroaromatique polycyclique (HhAP), le benzotrithiophène. La présence d'hétéroatomes ayant démontrée son habilité à contribuer aux propriétés électroniques d'un matériau, notamment par une augmentation de la mobilité des charges.[154, 170]

---

[169] van de Craats, A.M.; Warman, J.M. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 2, 130-133.

[170] a) Gidron, O.; Dadvand, A.; Sheynin, Y.; Bendikov, M.; Perepichka, D.F. *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 1976-1978. b) Hutchison, G.R.; Ratner, M.A.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*,16866-16881. c) Dimitrakopoulos, C.D.; Malenfant, P.R.L. *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 99-117. d) Perepichka, I.F.; Perepichka, D.F. *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, John Wiley and Sons, **2009**.

Partie I : Dibenzo[g,p]chrysène

Notre choix s'est porté sur le dibenzo[*g,p*]chrysène, qui est un HAP composé de six cycles benzéniques fusionnés, appartenant aux composés dits kata-annelés, comprenant 26 électrons de type π. Cette molécule rappelle une structure twistée, de type hélicoïdale et appartient au groupe de symétrie D_2.[171] La légère déviation de la planéité observée sur cette plateforme devrait être suffisante pour à la fois apporter de la structuration, mais également éviter une trop forte insolubilité. Quelques travaux ont été publiés sur l'organisation intermoléculaire de ce composé,[172,173] ainsi que sur son utilisation comme matériaux cristaux liquides.[174,175,176] L'utilisation de ce fragment monosubstitué n'ayant jamais été rapporté dans des dispositifs photovoltaïques, nous avons cherché à l'y intégrer comme plateforme structurelle.

2. Rappel de règles de la nomenclature IUPAC et applications à notre molécule

Afin d'harmoniser les nomenclatures des HAPs, des recommandations ont été établies en 1979 par l'IUPAC.[156] Il est nécessaire au préalable d'identifier le composé HAP trivial dont la molécule étudiée est issue (Figure II-1) ; dans notre cas, le composé étudié est un dérivé du chrysène. L'utilisation du préfix dibenzo- provient de l'addition de deux cycles fusionnés de type benzénique sur le squelette du chrysène.

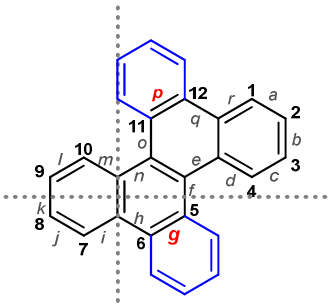


Figure II-4. Application de la règle IUPAC à la nomenclature du dibenzo[*g,p*]chrysène.

Toujours selon la règle IUPAC, la numérotation des atomes débute dans le cadrant en haut à droite, par le cycle le plus éloigné et dans le sens horaire. Enfin les isomères de positions sont différenciés par des lettres, qui sont attribuées aux liaisons par ordre alphabétique. Par convention, la liaison entre les atomes 1 et 2 sera notée *a*.

171 Thulstrup, E.W.; Spanget-Larsen, J.; Waluk, J. *Theor. Chim. Acta* **1994**, *89*, 301-309.
172 Herbstein, F.H. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1661-1670.
173 Lee, S.-L.; Huang, M.-J.; Chen, C.-h.; Wang, C.-I; Liu, R.-S. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1181-1187.
174 Kumar, S.; Varshney, S.K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, *378*, 59-64.
175 Chaudhuri, R.; Hsu, M.-Y.; Li, C.-W.; Wang, C.-I.; Chen, C.-J.; Lai, C.-K.; Chen, L.-Y.; Liu, S.-H.; Wu, C.-C.; Liu, R.-S. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 14, 3053-3056.
176 Varshney, S. K.; Nagayama, H.; Takezoe, H.; Prasad, V. *Liquid Crystals*, **2009**, *36*, 12, 1409-1415.

3. Méthodes de synthèse rapportées

3.1. Réduction de Clemmensen

En 1962, Sōda *et al.* ont étudié la réduction de la 2-bromofluorenone par la méthode de Clemmensen, en présence de zinc amalgamé.[177] Contrairement aux seuls exemples publiés alors par Bachman *et al.*, [178] cette réduction ne conduisit pas uniquement au 2-bromofluorene souhaité, mais a résulté en divers sous produits, dont a pu être extrait le 3,9-dibromodibenzo[*g,p*]chrysène.

Plus récemment, la méthode de Clemmensen a permis la réduction du fluorène dans le but d'obtenir dans un premier temps le dibenzo[*g,p*]chrysène, avant de le fonctionnaliser en positions *3* et *9* par bromation, puis de réaliser des couplages croisés de type Suzuki (Figure II-5).[179] Ces matériaux ont été utilisés dans des dispositifs electroluminescents.

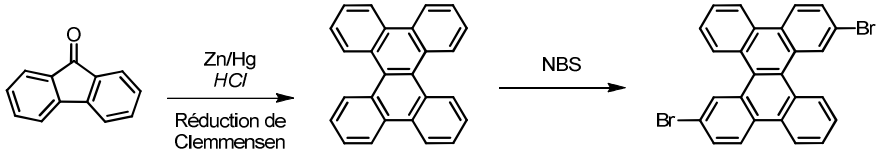


Figure II-5. Synthèse de dibenzo[*g,p*]chrysène par réduction de Clemmensen.

3.2. Synthèse de Gomberg-Bachmann

La synthèse du dibenzo[*g,p*]chrysène a été publiée par X.-C. Li en deux étapes à partir du fluorène.[180] Par une synthèse de Gomberg et Bachmann,[181] un intermédiaire de type pinacol est obtenu par réaction entre du magnésium élémentaire, de l'iodure de magnésium, de l'iode et le fluorène (Figure II-6). Par réarrangement en milieu acide, le dibenzo[*g,p*]chrysène (DBC) est obtenu à hauteur de 59%. La fonctionnalisation par bromation en présence de dibrome et une quantité catalytique d'iode est effectuée dans le dichlorométhane conduisant au 3,9-dibromo DBC (65%).

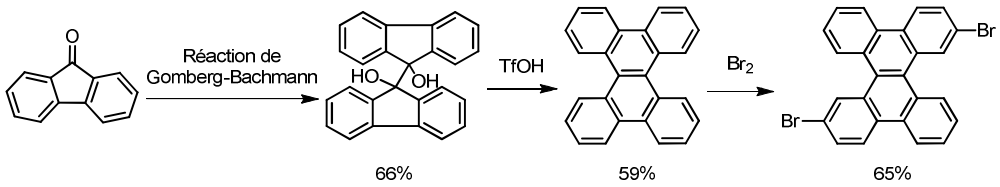


Figure II-6. Synthèse de dibenzo[*g,p*]chrysène par synthèse de Gomberg-Bachmann.

[177] Suzuki, K.; Maeda, T.; Nawa, N.; Sōda, Y. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1962**, *35*, 8, 1299-1302.
[178] Miller, H.F.; Bachman, G.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 12, 2447-2450.
[179] Lee, S.Y.; Shin, H.N.; Cho, Y.J.; Kwon, H.J.; Kim, B.O.; Kim, S.M.; Yoon, S.S. *EP2112214A1*, **2009**.
[180] Li, X.-C. US Patent 20040106004 A1, **2004**.
[181] Gomberg, M.; Bachmann, W.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1, 236-257.

3.3. Synthèses par couplages croisés

3.3.1. Couplage de Suzuki

Shimizu *et al.* ont synthétisé des HAPs et HhAPs fonctionnalisés, par double couplage de Suzuki entre des 2,2'-dibromobiaryles et des *cis*-bispinacolborane acènes ou arènes (Figure II-7).[182] Le DBC a notamment été obtenu quasi quantitativement lors de la réaction du 2,2'-dibromobiphényle avec le 9,10-diborylphenanthrène en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ (5 mol%), K_3PO_4 aqueux dans le THF à 60 °C pendant 48 h. D'autres DBC substitués ont également synthétisés, mais aucune post-fonctionnalisation n'a été rapportée.

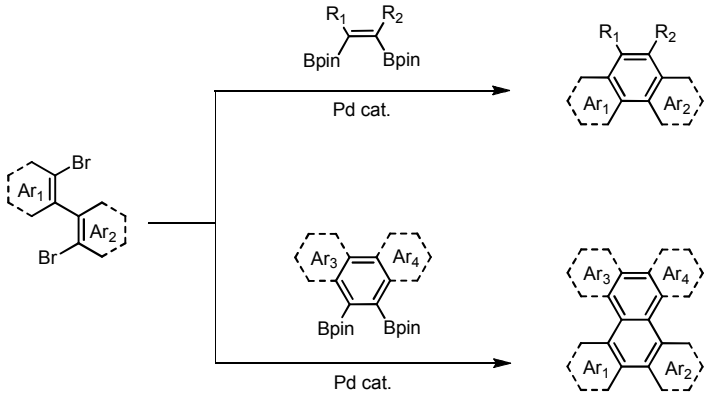


Figure II-7. Synthèse de dibenzo[*g,p*]chrysène par couplage de Suzuki. (Ar = phényles, thiophènes)

3.3.2. Couplage de type Suzuki par C-H activation puis cyclisation intramoléculaire

En 2011, Itami *et al.* ont développé une méthode d'extension de la taille des HAPs basée sur un couplage pallado-catalysé par activation de liaisons C-H d'un HAP trivial, comme le pyrène ou le phénanthrène, avec des arylboroxines.[183] À titre d'exemple, le DBC a été synthétisé en deux étapes (60%) par couplage de type Suzuki entre le phénanthrène et la *ortho*-biphenylboroxine, suivi d'un couplage oxydant à l'aide de chlorure ferrique ($FeCl_3$) (Figure II-8).

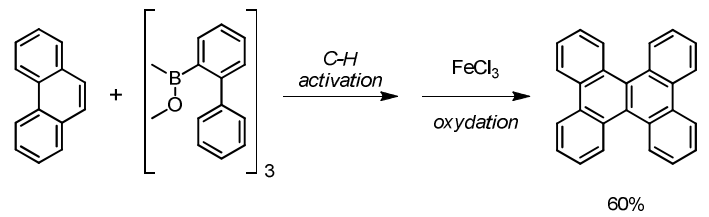


Figure II-8. Synthèse du dibenzo[*g,p*]chrysène par C-H activation, suivi d'un couplage oxydant au $FeCl_3$.

[182] Shimizu, M.; Nagao, I.; Tomioka, Y.; Kadowaki, T.; Hiyama, T. *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 8014-8026.
[183] Mochida, K.; Kawasumi, K.; Segawa, Y.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10716-10719.

3.3.3. Stannyllithiation puis C-H arylation intramoléculaire

Nakamura *et al.* ont présenté une manière élégante et efficace d'obtenir des dérivés de types tétraaryléthylène de manière contrôlée par des substitutions stéréosélectives et stéréospécifiques successives.[184]

L'insertion de lithium triméthylétain sur un dérivé acétylénique substitué par des groupements aromatiques résulte sélectivement dans la formation d'un intermédiaire de configuration *trans* (Figure II-9). La nature des groupements portés par l'acétylène déterminent le ratio entre les deux régioisomères *trans*-vinylstanniliques formés. Une dernière étape de C-H arylation pallado-catalysée sur un dérivé tetraryléthylène a permis d'obtenir par exemple un DBC portant un groupement fluoro et un groupement nitro (Figure II-9). Cette publication constitue une des premières contributions à la synthèse de DBC électroniquement déficient.

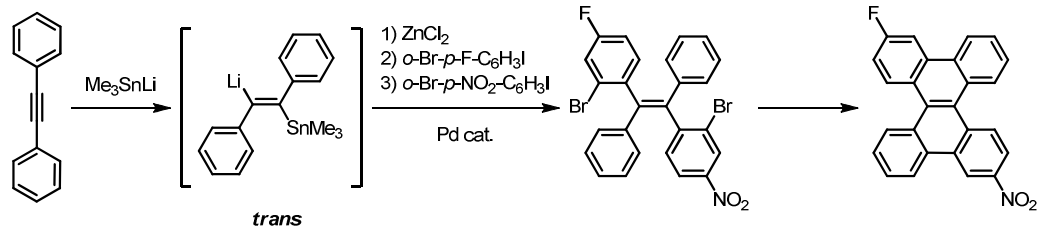


Figure II-9. Synthèse de dibenzo[*g,p*]chrysène par stannyllithiation, puis C-H arylation intramoléculaire.
Rendement global de 69%.

3.4. Cyclisations oxydantes entre bis-diarylacétylène

3.4.1. Avec du pentachlorure d'Antimoine

En 2001, Swager *et al.* ont utilisé une méthode de synthèse précédemment décrite par Olah,[185] afin de synthétiser des DBC polysubstitués par des groupements électro-donneurs, par simple oxydation de dérivés bis-diarylacétylène avec du pentachlorure d'antimoine.[186] Dans un premier temps, le mécanisme envisagé évoque la possible formation du radical cation acétylènique par une oxydation monoélectronique de $SbCl_5$. Dans un second temps, des cyclisations par réactions radicalaire et électrophile des cycles benzéniques ont lieu sur la liaison radical cation éthylénique. Les dérivés DBC sont obtenus après une deuxième oxydation à un électron, suivie d'une double déshydrogénation (Figure II-10)

[184] Tsuji, H.; Ueda, Y.; Ilies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11854-11855.
[185] Olah, G.A.; Grant, J.L.; Spear, R.J.; Bollinger, J.M.; Serianz, A.; Sipos, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 9, 2501-2507.
[186] Yamaguchi, S.; Swager, T.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12087-12088.

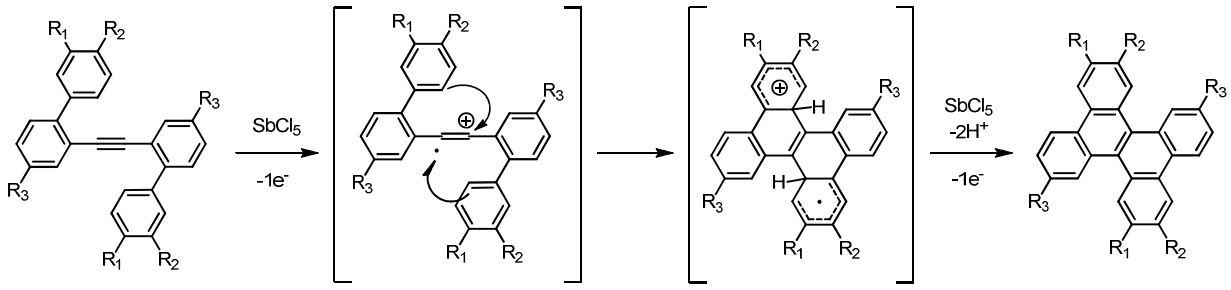


Figure II-10. Cyclisation oxydante entre bis-diarylacétylène avec $SbCl_5$.
Avec R = H, OMe, OC_6H_{13}.

3.4.2. Avec ICl et couplage de Mizoroki-Heck

Une deuxième possibilité de couplage entre bis-biaryléthylène a été présentée par Liu *et al.* en 2007,[187] en s'inspirant des travaux de Swager présentés ci-dessus. Cette autre méthode, en deux étapes, utilise d'abord du chlorure d'iode monovalent afin de réaliser simultanément une iodation et une cyclisation entre un bras biaryle et le pont acétylènique central (Figure II-11). Dans une deuxième étape, les DBC sont obtenus par un couplage intramoléculaire de Mizoroki-Heck.

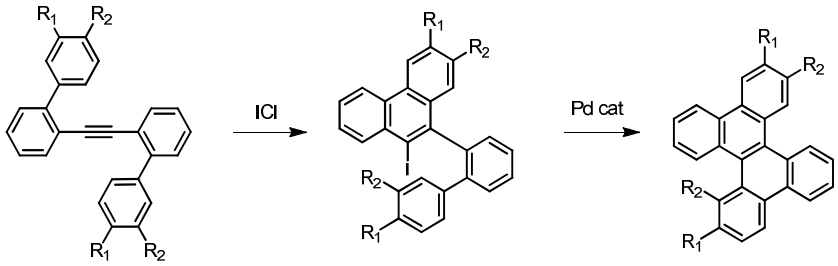


Figure II-11. Cyclisation oxydante entre bis-diarylacétylène en deux temps.
Activation avec ICl, suivi d'un couplage de Mizoroki-Heck (avec R = H, F, OMe).

3.5. Couplage oxydant sur des tétraphényléthylènes

La plupart des méthodes précédemment citées permettent d'obtenir des DBC substitués avec de bons rendements, mais la synthèse des précurseurs est généralement multi-étapes. C'est la raison pour laquelle de nombreuses méthodes de synthèse portant sur l'oxydation d'un cœur tétraphényléthylène, facilement accessible ont été développées.

Mallory *et al.* avaient envisagé une technique de synthèse de DBCs à partir de dérivés tétraphenyléthylène (TPE) par cyclisation radicalaire sous irradiation en présence de diiode[188] ; dans ce cas une seule oxydation avait été observée, ne conduisant qu'au diphénylphénanthrène (Figure II-12).

---

[187] Li, C.-W.; Wang, C.-I.; Liao, H.-Y.; Chaudhuri, R.; Liu, R.-S. *J. Org. Chem*, **2007**, *72*, 9203-9207.
[188] a) Mallory, F.B.; Wood, C.S.; Gordon, J.T.; Lindquist, L.C.; Savitz, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4361-4362. b) Mallory, F.B.; Mallory, C.W. *Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules*, in *Organic Reactions*, Wiley and Sons, **2005**, 1-456.

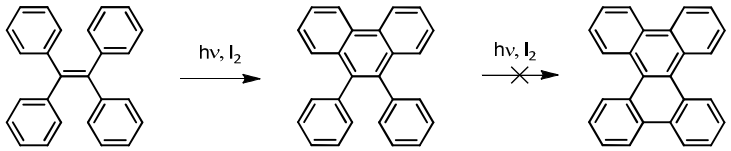


Figure II-12. La bisoxydation photochimique ne permet pas d'accéder au dibenzo[*g,p*]chrysène.

Rathore *et al.* ont développé une méthode très efficace pour synthétiser des DBCs substitués, symétriques ou non, à partir de dérivés TPE[189] ; l'étape clé étant une oxydation avec du DDQ en présence d'acide méthanesulfonique. Cette méthode présente plusieurs avantages : des produits de départ facilement synthétisables, un contrôle strict du nombre de cyclisations et un recyclage de l'oxydant utilisé.[190]

L'accès à de nombreux TPEs en grande quantité peut être réalisé par une réaction de McMurry[191,192] sur des benzophénones aromatiques en présence de $TiCl_4$. Dans une seconde étape, une réaction de Scholl[193] est réalisée à l'aide d'un oxydant, comme par exemple le couple DDQ/acide méthane sulfonique, dont les conditions douces d'oxydation permettent d'obtenir sélectivement des diarylphénanthrènes avec un équivalent d'oxydant ou des DBCs avec deux équivalents (Figure II-13). Une fois la réaction terminée, l'oxydant réduit sous sa forme hydroquinoléique (DDQ–H_2), soluble en phase aqueuse, peut être régénéré quantitativement par acidification avec HCl 10%, suivi d'une extraction au diéthyléther.

Cette méthode a toutefois montré ses limites lors de la synthèse de DBCs halogénés ; puisque si la première oxydation permet effectivement d'obtenir les dérivés biphenylphénanthrènes bromés quasi quantitativement, aucune deuxième oxydation n'est observée même en présence d'un excès du couple oxydant. Le potentiel du couple DDQ/MsOH ($E_{ox} \leq + 1{,}60$ V vs ECS) est trop faible vis-à-vis des potentiels d'oxydation des biphénylphénanthrènes bromés ($E_{ox} >> + 1{,}64$ V vs ECS).[189]

189 Navale, T.S.; Thakur, K.; Rathore, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 7, 1634-1637.
190 Zhai, L.; Shukla, R.; Rathore, R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 15, 3474-3477.
191 McMurry, J.E. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513-1524.
192 Tyrlik, S.; Wolochowicz, I. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, *6*, 2147-2148.
193 Scholl, R.; Mansfeld, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1734-1746.

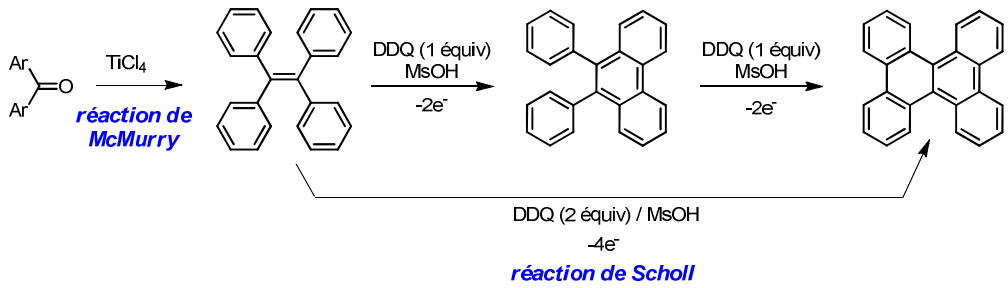


Figure II-13. Synthèse et oxydations de tétraaryléthylènes par le couple DDQ/MsOH.

La fonctionnalisation post-synthétique de DBCs a été peu décrite, ne conduisant qu'à la fonctionnalisation des positions 3 et 9 des dibenzo[*g,p*]chrysènes comme décrit précédemment. L'obtention de DBCs halogénés dans d'autres positions est particulièrement intéressante car elle pourrait permettre d'accéder à de nouveaux matériaux présentant des morphologies différentes, lui conférant ainsi de nouvelles propriétés.

Suite à l'expérience acquise au sein de notre équipe dans le domaine des réactions d'oxydations entre composés aromatiques à l'aide d'oxydant à base d'iode hypervalent sur la dimérisation de BODIPYs,[194,195] nous avons décidé d'appliquer cette méthode à la synthèse du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène en adaptant la stratégie développée par Rathore *et al.* (Figure II-14).

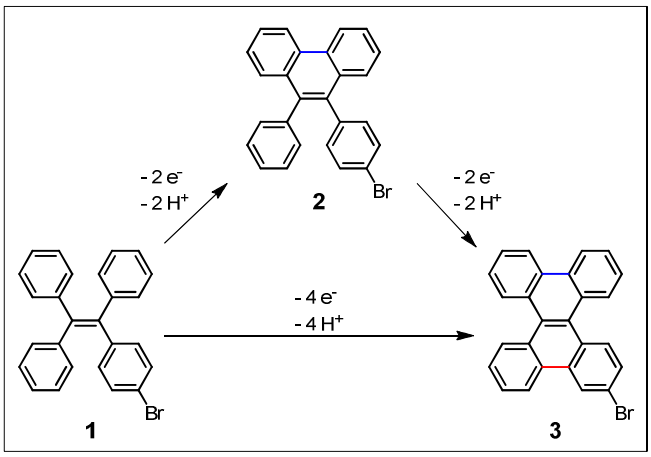


Figure II-14. Projet d'accès au DBC en une étape de bis-oxydation ou en deux étapes successives, développé au cours de cette étude.

[194] Rihn, S.; Erdem, M.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 8, 1916-1919.
[195] Poirel, A.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7512-7525.

4. Synthèse du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène

4.1. Synthèse du 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphenyléthylène (1)

Pour synthétiser le 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphenyléthylène, une réaction de McMurry entre la benzophénone et la 4-bromobenzophénone en présence de $TiCl_4$ a d'abord été envisagée.[196] Toutefois lors de la réaction, le produit souhaité issu de l'hétérocondensation aurait été difficilement séparable des trois produits issus de l'homocondensation.[197]

Nous avons donc préféré synthétiser le composé **1** en deux étapes, comme publié précédemment.[198]

Dans un premier temps l'anion du diphénylméthane est généré dans le THF à 0 °C par réaction avec du *n*-BuLi, puis une solution de 4-bromobenzophénone dans le THF est canulée à -78 °C. Le mélange réactionnel est alors agité pendant 15 h à température ambiante. L'alcool tertiaire obtenu est déshydraté dans un Dean-Stark avec du toluène et en présence d'une quantité catalytique d'acide *p*-toluène sulfonique (*p*-TsOH) en chauffant à reflux. Le composé **1** est obtenu pur après chromatographie sur colonne de silice et recristallisation sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement global de 74%. Il peut être facilement synthétisé à l'échelle de plusieurs grammes.

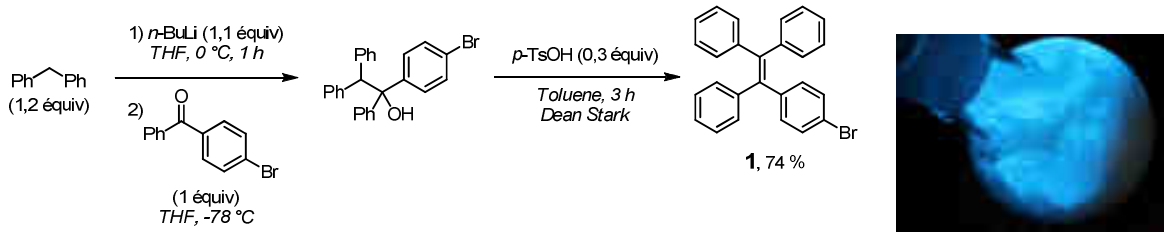


Figure II-15. Synthèse du 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphenyléthylène (1) et photo du composé 1. Photo prise sous irradiation par une lampe UV 365 nm, illustrant une forte émission à l'état solide.

En ^{1}H RMN, les déplacements chimiques des 19H protons aromatiques observés sont centrés autour de 7,16 ppm, similaires au déplacement du benzène. Seuls les protons portés par le cycle *para*-substitué présentent une signature caractéristique, apparaissant sous forme de deux doublets d'un système AB (6,90 et 7,22 ppm ; ^3J = 8,4 Hz ; $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 96 Hz) (Figure II-16).

[196] Duan, X.-F.; Zeng, J.; Lü, J.-W.; Zhang, Z.-B. *Synthesis* **2007**, *5*, 713-718.
[197] Daik, R.; Feast, W.J.; Batsanov, A.S.; Howard, J.A.K. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1047-1049.
[198] Banerjee, M.; Emond, S.J.; Lindeman, S.V.; Rathore, R. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8054-8061.

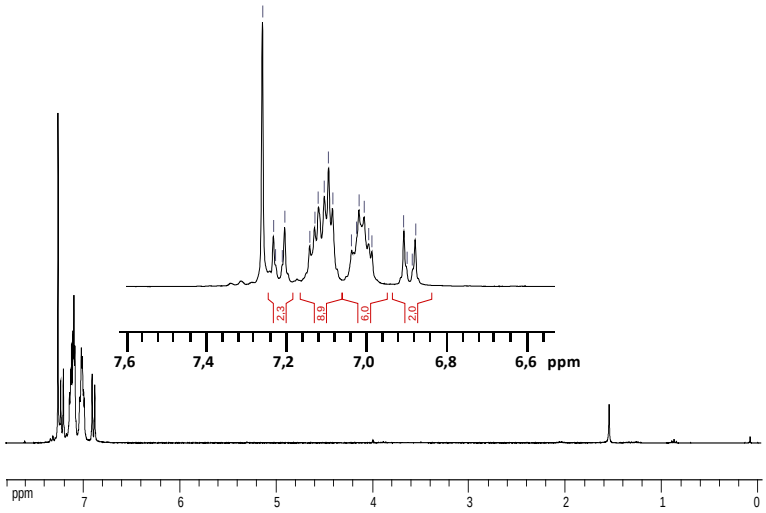


Figure II-16. RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz) du composé 1.

4.2. Oxydations du 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphenyléthylène

D'un point de vue mécanistique, deux théories continuent de s'opposer concernant la nature de l'intermédiaire impliqué, à savoir un intermédiaire de type arénium cation (théorie soutenue par B.T. King) ou un intermédiaire de type radical cation (théorie soutenue par R. Rathore) (Figure II-17).

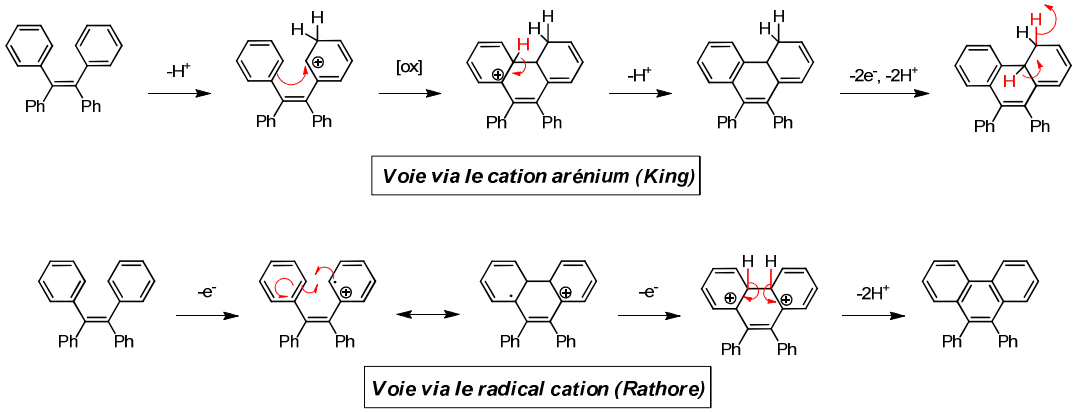


Figure II-17. Mécanismes de cyclisation et intermédiaire suggérés par B.T. King (cation arénium) et R. Rathore (radical cation).

Dans une revue récente, Gryko *et al.*,[199] ont fait état des observations précédemment décrites quant à l'utilisation de quelques couples d'oxydants et par la même ont conclu que les deux chemins réactionnels étaient envisageables. L'utilisation d'un fort acide de Lewis à caractère oxydant comme $AlCl_3$ avec des températures élevées (120-160 °C) tendraient à favoriser le mécanisme du cation arénium, tandis que des conditions plus douces d'oxydation et de température seraient profitables au mécanisme radical cation.

[199] Grzybowski, M.; Skonieczny, K.; Butenschön, H.; Gryko, D.T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930.

4.2.1. Oxydation à l'aide du couple DDQ/MsOH

Dans un premier temps, nous avons décidé de tester la monooxydation du 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphényléthylène (**1**) à l'aide du couple DDQ/MsOH décrite par Rathore *et al.*.[189]

Un équivalent de DDQ est ajouté à une solution incolore de 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphényléthylène (**1**) dans du dichlorométhane en présence d'une solution de MsOH (9/1 v/v) à 0 °C. Après 5 h d'agitation à 0 °C, puis 15 h à 30 °C le produit d'oxydation désiré n'a pas été isolé, ni même observé par chromatographie sur couches minces (CCM).

Une seconde tentative a été entreprise dans les mêmes conditions en utilisant cette fois de l'acide méthanesulfonique pur. La solution incolore de départ prend cette fois instantanément une coloration violette intense après l'ajout d'un équivalent de DDQ à 0 °C, correspondant à la formation de l'espèce dicationique. Comme observé par Rathore *et al.*, la solution évolue lentement du violet au noir en 1 h à 0 °C. Le composé **2** est alors isolé avec un rendement de 58% après purification sur colonne chromatographique et recristallisation.

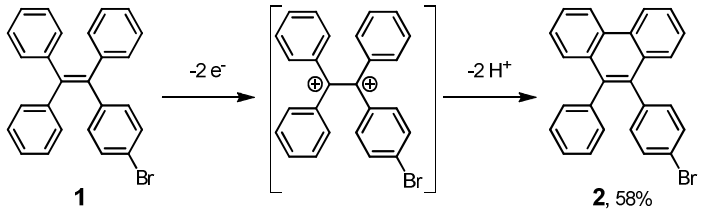


Figure II-18. Intermédaire dicationique issu de l'oxydation du 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphenyléthylène (1).

Le produit **2** a été caractérisé par RMN ^{1}H (Figure II-19). On remarque que l'ensemble des signaux correspondant aux 17H a été déplacé vers un champ magnétique plus faible par rapport à **1** (Figure II-16), mettant en évidence un appauvrissement de la densité électronique après cyclisation. La cyclisation a également entrainé une rigidification de la molécule, permettant d'éclater les signaux précédemment observés sous forme de multiplets. Les protons éloignés du cycle phénanthrène, comme les doublets du système AB du 4-bromophényle font partie des moins affectés (7,05 et 7,38 ppm ; ^3J = 8,3 Hz ; $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 99 Hz). Un nouveau doublet à 8,82 ppm (2H ; ^3J = 8,4 Hz) est apparu, vraisemblablement attribuable à des protons situés sur le cycle phénanthrène nouvellement créé.

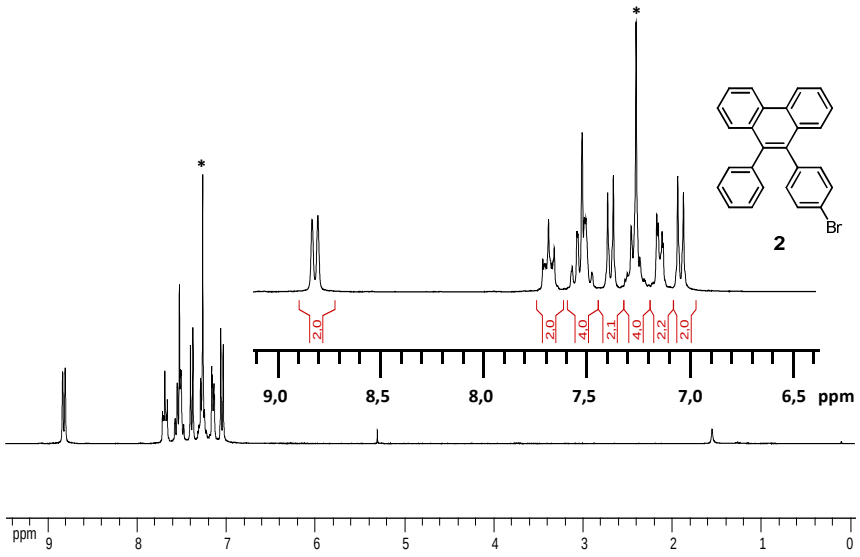


Figure II-19. RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz) du composé 2.

4.2.2. Oxydations à base d'iode hypervalent

Le potentiel d'oxydation du couple DDQ/MsOH (E_{ox} ~ + 1,6 V vs ECS) n'étant pas suffisamment élevé pour oxyder le composé **2**, une méthodologie basée sur des oxydants à base d'iode hypervalent a été développée afin d'obtenir sélectivement le 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène **3**.

4.2.2.1 Oxydants à base d'iode (III) et mécanisme communément admis

Les années 1990 ont été marquées par le développement croissant de nombreux oxydants à base d'iode trivalent, qui en plus d'avoir des propriétés oxydantes spectaculaires et d'être accessibles commercialement ont un faible impact environnemental.[200] La plupart de ces composés sont des solides cristallins incolores et stables dans des conditions ambiantes facilitant leur utilisation. Deux composés ont retenu notre attention : le [bis(trifluoroacétoxy)]iodobenzène (PIFA) et l'[hydroxy(tosyloxy)]iodobenzène (HTIB ou réactif de Koser).

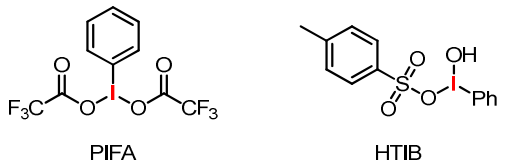


Figure II-20. Structures moléculaires d'oxydants à base d'iode trivalent : PIFA et HTIB.

Dans la littérature, l'utilisation d'oxydants à base d'iode hypervalent fait généralement appel à l'utilisation d'un acide de Lewis ou de Brønsted, utilisé comme activateur.[199,201] Le mode d'action

[200] Zhdankin, V.V.; Stang, P.J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299-5358.
[201] Dohi, T.; Ito, M.; Yamaoka, N.; Morimoto, K.; Fujioka, H.; Kita, Y. *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 10797-10815.

communément accepté pour PIFA et HTIB repose sur un transfert mono-électronique, décrit par Kita *et al.* et mis en évidence par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique.[202]

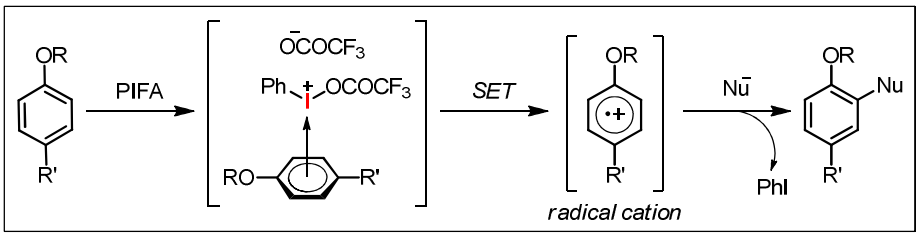


Figure II-21. Mécanisme communément admis pour les oxydant à base d'iode trivalent.
SET de l'anglais Single Electron Transfer : transfert mono électronique.

Pour chacune des réactions réalisées, le produit de départ et l'oxydant ont été solubilisés dans le solvant à température ambiante, tandis que l'activateur a été ajouté à la température de réaction. La solution devenant intensément violette lorsque l'espèce dicationique de **1** est formée, on constate qu'aucune des réactions n'évolue avant l'ajout de l'activateur acide. Un suivi CCM est effectué pour chacune des réactions, où le produit **2** monocyclisé obtenu précédemment est utilisé comme référence.

Nous avons d'abord testé l'oxydation de **2** à l'aide de 1,6 équivalents de PIFA à -78 °C et nous avons mis en évidence la formation progressive d'un produit plus polaire, identifié par spectrométrie de masse comme étant **4**. Ce dernier (**4**) correspond à un ou des produits secondaires issus d'une dimérisation intermoléculaire du réactif de départ **2** (Figure II-22).

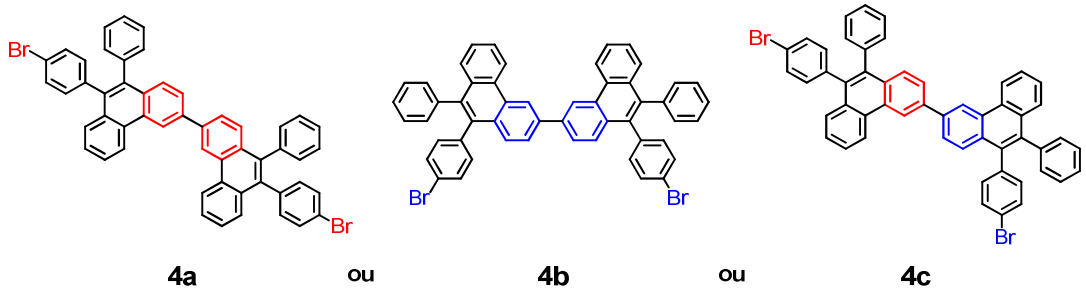


Figure II-22. Isomères possibles du produit secondaire (4) isolé.

Pour minimiser l'obtention des produits secondaires **4** non désirés, nous avons essayé d'optimiser la réaction de cyclisation par oxydation en partant du composé **1**.

4.2.2.2 Activation par un acide de Lewis : $BF_3{\cdot}OEt_2$

Pour chaque test, $BF_3{\cdot}OEt_2$ et l'oxydant testé ont été ajoutés dans des quantités équimolaires (Tableau II-2).

[202] Tohma, H.; Iwata, M.; Maegawa, T.; Kita, Y. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9241-9244.

Tableau II-2. Résultats d'oxydation avec une activation par $BF_3{\cdot}OEt_2$
Solvant : CH_2Cl_2.

Oxydant	Équiv.	Temp.	Δt	Conversion		
				2	**3**	**4**
HTIB	1+1,2+0,6 = 2,8	-78 °C	90 min	majoritaire	traces	-
		-78 °C à 0 °C	120 min	minoritaire	-	traces
PIFA	2,6	-78 °C	80 min	majoritaire	-	minoritaire
		-78 °C à 0 °C	100 min	-	< 10%	minoritaire
PIFA	2,6	0 °C	35 min	traces	19%	minoritaire
PIFA	2,6	0 °C	25 min	-	21%	11%

On constate qu'à -78 °C, seule la mono cyclisation est détectée en présence de HTIB et PIFA. La formation du produit secondaire **4** est également progressivement observée. Une élévation de la température jusqu'à 0 °C conduit à la consommation de **2** lorsque PIFA est utilisé, mais également à une importante dégradation dans le cas de HTIB. Ce dernier ne semble donc pas être un oxydant de choix pour l'obtention de **3**. En revanche avec PIFA à 0 °C, la disparation de **2** observée est en faveur de la formation de **3**, isolé avec de faibles rendements (<10%).

La réaction est beaucoup plus rapide à 0 °C lorsqu'on utilise PIFA. En effet, en seulement 3 min, la totalité du produit de départ a été consommée en faveur de la formation de **2** majoritairement. Après 15 min, **3** est le produit majoritaire et la présence de **4** est déjà observée. Au-delà de 30 min, la dégradation semble devenir plus importante, sans une réelle évolution de la conversion. Seul le composé **3** est isolé à hauteur de 19% dans un premier temps. En augmentant la concentration du milieu réactionnel, après 25 min à 0 °C, **3** et **4** sont isolés avec des rendements de 21% et 11% respectivement.

4.2.2.3 Activation par un acide de Brønsted : MsOH

Dans un second temps, par référence aux travaux de Rathore *et al.*, l'utilisation d'un large excès d'acide méthanesulfonique a été testé pour l'activation de PIFA. Les résultats d'oxydation à partir de **1** sont présentés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3. Résultats d'oxydation avec une activation par MsOH
Solvant : CH_2Cl_2.

Oxydant	Équiv.	Nb d'équivalents de MsOH	Temp.	Δt	Conversion		
					2	**3**	**4**
PIFA	1+1+0,4 = 2,4	30	-78 °C	95 min	minoritaire	traces	-
			-78 °C à 0 °C	15 h	traces	traces	-
PIFA	2,8	50	0 °C	2 h	-	33%	-
PIFA	2,8	30	0 °C	2 h	-	32%	-
PIFA	2,6	20	t.a.	20 min	-	31%	-

Comme observé précédemment, à -78 °C seule la monocyclisation **2** est observée (aucune trace de **4**).

En 2 h à 0 °C en présence de 50 équivalents de MsOH et 2,8 équivalents de PIFA, **3** est isolé avec un rendement de 33%. L'obtention de **3** semble peu influencée ni par la diminution du nombre d'équivalents de MsOH, ni par une augmentation de la température de 0 °C à t.a. On remarque que lorsque l'on augmente l'échelle de la réaction de quelques centaines de mg à plusieurs grammes, on observe une baisse du rendement de la réaction (19%).

Au travers des différentes conditions explorées, PIFA semble être un oxydant de choix quant à l'obtention du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène **3** en une seule étape à partir de **1**. Les réactions d'oxydation sont séquentielles, passant par **2** dans un premier temps, avant de conduire à **3** (33%) lors de l'utilisation d'un activateur fort de type acide de Brønsted (MsOH). L'utilisation d'un activateur plus faible de type acide de Lewis ($BF_3{\cdot}OEt_2$) conduit à la formation des deux produits **3** (21%) et **4** (11%), laissant supposer que **3** serait le produit cinétique issus de la double oxydation, tandis que **4** serait le produit thermodynamique. Enfin dans les conditions réactionnelles en présence, il est raisonnable de considérer que le chemin réactionnel impliquerait un intermédiaire de type radical cation.

4.2.3. Identification des produits formés

4.2.3.1 Spectrométrie de masse

Les spectres de masse de **3** et **4** ont été réalisés par ionisation électronique, permettant de déterminer leur masse moléculaire. En théorie on devrait observer des pics à m/z = 406,0 (100) pour **3** et m/z = 816,1 (100) pour **4**. Les mesures ont révélé deux pics pour **3** : 406,0 (100) et 408,0 (95), correspondant respectivement aux deux pics moléculaires avec les deux isotopes du brome 79 et 81 et de multiples pics pour **4** (Figure II-23), correspondant effectivement à une structure dimérique comportant deux atomes de brome.

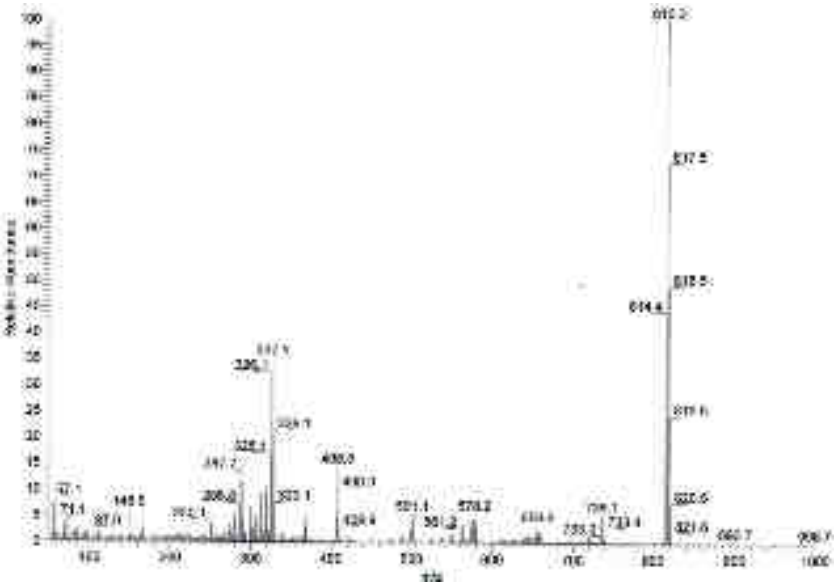


Figure II-23. Spectre de masse par impact électronique du produit secondaire (4).

4.2.3.2 Identification de la structure de **3** par spectroscopie RMN

4.2.3.2.1 RMN 1D dans $CDCl_3$

L'identification de la structure de **3** a dans un premier temps été réalisée par RMN ^{1}H. Une superposition des spectres ^{1}H des composés **1**, **2** et **3** met en évidence le déplacement des signaux vers des champs plus faibles, témoignant encore une fois d'un appauvrissement de la densité électronique (Figure II-24).

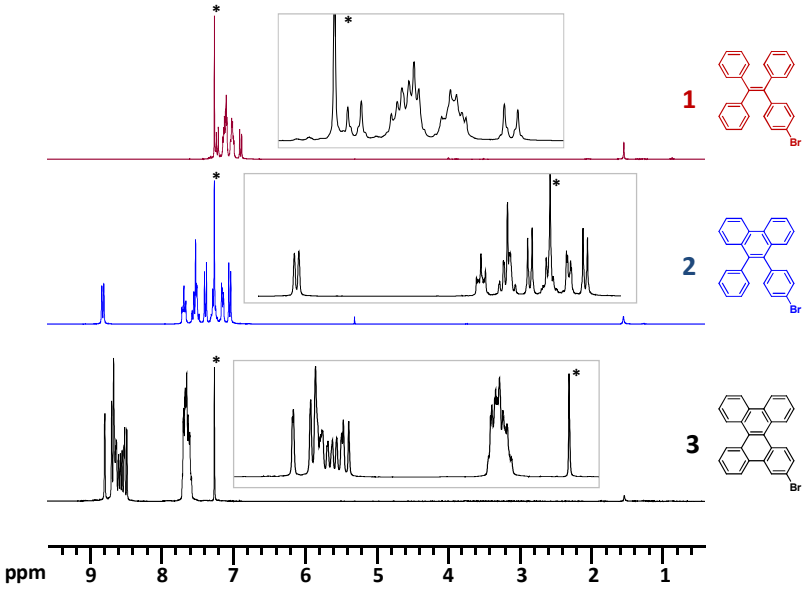


Figure II-24. Superposition des RMN ^{1}H des composés 1, 2, 3
$CDCl_3$, 300 MHz.

Pour le composé **3**, trois massifs sont distinguables : un doublet isolé à 8,79 ppm, intégrant pour 1H et deux multiplets à 7,58-7,71 ppm et 8,48-8,69 ppm, intégrant chacun pour 7H. Le

doublet observé présente une constante de couplage très faible de 2,0 Hz ; au regard de cette valeur, seul un couplage de type ^4J est envisageable sur un composé de type aromatique. De plus, puisque l'oxydation est séquentielle générant **2** dans un premier temps, seules deux structures sont envisageables **3a** ou **3b**. (Figure II-25)

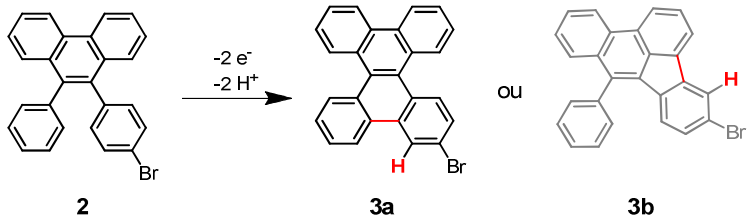


Figure II-25. Structures envisageables issues de l'oxydation du composé 2.

Toutefois, plusieurs arguments justifieraient préférentiellement la formation d'un composé de type dibenzo[*g,p*]chrysène (**3a**) pour **3** : aucune réaction de cyclisation intramoléculaire conduisant à la formation d'un cycle à 5 chaînons n'a été publiée sur un dérivé de type DBP, tel que **2** ; les déplacements chimiques observés pour le produit obtenu **3** sont similaires à ceux observés par Rathore *et al.*[189] ; enfin, la plus grande symétrie existant au sein de **3a** résulterait en des signaux de déplacements chimiques similaires.

4.2.3.2.2 RMN 2D (COSY et NOESY) dans C_6D_6 et attribution des signaux.

L'utilisation d'un solvant deutéré de type benzène permet parfois d'augmenter la résolution des signaux observés en RMN, notamment par intercalations dans le réseau formé par l'empilement des HAPs. L'échantillon de la molécule **3** a pu être réalisé dans le C_6D_6, sans noter de problème de solubilité (Figure II-26).

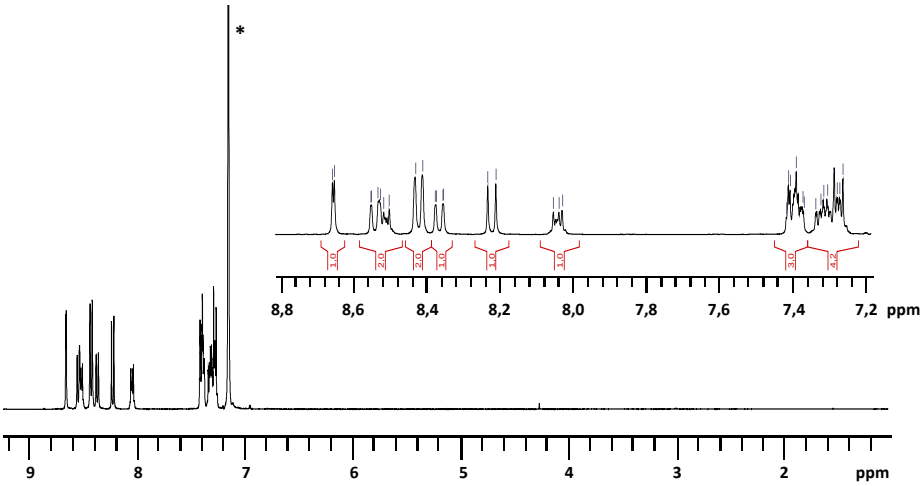


Figure II-26. RMN ^{1}H du composé 3.
Benzène, 400 MHz.

Une simplification des multiplets a été observée, permettant d'analyser en détail la structure du composé **3** et même d'en attribuer les signaux par analyses croisées des RMN 2D COSY et NOESY dans le C_6D_6. Une numérotation arbitraire a été attribuée aux 15 protons de **3a**, afin d'illustrer l'attribution des signaux.

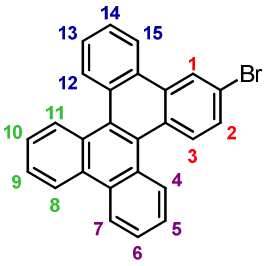


Figure II-27. Numérotation arbitraire du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène (3a).

La clé de toute cette étude réside dans le doublet observé à 8,67 ppm (^4J = 2,2 Hz), correspondant au proton solitaire en position 1, noté **H1**. La RMN 2D COSY a permis d'identifier **H2** au sein d'un multiplet à 7,40-7,41 ppm, responsable du couplage scalaire en $^4J_{H1\text{-}H2}$; puis dans un second temps par corrélation **H3** (d ; 8,23 ppm, $^3J_{H2\text{-}H3}$ = 8,8 Hz) a été identifié. De plus, le découplage de H1, puis de H3 a permis de retrouver les constantes de couplage respectives $^3J_{H2\text{-}H3}$ = 8,8 Hz et $^4J_{H1\text{-}H2}$ = 2,2 Hz.

En utilisant les corrélations fournies par la RMN 2D NOESY, il a été possible d'identifier les protons engagés dans des couplages spatiaux, tels que **H1** et **H15** (m ; 8,04-8-06 ppm) et **H3** et **H4** (m ; 7,42-7,43 ppm). La RMN 2D COSY a montré une corrélation entre **H15** et un des signaux compris au sein du multiplet à 7,27-7,30 ppm, attribué au proton **H14**. Un couplage scalaire avec **H14** a permis d'identifier **H13** (m ; 8,51-8,54 ppm) ; ce dernier interagissant également par couplage scalaire avec **H12** (m ; 7,27-7,30 ppm).

Grâce à la RMN 2D NOESY, un couplage dans l'espace a été observé entre **H12** et **H11** (dd, ^3J = 8,2 Hz et ^4J = 1,0 Hz ; 8,55 ppm). La RMN 2D COSY a ensuite révélé ensuite les couplages scalaires entre **H11** et **H10** et **H9** (m ; 7,31 ppm), ainsi qu'entre **H9** et **H8** (dd ; ^3J = 8,2 Hz et ^4J = 1,2 Hz ; 8,37ppm).

Enfin, puisqu'aucun couplage dans l'espace n'a été clairement visualisé avec **H8**, **H7** a été assigné à un des protons du doublet à 8,43 ppm. Selon la RMN 2D COSY, **H7** présente un couplage scalaire avec un proton au sein du multiplet à 7,38-7,39 ppm, cependant il a été impossible d'établir avec certitude s'il s'agissait de **H6** ou de **H5**. Les protons **H5** et **H6** se retrouvent donc à 8,43 ppm et 7,38-7,39 ppm.

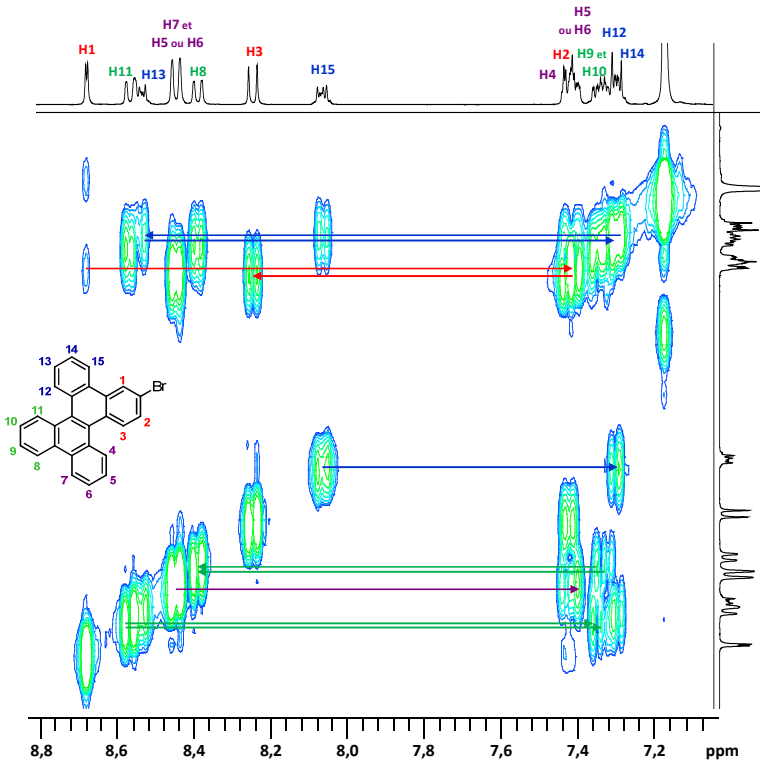


Figure II-28. RMN 2D COSY du composé 3a.
Benzène, 400 MHz.

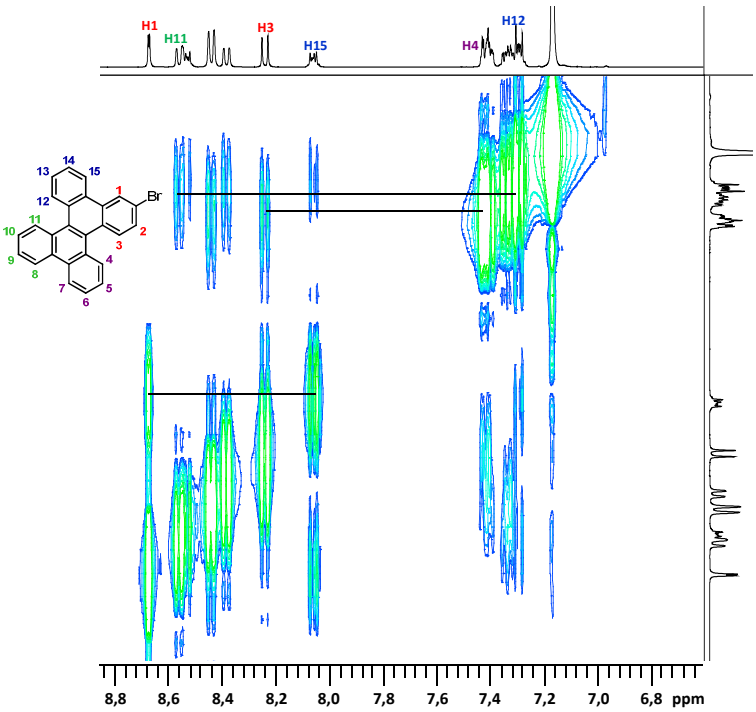


Figure II-29. RMN 2D NOESY du composé 3a.
Benzène, 400 MHz.

4.2.3.2.3 Spectroscopie RMN 1D de **4** dans $CDCl_3$

Les déplacements chimiques observés pour les 32H de **4** sont assez similaires à ceux observés pour **2** : faiblement déblindés aux alentours du signal résiduel du solvant et sous forme de divers multiplets entre 7,07 et 7,94 ppm (28H), un doublet à 8,96 ppm (2H, ^3J = 8,2 Hz) (Figure II-30). Enfin un singulet à 9,19 ppm (2H) correspondrait aux protons en α de la dimérisation, qui seraient équivalents au vue de la multiplicité de ce dernier signal. Parmi les structures proposées pour **4**, seules les structures dites symétriques **4a** et **4b** peuvent donc être retenues (Figure II-22). Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C de **4** ont également été réalisés dans le $CDCl_3$ à température variable (de 25 °C à 40 °C), afin d'obtenir une meilleure résolution des signaux. En RMN ^{13}C, le passage de 298K à 323K a permis d'affiner les signaux et de mettre en évidence 39 carbones contre 33 précédemment observés. Cependant, contrairement à **3a**, les expériences de RMN 2D COSY et NOESY ainsi que le découplage n'ont pas permis de discriminer une structure en faveur d'une autre (**4a** ou **4b**).

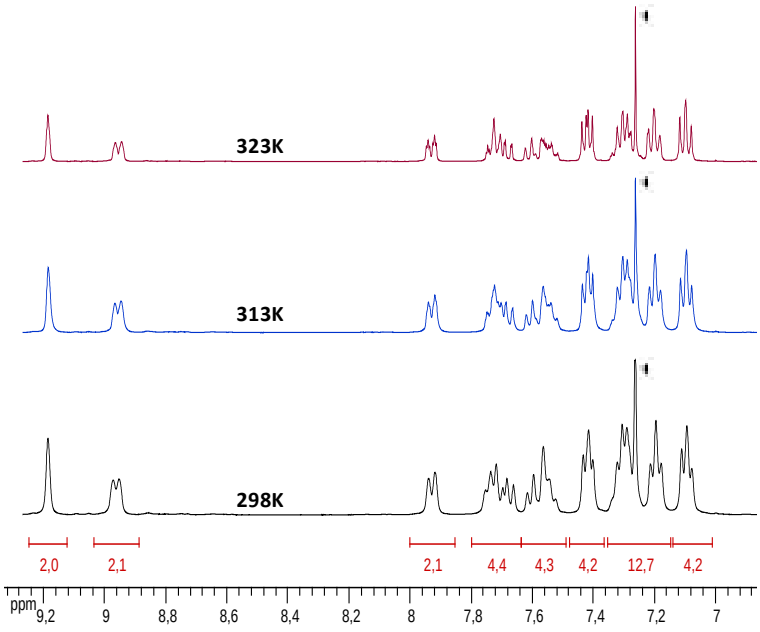


Figure II-30. RMN ^{1}H à température variable du composé 4.
$CDCl_3$, 400 MHz, 298K, 313K et 323K.

4.2.3.3 Structure cristallographique du composé **3a**

Le composé **3a** a été cristallisé par évaporation lente dans un mélange THF/*n*-pentane. Cette structure a été déterminée et discutée par P. Retailleau (Gif-sur-Yvette, France). Les cristaux incolores obtenus appartiennent au système monoclinique réseau primitif, avec un plan de glissement suivant la direction ***a*** transformé suivant ***c*** par convention, alors que les cristaux du composé natif admettent un plan de glissement dans la direction ***a***+***c*** (CSD refcodes : TEBNAP ;

TEBNAP02). Il est à noter d'une part que les cristaux de taille relativement moyenne diffractaient faiblement aux angles supérieurs correspondant à une résolution de 0,9 Å et que les synthèses de Fourier résiduelles après résolution et affinement du modèle en anisotropie pour les atomes autres que les H mettaient en avant au moins un pic résiduel en position para (en C23) à l'opposé de la substitution complète (en C1), suggérant possiblement une rotation de la molécule sur elle-même dans le cristal avec une occurrence de quelques pourcents.

Néanmoins, la structure bromée (**3a**) apparait peu différente avec la même conformation déformée qui approche la symétrie tétraédrique 222 (ou D2) et caractérisée par l'angle dièdre de 35,7° (contre 38,9° pour TEBNAP02) au niveau des atomes C5 C7 C20 C21 du noyau naphtalène (Figure II-31). Cette distorsion s'explique par la répulsion stérique entre les atomes d'hydrogènes en position ortho en périphérie de la molécule.

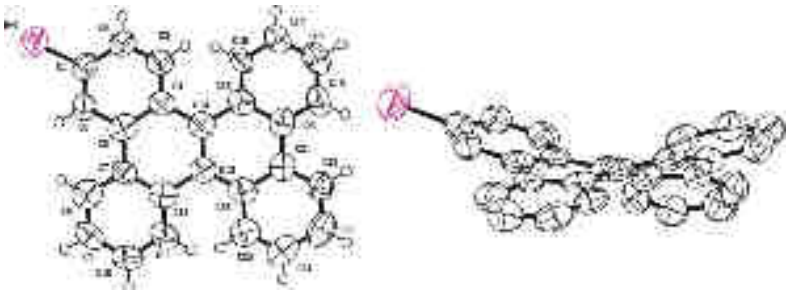


Figure II-31. Vues ORTEP de la molécule 3a de face et de profil.
Les ellipsoïdes sont dessinés à une probabilité de 50%.

Comme pour le composé non substitué, la liaison centrale ici C13-C14 1,405(16) Å apparaît oléfinique et plus courte que les quatre liaisons radiales C-C (de 1,430(16) à 1,502(17) Å) indiquant un faible degré d'alternance de liaisons saturées/insaturées et une faible aromaticité du noyau central.[203] Les molécules sont aussi organisées dans le cristal suivant un empilement face à face décalé le long de l'axe **c** cette fois-ci, avec une distance π-π de l'ordre 3,4-3,7 Å mais qui perd le caractère quasi-hexagonal décrit par Herbstein.[172] De plus contrairement à la ségrégation racémique observée entre les empilements des molécules d'une même chiralité P-hélicoïdale et celles de l'autre chiralité M-hélicoïdale, séparés de façon alternée par des plans parallèles à (1 0 0), la substitution bromée a pour effet d'éliminer cette ségrégation.

[203] Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Seki, S.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614-18617.

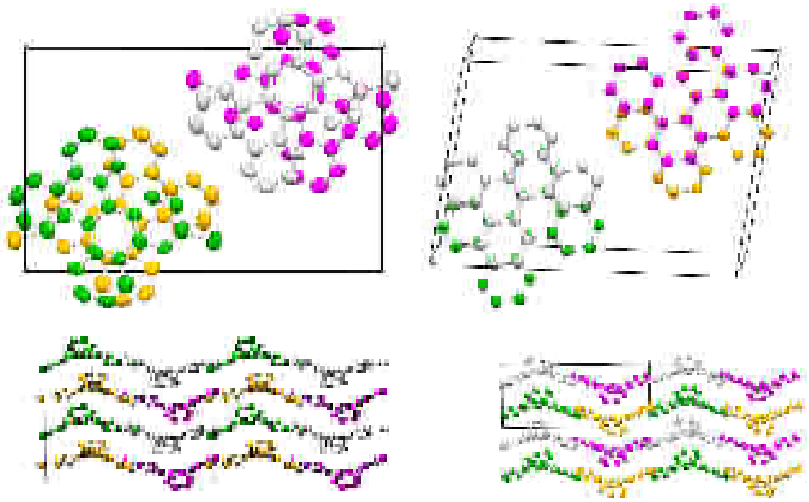


Figure II-32. Vues partielles des empilements, suivant l'axe *c* ou *b* (en haut) et suivant l'axe *a*. A gauche celui du dérivé bromé (**3a**) ; à droite celui du composé TEBNAP02. Le code couleur orrespond aux positions générées par les éléments de symétrie du cristal, à savoir gris : identité, vert : axe hélicoïdal de symétrie d'ordre 2, fuschia : plan de glissement, jaune : inversion. Les molécules en gris et vert ont la même chiralité, celles en jaune ou fuschia ont une chiralité inverse.

5. Post-fonctionnalisation en position 2

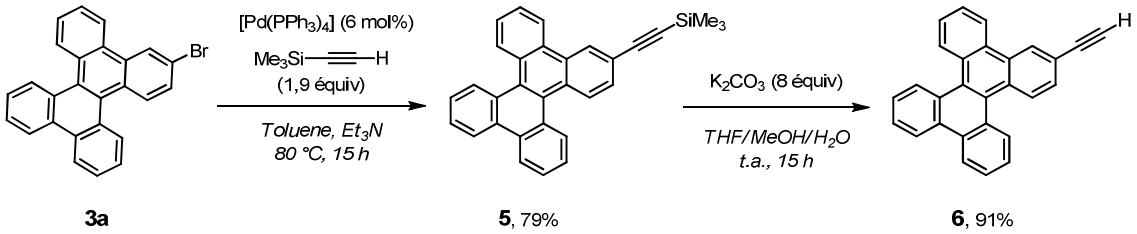
La fonctionnalisation des DBCs est généralement effectuée sur les précurseurs avant cyclisation pour des soucis de solubilité. Nous nous proposons dans cette partie de développer et d'optimiser des méthodes de post-fonctionnalisation autour du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène (**3a**), afin d'obtenir des plateformes de type 2-dibenzo[*g,p*]chrysène directement utilisables pour la synthèse de matériaux.

5.1. Insertion d'un groupement acétylénique par couplage de Sonogashira

L'insertion d'un acétylène vrai en position 2 a été réalisée en deux étapes, selon des protocoles bien établis (Figure II-33).[204] Dans un premier temps, le groupement triméthylsilyl acétylène a été inséré par couplage de Sonogashira au $[Pd(PPh_3)_4]$ dans le toluène, en présence de triéthylamine. Le produit **5** a été obtenu sous forme d'une poudre jaunâtre après purification par colonne chromatographique (79%). La présence du groupement triméthylsilylacétylène en position 2 n'affecte que très peu les déplacements chimiques observés en RMN dans le $CDCl_3$; les 15 protons aromatiques sont à nouveau observés sous forme de deux multiplets (7,53-7,71 ppm (7H) et 8,50-8,65 ppm (7H)) et d'un singulet élargi fortement déblindé à 8,84 ppm, tandis que le signal des trois groupements méthyle apparait classiquement sous la forme d'un singulet à 0,49 ppm. En RMN ^{13}C, les carbones d'hybridation sp^3 et sp sont distinctement observés à 0,3 ; 95,2 et 105,2 ppm.

[204] Grosshenny, V.; Romero, F. M.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491-1500.

La déprotection du groupement a été réalisée en milieu faiblement basique, dans un mélange THF/MeOH/H_2O, en présence d'un excès de K_2CO_3. Ces conditions douces de déprotection permettent d'obtenir le produit déprotégé **6** avec un bon rendement (91%). La seule différence observée en RMN ^{1}H réside en la disparition du signal du triméthylsilylacéthylène en faveur d'un singulet à 3,27 ppm, caractéristique d'un acéthylène vrai. La RMN ^{13}C met en avant le léger blindage des signaux acétyléniques à 78,0 et 84,3 ppm.



3a **5**, 79% **6**, 91%

Figure II-33. Couplage de Sonogashira sur le 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène (3a).

5.2. Insertion d'un groupement nitrile

L'introduction de groupements nitrile au sein de molécules organiques a été très détaillée notamment par les travaux de Kolbe,[205] Sandmeyer,[206] Rosenmund-von Braun[207] ou encore par des méthodes industrielles comme l'ammoxidation, plus connue sous le nom de procédé SOHIO.[208] Parmi ces méthodes seules deux permettent d'obtenir des dérivés cyano à partir de composés halogénés : la réaction de cyanation de Kolbe et la réaction de Rosenmund-von Braun.

5.2.1. Réaction de cyanation de Kolbe

La première consiste en une réaction SN_2 entre du cyanure de potassium et un halogénure d'alkyle en présence d'un solvant polaire aprotique de type acétone ou DMSO à haute température. L'utilisation de cette méthode a toutefois montré ses limitations lorsqu'elle est employée sur des composés halogénés d'hybridation sp^2 ou sp, ne permettant pas d'obtenir ou avec de très faibles rendement les composés souhaités.

Figure II-34. Réaction de cyanation de Kolbe.

[205] Wöhler, F.; Liebig, J. *Annalen* **1832**, *3*, 249-267.
[206] Sandmeyer, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 2650-2653.
[207] a) Rosenmund, K.W.; Struck, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1919**, *52*, 8, 1749-1756. b) von Braun, J.; Manz, G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *488*, 111-126.
[208] a) Idol, J.D. *US Patent 2904580*, **1959**. b) Callahan, J.L.; Foreman, R.W.; Veatch, F. *US Patent 3044966*, **1962**. c) American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks. *Sohio Acrylonitrile Process*. http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/acrylor [en ligne], **2014**.

5.2.2. Réaction de Rosenmund-von Braun

La réaction de Rosenmund-von Braun, quant à elle, permet de substituer des composés aromatiques halogénés. En présence d'un excès de cyanure de cuivre dans un solvant polaire à haut point d'ébullition, de bons rendements de conversion peuvent être obtenus. Cette méthode est similaire au couplage d'Ullmann, décrite en 1901, passant par un intermédiaire de Cu^{III}. Dans ces conditions, les iodures d'aryles, plus sensibles aux nucléophiles, sont les plus réactifs, tandis que les bromures et chlorures nécessitent souvent une activation *in-situ* de type Finkelstein[209] par addition d'iodure de potassium, on parlera alors de réaction de Finkelstein-Rosenmund-von Braun.[210] Toutefois, cette méthode présente quelques inconvénients, notamment la formation de produits secondaires (aryle-aryle) par chauffage prolongé à hautes températures.

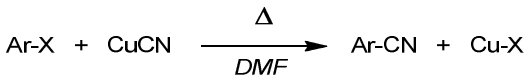


Figure II-35. Réaction de cyanation de Rosenmund-von Braun.

5.2.3. Réactions pallado-catalysées

Afin d'élargir la réaction de cyanation à de nombreux composés aromatiques dans des conditions de température plus douces et d'obtenir des résultats plus reproductibles, deux équipes japonaises ont ouvert une voie de synthèse par couplage croisé au palladium.[211,212] Ishikawa *et al.* fournissent les premiers résultats permettant d'obtenir le benzonitrile (93%) et le *p*-cyanotoluene (91%) à partir des composés aromatiques iodés correspondants en présence de Pd^0, de cyanure de potassium dans du THF à reflux. Les travaux de Hayama *et al.* ont démontré que des complexes de Pd^{II} sont tout aussi efficaces pour catalyser ce type de réactions ; les meilleurs résultats ayant été obtenus avec l'utilisation de solvants polaires aprotiques, permettant vraisemblablement de stabiliser les complexes de palladium intermédiaires. Le mécanisme catalytique se déroule classiquement en trois étapes : addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le complexe de Pd, "transmetallation" de l'halogène par un groupement cyano et enfin élimination réductrice du nitrile d'aryle (Figure II-36).

Un facteur important concerne le contrôle de la concentration en anions CN^- lors de ces réactions de couplage. En effet, CN^- est avec le monoxyde de carbone, le ligand monodentate présentant les constantes d'affinité les plus fortes envers les centres métalliques, entraînant un

[209] Finkelstein, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528-1532.
[210] Cristau, H.-J.; Ouali, A.; Spindler, J.-F.; Taillefer, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2483-2492.
[211] Sekiya, A.; Ishikawa, N. *Chem. Lett.* **1975**, 277-278.
[212] Takagi, K.; Okamoto, T.; Sakakibara, Y.; Ohno, A.; Oka, S.; Hayama, N. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1975**, *48*, 11, 3298-3301.

empoisonnement des intermédiaires catalytiques et résultant donc en leur désactivation. Plusieurs études concluantes ont été réalisées quant à la possible régénération de complexes poly cyano-, notamment par réductions à l'aide d'un dispositif électrochimique[213] ou de réducteurs chimiques (Pd/C, $Zn^{(0)}$)[214,215].

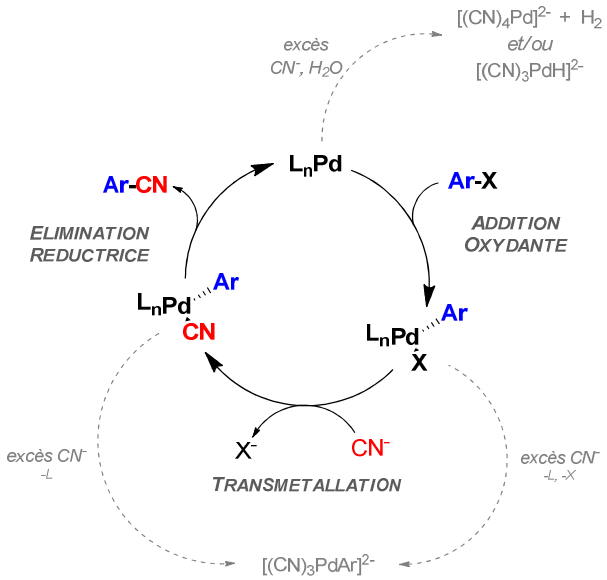


Figure II-36. Cycle catalytique de la cyanation pallado-catalysée.

5.2.4. Synthèse du 2-cyanodibenzo[*g,p*]chrysène (7)

Parmi les différentes méthodes exposées, l'utilisation d'un couplage pallado-catalysé nous a semblé être le meilleur des choix afin d'obtenir le 2-cyanodibenzo[*g,p*]chrysène (**7**) dans des conditions douces. En 2011, Ushkov et Grushin ont publié un protocole efficace de cyanation pallado catalysée sur des bromures d'aryles,[216] en présence de cyanure de sodium, de *t*-Bu_3P et de zinc. Les solvants aprotiques utilisés, acétonitrile ou THF, permettent de limiter la quantité de cyanure de sodium dissoute dans le milieu réactionnel, limitant ainsi l'empoisonnement du catalyseur. Des conditions strictes d'absence d'oxygène et de toute trace d'eau doivent aussi être observées, afin d'éviter des réactions parasites, telles qu'une génération de cyanure d'hydrogène ou une oxydation de la phosphine utilisée.

Dans un premier temps, une solution du catalyseur a été préparée en boîte à gants sous atmosphère d'azote ; pour cela, une quantité stœchiométrique de [Pd_2dba_3] et de *t*-Bu_3P ont été mis en présence dans 4 mL de THF et 60 µL d'acétone anhydres et dégazés. La solution

213 Davison, J.B.; Jasinski, R.J.; Peerce-Landers, P.J. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 9, 1862-1865.
214 Seki, M. *Synthesis*, **2006**, *18*, 2975-2992.
215 Chidambaram, R. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1441-1444.
216 Ushkov, A.V.; Grushin, V.V. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10999-11005.

hétérogène a été agitée pendant 15 h avant son utilisation, afin de former l'espèce catalytiquement active.

Cette solution fraichement préparée a ensuite été ajoutée à un mélange anhydre et dégazé de **3a** (1 équiv.), de zinc (0,5 équiv.) et de cyanure de sodium préalablement séchés (1,1 équiv.) dans de l'acétonitrile ; la proportion de [Pd_2dba_3] utilisée étant d'environ 2,5 mol%.

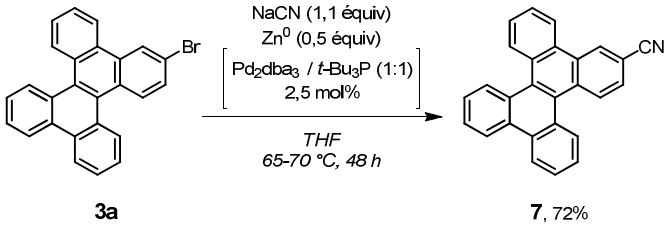


Figure II-37. Cyanation par couplage pallado-catalysé du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène (3a).

Après une nuit à 65 °C, le suivi CCM a révélé la formation d'un produit plus polaire à fluorescence bleue. Après purification sur colonne de silice, l'analyse RMN ^{1}H du nouveau produit formé a montré un éclatement des signaux des 15 protons, avec toujours un signal sous forme de doublet (d ; 1H ; 8,84 ppm ; ^4J = 1,7 Hz), ainsi qu'un signal d'un carbone quaternaire à 109,4 ppm en RMN ^{13}C, caractéristique d'une fonction nitrile. Une analyse par spectroscopie infrarouge a également mis en évidence une bande d'élongation à 2225 cm^{-1}, caractéristique de la fonction cyano. Les analyses démontrent que le produit obtenu sous la forme d'une poudre jaunâtre avec un rendement de 59% est bien le 2-cyanodibenzo[*g,p*]chrysène (**7**).

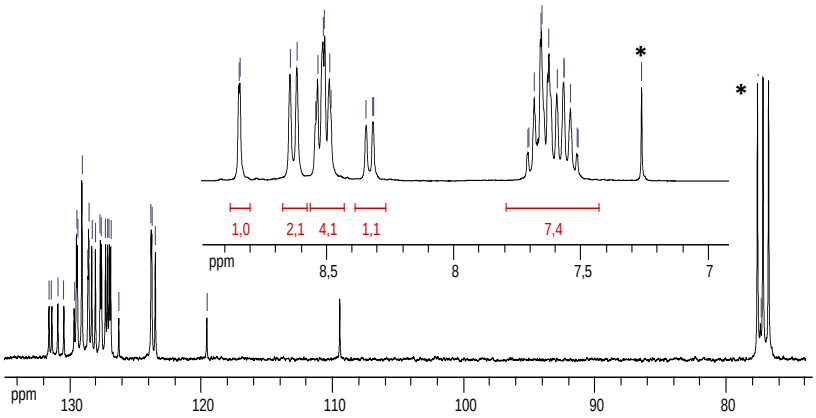


Figure II-38. RMN ^{1}H (en haut) et RMN ^{13}C (en bas) du composé 7.
$CDCl_3$, 300 et 75 MHz.

Pour optimiser le rendement de la réaction, du THF a été utilisé à la place de l'acétonitrile, un solvant plus faiblement coordinant vis-à-vis du centre métallique catalytique. Après 18 h à 65 °C, le composé **7** est isolé avec un rendement de 70%, ainsi que 10% de produit de départ. L'influence du THF sur la conversion et le rendement de cette réaction de cyanation peut vraisemblablement s'expliquer par une meilleure solubilisation du produit de départ (**3a**).

5.3. Insertion d'un groupement formyle

5.3.1. Par substitution nucléophile d'acyle *via* échange halogène-métal

La substitution nucléophile d'acyle est une réaction durant laquelle un nucléophile procède à une réaction d'addition-élimination sur un groupement carbonyle.[217] Différents cas peuvent être considérés, tels qu'une activation du groupement carbonyle en milieu acide, en jouant sur le déplacement de l'équilibre réactionnel (Figure II-39a) ou en milieu basique, avec un nucléophile portant une charge négative (Figure II-39b).

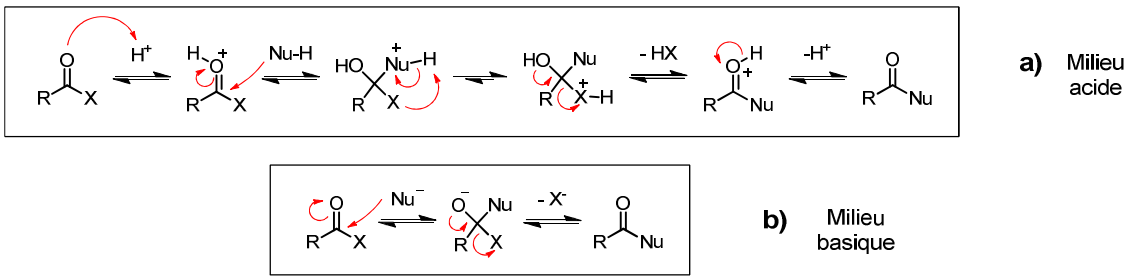


Figure II-39. La substitution nucléophile d'acyles.

La stabilité de la base conjuguée du groupement partant est déterminante pour la faisabilité de la réaction ; ainsi un classement décroissant de la réactivité de molécules carbonylées peut être établi (Figure II-40).

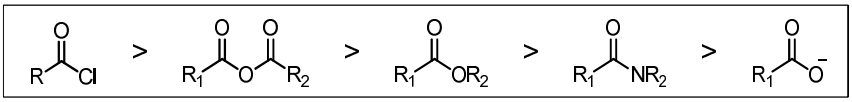


Figure II-40. Réactivité décroissante des molécules carbonylées.

À partir du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène (**3a**), seule la substitution nucléophile d'acyle en milieu basique est envisageable. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser le formiate de méthyle comme agent électrophile et d'effectuer un échange halogène-métal sur le composé **3a**, pour générer le nucléophile. L'échange du brome par du *n*-BuLi a été effectué à -60 °C dans le THF sur le composé **3a** ; la solution prend alors instantanément une coloration jaune, correspondant à la génération du lithiure de dibenzo[*g,p*]chrysène. Après 45 min, l'agent formylant est ajouté et le milieu réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante.

La purification par colonne chromatographique sur silice a permis d'isoler deux produits : le produit déshalogéné (40%) et le composé **8** (60%). Ce dernier a été identifié par RMN ^{1}H et ^{13}C, ainsi que par spectroscopie infrarouge avec sa bande d'élongation à 1679 cm^{-1} caractéristique d'un aldéhyde.

[217] Carey, F.A. *Organic Chemistry*, 6e edition, **2006**, New York: McGraw-Hill, 866-868.

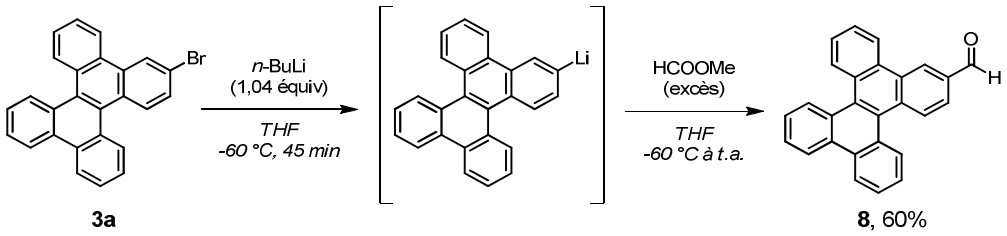


Figure II-41. Formylation du composé 3a par substitution nucléophile sur le formiate de méthyle.

L'influence du groupement formyle sur le déplacement RMN des 16H du composé **8** est similaire à celle observée sur le dérivé cyano **7** ; entrainant une meilleure résolution des protons des multiplets, un déblindage du doublet du proton en alpha du carbonyle (d ; 1H ; 9,10 ppm ; ^4J = 1,7 Hz) et l'apparition d'un singulet à 10,24 ppm correspondant au proton de l'aldéhyde. En RMN ^{13}C, seul le signal du carbonyle est clairement identifiable à 192,2 ppm.

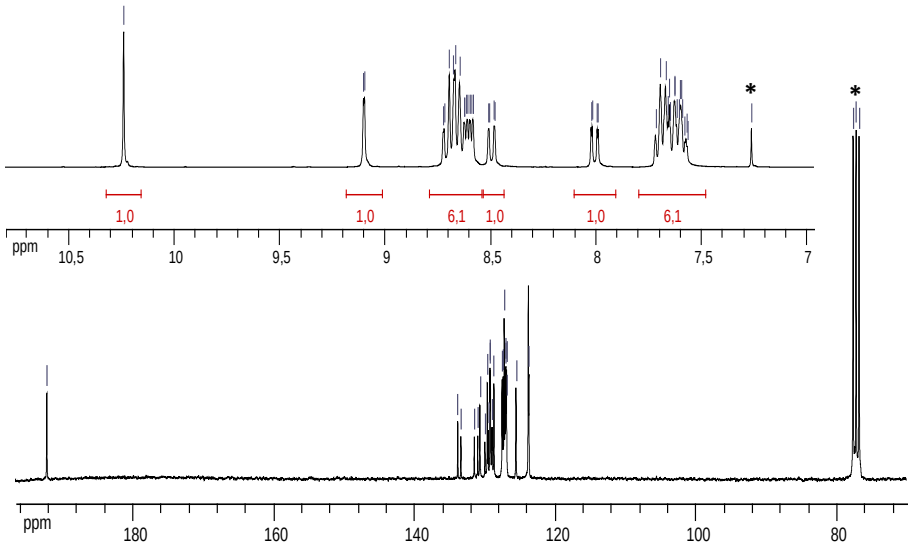


Figure II-42. RMN ^{1}H (en haut) et RMN ^{13}C (en bas) du composé 8.
$CDCl_3$, 300 MHz et 75 MHz.

Nous avons également envisagé d'accéder au composé **8** par une autre voie de synthèse.

5.3.2. Par carboformylation réductrice

Schoenberg et Heck ont développé une méthode générale pour synthétiser des aldéhydes aromatiques ou des vinyles aldéhydes à partir des dérivés halogénés correspondant, en présence de Pd^{II} et sous pression de CO/H_2 à 80 atm.[218] Des études ont prouvé que les étapes d'addition oxydante et d'insertion de CO sont relativement rapides, tandis que l'étape limitante du cycle catalytique serait la "transmetallation", correspondant au déplacement de l'halogène par le

[218] a) Schoenberg, A.; Heck, R.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7761-7764. b) Larsen, R.D.; King, A.O. *Synthesis of Aldehydes via Hydrogenolysis of Acylpalladium Derivatives*, chap.VI.2.4 in *Handbook or Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, vol. 2, ed. Negishi, E.-I., John Wiley and Sons, **2002**.

dihydrogène. L'utilisation d'une autre source d'hydrure, le formiate de sodium, a permis d'améliorer considérablement les conditions réactionnelles, permettant d'opérer à des températures et pression classiques.[219]

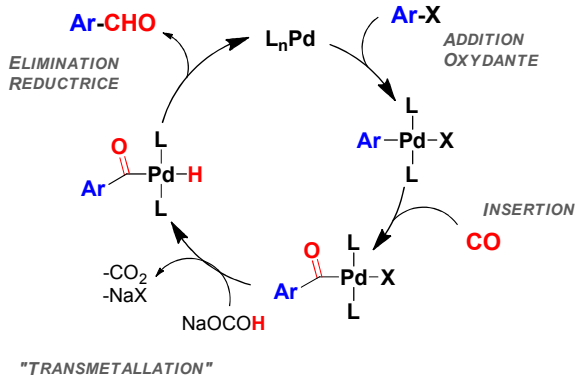


Figure II-43. Cycle catalytique de la formylation réductrice.

La synthèse du composé **8** a ainsi été réalisée, selon le protocole d'Okano *et al.*,[220] dans le DMF anhydre à 100 °C, en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (9 mol%), de formiate de sodium (6 équiv) préalablement séchés et d'un flux de monoxyde de carbone, sous une atmosphère. Après 15 h de réaction et l'étape de purification, le composé **8** est isolé avec un rendement de 76%. Quelques traces d'un composé encore plus polaire sont observées, il s'agit sans doute de l'acide carboxylique, sous produit de la réaction de carboformylation en présence d'eau.[220]

5.4. Insertion d'un groupement boré

L'insertion d'un groupement boré sur le 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène permettrait d'introduire cette nouvelle brique de construction de manière simple et universelle, sans espaceur intermoléculaire, *via* des couplages croisés de Suzuki-Miyaura.[221] L'accès rapide à toute une famille de nouveaux édifices moléculaires pourrait ainsi être envisagé.

5.4.1. Synthèse de l'ester boronique du 2-dibenzo[*g,p*]chrysène (9)

Parmi les différents types de dérivés borés existants, nous avons choisi de nous tourner vers la synthèse d'un ester boronique. Ces composés sont chimiquement stables et faciles à purifier, par opposition aux acides boroniques, mais également relativement réactifs lorsqu'ils sont employés dans des réactions de couplages croisés.[222]

---

[219] Pri-Bar, I; Buchman, O. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4009-4011.
[220] Okano, T.; Harada, N.; Kiji, J. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1994**, *67*, 2329-2332.
[221] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
[222] a) Zhang, N.; Hoffman, D.J.; Gutsche, N.; Gupta, J.; Percec, V. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5956-5964. b) Lennox, A.J.J.; Lloyd-Jones, G.C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412-443.

L'introduction d'un groupement boré par borylation de type Miyaura sur des composés aromatiques bromés et iodés est bien documentée dans la littérature.[223] Ainsi, plusieurs tentatives de couplage entre le composé **3a** et le pinacolborane ont été réalisées à 115 °C dans le toluène anhydre, en présence de triéthylamine anhydre comme base. Dans chaque cas, une source de Pd^{II} ($[PdCl_2(PPh_3)_2]$ ou $[PdCl_2(dppf)]$) a été utilisée à hauteur de 5-10 mol%.[224] Les réactions suivies par CCM ont révélé une évolution rapide : généralement, en moins de 2 h la totalité du produit de départ a disparu laissant place à un composé de polarité similaire avec une fluorescence bleue intense, ainsi qu'une faible proportion de produit déshalogéné.

L'utilisation du bispinacolborane dans les mêmes conditions n'a pas permis de s'affranchir de la formation du DBC déshalogéné [225] ; sa formation pourrait donc être expliquée par une déboronation *in-situ*, due à une rupture du caractère quasi covalent de la liaison carbone-bore par déstabilisation du module dibenzo[*g,p*]chrysène.[226] En effet, Abraham et Grellier ont observé que la présence de groupements électro-attracteurs accélèrerait le phénomène de déborylation, en affaiblissant le caractère quasi covalent de la liaison carbone-bore.[227]

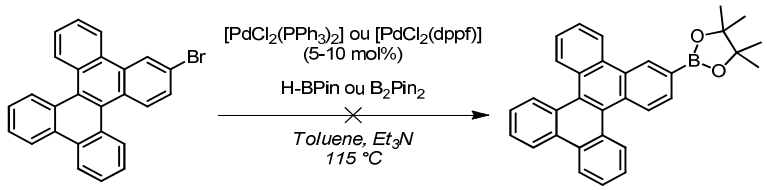


Figure II-44. Tentative de synthèse de l'ester boronique du 2-dibenzo[*g,p*]chrysène.

La RMN ^1H du composé formé a été réalisée dans le $CDCl_3$. Celle-ci présente des signatures caractéristiques de dérivés du dibenzo[*g,p*]chrysène, mais n'a pas permis d'identifier la nature exacte du composé isolé. La RMN ^{11}B présente plusieurs signaux sous forme de singulets, dont l'un pourrait correspondre au déplacement chimique d'un ester boronique à 22,5 ppm ou à son acide boronique correspondant, issus de l'hydrolyse en milieu aqueux.

Un contrôle CCM effectué à l'issue de l'analyse RMN, a signalé la présence deux produits, révélant l'instabilité du composé boré isolé. Différentes conditions de purification ont été entreprises lors de nouvelles réactions, telles qu'une absence de traitement aqueux, des

[223] Suzuki, A. *The Suzuki Reaction with Arylboron Compounds in Arene Chemistry*, in *Modern Arene Chemistry*, ed. Astruc, D., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 53-106.
[224] Murata, M.; Oyama, T.; Watanabe, S.; Masuda, Y. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164-168.
[225] Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
[226] Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6723-6737.
[227] Abraham, M.H.; Grellier, P.L. *Heterolytic Cleavage of Main Group Metal-Carbon Bonds* in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, vol. 2, Hartley, F.R.; Patai, S.; Wiley, New York, **1985**, 25-150.

purifications sur célite ou alumine basique, mais aucune de ces méthodes ne s'est révélée concluante quant à l'obtention de l'ester boronique souhaité.

5.4.2. Synthèse du dérivé trifluoroborate du 2-dibenzo[*g,p*]chrysène (10)

Les composés trifluoroborate de potassium(BF_3K) contiennent un atome de bore tétravalent avec une densité électronique plus forte par rapport aux habituels composés trivalents.[228] Ces composés peuvent être assimilés comme une version protégée des acides boroniques [229] et leur facilité d'obtention, ainsi que leur stabilité les rendent très attractifs en tant qu'alternatives aux acides et esters boroniques. Nous avons donc envisagé d'insérer cette fonction dans le dibenzo[*g,p*]chrysène pour stabiliser la liaison carbone-bore.

La méthode utilisée repose sur la formation d'un intermédiaire de type ester boronique, transformé *in-situ* en dérivé BF_3K.[230] Dans un premier temps, un échange halogène métal a été effectué avec du *n*-BuLi (1,1 équiv.) sur le composé **3a** dans le THF à -60 °C. Après 25 min, une solution du 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (1,8 équiv.) dans le THF a été ajoutée goutte à goutte. Après 3 h d'agitation à t.a., une solution aqueuse de difluorure de potassium à été ajouté, afin d'obtenir le trifluoroborate de potassium du 2-dibenzo[*g,p*]chrysène (**10**).

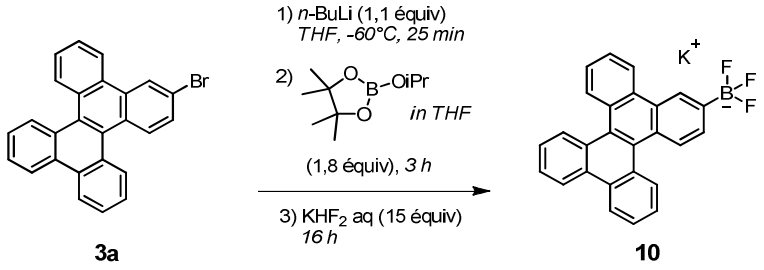


Figure II-45. Synthèse du trifluoroborate de potassium du composé 3a.

Après 16 h d'agitation, un résidu blanc a été obtenu par évaporation du milieu réactionnel et lavé au méthanol afin d'éliminer les résidus des sels inorganiques formés. La RMN ^1H de ce précipité a mis en évidence la présence de deux produits dont le composé déshalogéné. En RMN ^{11}B, un signal sous forme de quadruplet a été observé à 0,35 ppm ($J_{B\text{-}F}$ = 12,7 Hz), qui serait en accord avec la formation du composé **10**.

Des purifications par recristallisation, puis par colonne de célite ont été réalisées permettant d'isoler un solide blanc en faibles quantités. En réalisant une nouvelle RMN ^{11}B, nous avons

[228] a) Chambers, R.D.; Clark, H.C.; Willis, C.J *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 52-98-5301. b) Vedejs, E.; Chapman, R.W; Fields, S.C.; Lin, S.; Schrimpf, M.R. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020-3027.
[229] Molander, G.A.; Ellis, N. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 275-286.
[230] Darses, S.; Genet, J.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4313-4327.

constaté une disparition du signal quadruplet et l'apparition deux singulets larges à 3,11 et 5,23 ppm. Ces déplacements chimiques seraient en accord avec celui d'un groupement boronate ($B(OR)_3$) issu d'une probable hydrolyse du composé **10** [222b] ; toutefois aucun signal correspondant à des groupements alkoxy n'a été observé sur la RMN ^1H. Aucune solution n'a été trouvée pour purifier et isoler le composé **10**.

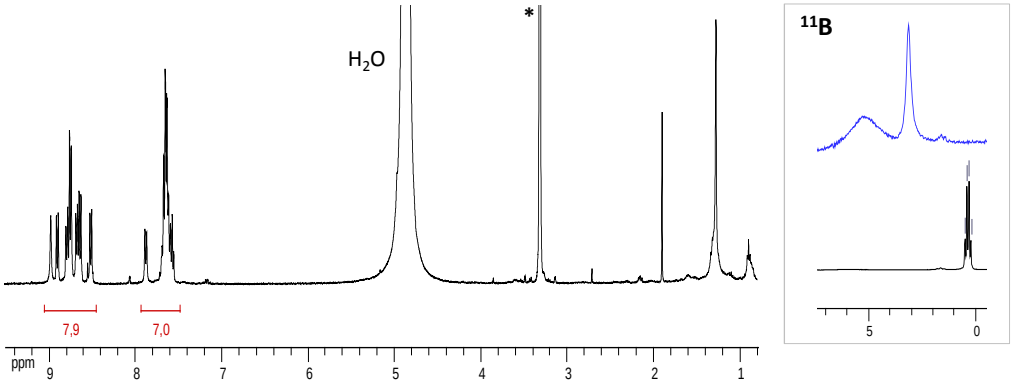


Figure II-46. RMN ^1H et ^{11}B du composé 10.
MeOD, 400 MHz et 128 MHz (RMN ^{11}B : brut réactionnel (courbe noire), après filtration sur célite (courbe bleue)).

Ainsi, les dérivés borés du 2-dibenzo[*g,p*]chrysène, que ce soit sous forme de son ester boronique ou de son sel de trifluoroborate de potassium n'ont pas pu être isolés et caractérisés à partir de **3a**.

5.5. Propriétés des dérivés du 2-dibenzo[g,p]chrysène

Les propriétés des dérivés **3a**, **5**, **7** et **8** du 2-dibenzo[*g,p*]chrysène ont été étudiés par spectroscopie UV-visible, ainsi que par voltampérométrie cyclique pour **3a** et **5**.

5.5.1. Propriétés spectroscopiques

Classiquement, les HAPs présentent des longueurs d'onde d'absorption situées dans les hautes énergies, généralement en dessous des 400 nm. L'existence d'un croisement inter-système prononcé au sein de ces molécules en fait bien souvent des émetteurs de triplets.

L'utilisation d'un solvant présentant une transmittance élevée dans les hautes énergies, ainsi qu'un point d'ébullition bas était indispensable pour enregistrer convenablement et à concentration définie les spectres d'absorption et de fluorescence des composés **3a**, **5**, **7** et **8**. Notre choix s'est donc porté vers l'utilisation de cyclohexane. De plus, afin de limiter la formation d'oxygène singulet, les mesures ont été réalisées dans une cellule en quartz hermétique, avec des solutions préalablement dégazées.

Les données spectrales sont présentées dans la Figure II-47 et résumées dans le Tableau II-4. Tous les composés (**3a**, **5**, **7** et **8**) présentent une absorption structurée intense de 250 à 320 nm avec des coefficients d'extinction molaire entre 50 000 et 70 000 $M^{-1}.cm^{-1}$, ainsi qu'une bande de plus faible intensité ($\varepsilon \approx 20\,000\ M^{-1}.cm^{-1}$) aux alentours de 360 nm. Les substituants présents sur le cœur chrysène n'ont donc que peu d'influence sur l'allure de l'absorption, sauf peut être pour le dérivé formyl (**8**), dont la bande de plus faible énergie laisserait paraître une structure vibrationnelle plus prononcée. Comme précédemment publié par Brownrigg et Kenny,[231] le dégazage des solutions a permis ici d'observer des spectres d'absorption plus intenses, dont l'allure est similaire à ceux publiés par Husain *et al.* sur des dérivés chrysène.[232]

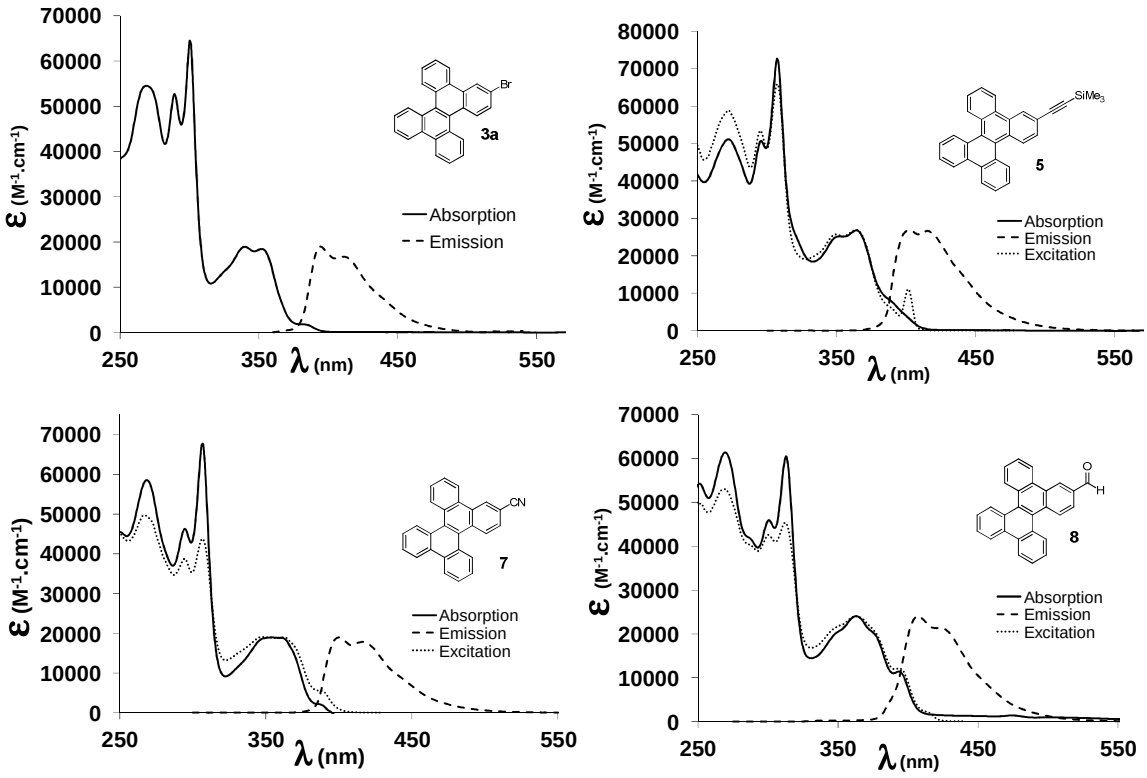


Figure II-47. Spectroscopie UV-Visible à 25 °C des composés 3a, 5, 7, 8.
En solution : cyclohexane dégazé.

Ces composés présentent des émissions centrées aux alentours de 415 nm, dont le profil est symétrique par rapport à celui de l'absorption, traduisant une faible réorganisation moléculaire dans l'état excité. La superposition des spectres d'absorption et d'excitation traduit l'absence d'agrégat émissif à ces concentrations (de l'ordre de 10 à 6 μM). Les rendements quantiques de fluorescence (RQF) mesurés présentent des écarts prononcés selon les composés avec un maximum de 18% pour le composé **7**. Les composés **3a** et **8** sont quasiment éteints, mettant en

[231] Brownrigg, J.T.; Kenny, J.E. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1049-1059.
[232] Husain, M.M.; Tandon, H.C.; Varadwaj, P.R. *Spectrochimica Acta Part A* **2008**, *69*, 693-700.

évidence l'existence de processus de désactivation non-radiatifs. Ceci résulte probablement d'un phénomène de croisement inter-système vers le triplet plus efficace pour le composé **3a**, du fait de la présence d'un atome lourd de brome et de transitions de type n→π* pour le composé **8** comportant un groupement formyl.

Malgré un dégazage prolongé, l'analyse des temps de vie dans l'état excité des molécules ne suit pas une déconvolution monoexponentielle, mettant en avant la présence d'une combinaison de processus radiatifs pour ces composés.

Tableau II-4. Données spectroscopiques des composés 3a, 5, 7 et 8.
25 °C ; cyclohexane dégazé ; ε : coefficient d'absorption molaire ; [a] Δss (déplacement de Stokes) calculé en utilisant les λ_{abs} et λ_{em} soulignées, [b] rendement quantique de fluorescence déterminé en utilisant le sulfate de quinine comme référence [233] ; τ : temps de vie de l'état excité.

Composé	λ_{abs} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δss (cm^{-1}) [a]	Φ [b]	τ (ns)
3a	340/<u>352</u>	18 900	<u>396</u>/412	3200	-	-
5	350/364	26 800	402/414	2600	0,16	1,6 ; 9,2
7	348/362	19 000	400/418	2600	0,18	6,4
8	363/<u>376</u> (393)	24 000	407/427	2000	0,03	0,6 ; 10,7

5.5.2. Propriétés électrochimiques

Seuls les potentiels électrochimiques des dérivés bromé (**3a**) et TMS acétylène (**5**) ont été déterminés par voltampérométrie cyclique dans le CH_2Cl_2 distillé, en présence d'un électrolyte support à 0,1 M de $TBAPF_6$ et de ferrocène comme calibration interne du système par rapport à l'électrode au calomel saturé.

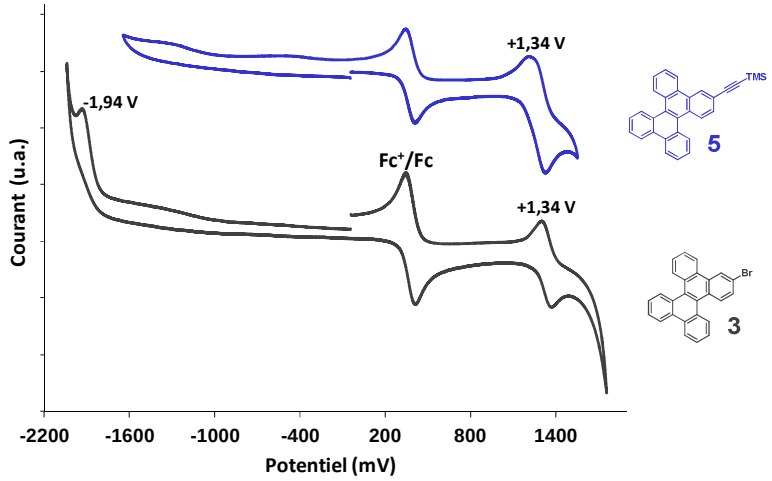


Figure II-48. Voltampérométrie cyclique des composés 3a et 5.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) .

[233] Olmsted, J *J. Phys. Chem*, **1979**, *83*, 20, 2581-2584.

Le composé **3a** présente un signal réversible en oxydation à +1,34 V (ΔE = 70 mV), ainsi qu'un signal de réduction irréversible à -1,94 V. Le composé **5** quant à lui, présente un pic anodique irréversible à +1,34 V ; la substitution du brome par un groupement acétylénique protégé ne semble donc pas affecter les propriétés redox de ces molécules. La réversibilité de cette oxydation met en avant la stabilité des dérivés DBC dans des conditions oxydantes.

6. Synthèse de matériaux à base de 2-dibenzo[*g,p*]chrysène

Diverses tentatives de synthèse de colorants à base de 2-dibenzo[g,p]chrysène et de chromophores ont été entreprises à partir des dérivés **3a**, **6**, **7**, **8** et **9**, afin d'étudier les propriétés résultantes et/ou d'élaborer des matériaux actifs en optoélectronique dont le photovoltaïque (Figure II-49). Le choix des chromophores utilisés a été motivé par les récents résultats publiés sur l'utilisation de dicétopyrrolopyrroles (DPPs) ou BODIPYs en photovoltaïque. [107,126c,128,234]

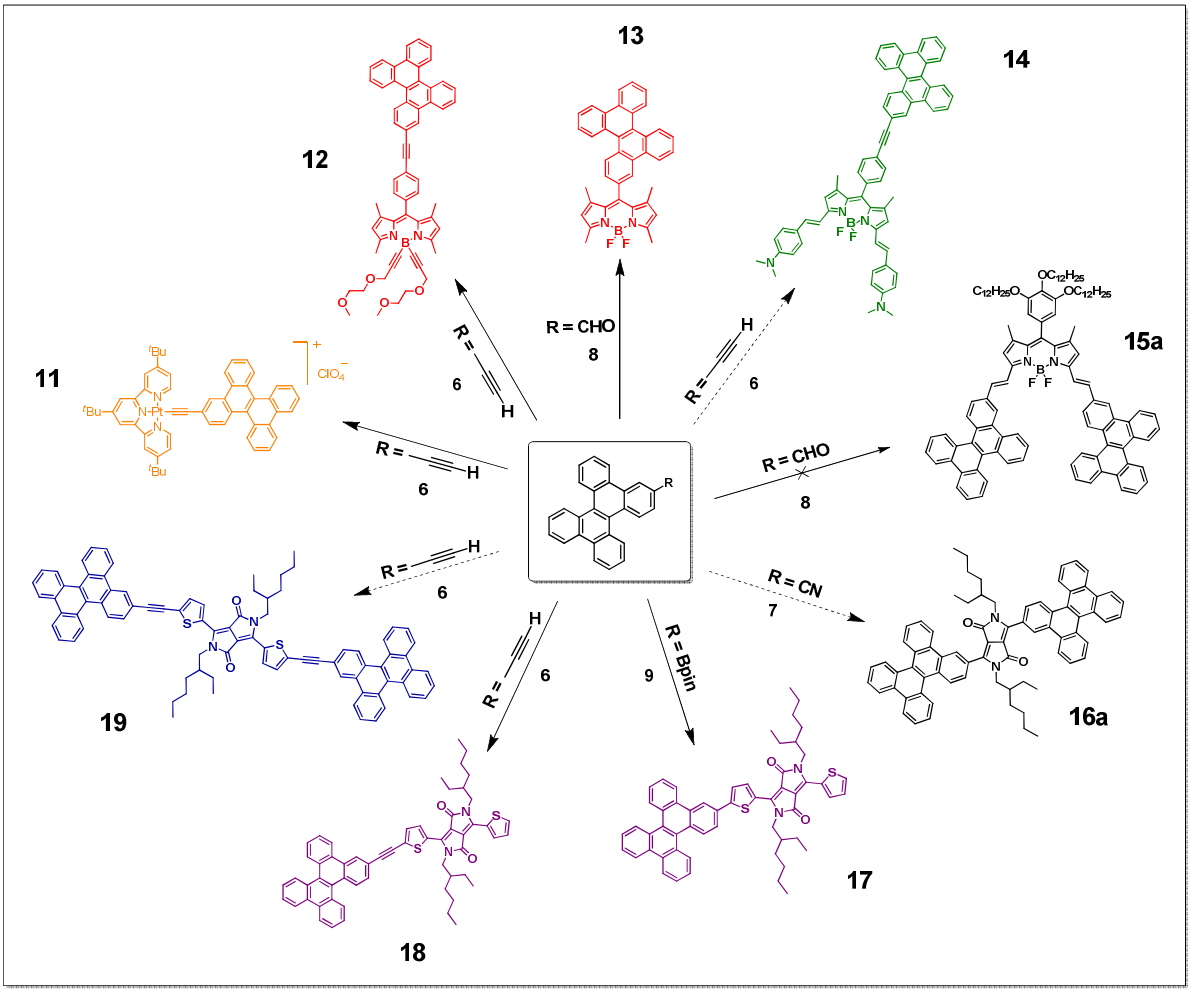


Figure II-49. Synthèse de matériaux à base de 2-dibenzo[*g,p*]chrysène.

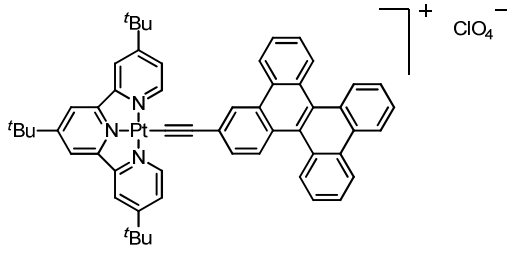
[234] Wienk, M.M.; Turbiez, M.; Gilot, J.; Janssen, R.A.J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 13, 2556-2560.

6.1. Complexe de platine perchlorate (11).

L'insertion du motif 2-dibenzo[*g,p*]chrysène sur un complexe de platine a été motivée par l'intérêt des propriétés spectroscopiques afférentes à ce type de composés. En effet, plusieurs travaux ont mis en évidence l'émission d'états triplets de molécules organiques lors de leur association au sein de complexes de ce type.[235] De plus, les complexes de Pt perchlorate ayant une tendance naturelle à cristalliser de part le réseau tridimensionnel généralement observé en présence d'anions perchlorates,[236] l'obtention d'une structure radiocristallographique du complexe **11** pourrait également être obtenue.

6.1.1. Synthèse et caractérisation

Le complexe de platine (**11**) a été synthétisé en deux étapes successives, par échange de ligand entre un complexe [Pt(*t*-Bu_3tpy)Cl]BF_4 et le composé acétylénique **6**, suivi d'un échange de contre anion. L'échange du ligand Cl^-, présent sur le complexe de Platine, par le composé **6** a été effectué dans des conditions douces à t.a. en 20 h dans le dichlorométhane en présence de Et_3N et d'une quantité catalytique de cuivre. L'aspect de la solution évolue très rapidement, procurant une couleur orange intense au milieu réactionnel. Après évaporation à sec du milieu réactionnel, l'échange du contre anion a été réalisé en solution dans le DMF, par l'addition goutte à goutte d'une solution de perchlorate de lithium. Une purification sur colonne d'alumine désactivée a permis d'obtenir le composé **11** [Pt(*t*-Bu_3tpy)(2-C≡C-dibenzo[*g,p*]chrysène]ClO_4 avec un rendement de 88%. Une recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2/*n*-pentane a permis d'obtenir des cristaux oranges, de trop petite taille pour obtenir une structure radio-cristallographique.



11

Figure II-50. Structure du complexe de Platine perchlorate synthétisé.

En RMN ^{1}H dans l'acétone-*d*6, on distingue plusieurs signaux attribuables aux deux entités : pour le DBC à 8,96 ppm (d ; 1H ; ^4J = 1,6 Hz) et deux massifs à 7,72-7,86 ppm (m ; 7H) et 8,68-8,91 ppm (m ; 7H) et pour la terpyridine à 8,82 ppm (s ; 2H), ainsi que des doublets avec des

[235] a) Shikhova, E.; Danilov, E.O.; Kinayyigit, S.; Pomestchenko, I.E.; Trebugov, A.D.; Camerel, F.; Retailleau, P.; Ziessel, R.; Castellano, F.N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3038-3048. b) Muro, M.L. *Platinum (II) Terpyridyls: Excited State Engineering and Solid-State Vapochromic/Vapoluminescent Materials,* PhD dissertation, Bowling Green State University, OH 43403, USA, **2009**.

[236] Lai, S.-W.; Chan, M.C.W.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4262-4267.

constantes de couplages typiques ($^3J \approx 6$ Hz) de cycles pyridiniques à 8,04 ppm (dd ; 2H ; $^3J = 5{,}9$ Hz ; $^4J = 2{,}1$ Hz) et à 9,43 ppm (d ; 1H ; $^3J = 5{,}9$ Hz).

6.1.2. Propriétés spectroscopiques

Pour des questions de solubilité, l'absorption du composé **11** a été mesurée dans l'acétonitrile dégazé à température ambiante. Le complexe présente une absorption intense ($\varepsilon = 87\,000$ $M^{-1}.cm^{-1}$) dans les hautes énergies, entre 250 et 320 nm, ainsi qu'une bande d'absorption large entre 320 et 400 nm ($\varepsilon = 33\,300$ $M^{-1}.cm^{-1}$), représentatif de l'absorption des ligands : majoritairement du module DBC, ainsi que dans une moindre mesure du module terpyridine. Enfin, une bande large de plus faible intensité ($\varepsilon = 7900$ $M^{-1}.cm^{-1}$) est observée entre 420 et 530 nm, correspondant à une bande de transfert de charge métal-ligand (MLCT) et de transfert de charge ligand-ligand (LLCT). Ces résultats sont en accord avec des études précédemment réalisées.[235b] Le module DBC entraîne un déplacement bathochrome de 80 nm de cette bande MLCT/LLCT par son caractère σ-donneur et sa densité électronique plus prononcés. Un signal d'émission relativement large et de faible intensité a été observé aux alentours de 700 nm.

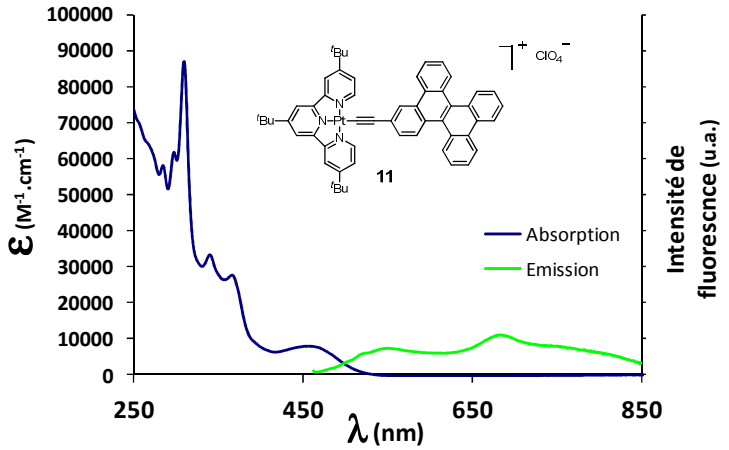


Figure II-51. Absoption et émission du composé 11, réalisées au laboratoire.
25 °C ; acétonitrile dégazé.

Ce complexe a également été étudié par l'équipe du Pr. Felix Castellano (Université de Caroline du Nord, États-Unis d'Amérique). L'absorption à température ambiante dans CH_2Cl_2 est similaire à celle décrite ci-dessus réalisée dans l'acétonitrile. Concernant l'émission, une bande large centrée à 725 nm est observée, qui lors d'une réoxygénation du milieu, ne semble pas être affectée par la présence d'oxygène. De plus, les temps de vie mesurés par absorption transitoire et analyse classique du déclin de l'émission sont relativement courts, respectivement de 11,4 ns et

11,1 ns, ce qui suggère qu'il ne s'agit pas d'une émission triplet comme observée classiquement pour de tels complexes.[235b]

Des résultats complémentaires d'expériences à basse température sont en attente et devraient permettre de comprendre la nature des processus impliqués dans le cas singulier du complexe **11**.

6.2. Chromophores à base de BODIPYs 1,3,5,7-tétraméthyles (composés 12 et 13)

Les BODIPYs sont des molécules planes, π-conjuguées dont la versatilité permet d'élaborer de nouveaux colorants relativement facilement. Dans un premier temps, nous avons décidé de travailler sur des BODIPYs 1,3,5,7-tétraméthyles et d'étudier leurs propriétés.

6.2.1. Composé 12

Dans un premier temps, un couplage croisé de Sonagashira a été envisagé entre le BODIPY **20** [237] (0,9 équiv.) et le composé acétylénique **6** (1 équiv.), afin de connecter les deux briques moléculaires par un pont acétylénique. La présence de groupements oxyéthylène sur le bore du BODIPY permet non seulement d'accroitre la solubilité, mais également d'apporter de la polarité au composé **12**, en vue d'une meilleure purification. Le couplage de Sonogashira a été réalisé en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ (5 mol%) (Figure II-52). La purification du milieu réactionnel a été réalisée par colonne chromatographique de silice, permettant d'obtenir le composé **12** sous forme d'une poudre orange quasi quantitativement (99%).

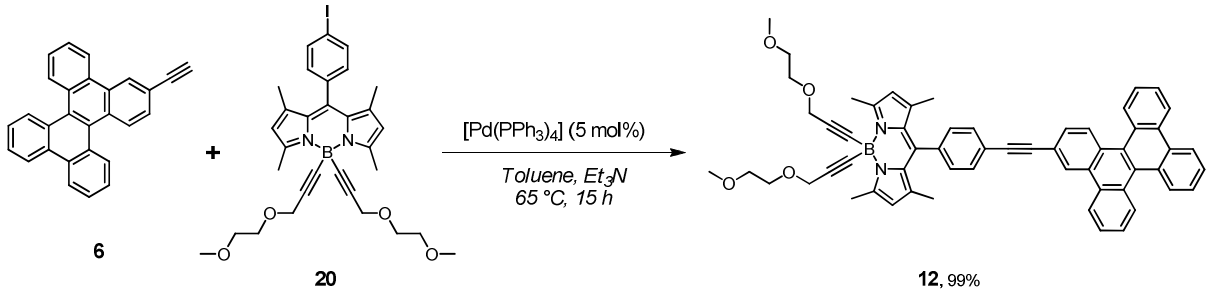


Figure II-52. Synthèse du composé 12 par couplage de Sonogashira.

Les RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{11}B sont en adéquation avec la présence d'un BODIPY 1,3,5,7-tétraméthyles portant des groupements oxyéthylène sur le bore, lié par une fonction acétylénique à un dérivé DBC (Figure II-53).

[237] Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A.; Alamiry, M.A.H.; Stewart, B.; Retailleau, P. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6, 1359-1369.

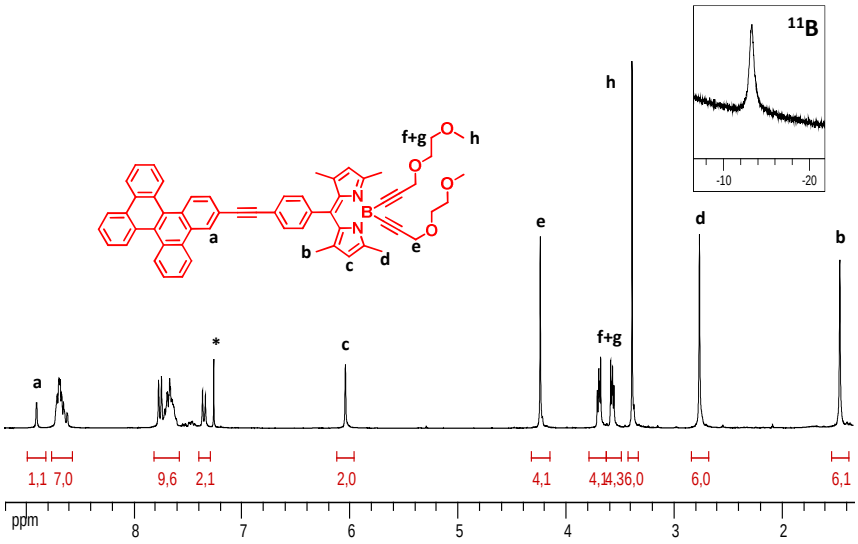


Figure II-53. RMN ^{1}H et ^{11}B du composé 12.
$CDCl_3$, 300 MHz et 128 MHz.

6.2.2. Composé 13

La synthèse du BODIPY **13** a été réalisée par une synthèse classique de BODIPYs, soit directement par condensation du 2,4-diméthylpyrrole sur le DBC formyle (**8**) en présence d'acide trifluoroacétique à température ambiante. La formation du dipyrrométhane correspondant a été suivie par CCM ; après deux semaines, le composé **8** n'a plus été observé. Ensuite dans une réaction "one pot", le dipyrrométhane obtenu a été oxydé en dipyrrométhène par l'addition de DDQ, puis complexé au bore^{III} en présence d'un excès de Et_3N et de $BF_3{\cdot}OEt_2$.

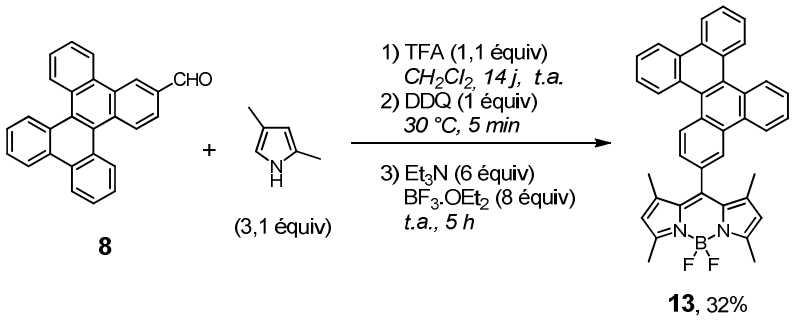


Figure II-54. Synthèse du BODIPY 13 par condensation pyrrolique sur le composé 8.

Le composé **13** a été purifié par colonne chromatographique de silice et a été obtenu sous forme d'une poudre rougeâtre avec un bon rendement de 32%, classique dans la chimie des BODIPYs.

La caractérisation RMN ^{1}H du composé **13** comprend trois signaux isolés du BODIPY à 1,42 ppm (s ; 6H), 2,63 ppm (s ; 6H) et le singulet correspondant aux deux protons en position β-pyrrolique à 6,02 ppm. Les 15H du DBC sont retrouvés entre 7,20 et 8,86 ppm. En RMN ^{11}B, le

signal de l'atome de bore est observé sous la forme d'un triplet à 0,9 ppm ($J_{B\text{-}F}$ = 33,1 Hz), résultant du couplage bore-fluors. Tous ces déplacements chimiques observés en RMN sont en adéquation avec un dérivé BODIPY 1,3,5,7-tétraméthyles classique ; la présence du dibenzo[*g,p*]chrysène en position 8 (ou *pseudo-méso*) ne semble donc pas perturber le nuage électronique du corps du BODIPY.

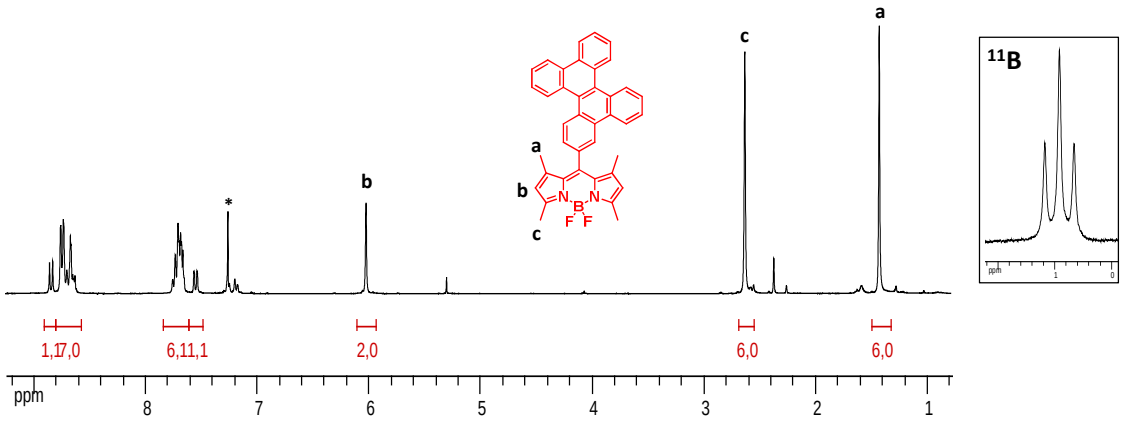
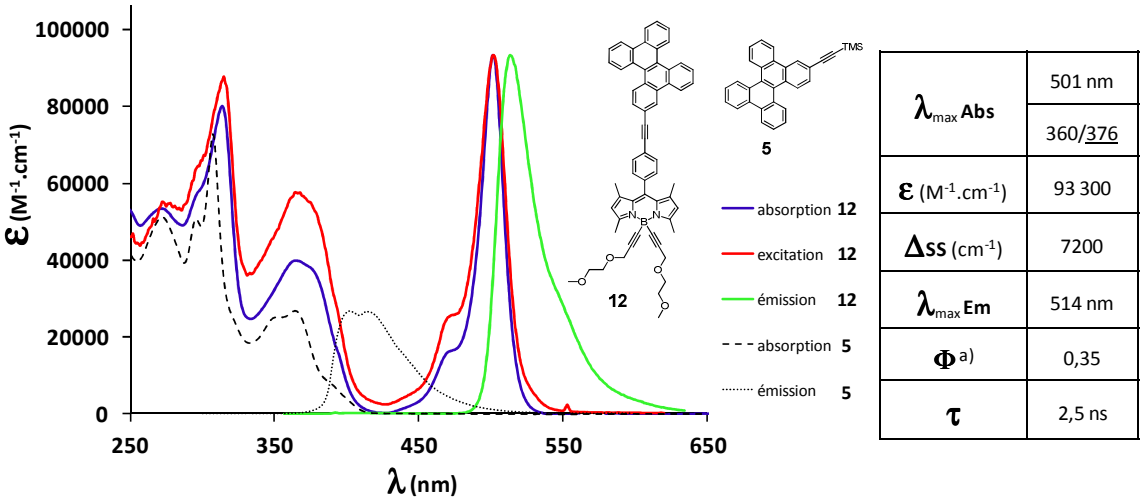


Figure II-55. RMN ^{1}H et ^{11}B du composé 13.
$CDCl_3$, 300 et 128 MHz.

6.2.3. Propriétés spectroscopiques des composés 12 et 13

Les propriétés spectroscopiques des dyades **12** et **13** ont été déterminées dans des solutions dégazées de cyclohexane à température ambiante, les spectres et les données sont présentés ci-dessous.



λ_{max} Abs	501 nm
	360/376
ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	93 300
Δss (cm^{-1})	7200
λ_{max} Em	514 nm
Φ [a)]	0,35
τ	2,5 ns

Figure II-56. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé 12 et spectres d'absorption et d'émission du composé référence 5.
25 °C ; cyclohexane dégazé ; [a)] crésyl violet[233] utilisé comme référence pour la détermination du RQF.

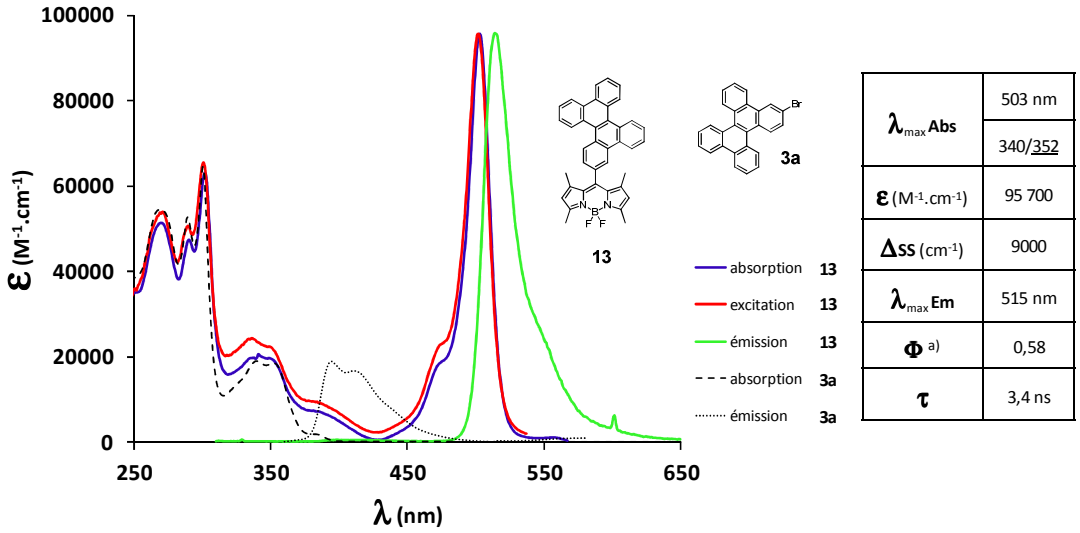


Figure II-57. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY 13 et spectres d'absorption et d'émission du composé référence 3a.
25 °C ; cyclohexane dégazé ; a) crésyl violet[233] utilisé comme référence pour la détermination du RQF.

Les structures moléculaires des composés **12** et **13** diffèrent principalement par le type de liaison engagé avec le module DBC : espacée par une liaison acétylénique pour le composé **12** et connexion directe entre le corps du BODIPY et le DBC pour le composé **13**. Toutefois, les spectres d'absorption de ces dyades sont quasiment similaires et semblent correspondre à une combinaison linéaire des absorptions de chaque module isolé, excluant ainsi une conjugaison orbitalaire entre les deux fragments. L'explication de cette observation réside dans l'orientation des groupements en position *pseudo-méso*, qui adoptent classiquement une conformation orthogonale en réponse à la gêne stérique occasionnée par les substituants méthyles dans les positions 1 et 7 du BODIPY.[238]

Les longueurs d'onde maximales d'absorption des composés **12** et **13** ont été observées à 501 et 503 nm, correspondant à la transition de l'état fondamental du BODIPY vers son premier état excité singulet, notée $S_0 \rightarrow S_1$. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire sont en accord avec celles traditionnellement observées pour ce type de dérivés BODIPYs faiblement substitués, de l'ordre de 90 000 $M^{-1}.cm^{-1}$. L'absorption vers le deuxième état excité singulet du BODIPY, notée $S_0 \rightarrow S_2$ est observée à plus hautes énergies entre 380 et 420 nm ; tandis que l'absorption structurée entre 250 et 370 nm correspond aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du DBC.

Si l'absorption des dyades **12** et **13** est une combinaison quasi-linéaire des deux modules, il n'en est pas de même concernant l'émission de ces composés. En effet, quelle que soit la

[238] Bonardi, L; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2183-2186.

longueur d'onde irradiée (300, 350 ou 450 nm), aucune émission résiduelle du module DBC n'est notée et un seul signal d'émission est observé à 514 nm pour **12** et à 515 nm pour **13**. Les temps de vie des états émissifs de 2,5 ns et 3,4 ns sont en accord avec une émission de type singulet, permettant alors d'affirmer qu'il s'agit de la désexcitation radiative du BODIPY vers son niveau fondamental, noté $S_1 \rightarrow S_0$. Dans le cas présent, le recouvrement spectral de la bande d'émission théorique du module DBC et de la bande $S_0 \rightarrow S_2$ du BODIPY est une condition suffisante pour observer un phénomène de transfert d'énergie de type Förster. Cette cascade d'énergie permet de créer un déplacement de Stokes virtuel de 7200 cm^{-1} pour le composé **12** et de 9000 cm^{-1} pour le composé **13**. Les spectres d'excitation enregistrés pour les composés **12** et **13** se superposent relativement bien à leurs absorptions, témoignant de la contribution effective de chaque module à l'émission de la sous-unité BODIPY.

Les rendements quantiques de fluorescence des composés **12** et **13** sont respectivement de 0,35 et 0,56 par rapport au crésyl violet, pour une irradiation à 480 nm. Pour le composé **12**, ce RQF chute à 0,24 lorsque l'irradiation a lieu en dessous de 310 nm, alors qu'aucun changement n'est observé pour le composé **13**. La diminution du RQF pourrait alors être corrélée à l'augmentation de la distance entre les deux modules au travers du lien acétylénique, offrant une plus grande liberté rotationnelle au module DBC, qui résulterait en divers processus de désexcitation non radiatifs.

6.2.4. Propriétés électrochimiques

La détermination des processus d'oxydation et de réduction du composé **12** a été réalisée dans le CH_2Cl_2.

La Figure II-58 montre la superposition des données électrochimiques du BODIPY **20** avec celles de la dyade **12**. Concernant la dyade **12**, on observe deux vagues d'oxydation réversibles à +1,07 V et +1,31 V et une vague de réduction réversible à -1,33 V.

La réduction observée à -1,33 V (ΔE = 80 mV), ainsi que la première oxydation +1,07 V (ΔE = 70 mV) peuvent être attribuée au module BODIPY, correspondant à la formation respective des espèces radical anion et radical cation. La deuxième vague d'oxydation observée à +1,31 V (ΔE = 74 mV) est quant à elle attribuable au module DBC. On observe que chaque module conserve ses propriétés électrochimiques, ce qui traduit l'absence d'interaction électronique marquée entre les deux modules. Aucune stabilisation ni déstabilisation des niveaux orbitalaires n'a été observée.

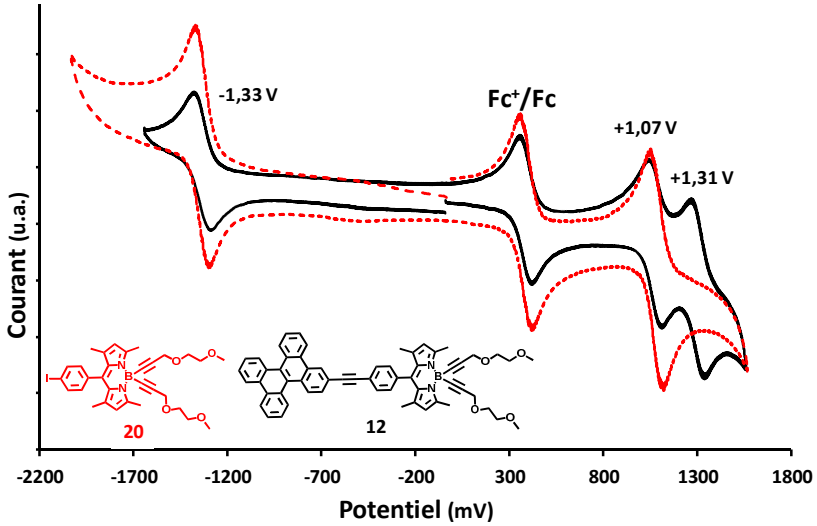


Figure II-58. Voltampérométrie cyclique du composé 12 et de la référence 20.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens positif pour **12** et négatif pour **20**.

Les matériaux **12** et **13** ont été obtenus avec de bons rendements, néanmoins de part leurs absorptions limitées sur la fenêtre UV-visible et la position relative de leurs niveaux énergétiques, leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques n'a pas été envisagée.

6.3. Autre chromophore à base d'un BODIPY à conjugaison électronique étendue

6.3.1. Synthèse

La synthèse du BODIPY **14** a été envisagée pour des applications en photovoltaïque, en temps que matériau de type *p*, donneur d'électrons. L'utilisation du BODIPY **21**, présentant un chemin de délocalisation optique plus grand, permettrait d'élargir la fenêtre spectrale d'absorption du matériau vers le proche infra-rouge (600-800 nm), mais ce matériau absorberait également dans les hautes énergies grâce au module DBC.

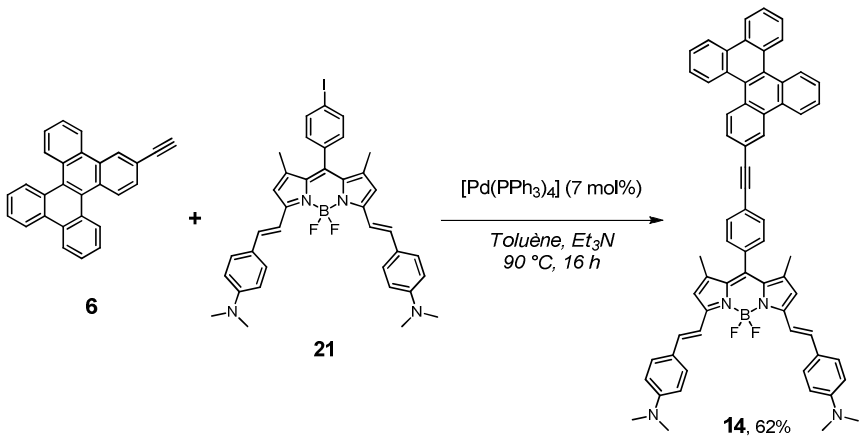


Figure II-59. Synthèse du composé 14 par couplage de Sonogashira.

La synthèse de la dyade **14** consiste en un couplage de Sonogashira réalisé dans une solution de toluène et de Et_3N à 90 °C en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$, entre le composé **6** (1,06 équiv) et le BODIPY **21** (1 équiv) préalablement synthétisé par le laboratoire.[237] Une purification sur colonne chromatographique de silice a permis d'obtenir une poudre verte. L'analyse par spectroscopie RMN ^1H dans le $CDCl_3$, a montré l'absence du signal à 3,27 ppm, correspondant au proton acétylénique du composé **6**, ainsi qu'une mauvaise résolution des signaux aromatiques, expliquée par la faible solubilité du produit. Dans le DMSO-*d6* à température ambiante, seuls deux massifs de résolution très grossière ont pu être distingués dans la zone aromatique du spectre.

Une étude RMN ^1H à température variable (26 °C, 60 °C, 80 °C) a été réalisée dans le DMSO-*d6*, permettant d'affiner très légèrement les signaux et de mettre en évidence à 80 °C, un signal sous forme de doublet à 9,09 ppm présentant une constante de couplage de 1,4 Hz, en adéquation avec un couplage scalaire ^4J, comme précédemment observé pour les dérivés du 2-dibenzo[*g,p*]chrysène. En RMN ^{11}B, un triplet mal résolu a été observé à 1,2 ppm indiquant la présence d'un seul BODIPY. De par ces observations, il est raisonnable de penser que le produit formé est bien le composé **14**. La confirmation absolue ayant été apportée par les analyses élémentaires et le spectre de masse, qui sont en accord avec les valeurs théoriques.

6.3.2. Caractérisation électrochimique

Les propriétés électrochimiques ont tout de même été étudiées par voltampérométrie cyclique, puisque les concentrations utilisées en voltampérométrie cyclique sont de l'ordre de 10^{-3} M, les problèmes de solubilité de **14** ne devraient pas interférer. Un signal réversible en réduction et deux signaux réversibles en oxydation ont été observés. La trace observée aux alentours de +1,30 V, correspond vraisemblablement à un processus d'adsorption/désorption sur l'électrode.

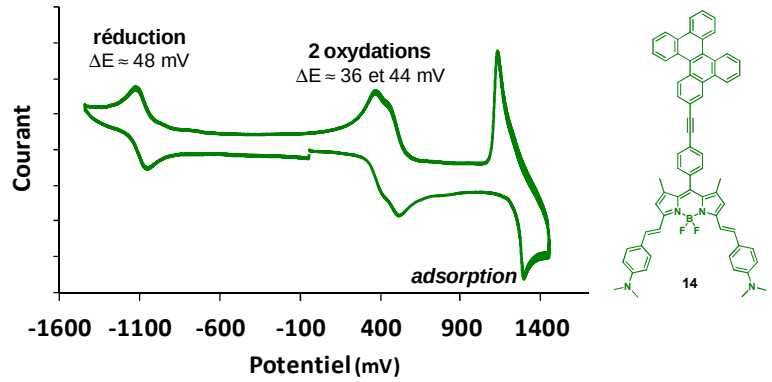


Figure II-60. Voltampérométrie cyclique du composé 14.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M; balayage dans le sens positif.

D'après les propriétés électrochimiques précédemment observées sur les DBC, il est possible d'affirmer que les vagues observés sont attribuables au BODIPY. Classiquement des dérivés styryles BODIPYs présentent des signaux d'oxydation aux alentours de +0,60 à +0,30 V/ECS ; dans le cas présent, il est intéressant de noter que les deux oxydations très proches en énergie sont dues à la formation du radical cation et dication stabilisés par le système conjugué.

De part la position de ses niveaux électroniques, le composé **14** aurait pu être un candidat présentant des caractéristiques intéressantes en tant que matériau donneur pour des applications photovoltaïques. Cependant au vu de la faible solubilité du composé **14**, aucune application n'a pu être développée. L'utilisation d'un autre BODIPY ou chromophore, plus soluble, absorbant à basse énergie aurait été plus souhaitable.

6.4. BODIPY bis-styryl dibenzo[*g*,*p*]chrysène (15)

Une réaction de condensation de type Knoevenagel entre un dérivé formyle et un BODIPY permet de former des espaceurs vinyles en positions 3- et 5- du cœur BODIPY, ce qui résulte en des longueurs d'onde d'absorption proche de l'infra rouge,[239] ceci a notamment été observé pour le composé **21**.

Une tentative de synthèse a été réalisée dans les conditions établies au laboratoire entre le composé **8** et le BODIPY **22**, dont la synthèse est décrite dans le chapitre V (Figure II-61). La présence d'un groupement gallate en $C_{12}H_{25}$ en position *pseudo-méso*, devrait permettre une bonne solubilisation du produit **15a** final. Seule une faible quantité d'un produit rose plus apolaire a été formé, qui pourrait correspondre à un dérivé mono-styryle (**15b**), comme observé précédemment lors de la synthèse d'un BODIPY mono-styryl pyrène.[239] Toutefois, même après un temps de réaction important, la conversion n'évolue pas vers la formation de **15a**, mais vers une dégradation croissante ; aucune purification n'a pu être réalisée dans ces conditions.

Les conditions drastiques utilisées pour la condensation de type Knoevenagel sur les BODIPYs (milieu allant jusqu'à sec à 145 °C) sont incompatibles avec le composé **8**, dont la cinétique lente de réaction est limitée par sa solubilité.

[239] a) Ziessel, R.; Rihn, S.; Harriman, A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11942-11953. b) Ziessel, R.; Bura, T.; Olivier, J.-H. *Synlett* **2010**, *15*, 2304-2310.

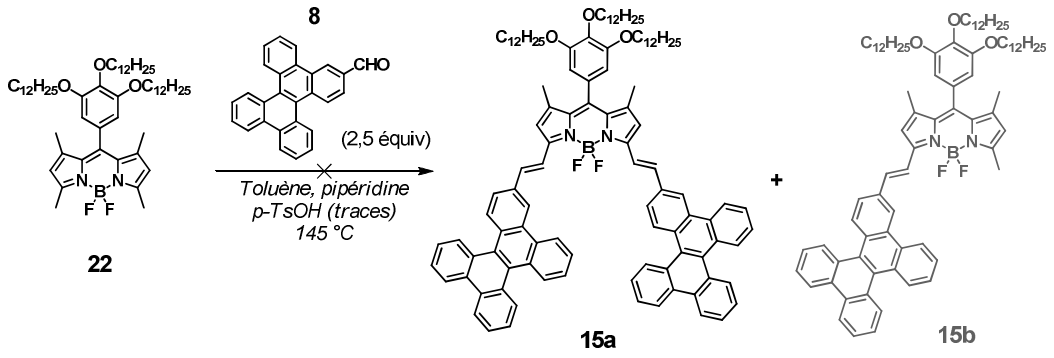


Figure II-61. Tentative de double condensation de type Knoevenagel conduisant au composé 15a.

6.5. DPP bis dibenzo[*g,p*]chrysène (16b)

Les dicétopyrrolopyrroles (DPPs) sont des pigments obtenus par double condensation d'un aryle nitrile avec le diéthylsuccinate en milieu basique, comme décrit dans le chapitre d'introduction. La synthèse du composé **16b** a été envisagée en deux étapes : tout d'abord par une condensation entre le composé **7** et le diéthylsuccinate en milieu basique, suivi d'une alkylation avec deux chaînes 2-éthylhexyle.

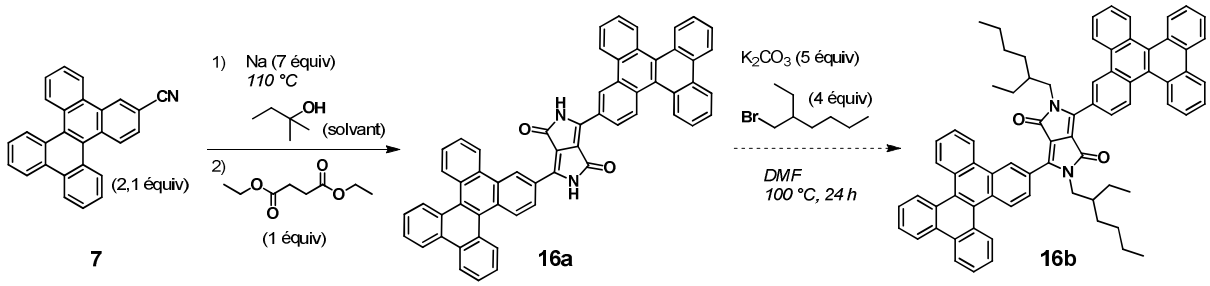


Figure II-62. Synthèse du DPP bis dibenzo[*g,p*]chrysène (16b).

Après une longue période de réaction à 110°C, le composé **16a** a été isolé par précipitation sous la forme d'un solide violet et 30% du produit de départ **7** a été récupéré.

Au regard des faibles quantités obtenues (150 mg), l'alkylation du précipité violet **16a** a été directement réalisée par du bromure de 2-éthylhexyle, dans le DMF en présence de K_2CO_3. La purification du brut réactionnel sur colonne de silice a conduit en l'obtention d'une très faible quantité de produit. La caractérisation RMN ^{1}H a mis en évidence, en plus des massifs du 2-dibenzo[*g,p*]chrysène, des déplacements chimiques pour l'un à 2,80 ppm et pour l'autre 4,05 ppm. Ces observations seraient en accord avec l'occurrence de réactions secondaires d'*O*-alkylation, en plus de la *N*-alkylation souhaitée.

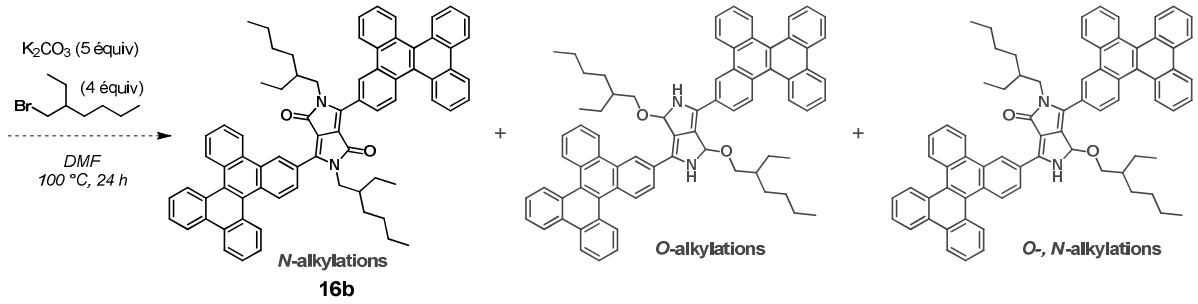


Figure II-63. Isomères potentiellement observés lors de l'étape d'alkylation.

Au vu des quantités isolées par rapport aux quantités initialement engagées du composé **7**, cette réaction a été abandonnée.

6.6. Thiényl DPP (TDPP) mono substitué (17, 18) et bis substitués (19)

L'insertion du motif dibenzo[*g,p*]chrysène sur un chromophore de type DPP a donc été envisagé par d'autres voies pallado-catalysées : par couplage de Suzuki (composé **17**) et par couplage de Sonogashira (composés **18** et **19**) sur des dérivés DPPs pré-fonctionnalisés par un/des brome(s). L'utilisation d'un DPP de type bisthiényle a été motivée par ses propriétés spectroscopiques intéressantes d'absorption sur une grande fenêtre du visible, classiquement de 280 à 400 nm et de 450 à 600 nm, indépendamment du solvant utilisé.

6.6.1. TDPP mono substitué par couplage de Suzuki (17)

Un couplage de Suzuki a été réalisé entre le thiényle DPP (TDPP) mono bromé (**23**)[240] et l'intermédiaire ester boronique (**9**), généré *in-situ* par métallation au *n*-BuLi, suivi d'une réaction de substitution sur le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétramethyl-1,3,2-dioxaborolane.

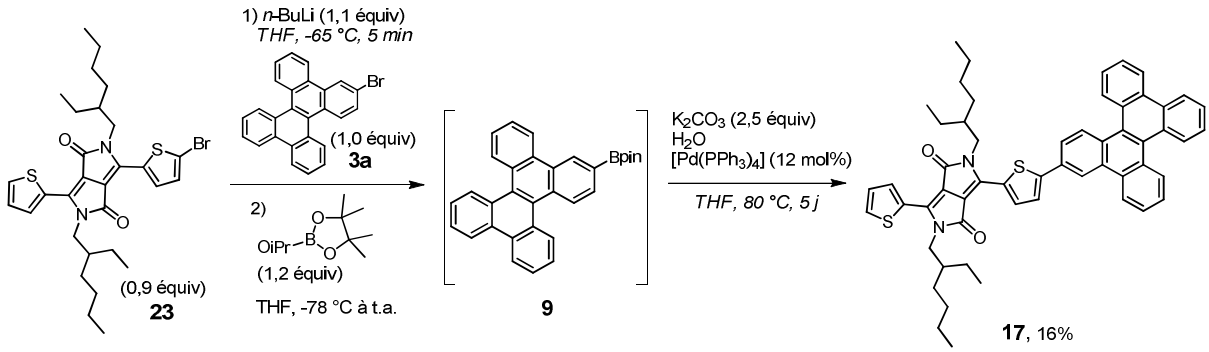


Figure II-64. Synthèse du composé 17 par couplage de Suzuki.

Après une nuit à 80 °C, le milieu réactionnel a été traité et purifié sur colonne chromatographique de silice, permettant d'obtenir le composé **17** sous forme d'un solide violet

[240] Loser, S.; Bruns, C.J.; Miyauchi, H.; Ponce Ortiz, R.; Facchetti, A.; Stupp, S.I.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8142-8145.

(16%) et de récupérer une grande quantité du produit de départ **23** (53%). Le faible rendement de conversion observé peut être expliqué par la faible stabilité de l'intermédiaire **9**.

La caractérisation RMN ^{1}H du composé **17** dans le $CDCl_3$ met en évidence la présence des deux entités DPP et dibenzo[*g,p*]chrysène, avec notamment un éclatement des signaux des groupements des thiophènes expliqué par la dissymétrie du composé **17** (Figure II-65). Les protons du thiophène α-substitué sont alors facilement identifiés sous forme de doublets (8,92 ppm ; 1H ; ^{3}J= 3,5 Hz et 9,08 ppm ; 1H ; ^{3}J= 3,9 Hz), mettant en évidence un déblindage important après l'introduction du groupement DBC.

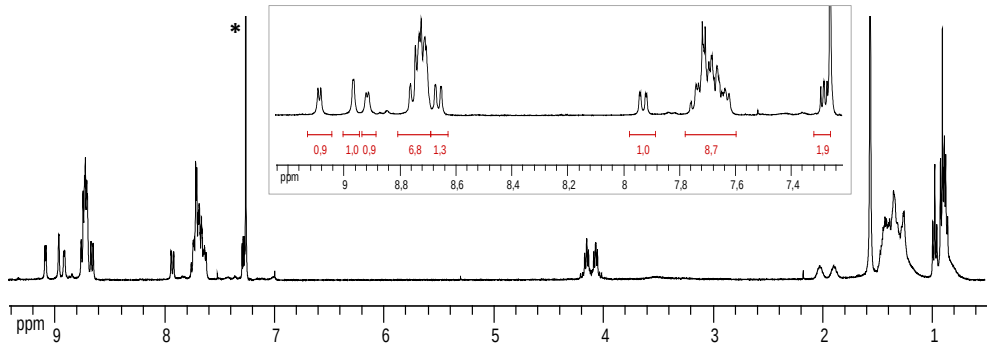


Figure II-65. RMN ^{1}H du composé 17
400 MHz, $CDCl_3$.

6.6.2. TDPP mono susbtitué par couplage de Sonogashira (18)

Le composé **18** a été obtenu en une étape par couplage croisé de Sonogashira entre le DPP mono bromé **23** (0,9 équiv.) et le composé **6**, en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ (7 mol%) dans une solution de toluène/Et_3N. Le précipité violet (69%) obtenu après traitement et purification sur colonne chromatographique a été recristallisé dans le THF/MeOH avant d'être complètement caractérisé.

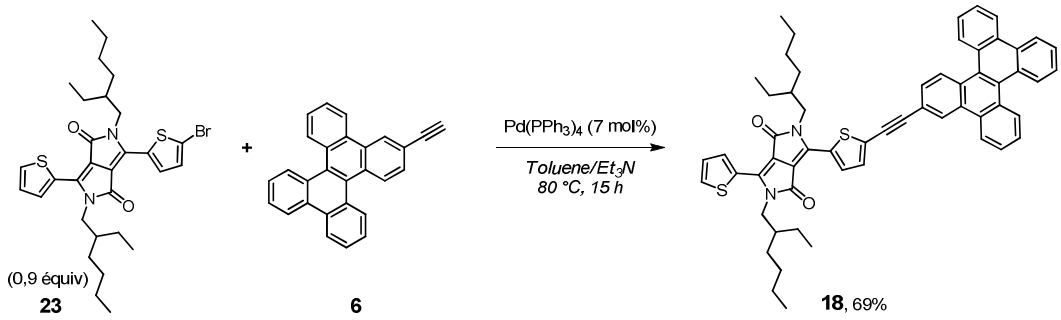


Figure II-66. Synthèse du composé 18 par couplage de Sonogashira.

La spectroscopie RMN ^{13}C dans le $CDCl_3$ met en évidence les déplacements caractéristiques à 83,4 et 98,4 ppm des carbones *sp* de la liaison acétylènique. Bien que la RMN ^{1}H soit similaire à celle du composé **17**, il est intéressant de noter l'influence de cet espaceur, qui diminue l'effet de déblindage observé par couplage du DBC. Les signaux attribuables aux groupements thiényles ont donc été identifiés à 7,27-7,29 (m ; 1H), 7,48 (dd ; 1H ; ^{3}J = 4,1 Hz ; ^{4}J = 0,8 Hz), 8,89-8,90 (m ; 1H), 8,93 (d ; 1H ; ^{3}J = 4,1 Hz) et 8,94 (d ; 1H ; ^{3}J = 4,0 Hz).

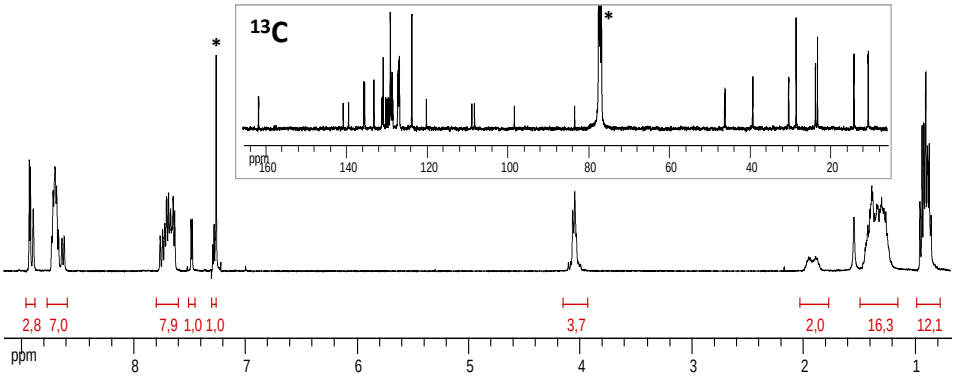


Figure II-67. RMN ^{1}H et ^{13}C du composé 18 ($CDCl_3$, 400 et 100 MHz).

6.6.3. TDPP bis substitué par couplage de Sonogashira (19)

De manière similaire, la synthèse du DPP thiényle bis substitué (**19**) a été entreprise par couplage croisé de Sonogashira entre le DDP thiényle bis bromé (**24**)[241] et le DCB acétylénique (**6**). (Figure II-68)

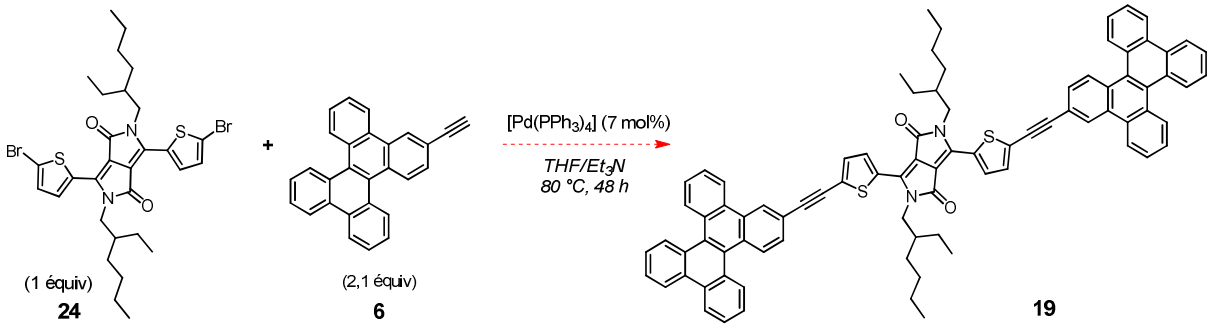


Figure II-68. Synthèse du composé 19 par couplage de Sonogashira.

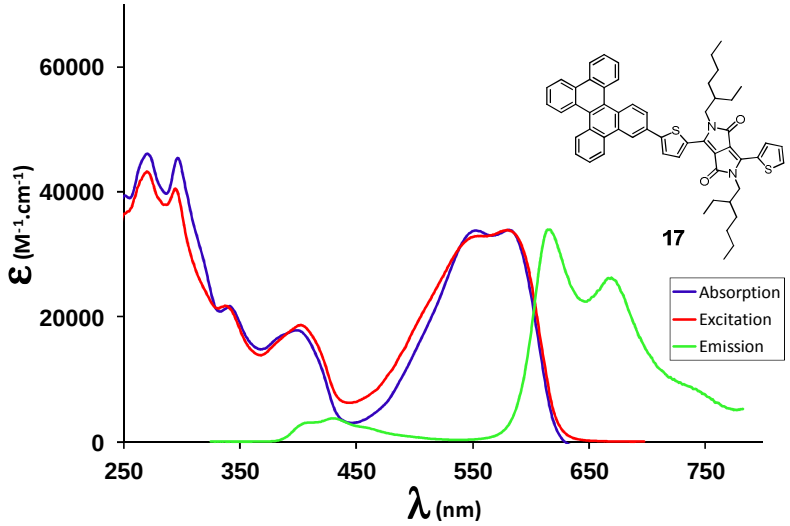
Une tentative de purification a été réalisée par colonne chromatographique de silice, permettant d'isoler un produit bleu nuit en quantité importante. Aucune caractérisation RMN n'a pu être obtenue pour ce composé, malgré l'utilisation de différents solvants deutérés ($CDCl_3$, C_6D_6, DMSO-*d6*). Le composé obtenu semble se comporter comme une éponge à solvants avec la formation d'un gel ou d'agrégats, ayant pour incidence de poser des problèmes lors de la relaxation des signaux ^{1}H. Plusieurs tentatives d'élimination des solvants ou molécules piégés ont

[241] Huo, L.; Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Jiang, Y.; Chen, T.L.; Yang, Y. *Macromol.* **2009**, *42*, 6564-6571.

été essayés par filtration, par formation d'azéotropes ; chacune aboutissant à l'obtention d'une masse aberrante du composé bleu. Aucune solution n'a donc été trouvée quant à la purification de ce produit.

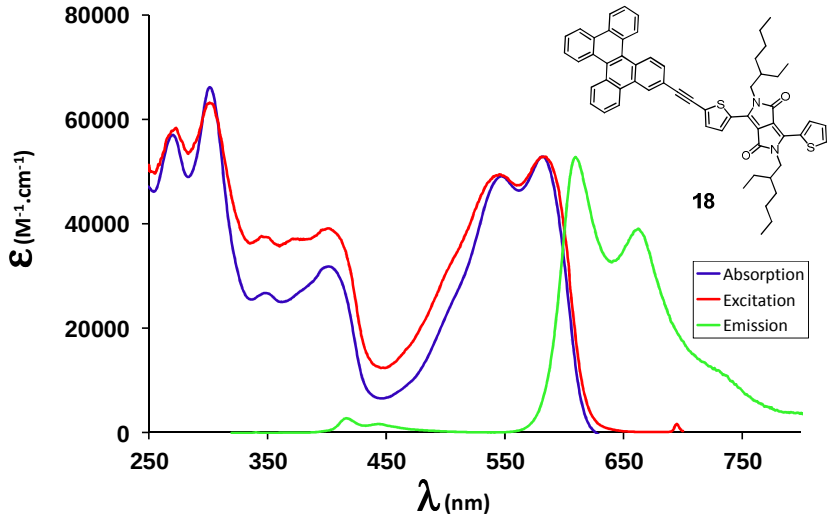
6.6.4. Propriétés spectroscopiques

Les propriétés spectroscopiques des dyades **17** et **18** ont été enregistrées dans des solutions dégazées de cyclohexane à température ambiante, les spectres et les données sont présentés ci-dessous.



λ_{max} Abs	552 / 581 nm
	385/396
ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	34 000
Δss (cm^{-1})	(9000)
λ_{max} Em	615 / 669 nm
	403 / 431 / 460 nm
Φ [a)]	0,48
τ (ns)	2,9

Figure II-69. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade 17.
25 °C ; cyclohexane dégazé ; [a)] crésyl violet et sulfate de quinine [233] utilisées comme références pour la détermination du RQF.



λ_{max} Abs	547 / 582 nm
	402
ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	52 800
Δss (cm^{-1})	(8500)
λ_{max} Em	610 / 664 nm
	417 / 444 nm
Φ [a)]	0,35
τ (ns)	3,1

Figure II-70. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade 18.
25 °C ; cyclohexane dégazé ; [a)] crésyl violet et sulfate de quinine [233] utilisées comme références pour la détermination du RQF.

Pour les deux dyades **17** et **18**, on observe une bande d'absorption structurée du module DBC entre 250 et 440 nm. Le signal plus ou moins structuré entre 450 et 640 nm correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du TDPP, dont les niveaux vibrationnels contribuent pleinement à l'absorption comme décrit dans la littérature.[242] Par comparaison avec les absorptions des modules isolés (**6** et **23**), un élargissement non négligeable des bandes d'absorption a été observé, d'environ 30 à 40 nm pour le module DBC (**6**) et d'environ 20 nm pour le module TDPP (**23**) ; indiquant l'existence d'une faible conjugaison électronique entre les deux modules. En effet, le dégagement stérique du groupement thiényl vis-à-vis du corps bis-lactame du TDPP est plus favorable à un recouvrement orbitalaire entre les modules des dyades **17** et **18**, que dans le cas des dyades à base de BODIPYs **12** et **13**.

La largeur de la bonde d'absorption, peut également être imputée à l'existence d'un faible caractère de transfert de charge intramoléculaire, entre le corps bis-lactame électrodéficient et les groupements thiényles riches en électrons.[242] La proximité spatiale du module DBC dans la dyade **17** accentuerait ce phénomène au regard de l'augmentation de la largeur à mi hauteur de 3300 cm^{-1} par rapport à 3100 cm^{-1} pour le composé **18** ; par corrélation, ce phénomène expliquerait la diminution du coefficient d'extinction molaire observée pour le composé **17** (ε = 34 000 $M^{-1}.cm^{-1}$).

Concernant l'émission, lors d'une irradiation dans la bande d'absorption du TDPP à 470 nm, un signal unique d'émission entre 570 et 800 nm est observé. Son allure structurée met en évidence les niveaux vibroniques du module associés à la transition $S_1 \rightarrow S_0$. Les faibles déplacements de Stokes observés entre l'absorption et l'émission des composés **17** et **18** montrent un faible réarrangement de l'état excité. Les rendements quantiques de fluorescence calculés de 48% pour le composé **17** et 35% pour le composé **18** sont plus faibles que ceux habituellement trouvés dans la littérature.[242] Les spectres d'excitations réalisés à 750 nm se superposent convenablement à l'absorption des dyades **17** et **18** et montrent ainsi une participation de chaque module à l'émission observée et une absence d'agrégats émissifs.

De manière similaire aux dyades **12** et **13**, une irradiation sélective dans le module DBC à 310 nm entraine l'émission du TDPP entre 570 et 800 nm ; cependant une diminution importante des RQF de 48% à 18% pour le composé **17** et de 35% à 24% pour le composé **18** est observée. De plus, une émission résiduelle (RQF ≈ 1%) du module DBC est également observée

[242] Tamayo, A.B.; Tantiwiwat, M.; Walker, B.; Nguyen, T.-Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15543-15552.

entre 400 et 470 nm. Un recouvrement spectral moins marqué de l'émission du DBC et de l'absorption du TDPP serait à l'origine de ces phénomènes.

6.6.5. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques du composé **18** ont été mesurées dans le CH_2Cl_2. Les données électrochimiques du module TDPP (**23**) ont été superposées aux données enregistrées pour la dyade **18**, afin de permettre une attribution plus aisée des signaux (Figure II-71).

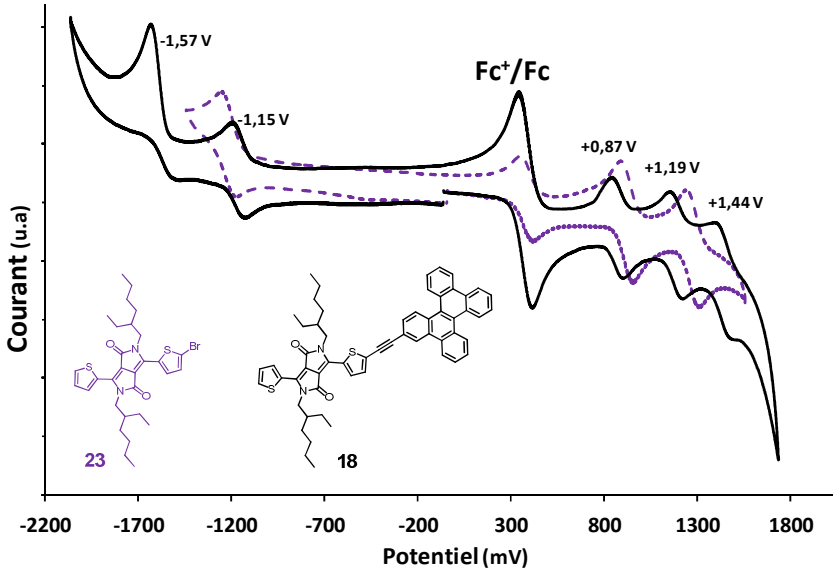


Figure II-71. Voltampérométrie cyclique du composé 18.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens positif.

Au total, cinq signaux sont observés pour la dyade **18** ; par comparaison avec le composé référence **23**, deux oxydations mono électroniques sont attribuables au fragment TDPP à +0,87 V (ΔE = 60 mV) et +1,19 V (ΔE = 60 mV) et sa réduction en radical anion est observée à –1,15 V. Les deux autres signaux sont par conséquent attribuables au module DBC, avec une oxydation mono-électronique réversible à +1,44 V (ΔE = 70 mV) et l'apparition d'un signal cathodique irréversible à –1,57 V. Il est intéressant de noter qu'au sein de la dyade **18**, les potentiels d'oxydation et de réduction du TDPP sont légèrement plus accessibles, tandis que l'oxydation du module DBC est plus difficile, laissant penser à une communication électronique effective entre les modules.

Parmi les matériaux synthétisés à base de 2-dibenzo[*g,p*]chrysène, les dyades **17** et **18** semblent posséder les propriétés spectroscopiques les plus intéressantes ; leur spectre d'absorption couvrant une importante partie de la fenêtre UV-visible. De plus, la position relative des niveaux

énergétiques du composé **18** semble satisfaire aux conditions pré-requises pour une utilisation en tant que matériau de type *p* en dispositifs photovoltaïques. Au regard des rendements de synthèses, seule l'utilisation de la dyade **18** nous a parue envisageable.

7. Application photovoltaïque

7.1. Niveaux énergétiques

L'élaboration des dispositifs photovoltaïques a été réalisée en boites à gants à l'ICube de l'Université de Strasbourg, en collaboration avec le Dr. Nicolas Leclerc. La dyade **18** a été utilisée comme matériau de type *p* dans des dispositifs photovoltaïques à hétérojunctions volumiques ; où le $PC_{61}BM$ a été utilisé comme matériau accepteur d'électron (type *n*).

On peut considérer de manière approximative que les orbitales frontières HOMO et LUMO de la dyade **18** correspondent respectivement à la première oxydation et à la première réduction observées en voltampérométrie cyclique, toutes deux portées par le module TDPP. Les valeurs des niveaux énergétiques par rapport au niveau de Fermi ont été déterminées selon les équations ci-dessous [58] :

$$E_{HOMO} \approx -\left(E_{ox}^{1/2} + 4{,}78\right)\ (eV)$$

$$E_{LUMO} \approx -\left(E_{red}^{1/2} + 4{,}78\right)\ (eV)$$

Le schéma ci-dessous représente qualitativement la position relative des niveaux énergétiques des composants du dispositif photovoltaïque par rapport au niveau de Fermi.[243]

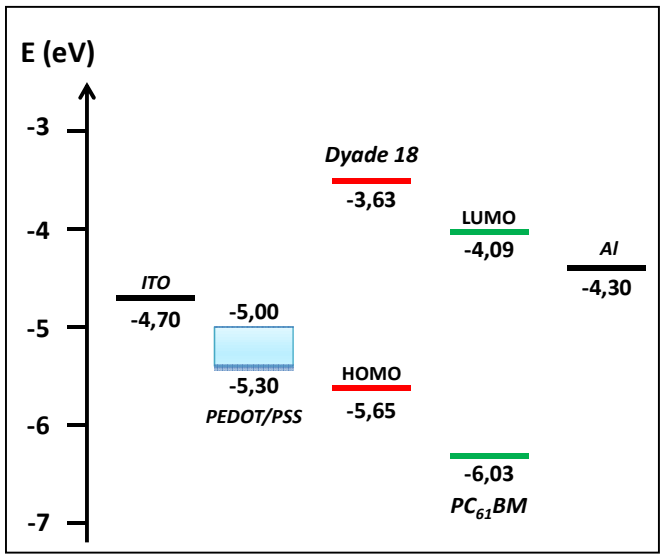


Figure II-72. Schématisation des niveaux énergétiques des différents composants du dispositif photovoltaïque élaboré.
Déterminés par rapport au niveau de Fermi.

[243] a) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, version **2008**, 12-114. b) Parker, I. D. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656-1666.

7.2. Conditions et méthode d'élaboration des dispositifs

Les supports en verre recouverts d'une couche d'oxyde d'étain et indium (ITO) et de PEDOT/PSS ont été préparés comme décrit dans la partie expérimentale, ils constituent ici l'anode du dispositif. Des solutions de chloroforme à 10 mg/mL de dyade **18** dans différents ratios massiques 1:0,5 ; 1:1 ; 1:2 de dyade **18**:$PC_{61}BM$ ont été préparées et déposées sur les substrats par "spin-coating" (enduction centrifuge). Enfin, les contacts métalliques en aluminium ont été déposés par évaporation thermique.

7.3. Résultats

7.3.1. Conversion photovoltaïque

La Figure II-73 présente les courbes de densité de courant en fonction du potentiel sous illumination et dans l'obscurité des meilleures cellules testées (ratio 1:1), avant recuit et après trois recuits à 100 °C, 120 °C et 140 °C. De manière générale, avant recuit, les ratios 1:1 et 1:2 semblent être les plus intéressants, présentant des valeurs sensiblement supérieures à celles du ratio 1:0,5. Les tensions en circuit ouvert (V_{oc}) enregistrées ne sont pas homogènes de l'ordre de 500 mV et sont donc plus faibles que les valeurs attendues déterminées selon l'équation ci-après [57] ($V_{oc\ th}$ = 1180 mV), tandis que les densités du courant de court-cicuit (J_{sc}) sont très faibles de l'ordre de 0,7 mA/cm² ; quasiment aucun photo-courant n'a été obtenu.

$$V_{oc\ théorique} = {}^{1}/_{e}\left(\left|E_{HOMO}^{donneur}\ (eV)\right| - \left|E_{LUMO}^{accepteur}\ (eV)\right|\right) - 0{,}3\ (V)$$

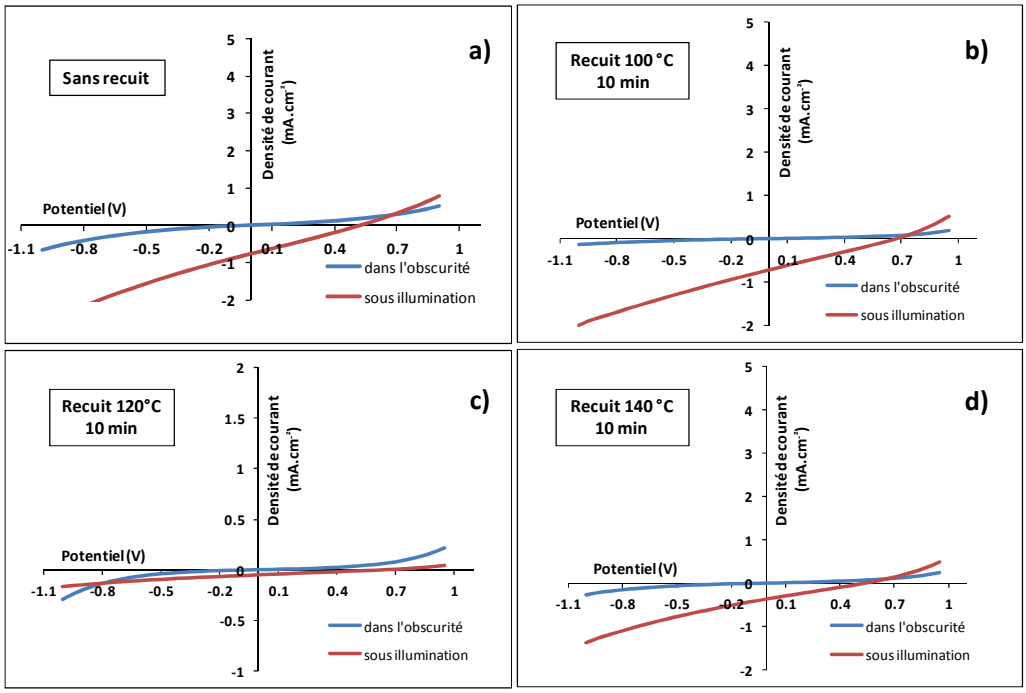


Figure II-73. Courbes dans l'obscurité et sous illumination d'une cellule photovoltaïque pour un ratio dyade 18:$PC_{61}BM$ (1:1).
Avant et après divers recuits.

D'après les courbes de densité de courant en fonction du potentiel, la différence entre les courbes dans l'obscurité et sous illumination traduit une création de charges, qui dans les conditions morphologiques primaires ne permettent pas leur extraction. Deux recuits successifs de 10 min à 100 °C, puis 120 °C ont été réalisés, afin d'améliorer l'organisation des matériaux. Le premier recuit à 100 °C a permis d'homogénéiser les V_{oc} aux alentours de 620 mV et d'atteindre un maximum de 675 mV pour le ratio 1:1 ; tandis qu'aucune influence n'est observée sur les J_{sc}. Un faible photo-courant a été mesuré avec une efficacité de conversion de 0,1%. D'après la courbe sous obscurité, ce premier recuit aurait effectivement permis une réorganisation des matériaux, comme en témoigne la diminution du courant de fuite observée par rapprochement de la courbe dans l'obscurité vers un courant nul. Le pallier suivant à 120°C n'a quant à lui pas permis d'améliorer les résultats, entrainant même une dégradation importante des cellules.

Une dernière tentative de recuit à 140 °C pendant 10 min sur des substrats primaires a permis à nouveau d'homogénéiser les valeurs de V_{oc}, tout en faisant chuter les valeurs déjà très basses de J_{sc}.

Au vu des faibles résultats obtenus, aucun autre dispositif n'a été réalisé à partir de la dyade **18** ; toutefois, des mesures de mobilité des charges ont été réalisées, afin de comprendre quels phénomènes sont à l'origine de ces résultats.

7.3.2. Mesures de la mobilité des charges

Des transistors en configuration inverse ont été réalisés par le Dr. Rony Bechara (ICube, Strasbourg) et ont permis de déterminer, avec précision, des mobilités de trous de $4{,}7.10^{-6}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ au sein du matériau, reflétant l'inefficacité de la dyade **18** à transporter les trous jusqu'à l'anode d'ITO. Un recuit a été effectué dans les meilleures conditions observées de 10 min à 100 °C, permettant d'augmenter très faiblement la mobilité des trous à $8{,}11.10^{-6}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Habituellement, des matériaux à base de chromophores de type DPP présentent des valeurs de mobilité de trous relativement élevées, de l'ordre de 10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Dans le cas présent, l'addition d'une plateforme structurante de type DBC tendrait plutôt à déstabiliser l'organisation intermoléculaire et ainsi couper le chemin de percolation des charges.

La mobilité des électrons assurée par le $PC_{61}BM$, n'a quant à elle pas été déterminée au sein du matériau ; cependant une valeur de l'ordre de 10^{-2}-10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ a été mesurée dans des conditions similaires et est dès lors communément admise.[129]

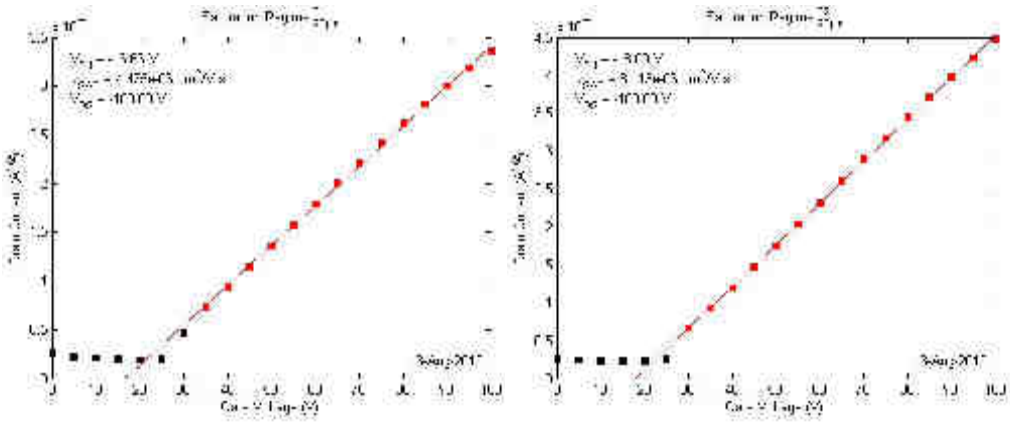


Figure II-74. Détermination des mobilités des trous pour le ratio dyade 18:$PC_{61}BM$ (1:1).
À gauche : avant recuit et à droite : après recuit 10 min à 100 °C.

L'écart entre les mobilités des trous (10^{-6} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) et les mobilités des électrons (10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) est trop important pour assurer un bon transfert et collecte des charges au sein du matériau ; ces résultats seraient en mesure d'expliquer les faibles valeurs de J_{sc} observées et fourniraient donc être une explication quant au non fonctionnement des cellules photovoltaïques réalisées. La stratégie reposant sur l'utilisation d'une plateforme toute carbonée n'a pas été efficace.

Partie II : Benzotrithiophène

Les propriétés optoélectroniques des matériaux à base d'hydrocarbures hétéroaromatiques polycycliques (HhAP), notamment leurs performances en photovoltaïque sont bien décrites dans la littérature, mettant en avant leurs capacités d'organisation à l'état solide et de transport de charge. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes tournés dans un deuxième temps vers la synthèse d'analogues aux HhAPs, dans lequels des cycles thiophènes sont incorporés à la périphérie.

Notre choix s'est tourné vers le benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène (BTT), qui est constitué d'un phényle central substitué de trois cycles thiényles fusionnés. Sa structure moléculaire est plane et son cœur rigide riche en électrons peut permettre d'envisager la possibilité d'observer des auto-assemblages verticaux par des liaisons intermoléculaires fortes, conditions pré requises pour le développement de matériaux semi-conducteurs. De plus, sa symétrie de type C_{3h} pourrait permettre l'obtention de motifs en étoiles, organisant le matériau dans une dimension horizontale.[244]

[244] Demenev, A.; Eichhorn, S.H.; Taerum, T.; Perepichka, D.F.; Patwardhan, S.; Grozema, F.C.; Siebbeles, L.D.A.; Klenkler, R. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1420-1428.

L'incorporation de ce module BTT au sein de dyades avec des chromophores, de type TDPP notamment par fonctionnalisation des positions α-thiényles, devrait permettre une organisation avec les thiophènes du TDPP en plus d'une organisation entre modules BTT. Des chemins de percolation mieux définis pourraient alors être obtenus au sein des hétérojonctions volumiques, permettant de mieux extraire les charges générées. Des travaux similaires ont été décrits récemment dans la littérature par Müllen *et al.*[245]

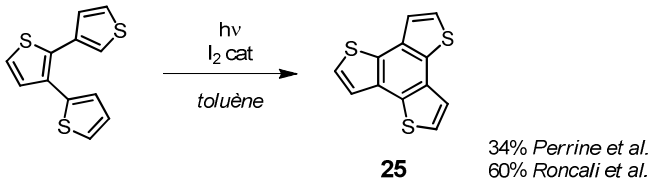
8. Voies de synthèse connues

8.1. Travaux pionniers

Le BTT a été découvert en 1972 par Proetzsch *et al.*[246] lors de travaux de recherches sur le comportement des thiolactones sous hautes pressions.

8.2. Photocyclisation de terthiophènes

Il a fallu ensuite attendre 1989 pour que Perrine *et al.* étudient la formation de BTT par cyclisation photochimique de dérivés terthiophènes en présence catalytique d'iode.[247a] Les travaux récents de Roncali *et al.* ont permis d'augmenter considérablement les rendements de l'étape finale de photocyclisation jusqu'à 60%, en utilisant une autre source lumineuse.[247b] Toutefois, des conditions de haute dilution doivent être respectées afin d'éviter la formation de composés issus de la polymérisation de l'entité terthiophène, entrainant une fluctuation importante des rendements.



25

34% *Perrine et al.*
60% *Roncali et al.*

Figure II-75. Synthèse du BTT par photocyclisation.

Plus récemment d'autres voies de synthèse ont été mises au point, permettant d'accéder plus facilement au composé **25**.

[245] Guo, X.; Puniredd, S.R.; Baumgarten, M.; Pisula, W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5467-5472.
[246] Proetzsch, R.; Bieniek, D.; Korte, F. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *6*, 543-544.
[247] a) Jayasuriya, N.; Kagan, J.; Owens, J.E.; Kornak, E.P.; Perrine, D.M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 17, 4203-4205. b) Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Allain, M.; Mercier, N.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2, 273-276.

8.3. Substitutions nucléophiles aromatiques (SN_{AR}) avec des dérivés soufrés

8.3.1. SN_{Ar} au 2-mercaptoéthanol et oxydation du benzotrihydrothiophène

Thongpanchang *et al.* ont obtenu le BTT en deux étapes seulement : par une substitution nucléophile aromatique de 2-mercaptoéthanol acido-catalysée sur le phloroglucinol, suivie d'une oxydation au chloranil.[248] Si l'étape d'oxydation finale permet d'obtenir le BTT assez facilement à hauteur de 51%, le rendement global de réaction n'est quant à lui que de 5,1%. La rupture de l'aromaticité du cycle benzénique lors de la première étape serait le facteur limitant.

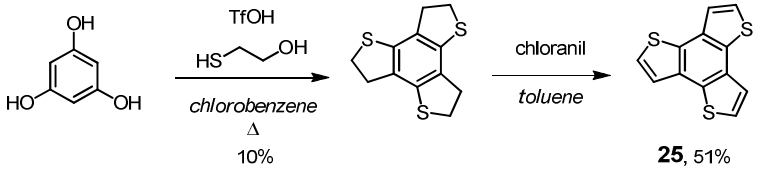


Figure II-76. Synthèse du BTT par SN_{Ar} puis oxydation.

8.3.2. SN_{Ar} au thioglycolate d'éthyle et décarboxylation de l'acide tricarboxylique du BTT

En 2009, Perepichka *et al.* ont rapporté la synthèse du BTT avec un rendement de 55% sur cinq étapes.[249] Une réaction de Friedel-Crafts, suivie d'une hydrolyse a permis dans un premier temps d'isoler le 2,4,6-trichloro-1,3,5-tribenzaldéhyde. Le BTT-triester a ensuite été obtenu par une réaction de cyclisation en présence de mercaptoacétate d'éthyle. Enfin la saponification de l'ester en milieu basique a conduit au dérivé triacide carboxylique du BTT, qui après décarboxylation a haute température a permis d'obtenir le BTT.

Les méthodes de synthèse utilisées mettent en avant la facilité d'accès à tous les intermédiaires, ne nécessitant bien souvent pas de purification par chromatographie. Toutefois deux inconvénients majeurs se présentent lors de cette synthèse : la nécessité de temps prolongés de réaction pour la première et la dernière étape, mais surtout le risque d'explosion par surpression lors de la première étape d'acylation dû à un dégagement important d'acide chlorhydrique.

---

[248] Rungtaweevoranit, B.; Butsuri, A.; Wongma, K.; Sadorn, K.; Neranon, K.; Nerungsi, C.; Thongpanchang, T. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1816-1818.
[249] Taerum, T.; Lukoyanova, O.; Wylie, R.G.; Perepichka, D.F. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 15, 3220-3223.

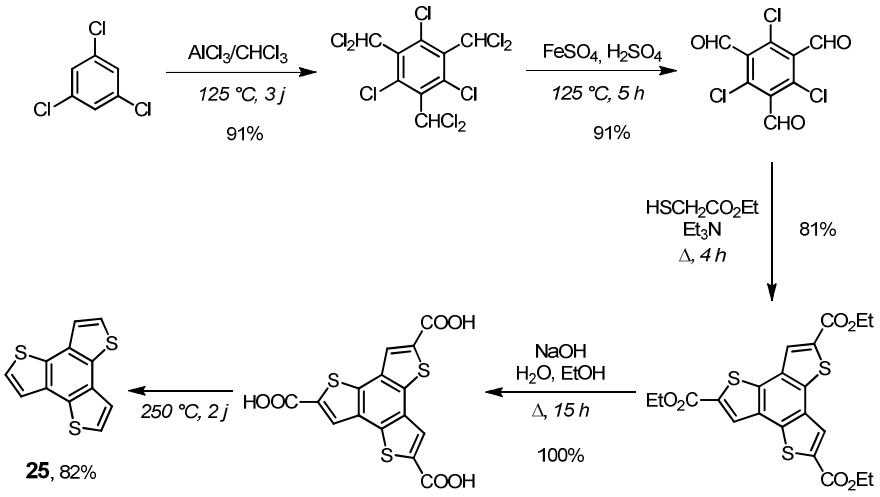


Figure II-77. Synthèse du BTT par SN_{Ar} puis décarboxylation.

8.3.3. SN_{Ar} au sulfure de sodium nonahydraté

Au même moment Kuwabara *et al.* ont synthétisé le BTT en seulement deux étapes avec un rendement global de 36%.[250] Dans un premier temps, l'introduction de trois groupements triméthylsilyle acétylène a été réalisée par couplage de Sonogashira sur le 1,3,5-triiodo-2,4,5-trichlorobenzène, avant d'opérer une réaction de cyclisation en présence d'un nucléophile soufré, Na_2S. Habituellement de telles réactions de substitution aromatique nucléophile ne peuvent être réalisées que sur des substrats pré-activés ; toutefois l'utilisation d'un solvant polaire aprotique, ici *N*-méthylpyrrolidone (NMP) par exemple, a montré que la vitesse de réaction pouvait être accélérée.[251]

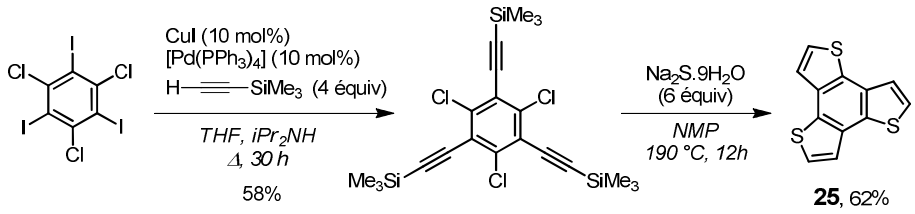


Figure II-78. Synthèse du BTT par SN_{Ar} au sulfure de sodium.

Parmi les voies de synthèses existantes dans la littérature, les substitutions nucléophiles aromatiques ont retenu notre attention, dont notamment la dernière présentée ne faisant appel qu'à trois étapes relativement accessibles avec de bons rendements.[250]

---

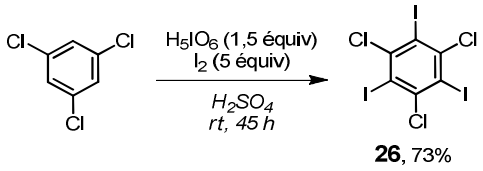
[250] Kashiki, T.; Shinamura, S.; Kohara, M.; Miyasaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 11, 2473-2475.

[251] a) Cogolli, P.; Lorenzo, F.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Tiecco, M. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 15, 2642-2646. b) Shaw, J.E. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3728-3729.

9. Synthèse du benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène (25)

9.1. Periodation du 1,3,5-trichlorobenzène

La periodation du 1,3,5-trichlorobenzène a été réalisé selon les modes opératoires bien définis de periodation de composés aromatiques, à savoir à l'aide du couple I_2/H_5IO_6 dans l'acide sulfurique concentré.[252a] Originellement, les travaux de periodation utilisant le couple I_2/H_5IO_6 ont été réalisés par Suzuki *et al.*. [252b] Ces travaux ont notamment permis de mettre l'accent sur la supériorité de cette méthode d'iodation par rapport aux précédemment rapportées (I_2/Ag_2SO_4, $I_2/AgClO_4$, $I_2/AgClO_4/MgO$, I_2/HgO, $I_2/K_2S_2O_8$). La nature de l'agent iodant n'a pas été clairement définie, il pourrait s'agir simplement du cation iodonium (I^+)[253a] ou des espèces IO^+ et I_3^+.[253b]



26, 73%

Figure II-79. Periodation du 1,3,5-trichlorobenzène.

Dans un premier temps des essais ont été réalisés sur petites quantités, dans des conditions de concentration décrites : 1,3,5-trichlorobenzène (500 mg ; c = 0,08 M) en présence de 1,5 équiv de H_5IO_6 et 5 équiv d'I_2 dans l'acide sulfurique concentré. La réaction a été protégée de la lumière afin d'éviter une décomposition du I_2 et agitée pendant 18 h. Un précipité noir a été isolé par filtration, précipité qui après élimination des résidus d'iode par un traitement au thiosulfate de sodium a pu être recristallisé à chaud dans un mélange 1,4-dioxane/EtOH. Un solide cristallin blanc a été obtenu à hauteur de 45%.

L'augmentation de la quantité de produit de départ, ainsi que de la concentration du milieu (c = 0,13 M) a conduit à l'obtention du composé **26** avec de meilleurs rendements (73%). Deux facteurs peuvent expliquer l'obtention de ces meilleurs rendements : l'effet de masse mais surtout une étape de cristallisation plus efficace sur grandes quantités.

La caractérisation RMN du composé **26** se révèle relativement simple, puisqu'en RMN ^{1}H, aucun signal n'est observé. En RMN ^{13}C, de par la symétrie de la molécule, seuls deux signaux sont observables à 98,1 et 145,1 ppm, correspondant respectivement aux carbones iodé et chlorés. L'étape de recristallisation est importante dans le processus, puisqu'elle permet d'éliminer

252 a) Wolff, J.J.; Gredel, F.; Oeser, T.; Irngartinger, H.; Pritzkow, H. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1, 29-38. b) Suzuki, H.; Nakamura, K.; Goto, R. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1966**, *39*, 128-131.
253 a) Mattern, D.M. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3051-3053. b) Garrett, R.A.; Gillespie, R.J.; Senior, J.B. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 4, 563-566.

aisément le sous produit de la periodation, certainement le 1,3-diiodo-2,4,6-trichlorobenzène, dont un signal a été observé à 7,50 ppm sur la RMN ^{1}H dans le $CDCl_3$.

9.2. Insertion de groupements triméthylsilyle acétylène par couplage de Sonogashira

L'insertion des groupements triméthylsilyle acétylène a été réalisée par couplages croisés de Sonogashira. Cette réaction a été entreprise en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_4]$ (9 mol%) et de CuI (10 mol%) avec 7 équivalents d'éthynyltriméthylsilane dans le THF/iPr_2NH à reflux pendant 10h.

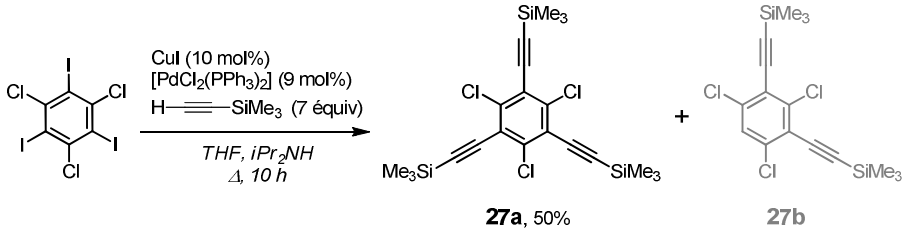


Figure II-80. Insertion des groupements triméthylsilylacéthylène par couplage de Sonogashira au Pd^{II}.

Au cours de la réaction, une quantité non négligeable du produit bis substitué déshalogéné **27b** est formée. Ce composé présentent quasiment la même polarité que **27a** ce qui a rendu la purification difficile. Le rendement obtenu dans le meilleur des cas a été de 50%.

La présence du sous produit **27b** est facilement mis en évidence en RMN ^{1}H, puisqu'en plus des 18H des groupements TMS à 0,30 ppm, il laisse apparaitre un signal pour 1H à 7,39 ppm dans le $CDCl_3$. Le composé **27a** quant à lui, ne présente qu'un signal singulet à 0,30 ppm correspondant aux 27H des groupements TMS. En RMN ^{13}C, cinq signaux sont observés à 122,7 et 139,1 ppm correspondant aux carbones benzéniques, ainsi qu'à 97,4 et 108,9 ppm pour les carbones acétyléniques et à -0,17 ppm pour les méthyles des groupements TMS.

Plusieurs optimisations ont été entreprises, notamment en utilisant du $[Pd(PPh_3)_4]$ dans des solvants distillés afin de limiter les problèmes de déshalogénation.

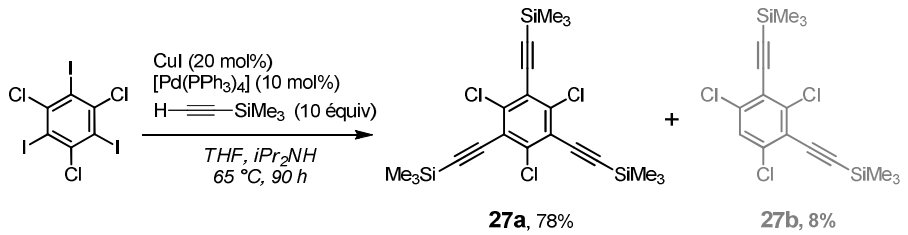


Figure II-81. Insertion des groupements triméthylsilylacéthylène par couplage de Sonogashira au Pd^0.

Les meilleures conditions déterminées impliquent l'emploi de $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 mol%), CuI (20 mol%) dans du THF/iPr_2NH distillés à 65 °C pendant 90 h. Le composé **27a**, dans ces

conditions a été obtenu à hauteur de 78%, tandis que la formation du composé **27b** a été minimisée (8%).

9.3. Substitution nucléophile aromatique en présence de Na_2S

La cyclisation par SN_{Ar} a été réalisée comme décrite par Kuwabara *et al.*[250] dans la NMP dégazée à 185 °C pendant 12 h en présence d'un excès de sulfure de sodium nona hydraté ($Na_2S.9H_2O$).

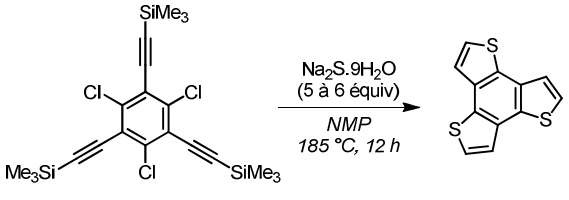


Figure II-82. Cyclisation par SN_{Ar} au sulfure de sodium.

Après purification, le BTT **25** est obtenu avec un rendement moyen autour de 40%, légèrement inférieurs à ceux de la littérature. Le manque de solubilité du composé **25** pourrait alors expliquer ces résultats, notamment par une perte non négligeable du BTT dans le précipité brun récupéré par filtration du brut réactionnel, ainsi qu'une perte sur colonne de silice lors de la purification.

La caractérisation par RMN ^1H dans le $CDCl_3$ a confirmé la structure du composé par la présence de deux doublets à 7,53 (d, 3H, ^3J = 5,4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 30,6 Hz) et 7,63 (d, 3H, ^3J = 5,4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 30,6 Hz). D'après la RMN ^{13}C, les carbones benzéniques, retrouvés à 131,6 et 132,0 ppm ne semblent pas avoir été trop influencés par la cyclisation, de même que les signaux des carbones du thiophène à 122,4 et 125,1 ppm vis-à-vis de leurs déplacements habituellement retrouvés.

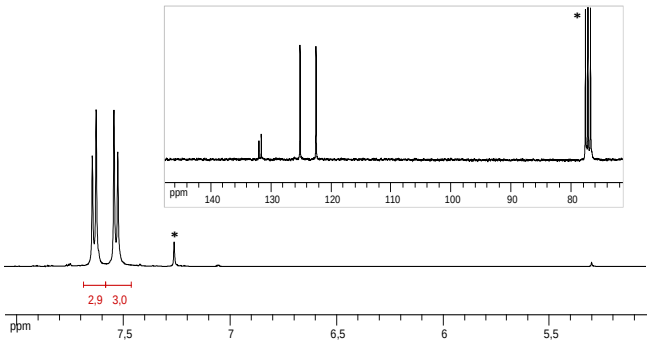


Figure II-83. RMN ^1H et ^{13}C du BTT (25)
$CDCl_3$, 300 et 75 MHz.

Une tentative de cyclisation a été réalisée au micro-onde en 90 min à 190 °C (1600 MW) dans la NMP en présence de 6 équivalents de $Na_2S.9H_2O$. Le suivi CCM a indiqué la consommation complète du produit de départ **27a** et la formation d'un seul composé. Après purification sur colonne de silice, la RMN ^1H du produit isolé a montré la présence de plus de signaux qu'attendus dans la région aromatique ; le produit **25** restant le composé majoritaire.

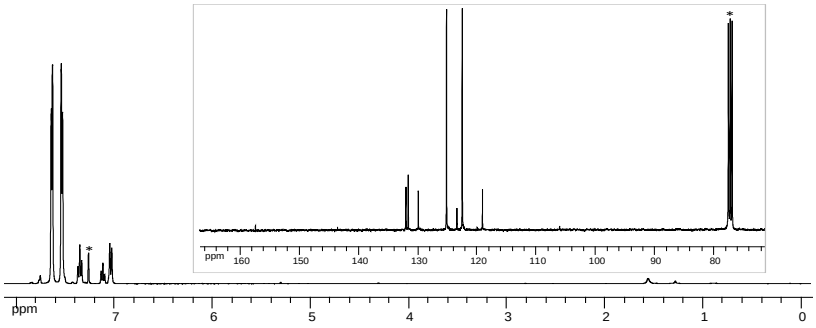


Figure II-84. RMN ^1H et ^{13}C du mélange BTT (25) et du sous produit formé par réaction au micro-onde.
$CDCl_3$, 300 et 75 MHz.

La recristallisation de cette fraction par diffusion lente a été entreprise dans un mélange CH_2Cl_2/MeOH et a permis d'obtenir des monocristaux translucides en forme de parallélépipède du composé **25**. Le groupe d'espace caractérisé par diffraction de rayons X est P 21/n comme pour le modèle cristallographique obtenu par Roncali *et al.*[247b] à partir d'un mélange de chloroforme et éthanol (CSD refcode ERIKIZ). La molécule, d'apparence de symétre C3h avec ces thiophènes décrits comme étant tête-bêche autour du benzène central, n'admet pas de symétrie cristallographique et présente une planarité certaine (rms de 0,032 Å contre 0,036 Å pour ERIKIZ) avec une déviation maximale de deux fois le rms observée pour l'atome S1. Les distances S-C (de la liaison insaturée du cycle à 5) vont de 1,651(17) Å (mini 1,619 Å pour ERIKIZ Z-score de 2.1 dans MOGUL[254] à 1,734(3) Å (C du benzène).

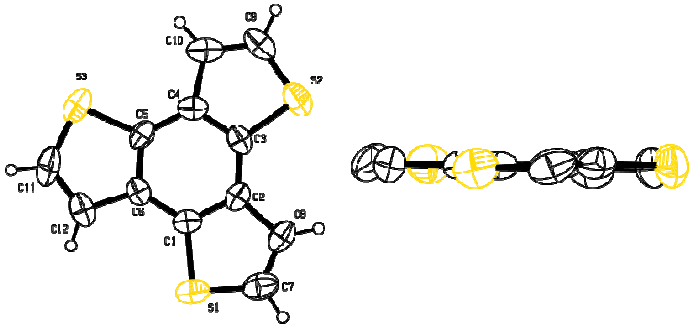


Figure II-85. Vues ORTEP de la molécule 25.
Les ellipsoïdes sont dessinés avec une probabilité de 50%.

[254] Bruno, J.; Cole, J.C.; Kessler, M.; Luo, J.; Motherwell, W.D.S.; Purkis, L.H.; Smith, B.R.; Taylor, R.; Cooper, R.I.; Harris, S.E.; Orpen, A.G. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 2133-2144.

Les molécules sont orientées en position y=0 dans le plan (1-2 2) et en position y=1/2 dans le plan (1 2 2) avec un angle dièdre de 68,2°. Elles s'apparient au niveau du noyau benzylique de façon anti (ou suivant un pseudo axe hexagonal) avec une distance benzene-benzene de 3,747 Å et forment aussi des liaisons H de type C-H ··· π (Cg) avec ses voisines en position 1/2-x,-1/2+y, 3/2-z et 1/2+x,1/2-y,1/2+z (distances de 2,86 et 2,77 Å, angles de 134 et 149°, respectivement). À noter l'interaction S···S (distance 3,596 Å) entre molécules reliées par un centre d'inversion dans le même plan (x,y,z et –x,-y, 2-z).

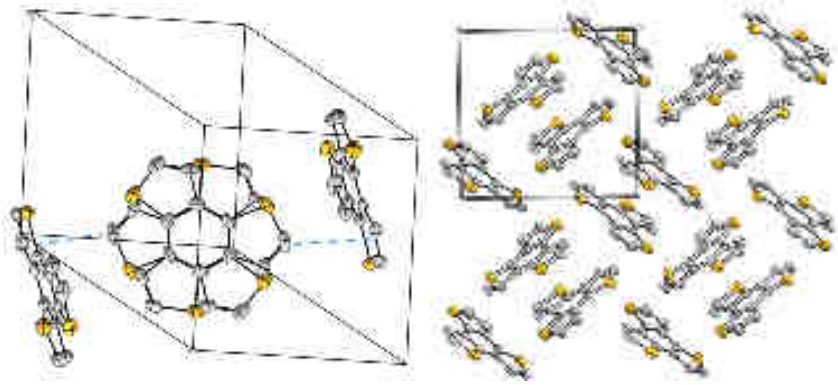


Figure II-86. Vues du packing de la molécule 25.
À gauche, vue partielle des interactions intermoléculaires par paires de type π-π perpendiculaires au plan du schéma et C-H···Cg. À droite, vue partielle de l'empilement cristallin dans le plan *bc*.

L'étape de recristallisation a permis d'isoler le composé **25** à hauteur de 29%. L'utilisation de micro-ondes aura donc certes permis de réduire considérablement le temps de réaction, cependant la conversion n'est pas aussi efficace et conduit en l'obtention d'un sous produit de nature inconnue difficile à séparer.

10. Fonctionnalisation du BTT

Dans la littérature, le BTT est généralement inséré dans de nombreux matériaux sous sa forme tri-fonctionnalisée, servant de base à des plateformes moléculaires en forme d'étoile.[244,247b] La suite de ce projet s'est donc portée sur la mono-fonctionnalisation du BTT, notamment par l'insertion d'un groupement formyle afin de fonctionnaliser des BODIPYs par réactions de type Knoevenagel ou d'introduire un halogène afin d'envisager la possibilité d'utiliser ce composé dans des réactions de couplage pallado-catalysé.

10.1. Mono-halogénation du BTT

La réaction de mono-fonctionnalisation la plus simple consiste en une substitution aromatique électrophile sur le BTT pour un introduire un halogène. Dans cette optique, deux

agents électrophiles ont été considérés : le *N*-bromosuccinimide (NBS) et le monochlorure d'iode (ICl).

10.1.1. Mono-bromation avec NBS

10.1.1.1 Dans le DMF

La mono-bromation du BTT a été réalisée dans un premier temps dans un solvant très dissociant, afin de faciliter la réaction de bromation électrophile. La réaction a été conduite dans le DMF en présence de NBS (1 équiv) à 0 °C à l'abri de la lumière. Le suivi CCM a indiqué qu'aucune réaction n'avait eu lieu en 25 min, ni après 2h à température ambiante. Le milieu réactionnel a été agité à 40 °C pendant 10 min, conduisant à la formation simultanée des composés mono- et bis-bromés. Un ajout supplémentaire de NBS (0,6 équiv) a permis d'observer une consommation totale du produit de départ. La séparation sur colonne chromatographique s'est révélée être assez difficile, puisqu'en plus de présenter des rapports frontaux (R_f) proches, la solubilité des composés mono-bromé (**28**) et bis-bromé (**29**) est très limitée. Les composés ont été obtenus avec des rendements respectifs de 58 et 22%.

10.1.1.2 Dans le $CHCl_3$

Dans un second temps, le même protocole a été réalisé dans le chloroforme, préalablement désacidifié sur alumine basique. De la même manière, aucune réaction n'a été observée en dessous de 40 °C. L'utilisation d'un léger excès de NBS (1,3 équiv) a conduit à la formation du composé **28** (70%) et dans une moindre mesure au composé **29** (6%).

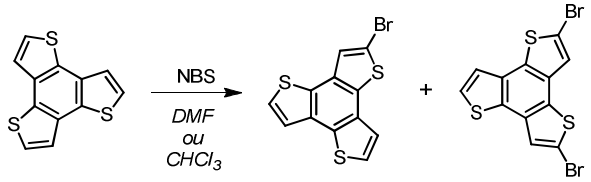


Figure II-87. Bromation électrophile du BTT (25) avec le *n*-bromosuccinimide.

10.1.2. Mono iodation avec ICl

Une solution méthanolique d'ICl a été utilisée comme agent électrophile lors d'une troisième tentative d'halogénation. Dans du CH_2Cl_2, après 20 h de réaction à 30 °C en présence d'ICl (1,9 équiv), le composé mono-iodé (**30**) a été obtenu avec un rendement de 42%.

On peut noter ici que la formation du composé bis-iodé dans ces conditions n'a pas été visualisée lors du suivi CCM, par rapport à l'étape de bromation. L'identification formelle de

produit obtenu a été réalisée par spectroscopie RMN ^{1}H dans le CD_2Cl_2. Cette dernière permet d'observer quatre protons sous forme de doublet de systèmes AB et un singulet isolé à 7,82 ppm, en adéquation avec la RMN ^{1}H du composé mono-bromé (**28**).

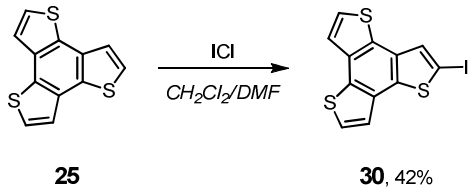


Figure II-88. Iodation électrophile du BTT (25) avec du chlorure d'iodonium.

La meilleure méthode d'obtention de BTT mono-halogéné est donc bien une réaction de substitution aromatique électrophile en présence de NBS dans le $CHCl_3$.

10.2. Insertion d'un groupement formyle et solubilisation de la plateforme

Au vu des problèmes de solubilité rencontrés lors de l'halogénation du BTT, l'introduction de chaînes alkyles solubilisantes a été considéré (Figure II-89). La synthèse du composé **31** a ainsi été envisagée selon deux approches : par des substitutions successives par des chaînes alkyles puis insertion du groupement formyle au sein d'une même réaction ou par l'insertion du groupement formyle puis alkylation.

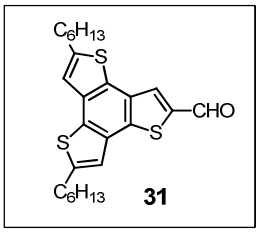


Figure II-89. Module BTT recherché.

10.2.1. Réaction "one pot"

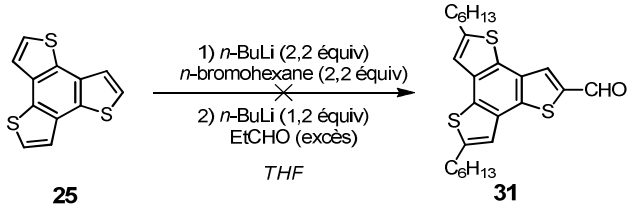


Figure II-90. Synthèse de la molécule 31 par réactions successives de métallation.

A -78 °C, une solution de *n*-BuLi dans l'hexane (2,2 équiv) a été ajoutée sur le composé **25** en solution dans le THF, afin de déprotoner sélectivement les positions α des thiophènes. Une augmentation de la température à 0 °C puis à 60 °C pendant 1 h a été nécessaire afin de visualiser

la couleur caractéristique des polyanions de composés aromatiques, sans noter une disparition totale du précipité blanc.

L'ajout de *n*-bromohexane distillé (2,2 équiv) a permis d'obtenir un milieu réactionnel translucide, jaunâtre après seulement 15 min. Un suivi CCM a révélé la présence de quatre produits en solution, dont deux majoritaires, qui au vu des R_f devraient vraisemblablement correspondre aux bis- et mono-alkylés. Un dernier ajout de *n*-BuLi (1,2 équiv) à 0 °C n'a pas entraîné de modification significative de la coloration du milieu ; après 1 h à température ambiante le formiate d'éthyle (1,5 équiv) a finalement été ajouté.

La RMN ^{1}H réalisée après traitement aqueux n'a pas permis de mettre en évidence un signal relatif à la présence d'un composé formylé ; d'un point de vue de la purification, aucune tentative n'a été réalisée au regard de la multiplicité des produits et de leur polarité respective.

10.2.2. En deux temps par synthèse du dérivé formylé puis alkylation

10.2.2.1 Formylation par réaction de Vilsmeier-Haack

Une formylation de type Vilsmeier-Haack[255] a été entreprise sur le BTT. Pour cela, une solution du composé (**25**) dans le DMF a été canulée lentement à température ambiante sur l'intermédiaire iminium, généré préalablement par réaction entre le DMF et $POCl_3$. Un contrôle CCM a montré l'absence de réaction, et cela même après une nuit à 65 °C ; le produit de départ a été récupéré quasi intégralement après un simple traitement aqueux. Une autre voie de synthèse pour le composé **32** a donc été explorée.

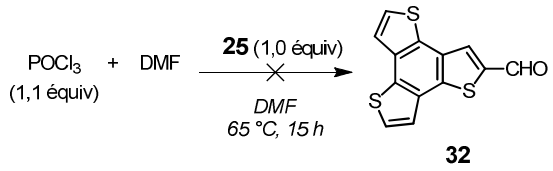
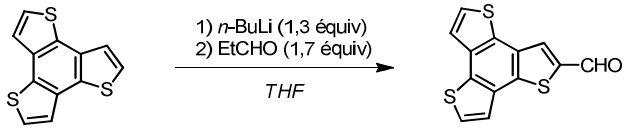


Figure II-91. Formylation du BTT (25) par réaction de Vilsmeier-Haack.

10.2.2.2 Formylation par métallation au *n*-BuLi

L'aldéhyde du BTT (**32**) a été synthétisé par une réaction de métallation au *n*-BuLi (1,3 équiv), suivi par l'addition de l'agent électrophile, le formiate d'éthyle (1,7 équiv). Une augmentation de la température du milieu réactionnel de -78 °C à 0 °C a été nécessaire pour l'obtention effective de la déprotonation du BTT (**25**). Le composé formylé (**32**) a été isolé par colonne chromatographique sur silice avec un rendement de 33%.

[255] Campaigne, E.; Archer, W.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4, 989-991.



25 **32**, 33%

Figure II-92. Formylation du BTT (25) par métallation au *n*-BuLi.

Le signal caractéristique de l'aldéhyde est observé à 10,10 ppm en RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$), entrainant un déblindage du proton voisin, visualisé sous la forme d'un singulet à 8,19 ppm. Les quatre autres protons des thiophènes sortent sous la forme d'un multiplet à 7,53-7,60 ppm.

10.2.2.3 Protection de l'aldéhyde

L'accès à la molécule cible **31** *via* métallation au *n*-BuLi, nécessite une protection préalable du groupement formyle, afin d'éviter une réaction directe d'addition du nucléophile sur le carbonyle. La protection de l'aldéhyde (**32**) sous forme d'un oxolane a été réalisée dans des conditions classiques par chauffage à reflux dans le benzène en présence de pinacol (3,3 équiv) et une quantité catalytique de *p*-TsOH (Figure II-93).[256] Une purification sur colonne chromatographique d'alumine a permis d'isoler le composé **33** (91%).

10.2.2.4 Alkylation au *n*-bromohexane

Une métallation a été entreprise sur le composé **33** à l'aide de *n*-BuLi (2,1 équiv) dans le THF à 0 °C. La température a ensuite été augmentée progressivement jusqu'à 65 °C, afin d'observer qualitativement la formation du dianion du composé **33**. Après 2 h à 65 °C, le *n*-bromohexane (4,3 équiv) a été ajouté au milieu réactionnel et agité pendant 15 h à 65 °C. Une légère dégradation a été observée par CCM et la majeure partie du produit de départ **33** a été récupérée. Malheureusement, le composé **31** n'a pas été isolé.

L'explication la plus plausible dans ces circonstances réside dans l'inefficacité du *n*-BuLi a déprotoner les protons des thiophènes, dont la réactivité n'est plus du tout semblable à celle observée généralement.

[256] Green, T.W.; Wuts, P.G.M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd edition, chap. 4, Wiley-Interscience, New York, **1999**.

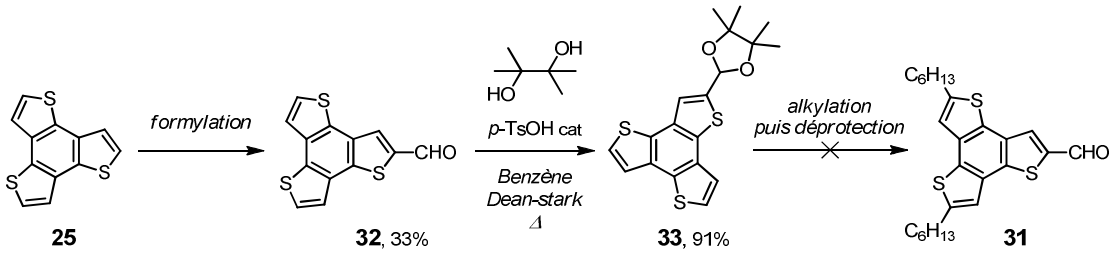


Figure II-93. Synthèse de la molécule cible (31).
En deux temps : formylation puis alkylation.

10.3. Insertion d'un espaceur thiényle solubilisant

L'introduction d'un espaceur a été envisagée dans le but d'apporter à la fois de la solubilité à la plateforme BTT, ainsi que de retrouver une réactivité plus "ordinaire" vis-à-vis de la réaction de formylation.

10.3.1. Design de l'espaceur

Le choix d'un groupement thiényle s'est imposé naturellement par son attrait structural et réactionnel. En effet, celui-ci devrait permettre d'insérer aisément une fonction solubilisante de type chaîne alkyle linéaire, éloignée spatialement de la fonction aldéhyde. L'accès au groupement formyle sur la nouvelle plateforme obtenue (**38**) serait dès lors facilité par le dégagement stérique occasionné.

La stratégie de synthèse de la plateforme (**38**) comprend trois étapes : introduction de la chaine alkyle sur le 3-bromothiophène, couplage avec le module BTT et introduction de l'aldéhyde.

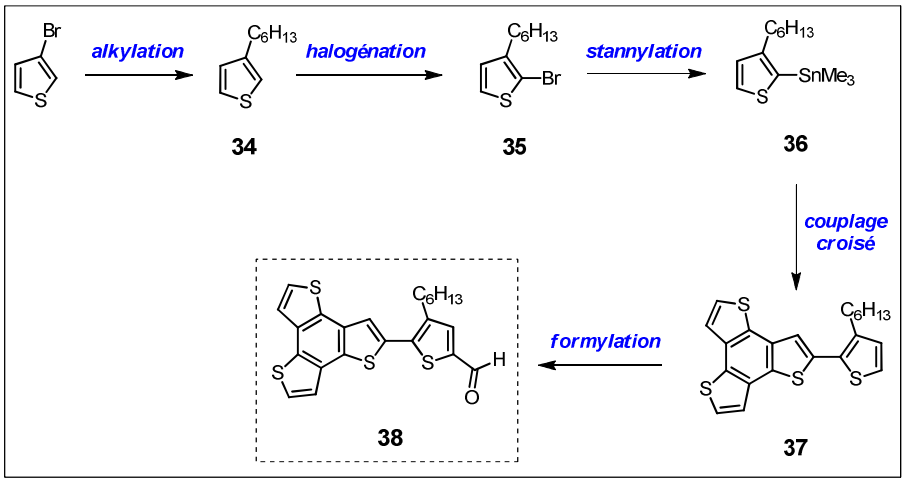


Figure II-94. Schéma de synthèse envisagée de la molécule BTT-T (38).

10.3.2. Synthèse du 2-triméthylstannyl-3-*n*-hexylthiophène (36)

La synthèse du composé **36** a été fortement inspirée des travaux réalisés en 2009 par l'équipe du Dr. N. Leclerc.[257]

10.3.2.1 Alkylation par couplage de Kumada

L'introduction de la chaîne *n*-hexyl a été réalisée par couplage de Kumada entre le réactif de Grignard *n*-hexyl généré *in-situ* et le 3-bromothiophène disponible commercialement. Le composé **34** a été obtenu par distillation au four à boules avec un rendement de 63%.

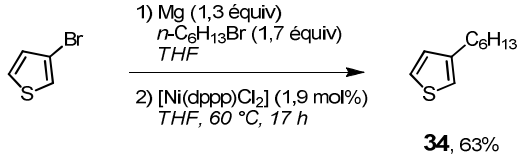


Figure II-95. Alkylation du 3-bromothiophène par couplage de Kumada.

10.3.2.2 Bromation électrophile en position 2- avec NBS

La bromation électrophile a été réalisée en léger défaut de NBS (0,9 équiv) afin d'éviter la polyhalogénation en position 5- du thiophène. La purification, à nouveau par distillation, a permis d'éliminer aisément le produit de départ non consommé et d'obtenir le composé **35** sous la forme d'une huile jaunâtre (97%). D'après la RMN ^{1}H, nul doute ne peut être émis quant à la régiosélectivité de la bromation en position 2- car les deux protons aromatiques sont retrouvés sous la forme de deux doublets à 6,80 et 7,18 ppm avec des constantes de couplage scalaire de 5,6 Hz.

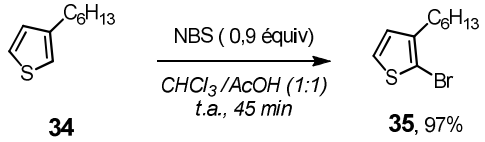


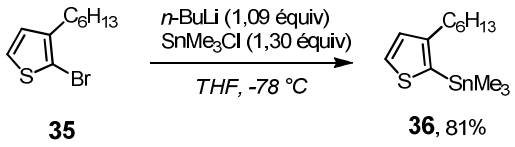
Figure II-96. Bromation en position 2- du 3-*n*-hexylthiophène avec NBS.

10.3.2.3 Stannylation en position 2- par métallation au *n*-BuLi

L'échange brome-lithium a été réalisé dans le THF à -78 °C en 15 min, en veillant à conserver une température suffisamment basse afin d'éviter toute réaction secondaire de déprotonation. Le piégeage du dérivé lithié par un léger excès de chlorure de triméthylétain (1,3 équiv) a conduit au produit **36** majoritairement. Ce dernier a été identifié par RMN ^{1}H avec le signal caractéristique du groupement triméthylétain à 0,37 ppm et les deux doublets aromatiques

[257] Biniek, L.; Chochos, C.L.; Leclerc, N.; Hadziioannou, G.; Kallitsis, J.K.; Bechara, R.; Lévêque, P.; Heiser, T. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4946-4951.

du thiophène à 7,09 et 7,53 ppm, dont les déplacements chimiques sont maintenant retrouvés à champs beaucoup plus faibles.



35 **36**, 81%

Figure II-97. Stannylation en position 2- par échange halogène-métal.

10.3.3. Synthèse du module BTT–T (37) par couplage croisé de Stille

Les couplages de Stille sont connus pour présenter de meilleurs rendements de conversion entre entités thiényles par rapport au couplage de Suzuki. Toutefois, lors du cycle catalytique, la vitesse lente de transmétallation a été définie comme étant l'étape déterminante. Une amélioration a été apportée par l'utilisation de différents sels en quantité stœchiométrique, tels que le chlorure de lithium, par analogie avec les couplages d'Hiyama où des espèces pentavalentes formées accélèrent la transmétallation (Figure II-98).[258,259]

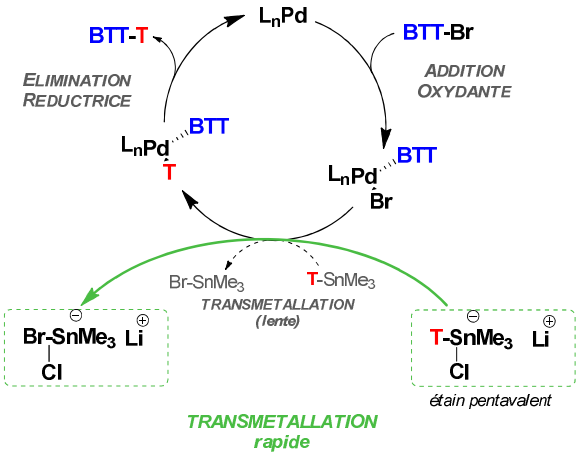


Figure II-98. Influence de l'ajout de chlorure de lithium sur le cycle catalytique du couplage de Stille.

Les composés **28** et **36** ont été assemblés par couplage croisé de Stille,[260] catalysé au $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 mol%) en présence de LiCl.

D'après la RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$), deux composés ont été obtenus dans un ratio 8:2 dont le produit majoritaire présente les signaux du thiophène sous forme de deux doublets à 7,01 et 7,28 ppm avec une constante de couplage de 5,1 Hz, correspondant à un couplage ^3J, permettant d'affirmer qu'il s'agit bien du produit souhaité **37a**. Le second produit quant à lui présente également deux doublets à 6,91 et 7,19 ppm, mais avec des constantes de couplage plus

[258] Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *Synlett* **1991**, 845-853.
[259] Fujita, M.; Oka, H.; Ogura, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 29, 5247-5250.
[260] Stille, J.K. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519.

faible de 1,4 Hz (^4J), permettant d'affirmer qu'il s'agit d'un isomère (**37b**), issu d'un couplage en position 5- sur l'espaceur **36**. Ce mélange d'isomères a été obtenu avec un rendement de 58%.

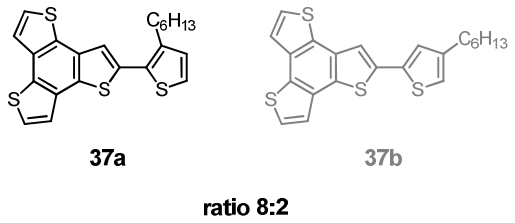


Figure II-99. Régioisomères obtenus par couplage de Stille.
Régioisomères obtenus dans un ratio 8:2.

La purification de ce mélange de régioisomères n'a pas pu être réalisée par colonne chromatographique, ni au travers des diverses tentatives de recristallisation opérées dans des conditions favorables à la précipitation du module BTT. Le mélange réactionnel, sous forme d'une huile jaune, a été engagé tel quel dans l'étape suivante en espérant une régiosélectivité de la réaction de formylation sur le composé **37a**, plus dégagé stériquement.

10.3.4. Formylation du module BTT-T par réaction de Vilsmeier-Haack

Une réaction de métallation n'a pas été envisagée sur le composé **37a**, puisqu'une compétition entre les sites déprotonables de l'espaceur thiényle et du BTT pourrait être envisagée. La formylation a donc été réalisée par une réaction de Vilsmeier-Haack entre le mélange **37a**/**37b** et l'intermédiaire iminium généré *in-situ* comme énoncé précédemment.

Aucune réaction n'a été observée par suivi CCM ou par RMN ^{1}H après 15 h à 60 °C en présence d'un seul équivalent de l'intermédiaire iminium. La formylation a cependant été effective lors de l'utilisation d'un large excès d'oxychlorure de phosphore pendant 15 h à 60 °C. Lors du suivi CCM, la formation de deux produits de polarité bien différente a été observée.

Seul le produit le plus apolaire a pu être isolé, qui a montré la présence de deux composés formylés à nouveau dans un ratio 8:2 sur sa RMN ^{1}H. L'absence des doublets de l'espaceur thiényle permet d'affirmer que la formylation a bien été réalisée sur cette entité et non sur le module BTT. Il est raisonnable d'envisager ici, qu'avec 59% de rendement de conversion, le composé majoritairement obtenu est effectivement **38a**, l'autre aldéhyde appartenant au sous produit **38b**. De plus, il est probable que le deuxième produit plus polaire observé sur CCM soit un mélange du BTT-T doublement formylé, sur l'espaceur thiényl et sur le BTT.

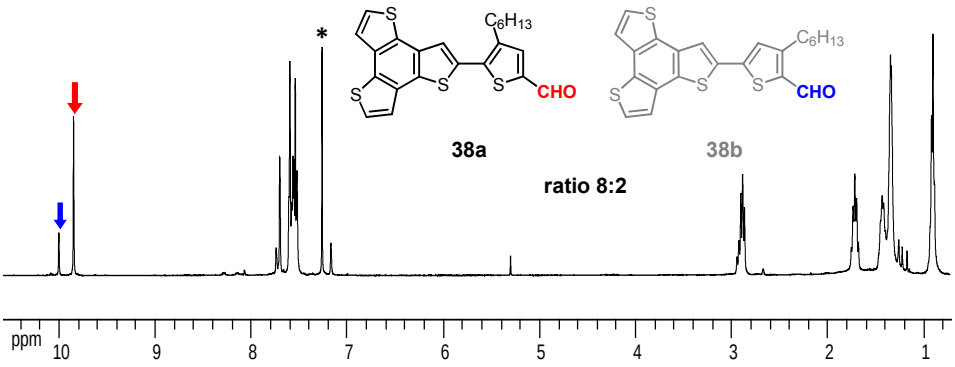


Figure II-100. Mise en évidence de l'absence de régiosélectivité de la réaction de formylation de Vilsmeier-Haack.

À nouveau, la purification du mélange d'isomères de position **38a** et **38b** s'est révélée infructueuse par recristallisation ou colonne chromatographique.

11. Fonctionnalisation de BODIPYs par réactions de type Knœvenagel

11.1. Avec le BTT formyle (33)

Une tentative de réaction de Knoevenagel a été entreprise entre le BODIPY **39** [261] (1 équiv) et le composé **32** (2 équiv). Les composés ont été concentrés dans une solution de toluène et pipéridine et chauffés répétitivement à 140 °C selon les conditions classiques utilisées au sein du laboratoire.[239b] Malgré la répétitivité du protocole, l'ajout d'une quantité catalytique de *p*-TsOH ou d'aldéhyde **32**, aucune formation de dérivés styryles n'a été mise en évidence. Seule une dégradation progressive se traduisant par l'apparition d'un produit ne migrant pas sur CCM a été observée.

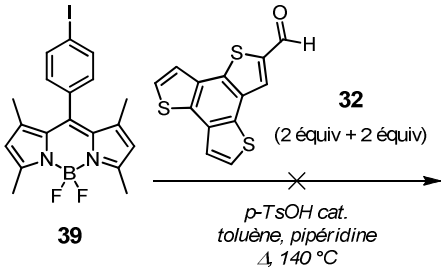


Figure II-101. Condensation de type Knœvenagel entre l'aldéhyde du BTT et un tétraméthyle-BODIPY.

11.2. Avec le BTT-T formyle (38)

Le même type de procédure a été entrepris avec le BODIPY **39** et le mélange d'aldéhyde **38a** et **38b**. Dès la première réaction, un composé plus apolaire bleu a été observé par suivi CCM, dont la proportion vis-à-vis du produit de départ **39** augmentait par répétitivité du processus. La

[261] Singh-Rachford, T.N.; Haefele, A.; Ziessel, R.; Castellano, F.N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 48, 16164-16165.

fraction bleue a été isolée par purification sur colonne de silice et d'après la RMN ^{1}H ce produit correspondrait au dérivé mono styryle BTT-T (**40**).

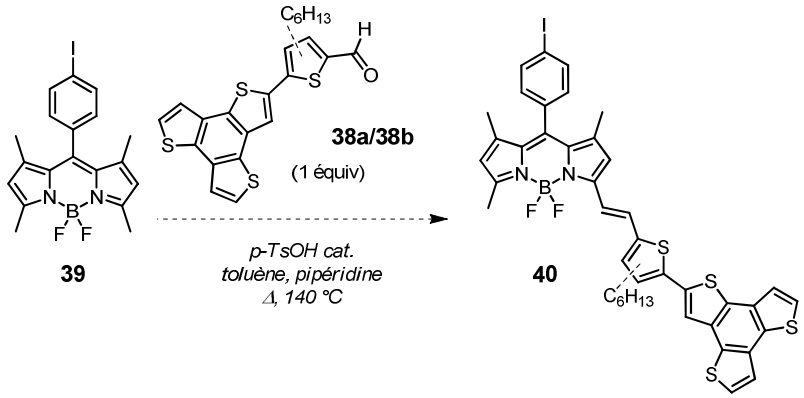


Figure II-102. Condensation de type Knœvenagel entre l'aldéhyde du BTT-T et un tétraméthyle-BODIPY.

L'infime quantité isolée (2,7 mg) n'a pas permis d'obtenir une caractérisation approfondie de **40**, ni d'étudier les nouvelles propriétés de ce nouveau matériau. Néanmoins ces résultats restent prometteurs, puisqu'une quantité non négligeable de mono-styryle BTT-T (rdt <8%) a été obtenue avec seulement un seul équivalent d'aldéhyde.

L'introduction d'un espaceur de type thiényle a donc permis de maîtriser la non réactivité du module BTT. Les problèmes de purification rencontrés avec l'espaceur **36** devraient être facilement surmontables par l'utilisation d'un espaceur de nature différente.

Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans ce chapitre soulignent la volonté d'élaborer de nouveaux matériaux dont l'auto-organisation serait bénéfique en OPV. Dans cette optique, les travaux se sont articulés autour de la synthèse de deux plateformes à base d'hydrocarbures aromatiques polycycliques : le 2-dibenzo[*g,p*]chrysène (DBC) et le benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène (BTT).

Le DBC a été obtenu par deux oxydations de Scholl successives à l'aide du bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène (PIFA) activé *in-situ* par un acide de Lewis ou de Brønsted. L'utilisation d'un acide de Brønsted a conduit strictement au 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène (33%), tandis que lors de l'utilisation d'un acide de Lewis, une compétition de la deuxième oxydation intra/intermoléculaire a conduit à l'obtention du produit souhaité (21%) et d'un dimère mono-oxydé (11%).

La mise au point d'une méthodologie appliquée au 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène a permis de fonctionnaliser la position *2-* par des groupements acétylénique, formyle, nitrile et ester boronique, permettant dans un deuxième temps d'obtenir et de caractériser totalement six matériaux. Des transferts d'énergie du module DBC vers des chromophores (BODIPY ou TDPP) ont été mis en évidence par spectroscopie d'absorption et d'émission, entraînant la création d'importants déplacements de Stokes virtuels, de l'ordre de 7000 à 9000 cm^{-1}. La caractérisation du triplet du DBC a également été entreprise par la synthèse d'un complexe de platine terpyridyle, dont les résultats restent en attente à ce jour.

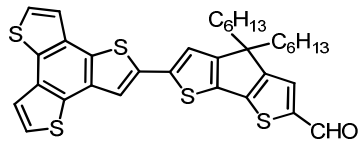
L'application en OPV de cette plateforme associée à un TDPP n'a pas été concluante, avec une conversion d'à peine 0,1% obtenue en cellules à hétérojonctions volumiques avec du $PC_{61}BM$. Au moins deux facteurs pourraient être la source de cette inefficacité : un manque d'auto-organisation liée à la structure légèrement twistée du DBC ou un mauvais transport des charges au sein du matériau, lié à ses propriétés intrinsèques.

La présence d'hétérocycles, notamment à base de soufre comme les dérivés thiényles ont prouvé leur abilité et efficacité à transporter les charges dans différents types de dispositifs électroniques ; c'est pourquoi dans un deuxième temps, nous avons choisi de développer une plateforme de type BTT.

La mono-fonctionnalisation du BTT a été peu détaillée dans la littérature. Au travers des réactions entreprises (halogénation, formylation), un comportement inhabituel pour un composé thiényle a été mis en évidence ; à savoir une désactivation spectaculaire du module et cela même après substitution. La seule fonctionnalisation viable est la bromation électrophile en présence de NBS, conduisant au dérivé mono-bromo avec de bons rendements (70%).

L'insertion d'un espaceur thiényle alkylé par couplage pallado-catalysé a permis de retrouver une réactivité "classique" permettant la fonctionnalisation de BODIPYs par réaction de type Knœvenagel. Des travaux sont actuellement en cours au sein du laboratoire, afin de synthétiser un autre module formylé par association entre le BTT mono-bromé (**28**) et un module bis *n*-hexyl-DiThiénylcycloPentane ($DTcP(hex)_2$). La molécule cible recherchée est présentée dans la Figure II-103 et la finalisation de ce travail est réalisée par A. Sutter. Les propriétés structurantes et électroniques du BTT pourraient alors enfin être étudiées au sein de matériaux OPV, dans lesquels le $DTcP(hex)_2$ a déjà présenté des propriétés intéressantes.[262]

[262] Sutter, A.; Retailleau, P.; Huang, W.-C.; Lin, H.-W.; Ziessel, R. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1701-1710.



41

Figure II-103. Molécule cible recherchée : BTT-DTcP(hex)$_2$.

Chapitre III. Design et synthèse de BODIPYs dithiényles fusionnés latéralement

Introduction

Comme énoncé dans le chapitre d'introduction générale, les propriétés optiques spectaculaires des BODIPYs peuvent être modulées par la nature et le nombre de groupements substituants le cœur 4-bora-3*a*, 4*a*-diaza-*s*-indacene. Depuis près de quinze ans, de nombreux groupes travaillent sur la fonctionnalisation des BODIPYs dans le but d'obtenir des composés absorbant vers le proche infra-rouge, notamment pour des applications biologiques.[263] Ces travaux reposent essentiellement sur l'insertion de groupements électroniquement riches dans les positions *3*- et *5*- des BODIPYs permettant d'obtenir des déplacements bathochromes importants des longueurs d'onde d'absorption et d'émission.[264]

Ces dernières années en revanche ont été marquées par un regain d'intérêt dans le secteur photovoltaïque organique et par le développement de matériaux à base de dipyrrométhènes complexés au bore absorbant sur une large fenêtre spectrale, incluant la zone du proche IR et IR.[265] Quatre voies sont communément exploitées afin d'augmenter la délocalisation électronique et de moduler les propriétés intrinsèques des BODIPYs, à savoir : a) l'extension du nuage électronique π du motif pyrrolique [266] ; b) la cyclisation de motifs aromatiques en positions *1*-, *8*- et/ou *7*-, également appelée fusion en zig-zag [267] ; c) l'introduction de groupements donneurs et accepteurs pour augmenter le moment dipolaire de la molécule (caractère "push-pull") [268]; d) l'introduction d'un atome d'azote pour former les aza-BODIPYs, composés dont l'atome carboné en position *8*- a été remplacé par un atome d'azote [269] (Figure III-1).

---

263 a) Poirel, A.; Retailleau, P.; De Nicola, A.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5, 1252-1257. b) Atilgan, S.; Ekmekci, Z.; Lale Dogan, A.; Guc, D.; Akkaya, E.U. *Chem. Commun.* **2006**, *42*, 4398-4400.

264 a) Poirel, A.; De Nicola, A.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 22, 5696-5699. b) Niu, S.-L.; Massif, C.; Ulrich, G.; Renard, P.-Y.; Romieu, A.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 23, 7229-7242.

265 Bessette, A.; Hanan, G. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3342-3405.

266 a) Nakamura, M.; Tahara, H.; Takahashi, K.; Nagata, T.; Uoyama, H.; Kuzuhara, D.; Mori, S.; Okujima, T.; Yamada, H.; Uno, H. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6840-6849. b) Wakamiya, A.; Murakami, T.; Yamaguchi, S. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1002-1007. c) Tan, K.; Jaquinod, L.; Paolesse, R.; Nardis, S.; Di Natale, C.; Di Carlo, A.; Prodi, L.; Montalti, M.; Zaccheroni, N.; Smith, K. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1099-1106.

267 a) Ni, Y.; Zeng, W.; Huang, K.-W.; Wu, J. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1217-1219. b) Jiao, C.; Zhu, L.; Wu, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6610-6614.

268 Nano, A.; Ziessel, R.; Stachelek, P.; Harriman, A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13528-13537.

269 a) Morgan, L.R.; Boyer, J.H. *US Patent 5446157*, **1993**. b) Hall, M.J.; McDonnell, S.O.; Killoran, J.; O'Shea, D.F. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5571-5578.

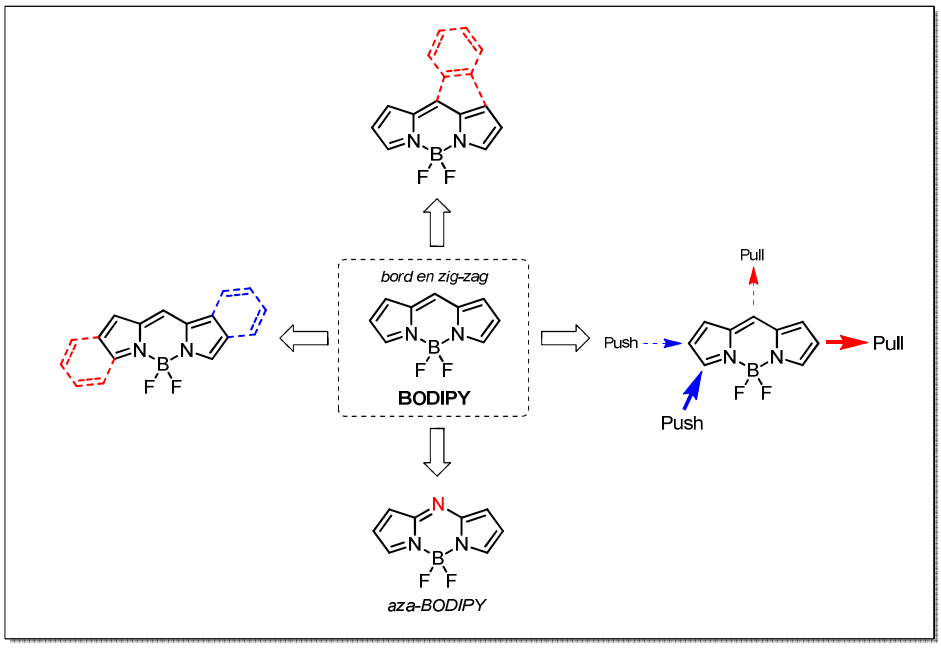


Figure III-1. Principales voies de dérivatisation utilisées pour obtenir des BODIPYs absorbant vers les basses énergies.

L'objet de notre étude se focalisera sur l'augmentation de la délocalisation électronique par extension de la planéité du cœur BODIPY à l'aide de groupements aromatiques ou hétéroaromatiques fusionnés.

État de l'art

Quelques travaux seulement rapportent l'insertion de groupements α- ou β-pyrroliques fusionnés, de type benzène [267a]267,[270], phénanthrène [271,272] ou de type hétéroaromatiques avec des groupements furanes [273] ou thiényles [274] (Figure III-2). La plupart de ces travaux consistent en l'élaboration de nouveaux motifs pyrroliques étendus, permettant ensuite d'obtenir directement le BODIPY souhaité. Cette méthode présente trois grands inconvénients : la synthèse multi-étapes de dérivés pyrroliques qui peuvent être instables, des rendements de synthèse des BODIPYs qui en général ne dépassent pas les 40% et enfin l'absence ou la faible possibilité de post-fonctionnalisation.

[270] Ulrich, G.; Goeb, S.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4489-4505.
[271] Descalzo, A.B.; Xu, H.-J.; Xue, Z.-L. ; Hoffmann, K. ; Shen, Z. ; Weller, M.G.; You, X.-Z; Rurack, K. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 8, 1581-1584.
[272] Hayashi, Y.; Obata, N.; Tamaru, M.; Yamaguchi, S.; Matsuo, Y.; Saeki, A.; Seki, S.; Kureishi, Y.; Shohei, S.; Yamaguchi, S.; Shinokubo, H. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3, 866-869.
[273] a) Umezawa, K.; Nakamura, Y.; Makino, H.; Citterio, D.; Suzuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1550-1551. b) Chen, J.; Burghart, A.; Derecskei-Kovacs, A.; Burgess, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2900-2906.
[274] a) Jiang, X.-D.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Zhao, W. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 9795-9801. b) Tanaka, K.; Yamane, H.; Yoshii, R.; Chujo, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 2715-2719.

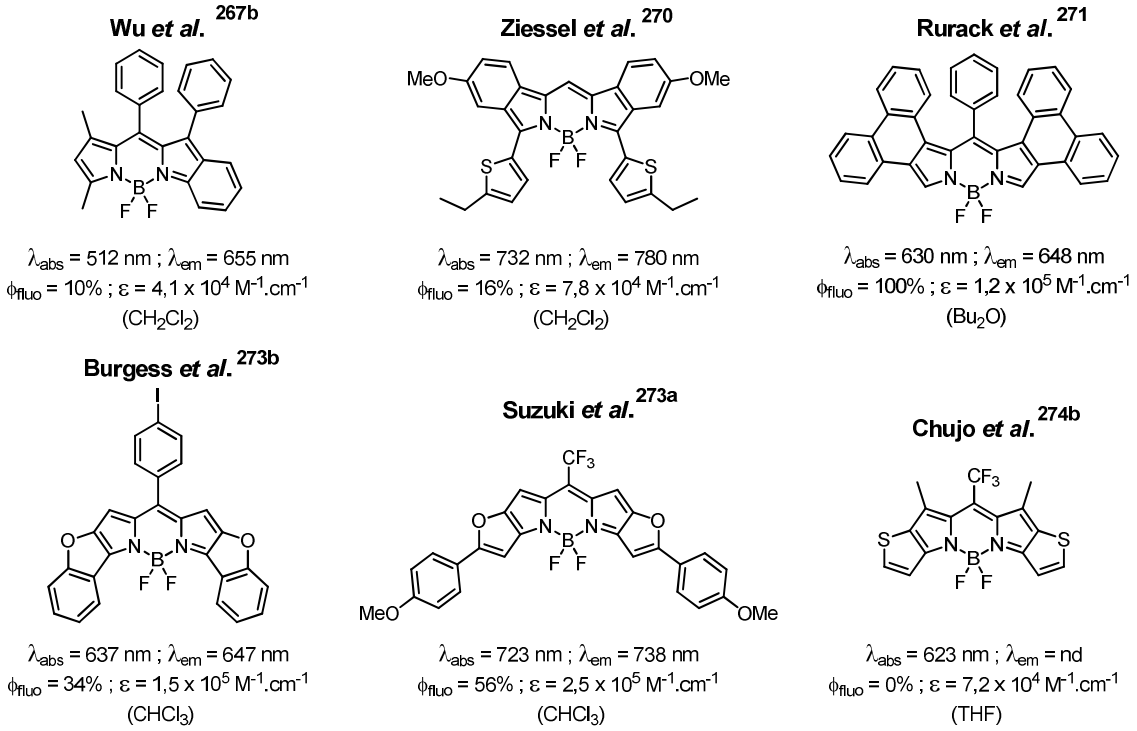


Figure III-2. Exemples de BODIPYs à conjugaison électronique étendue.
Sélection de travaux dévoilant l'extension de la délocalisation électronique de BODIPYs par insertion de groupements aromatiques ou hétéroaromatiques en positions α ou β-pyrroliques.

Récemment, une autre voie de fonctionnalisation des BODIPYs a été explorée par Shinokubo *et al.*[272] par cyclisation intramoléculaire à l'aide d'un oxydant à base d'iode hypervalent (PIFA) ; ces travaux ayant été fortement inspirés des résultats publiés sur l'extension de la conjugaison de BODIPYs par dimérisation intermoléculaire, par Bröring *et al.*[275] et par notre groupe.[194,276]

En utilisant une synthèse de type convergente, Shinokubo *et al.*[272] ont obtenu un BODIPY di-α-fusionné comportant deux groupements phénanthrène, dont la structure RX obtenue a montré la planéité du cœur boradiaza-*s*-indacène avec les deux groupements fusionnés (Figure III-3). Ce composé présente une absorption intense en solution dans le CH_2Cl_2 à 673 nm (ε = 140 000 $M^{-1}.cm^{-1}$). De plus, à l'état solide, on observe un déplacement bathochrome important ($\Delta\lambda$ = 52 nm), témoignant d'un bon empilement intermoléculaire. Cette propriété a été exploitée lors de la réalisation de dispositifs OPV impliquant ce BODIPY (matériau de type *n*) et une tétrabenzoporphyrine (matériau de type *p*), rapportant pour la première fois l'utilisation d'un BODIPY comme matériau accepteur en cellules à hétérojonction volumique.[272]

[275] Nepomnyashchii, A. B.; Bröring, M.; Ahrens, J.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 48, 19498-19504.
[276] Poirel, A.; De Nicola, A.; Retailleau P.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 17, 7512-7525.

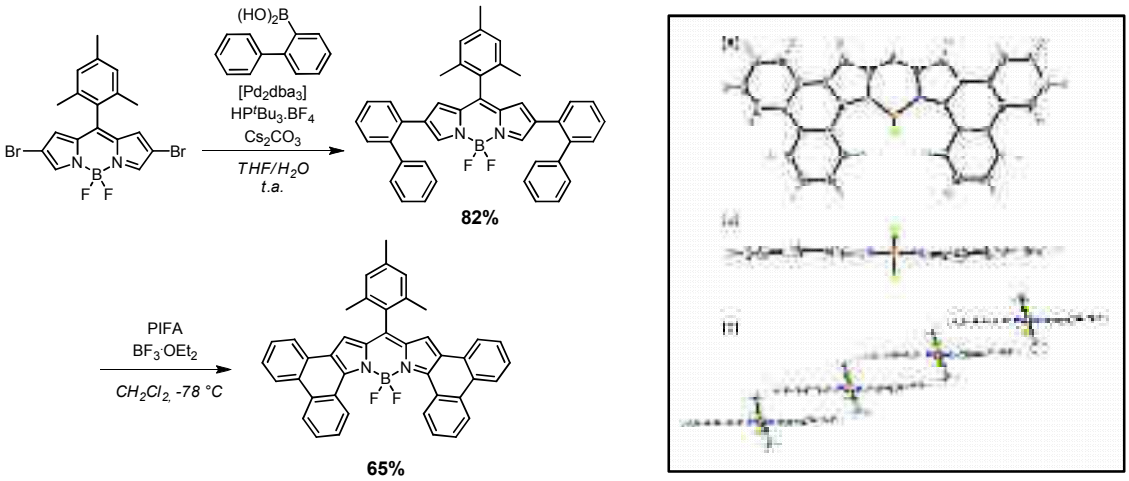


Figure III-3. Premier exemple de couplage oxydant intramoléculaire sur un BODIPY par Shinokubo *et al.* et vues ORTEP de la structure radio cristallographique obtenue.[272]

Objectifs de ces travaux

Notre contribution s'inscrit ici dans la lignée des travaux de Shinokubo *et al.*,[272] consistant en la synthèse simple et efficace de deux nouvelles séries de BODIPYs par réactions intramoléculaires de Scholl, incorporant des groupements hétéroaromatiques. Notre choix s'est dirigé vers l'utilisation de thiophènes, présentant de multiples intérêts tels qu'une grande modularité chimique pré- et post-synthétique, un apport conséquent de densité électronique permettant de moduler les propriétés spectroscopiques, ainsi que la possibilité d'accroitre les propriétés de mobilité de charges au sein de dispositifs OPV.[170d]

De plus, un point important qui n'a pas été soulevé dans les travaux de Shinokubo *et al.* consiste en l'étude de la régiosélectivité de la réaction de cyclisation oxydante. Bien que le groupement en position *pseudo-méso* adopte généralement un angle de près de 90° avec le cœur BODIPY, la présence du groupement mésityle en position *8*- génère une gêne stérique non négligeable vis-à-vis des groupements diphényles cyclisant, conduisant sélectivement à une cyclisation α-pyrrolique. Afin de lever toute ambiguïté quant à la position préférentielle de cyclisation intramoléculaire, la synthèse de BODIPYs moins encombrés en position *pseudo-méso* est souhaitable.

Dans un premier temps, la synthèse et fonctionnalisation des différents modules dithiényles et BODIPYs seront présentées. L'accès aux nouveaux chromophores mono- et bis-substitués par des synthèses convergentes et cyclisations intramoléculaires sera ensuite décrit. Enfin, les propriétés et applications potentielles de ces composés seront discutées.

1. Synthèse des modules

1.1. Choix des fonctions à intégrer

Les exigences à respecter ici font appel à l'utilisation d'une méthode simple d'accès aux deux modules complémentaires.

Concernant le module BODIPY, celui-ci devra présenter des positions *1*-, *3*-, *5*- et *7*- libres et intégrer un groupement non encombré en position *8*- (*pseudo-méso*). C'est pourquoi notre choix s'est tourné dans un premier temps vers la synthèse d'un 8-tolyle BODIPY. De plus, le méthyle porté par le groupe phényle pourrait être utilisé comme sonde lors des analyses RMN, permettant d'affirmer avec certitude si le processus d'oxydation a été intramoléculaire (un seul signal de CH_3 en RMN ^{1}H) ou intermoléculaire (un signal en RMN ^{1}H intégrant pour 6H) par comparaison avec les signaux des protons aromatiques.

La fonctionnalisation la plus répandue pour les BODIPYs consiste en leur halogénation ; généralement les meilleurs rendements sont obtenus dans les positions *2*- et *6*-. Ceci constituera donc notre premier point d'ancrage pour la synthèse convergente. L'insertion de deux types de fonctions complémentaires sur le dérivé dithiényle peut alors être considérée : un groupement boré ou un groupement stannylé, pouvant respectivement être engagés dans un couplage de Suzuki ou de Stille. Ce dernier a souvent prouvé sa supériorité lors de couplages impliquant des thiophènes, toutefois l'instabilité des dérivés de l'étain, leur toxicité et leurs difficultés de purification nous ont conduites à exclure l'utilisation de ces composés.

La question de la solubilité des produits finaux doit également être considérée, nécessitant l'introduction de groupements solubilisants sur l'un ou l'autre des modules. Dans cette optique, des chaînes alkyles ont été insérées soit sur le fragment dithiényle, soit sur le BODIPY en position pseudo *pseudo-méso*. Dans ce dernier cas, un BODIPY gallate trisalkylé a été préféré.

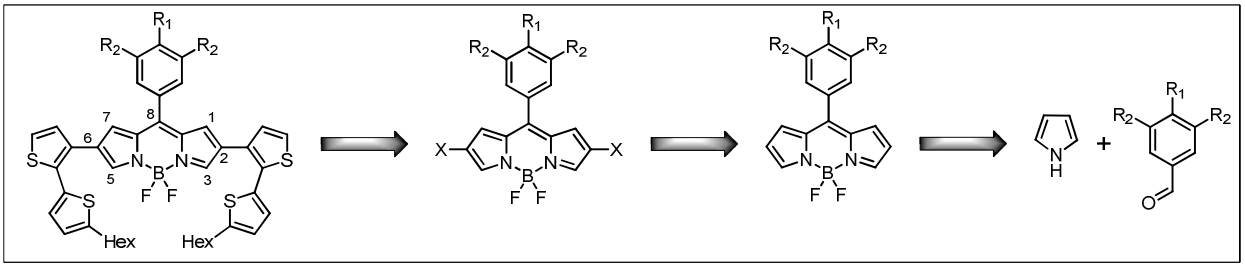


Figure III-4. Schéma rétro-synthétique de BODIPYs dithiényles recherchés.
R_1 = Me, R_2 = H ou R_1 = R_2 = OC_6H_{13} ; X = I ou Br.

1.2. Synthèse des BODIPYs

Deux types de BODIPYs différant dans la nature du groupement en position *pseudo-méso* ont donc été synthétisés : le 8-tolyl BODIPY (**42**) et le 8-tris-*n*-hexylgallate BODIPY (**43**) (Figure III-5).

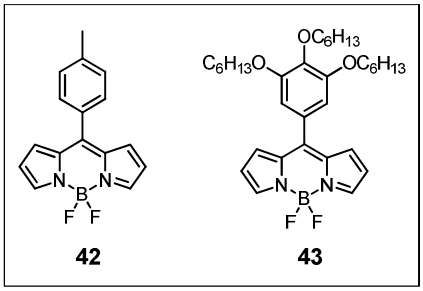


Figure III-5. Structures moléculaires des BODIPYs synthétisés.

1.2.1. Synthèse du 8-tolyl BODIPY (42)

1.2.1.1 Voie classique

En s'appuyant sur les résultats publiés par Peng *et al.*,[277] le composé **42** a été synthétisé par une réaction dite "one pot". Dans un premier temps, un intermédiaire de type dipyrrométhane a été obtenu par condensation du *1H*-pyrrole distillé sur le *p*-tolylaldéhyde dans le CH_2Cl_2 anhydre et dégazé, en présence d'acide trifluroacétique (TFA) en quantité catalytique (Figure III-6). Celui-ci n'a pas été isolé mais directement oxydé en dipyrrométhène correspondant par un équivalent de DDQ. Enfin l'introduction du bore a été réalisée selon un mode opératoire classique, impliquant la déprotonation de l'azote pyrrolique par de la triéthylamine en excès, suivie de sa complexation par un excès de $BF_3{\cdot}OEt_2$.

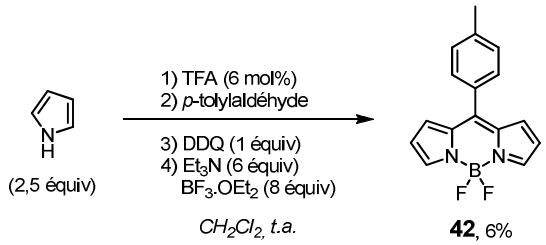


Figure III-6. Schéma de synthèse du BODIPY 42 par voie classique.

La purification du mélange réactionnel s'est avérée quelque peu difficile par colonne chromatographique de silice, notamment du fait de la présence de multiples produits issus de la polycondensation d'unités *p*-tolyladéhyde et *1H*-pyrrolique. Après de multiples purifications, le BODIPY **42** a finalement été obtenu à hauteur de 6%. Ce rendement faible ne correspondant pas

[277] Cui, A.; Peng, X.; Fan, J.; Chen, X.; Wu, Y.; Guo, B. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2007**, *186*, 85-92.

au rendement obtenu par Peng *et al.* (25%), nous nous sommes donc tournés vers une autre voie de synthèse.

1.2.1.2 Voie non conventionnelle

En 2007, Dehean *et al.* ont décrit la synthèse de dipyrrométhanes non substitués en positions *1*-, *3*-, *5*-, *7*- par condensation de *1H*-pyrrole avec différents aldéhydes en milieu aqueux.[278] L'intérêt de cette procédure réside dans le fait qu'en milieu hétérogène, la formation de composés polycondensés est fortement limitée par précipitation des dipyrrométhanes.

Le *1H*-pyrrole a été ajouté dans une solution aqueuse dégazée acidifiée. L'aldéhyde souhaité a ensuite été introduit goutte à goutte, résultant en la formation du dipyrrométhane sous la forme d'une glue rose. Le solide a été collecté par filtration, puis remis en réaction dans le CH_2Cl_2 anhydre. Le dipyrrométhène correspondant a été formé par oxydation au chloranile, puis complexé *in-situ* par ajout de Et_3N et $BF_3{\cdot}OEt_2$. Une purification sur colonne de silice a permis d'éliminer les sels de bores et d'obtenir aisément le BODIPY **42** (32%) (Figure III-7).

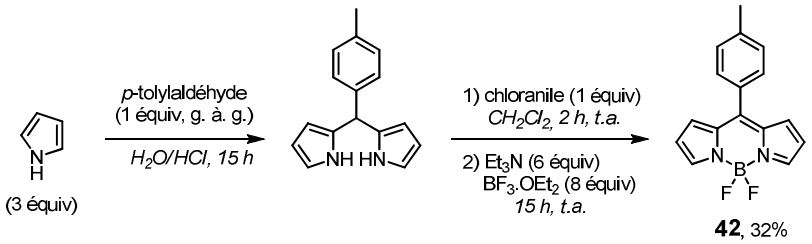


Figure III-7. Schéma de synthèse du BODIPY 42 par voie non conventionnelle.

L'identification du BODIPY **42** par RMN ^{1}H est relativement simple, les protons pyrroliques présentent des déplacements chimiques bien différents, comme observé classiquement à 6,55 ppm (2H, β-pyrroliques), 6,96 ppm (2H, γ-pyrroliques) et 7,93 ppm (2H, α-pyrroliques).[279] On peut noter que seuls les protons β et γ-pyrroliques apparaissent sous la forme de doublets, avec des constantes de couplage caractéristiques (^3J = 4,0 Hz). Les protons du groupement tolyle sont retrouvés sous la forme d'un système AB à 7,35 et 7,48 ppm ($J_{AB\ syst}$ = 7,8 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 55,5 Hz) et la sonde méthyle sous la forme d'un singulet à 2,48 ppm.

[278] Rohand, T.; Dolusic, E.; Ngo, T.H.; Maes, W.; Dehean, W. *ARKIVOC* **2007**, *(x)*, 307-324.
[279] Lakshmi, V.; Ravikanth, M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5903-5911.

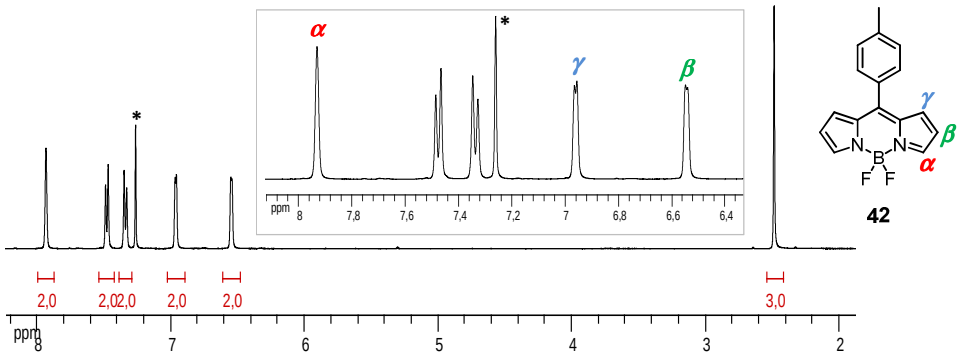


Figure III-8. RMN ^{1}H du BODIPY 42 et attribution des signaux pyrroliques.
400 MHz, $CDCl_3$.

Ce mode opératoire peut être réalisé sur grandes quantités, permettant d'isoler facilement 1,5 g du composé après recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2/EtOH.

Les cristaux obtenus au travers des différentes cristallisations présentent une morphologie et une coloration différentes (bloc tridimensionnel bleu par réflexion et orange en transmission pour l'un et plaquette bidimensionnelle rouge pour l'autre). L'étude par diffraction des rayons X a été effectuée par P. Retailleau (Gif-sur-Yvette, France) et son analyse est présentée ci-dessous.

Aucun polymorphisme cristallin n'a été observé pour les deux types de cristaux : même maille, même groupe d'espace, triclinique centré P -1 (voir tableau en annexe). Tout juste observe-t-on un pic résiduel faible mais significatif (Q1 0,42 vs Q2 0,15 e.Å^{-3}) dans une synthèse finale de différence de Fourier à 1,4 Å de distance du carbone C4 (qui pourrait être assimilé à une éventuelle impureté de substitution dans la synthèse ou bien un mauvais plan de diffusion mal modélisé bien que la pire des réflexions, *i.e.* -2 3 0 (résolution de 1,88 Å) présente un ΔF^2/esd de 4,74 seulement).

Quoiqu'il en soit, le composé synthétisé est confirmé avec le 8-tolyle faisant un angle dièdre plus faible (54,8°) que dans le cas d'un composé avec un groupement 8-mésityle plus encombré (76,8° ; *refcode VAWDUT*) comme attendu, le boradiaza-*s*-indacène demeurant plan (rsmd de 0,048 Å avec un maximum de déviation notable de 0,17 Å pour l'atome de B, lequel présente une distorsion tétraédrique coutumière, X-B-Y entre 106,2 et 111,2° (106,4 et 111,0° resp.).

Figure III-9. Structures radiocristalographiques et photo du composé 42.
À gauche, vue ORTEP du composé **42** avec les ellipsoïdes à 50%. Au milieu, superposition de la structure **42** et du BODIPY 8-mésityle (*refcode VAWDUT*) utilisé comme point de comparaison (carbones en rose pour le cristal bleu, en vert pale pour le cristal rouge et en gris pour le BODIPY 8-mésityle). À droite, photo des cristaux obtenus pour le BODIPY **42** par cristallisations dans un mélange CH_2Cl_2/EtOH.

Au niveau de l'empilement cristallin (Figure III-10), les molécules avec le groupe tolyle pointant dans la direction cristallographique [1 1 1] peuvent être vues comme alignées dans la famille de plans (1 1 -2) *via* des interactions de type Csp^2-H···F [i] (d H···F 2,78 Å et angle C-H···F 128,9°) (code de symétrie i = (1-x, -y, -z)), plans espacés de 4,2 Å par des interactions de type Csp^2-H···F [ii] (d H···F 2,56 Å et C-H···F 138,2°) et de type C-H···π(cg [ii] et [iii]) (codes de symétrie ii = 1+x, y, z et iii =1-x, 1-y, 1-z).

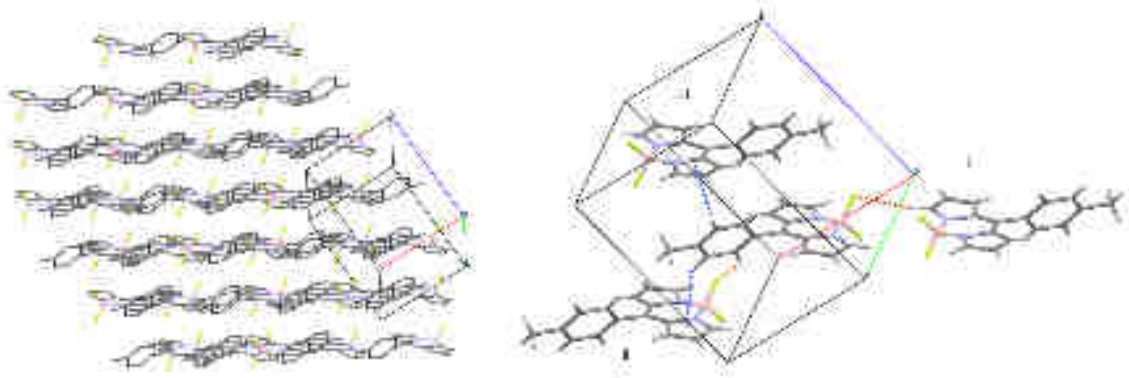


Figure III-10. Illustrations du packing moléculaire observé pour la molécule 42.
À gauche, vue partielle des molécules alignées dans la famille de plans (1 1 -2). À droite, détail des interactions autour de la molécule en position générale x,y,z (en pointillés bleus, C-H···π, en pointillés rouges, C-H···F).

1.2.2. Synthèse du 8-tris-*n*-hexylgallate BODIPY (43)

La synthèse du BODIPY (**43**) n'avait pas encore été publiée, elle a été proposée ici par condensation classique entre le *1H*-pyrrole et l'aldéhyde du tris-*n*-hexylgallate (**46**), synthétisé au préalable (Figure III-11).

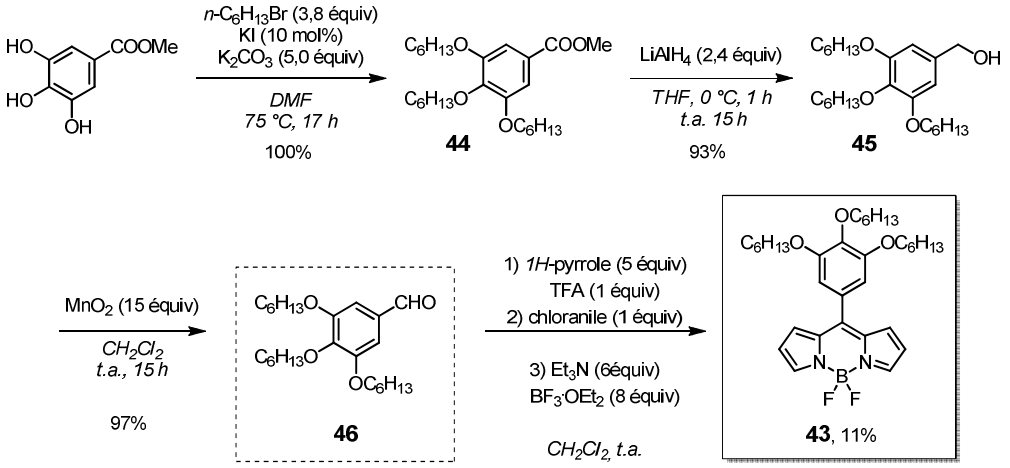


Figure III-11. Schéma réactionnel conduisant à la synthèse du BODIPY 43.

La synthèse de l'aldéhyde **46** a été réalisée en trois étapes avec un rendement global de 90%, selon la procédure de Zumbusch *et al.*[280] Dans un premier temps, l'alkylation du 3,4,5-trishydroxybenzoate de méthyle commercial a été réalisée quantitativement par substitution nucléophile sur le *n*-bromohexane. La réduction du 3,4,5-tris-*n*-hexylbenzoate (**44**) en alcool benzylique a ensuite été réalisée à l'aide d'hydrure de lithium et d'aluminium dans le THF anhydre à 0 °C. Le 3,4,5-tris-*n*-hexylbenzaldéhyde a été obtenu par une oxydation douce, réalisée à température ambiante par action de MnO_2.

Le BODIPY **43** a donc été obtenu par condensation pyrrolique avec de faibles rendements (11%), expliqués en partie par des polycondensations comme observées précédemment dans le cas du 8-tolyle BODIPY synthétisé par voie classique. Pour l'instant, aucune tentative de synthèse par voie non conventionnelle n'a été réalisée. Sa caractérisation RMN ^{1}H est similaire à celle du BODIPY **42** et est présentée dans la Figure III-12.

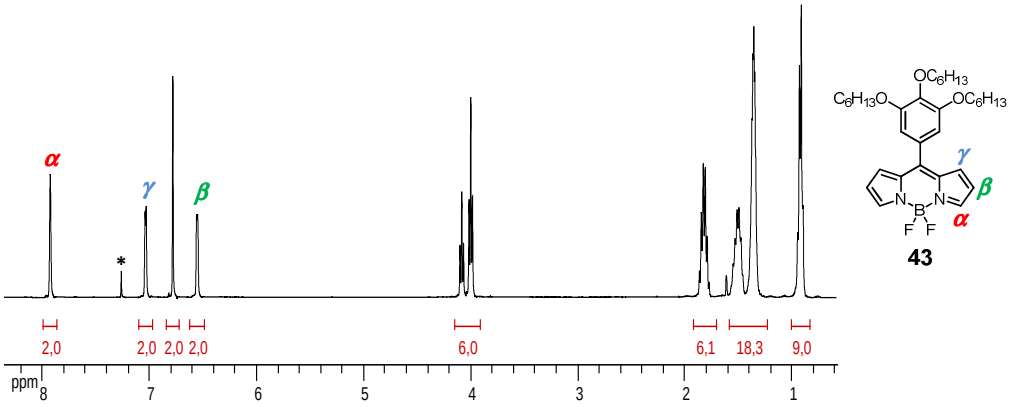


Figure III-12. Caractérisation RMN ^{1}H du BODIPY 43.
400 MHz, $CDCl_3$.

[280] Fischer, G.M.; Daltrozzo, E.; Zumbusch, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1406-1409.

1.3. Fonctionnalisation des BODIPYs (42) et (43)

La méthodologie d'halogénation en positions *2*- et *6*- a été réalisée sur le BODIPY **42** par substitution aromatique électrophile d'atome d'iode ou de brome ; celle-ci a ensuite été appliquée au BODIPY **43**.

1.3.1. Iodation du *8*-tolyle BODIPY (42)

L'iodation électrophile dans les positions *2*- et *6*- a été envisagée selon deux protocoles bien établis : le premier par Nagano *et al.*[281] avec le couple I_2/HIO_3, conduisant en théorie au composé bis iodé majoritairement, et le second protocole décrit par notre groupe,[282] permettant d'effectuer une seule iodation si désirée.

Les résultats sont présentés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1. Conditions d'iodation électrophile testées pour l'obtention du 2-iodo-8-tolyle BODIPY (47) et 2,6-diiodo-8-tolyle BODIPY (48).

Source I^+	Équiv.	[BODIPY **42**]	Temp.	Δt	Produits isolés		
					47	**48**	**49**
I_2/HIO_3	2,5	0,004 M	60 °C	5 h	-	51%	~5%
ICl	2,9	0,017 M	55 °C	7 h	52%	39%	-
ICl	3,4	0,011 M	55 °C	5 h	59%	21%	-
ICl	3,4	0,024 M	65 °C	6 h	31%	51%	-

En utilisant le protocole de Nagano *et al.* le composé bis iodé **48** a été obtenu avec un bon rendement de 51%, cependant, une quantité infime du BODIPY (**49**) bis-iodé en *2*-,5- ou *2*-,*7*- a également été observée, qui de par sa polarité voisine a rendu l'étape de purification par colonne chromatographique de silice assez difficile.

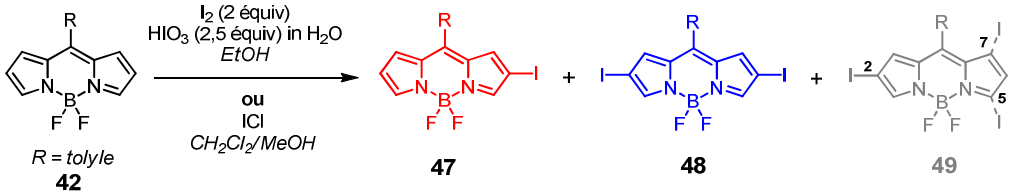


Figure III-13. Composés obtenus par iodation électrophile du BODIPY 42.

L'utilisation d'ICl comme agent iodant a en revanche permis d'accéder au BODIPY mono-iodé (**47**) assez sélectivement vis-à-vis du bis iodé (**48**). En maintenant une température en dessous de 55 °C dans une solution plus diluée, le composé mono-iodé (**47**) est obtenu majoritairement, tandis qu'à 65 °C la formation du bis-iodé (**48**) est favorisée. Toutefois, il faut

[281] Yogo, T.; Urano, Y.; Ishitsuka, Y.; Maniwa, F.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12162-12163.
[282] Bonardi, L.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2183-2186.

souligner qu'aucune des deux méthodes employées ici n'a permis d'obtenir le composé bis-iodé avec des rendements supérieurs à 51%.

L'introduction de groupements iodés en positions *2-*, *6-* ne semble pas affecter électroniquement les protons du cœur boradiaza-*s*-indacène au vu de la caractérisation RMN ^{1}H présentée dans la Figure III-14.

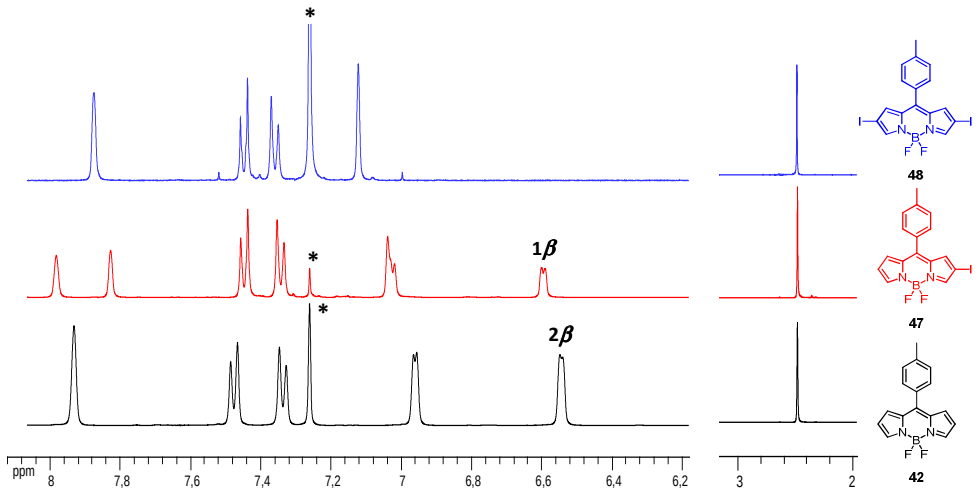


Figure III-14. Illustration de la substitution des protons *β*-pyrroliques par des atomes d'iode. 400 MHz, $CDCl_3$.

1.3.2. Bromation du *8*-tolyle BODIPY (42)

La bromation électrophile réalisée en présence de *N*-bromosuccinimide (2,4 équiv) dans les conditions décrites par Shinokubo *et al.*[272] a permis d'améliorer considérablement le rendement de bis-halogénation. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-2.

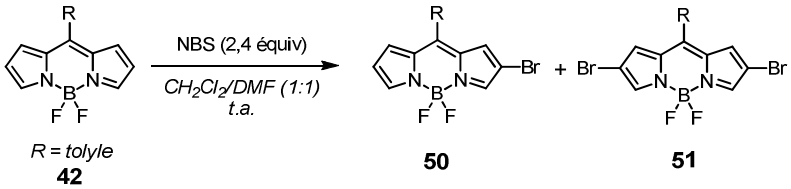


Figure III-15. Composés obtenus par bromation électrophile du BODIPY 42.

Tableau III-2. Bilan des conditions de bromation électrophile testées quant à l'obtention du 2-bromo-8-tolyle BODIPY (50) et 2,6-dibromo-8-tolyle BODIPY (51).

Source Br^+	Équiv.	[BODIPY **42**]	Temp.	Δt	Produits isolés	
					50	**51**
NBS	2,4	0,03 M	t.a.	6 h	27%	67%
NBS	2,4	0,05 M	t.a.	3,5 h	-	90%

L'efficacité de l'halogénation dans les positions *2*- et *6*- par bromation électrophile a été démontrée ici, permettant d'obtenir sélectivement et préférentiellement le BODIPY bis-bromé (**51**) à hauteur de 90%. Il est important de noter que la bromation avec NBS, réalisée dans les présentes conditions, n'a entrainé la formation d'aucun sous-produit détectable.

La caractérisation RMN ^{1}H des composés **50** et **51** est en tout point similaire à celle des dérivés iodés et ne sera pas discutée.

1.3.3. Bromation 8-gallate BODIPY (43)

La bromation du BODIPY **43** a été réalisée en utilisant les meilleures conditions déterminées ci-dessus, à savoir 2,4 équivalents de NBS dans un mélange CH_2Cl_2/DMF (1:1) à température ambiante (entrée 1, Tableau III-3). Trois produits majoritaires (**52**, **53** et **54**) ont été formés au cours de la réaction, dont les structures ont été déterminées par RMN ^{1}H après purification. Une modification des conditions réactionnelles utilisées n'a pas permis d'éliminer la formation du sous-produit **54** (entrée 2, Tableau III-3).

Contrairement au BODIPY **42**, une tris-bromation effective et non négligeable a été observée, conduisant à la formation du composé **54** (19%). Ce dernier présente une bis-bromation sur le cœur boradiaza-*s*-indacène dans les positions *2*-,*6*-, correspondant à l'absence de signaux β-pyrroliques à 6,55 ppm ; mais également sur le groupement en position *pseudo-méso*, dont le signal sous forme de singulet à 6,66 ppm n'intègre plus que pour un seul proton aromatique. Ces résultats peuvent paraître surprenants compte tenu de la nature du substrat halogéné et des différentes positions pyrroliques encore libres, cependant le groupement gallate présente une densité électronique suffisamment importante pour entrer en compétition lors de la réaction de substitution aromatique électrophile. Des résultats similaires ont été décrits dans la littérature sur d'autres composés.[283]

De par la faible régiosélectivité de la bromation sur le BODIPY **43**, seul le composé bis-bromé a été recherché ici.

Tableau III-3. Conditions de bromation électrophile testées pour l'obtention du 2,6-dibromo-8-gallate BODIPY (53).

Source Br^+	Équiv.	Ratio CH_2Cl_2/DMF	[BODIPY **43**]	Temp.	Δt	Produits isolés		
						52	**53**	**54**
NBS	2,4	1 / 1	0,03 M	t.a.	5 h	19%	43%	19%
NBS	2,2	2 / 1	0,02 M	t.a.	8 h	34%	36%	13%

[283] Labruere, R.; Helissey, P.; Desbene-Finck, S.; Giorgi-Renault, S. *Lett. Org. Chem.* **2012**, *9*, 8, 568-571.

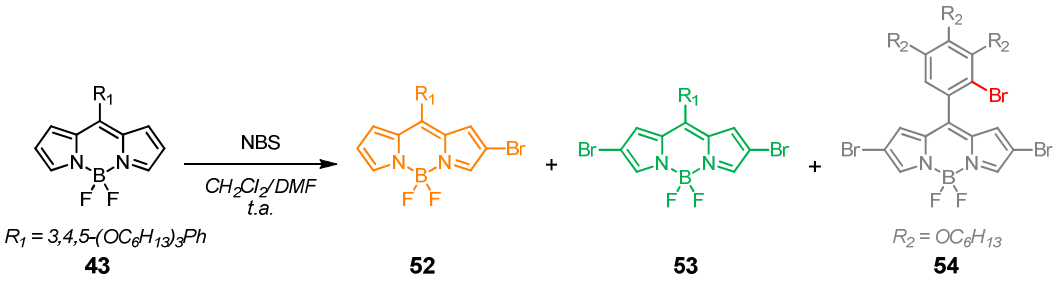


Figure III-16. Composés obtenus par bromation électrophile du BODIPY 43.

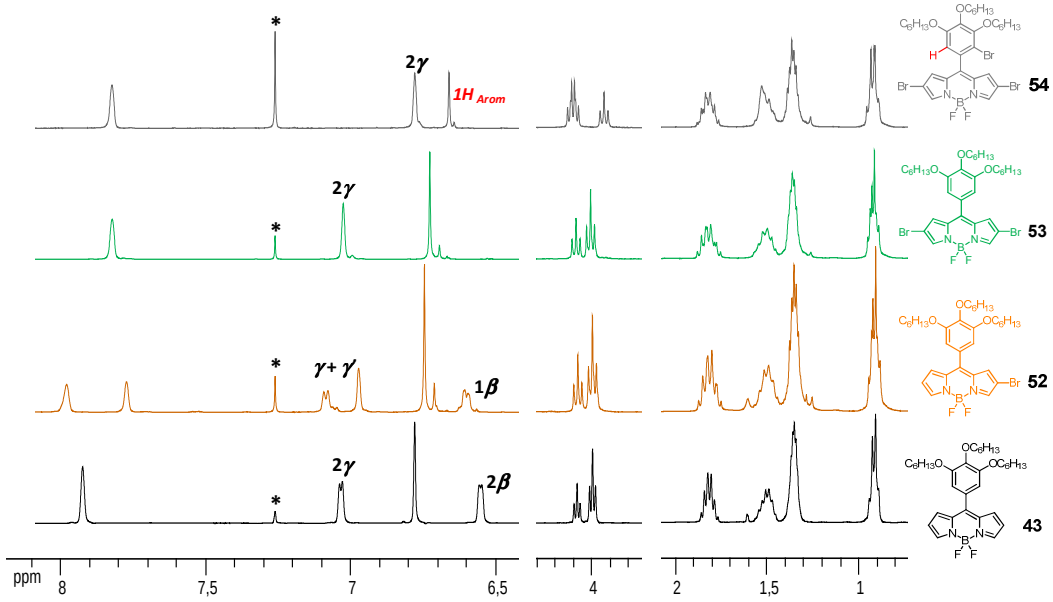


Figure III-17. Illustration de la substitution des protons β-pyrroliques et aromatique par des atomes de brome (300 MHz, $CDCl_3$) sur le BODIPY 43.

1.4. Synthèse du fragment dithiényle

Le module dithiényle a été synthétisé en trois étapes à partir du 2-*n*-hexylthiophène et du 2,3-dibromothiophène commerciaux, par référence à des modes opératoires similaires retrouvés dans la littérature. Le schéma réactionnel général est présenté dans la Figure III-18.

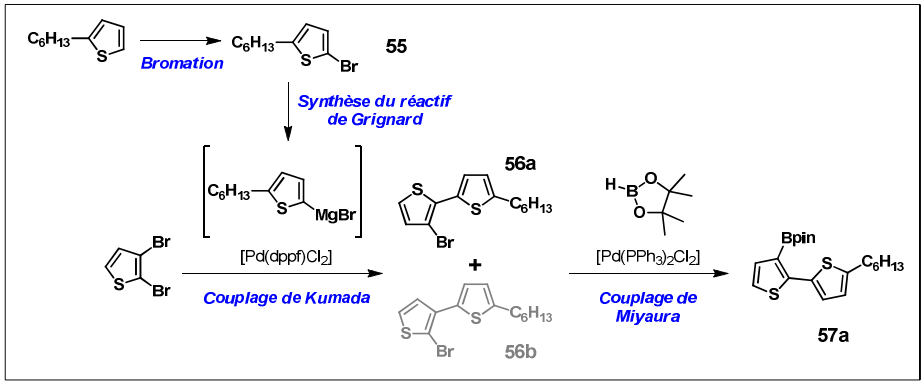


Figure III-18. Schéma réactionnel général menant au module dithiényle (57a).

1.4.1. Synthèse du 2-bromo-5-*n*-hexylthiophène (55)

La bromation régiosélective du 2-*n*-hexylthiophène a été réalisée par substitution aromatique électrophile en présence de NBS à 0 °C dans un milieu fortement dissociant.[284]

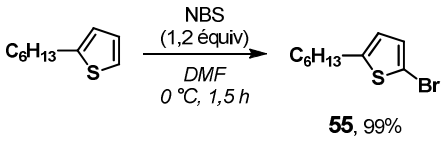


Figure III-19. Bromation du 2-*n*-hexylthiophène par substitution aromatique électrophile.

Le produit **55** a été obtenu par simple filtration sur colonne chromatographique de silice avec un rendement quasi quantitatif (99%). Les signaux des deux protons aromatiques sont retrouvés à 6,53 et 6,84 ppm sous la forme de deux doublets avec une constante de couplage scalaire de 3,7 Hz (400 MHz, $CDCl_3$), caractéristique de composés thiényles.

1.4.2. Couplage de Kumada catalysé au palladium

À la manière de Jüttner *et al.*,[285] dans un premier temps le réactif de Grignard intermédiaire a été synthétisé par réaction entre le 2-bromo-5-*n*-hexylthiophène (1,2 équiv) et du magnésium élémentaire en excès. Le couplage de Kumada a ensuite été réalisé en présence de $[PdCl_2(dppf)]$ sur le 2,3-dibromothiophène, réactif limitant de la réaction. Un rendement moyen de 77% a été obtenu.

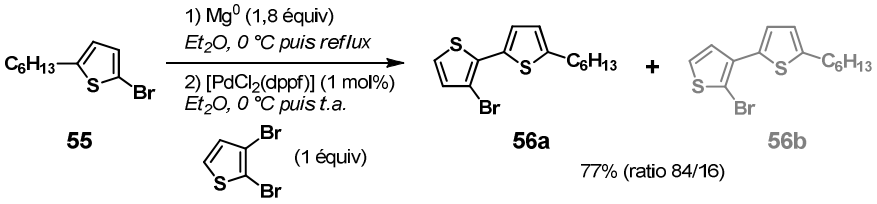


Figure III-20. Couplage de Kumada catalysé au palladium.

Les paramètres de la réaction ont été modifiés en faisant notamment varier la température ou la quantité de catalyseur, résultant à chaque fois en un mélange des régioisomères **56a** et **56b**, mis en évidence par RMN ^1H et confirmé par analyses élémentaires et spectre de masse.

[284] Barlow, I.; Sun, S.; Leggett, G.J.; Turner, M. *Langmuir*, **2010**, *26*, 6, 4449-4458.
[285] Harm, U.; Bürgler, R.; Fürbeth, W.; Mangold, K.-M.; Jüttner, K. *Macromol. Symp.* **2002**, *187*, 65-75.

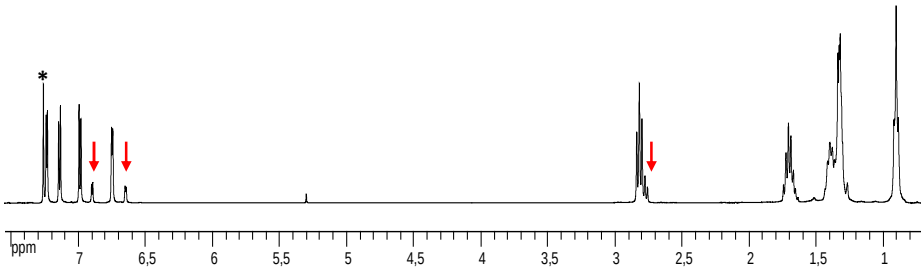


Figure III-21. Mise en évidence des deux isomères 56a et 56b par RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$), issus du couplage de Kumada.

1.4.3. Insertion du groupement pinacolborane

Aucune purification du mélange **56a** et **56b** n'a pas pu être effectuée ; la séparation des régioisomères a été envisagée lors de l'étape suivante d'insertion du groupement pinacolborane.

1.4.3.1 Par métallation au *n-BuLi*

L'insertion du groupement boré a tout d'abord été réalisé par échange halogène-métal, suivi d'une réaction de substitution sur l'isopropoxyborolane commercial. Après purification, une huile jaunâtre a été isolée (49%), dont la caractérisation RMN ^{1}H a montré à nouveau la présence de deux produits, dans des proportions similaires à celles du mélange de régioisomères de départ. L'accès au module clé **57a** n'est donc pas possible par cette méthode.

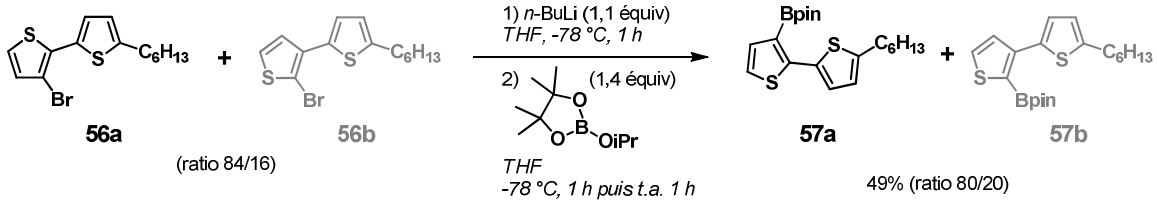


Figure III-22. Boronation *via* métallation au *n*-BuLi.

1.4.3.2 Par couplage de type Miyaura

Un deuxième essai de boronation a été effectué par couplage pallado-catalysé de type Miyaura avec le pinacolborane. De manière intéressante, un seul produit a été identifié par RMN ^{1}H après purification, isolé avec de bons rendements (73%).

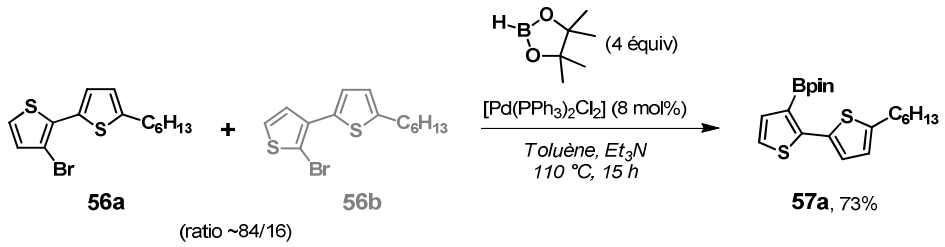


Figure III-23. Boronation par couplage de type Miyaura.

On peut noter que la RMN ^{1}H du fragment dithiényle présente deux systèmes AB, avec des constantes de couplages différentes (J = 5,1 Hz et J = 3,6 Hz) (Figure III-24). Selon la littérature,[286] les protons thiényles H1 et H2 présentent des constantes de couplage plus grandes que les protons H3 et H4, respectivement 5,4 Hz et 4,0 Hz ; le composé obtenu est donc bien le régioisomère **57a**. Ces constantes de couplages scalaires seront également importantes pour la suite de travaux, puisqu'elles seront fréquemment utilisées pour analyser les RMN ^{1}H des composés obtenus.

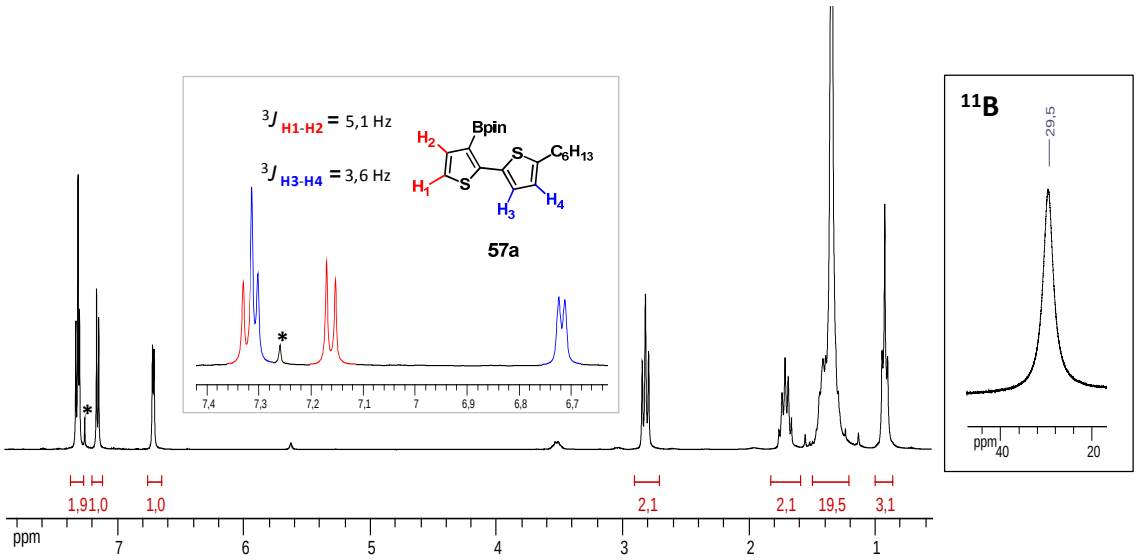


Figure III-24. Caractérisation RMN ^{1}H et ^{11}B du composé 57a.
400 et 128 MHz, $CDCl_3$.

2. Élaboration de nouveaux BODIPYs par synthèse convergente

Les synthèses de BODIPYs bis-substitués par deux fragments dithiényles (appelés 4T par la suite pour quatre thiophènes) et du BODIPY mono-substitué (appelé 2T par la suite pour deux thiophènes) vont maintenant présentées.

2.1. Synthèse du BODIPY 4T-tolyle (58) par couplage de Suzuki

Dans un premier temps, le couplage entre le BODIPY bis iodé (**48**) et le fragment dithiényle (**57a**) a été réalisé des conditions classiques de couplage de Suzuki. Le suivi CCM n'a pas montré d'évolution significative après plus de 20 h à 80 °C, en présence de K_2CO_3 et de $[Pd(PPh_3)_4]$ dans du THF. De plus, malgré l'addition de Cs_2CO_3 et de $[Pd_2dba_3]$ une dégradation importante a été observée et aucun produit n'a pu être isolé.

[286] Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morill, T.C. *Identification spectrométrique de composés organiques*, traduction française de la 5e édition, **1998**, De Boeck Université, p 221.

Dans la procédure proposée par Shinokubo *et al.*,[272] les conditions réactionnelles font appel à l'utilisation d'une phosphine additionnelle, P(*t*-Bu)$_3$. Aucune justification quant au choix spécifique de cette phosphine n'a été apportée ici, cependant d'après les travaux de Fu *et al.* et Koie *et al.*, le couple [Pd$_2$dba$_3$]/P(*t*-Bu)$_3$ présente une activité catalytique largement supérieure à tous les autres couples testés, incluant des ligands polydentates ou d'autres sources de palladium.[287]

En utilisant ce protocole (Figure III-25), le BODIPY **58** a d'abord été obtenu par couplage de Suzuki entre le module dithiényle (**57a**) et le BODIPY bis-iodé (**48**) avec des rendements moyens (entrées 1 à 3 du Tableau III-4). De plus, la formation récurrente d'un sous-produit de réaction de polarité similaire a été observée ; l'analyse RMN ^{1}H a permis d'établir qu'il s'agissait du BODIPY 2T-tolyle (**59**), mono susbstitué déshalogéné, dont la synthèse dédiée sera décrite dans le paragraphe **2.2**.

La formation de ce sous-produit a pu être limitée lorsque la réaction de couplage de Suzuki a été conduite avec le composé bis-bromé (**51**) (entrée 4 du Tableau III-4). D'autre part, l'utilisation du BODIPY bis-bromé (**51**) a également permis d'augmenter les rendements de réaction (77%).

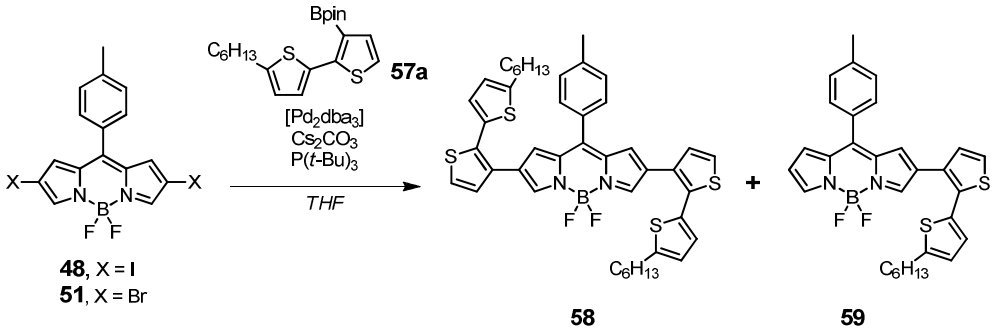


Figure III-25. Synthèse du BODIPY 4T-tolyle (58) par couplage de Suzuki.

Tableau III-4. Conditions réactionnelles testées pour la synthèse du BODIPY 58.
[Pd$_2$dba$_3$] (10 mol%), Cs$_2$CO$_3$ (4 équiv), P(*t*-Bu)$_3$ (40 mol%), THF distillé.

BODIPY	Équiv. **57a**	Temp.	Δt	Produits isolés	
				58	**59**
48	2,4	30 °C	15 h	62%	5%
48	2,2	35 °C	20 h	60%	5%
48	2,3	60 °C	20 h	30%	20%
51	2,1	40 °C	12 h	77%	3%

[287] a) Littke, A.F.; Fu, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 24, 3387-3388. b) Littke, A.F.; Dai, C.; Fu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 17, 4020-4028. c) Nishiyama, M.; Yamamoto, T.; Koie, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617-620.

2.2. Synthèse du BODIPY 2T-tolyle (59) par couplage de Suzuki

La synthèse du BODIPY (**59**) a été réalisée selon le même protocole pallado-catalysé, à partir du BODIPY mono-iodé (**47**) et du fragment dithiényle (**57a**), conduisant à d'excellents rendements de 80%.

L'insertion d'un ou de deux fragments dithiényle, conduisant respectivement à la formation des BODIPYs **59** (2T) et **58** (4T) est illustrée par leurs caractérisations RMN ^{1}H dans la Figure III-26. Le dédoublement des signaux boradiaza-*s*-indacène dans la zone à champs faibles illustre bien la dissymétrie du BODIPY **59**, tandis que pour le BODIPY **58** symétrique, des signaux équivalents sont retrouvés.

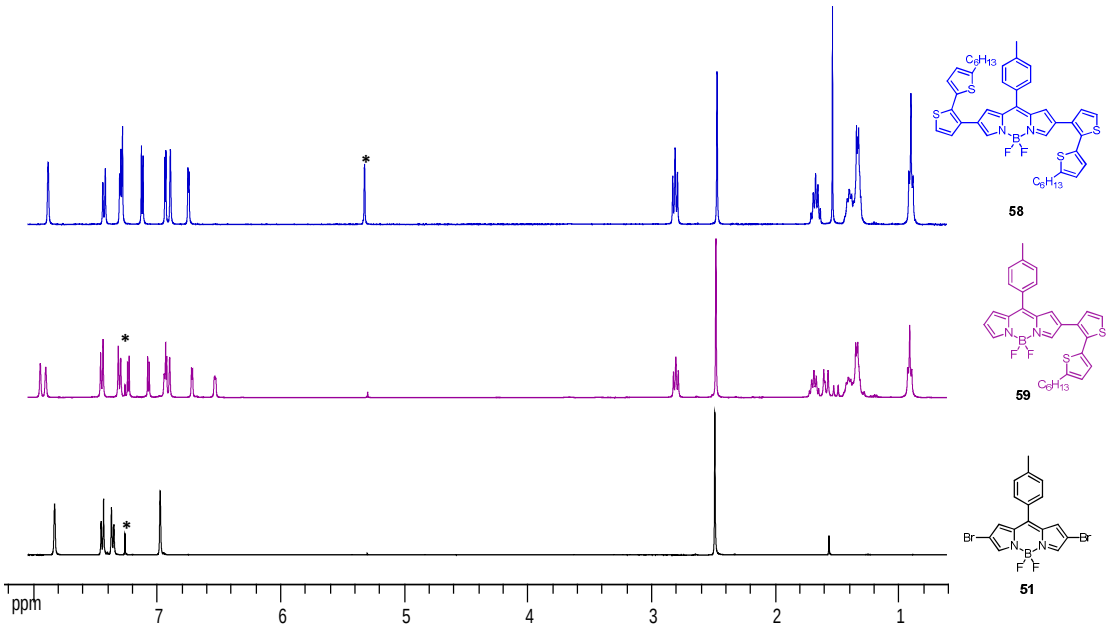


Figure III-26. Superpositions spectrales RMN ^{1}H des BODIPYs 51, 59 et 58.
400 MHz, $CDCl_3$ et CD_2Cl_2.

La recristallisation des BODIPYs **58** et **59** dans un mélange CH_2Cl_2/EtOH a permis de confirmer les structures moléculaires par diffraction des rayons X sur monocristal par le Dr. P. Retailleau (Gif-sur-Yvette, France).

Le modèle cristallographique du composé **58** ne dévoile pas de symétrie cristallographique imposée. La plateforme BODIPY apparaît plane (rmsd de 0,04 Å) et flanquée des deux groupements thiényles en position *1*- et *7*-, le rmsd ne dépasse pas 0,1 Å. La double substitution par le groupement dithiényle enserre le groupement 8-tolyle qui pivote néanmoins de 48,1° par rapport au BODIPY sans pour autant favoriser une interaction cofaciale avec les groupements thiényles de chaque côté. Ces derniers orientent leur atome de soufre de part et d'autre du plan

moyen formé par le BODIPY et les distances S···S au sein des dithiényles sont entre 3,34 et 3,45 Å. Le proton de C2 ou de C7 se situe à 3,1 Å du Cg du thiényle et à 3,6 Å du Cg du tolyle.

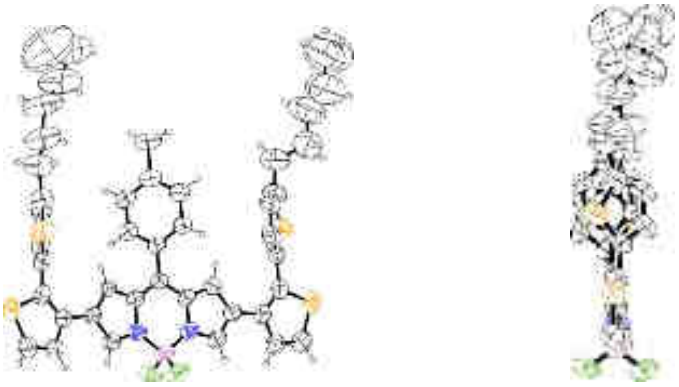


Figure III-27. Vues ORTEP du composé 58.
À gauche, vue ORTEP de face avec les ellipsoïdes contourés à 30%. À droite, vue ORTEP de profil.

Les chaînes hexyles s'orientent en direction de l'axe **c** cristallographique de façon inclinée suivant les plans (1 4 0) et (1 -4 0), plans qui alternent en y=0 et y= b/2 et qui font un angle dièdre de 44,6°. Des interactions bidentates de type CH···F attirent les molécules reliées autour d'un centre d'inversion dans un même plan. Elles impliquent sur la longueur de la plateforme un C-H du pyrrole et un du thiényle associé à un F en position 1-x, 1-y, 1-z, d'une part et 2-x, 1-y, 1-z d'autre part (d H···F 2,44 et 2,60 Å et angle C-H···F 164,4 et 173,5°). Ces groupements précédemment nommés se superposent pour donner lieu à des interactions de paires de type π-π avec une distance Cg(pyrrole)···Cg(thiényle) de 3,70 Å, tandis que le S de pointent vers le Cg du tolyle à une distance supérieure de 4,1Å. Les interactions entre molécules de versants différents impliquent des liaisons C-H···S dont la plus courte est d H···S 3,18 Å).

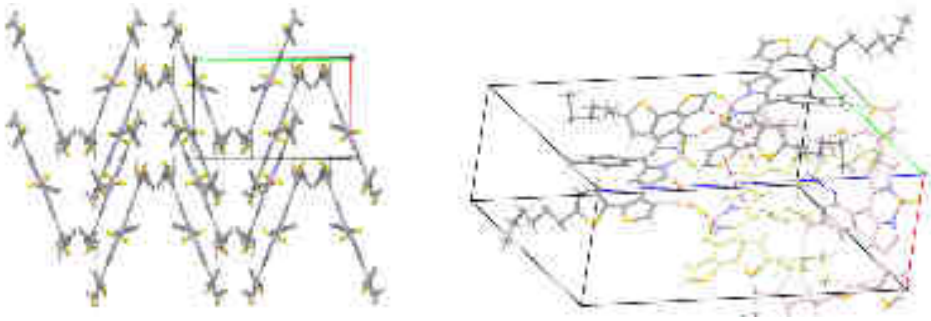


Figure III-28. Vues de l'empilement du composé 58.
À gauche, vue partielle des molécules alignées de façon « arêtes de hareng » selon les plans (1 4 0) et (1 -4 0) en y=0 et y=1/2. À droite, détail des interactions entre molécules en position générale x,y,z et celles générées par un centre d'inversion (1-x, 1-y, 1-z) et (2-1x, 1-y, 1-z) en jaune pale. En rose est la molécule en position 1-x, y-1/2, ½-z sur un autre versant de l'arête (en pointillés bleus, C-H···π, en pointillés rouges, C-H···F, en pointillés verts, π-π).

Le composé **59** analysé par diffraction des rayons X présente une planéité régulière au niveau BODIPY et de l'α-thiényle (rmsd des 17 atomes concernés de 0,045 Å). Par contre, le second thiényle est en position haute, cofaciale avec le groupement 8-tolyle (angle dièdre de 54,6°) avec l'hydrogène du C7-sp^2 pointant à 3,01 et 3,67 Å des deux centroïdes des deux cycles, lesquels sont distants l'un de l'autre de plus de 5,3 Å. Les deux atomes de soufre sont distants de 3,64 Å. Le groupement 8-tolyle est aussi tourné d'un angle dièdre de 54,6° par rapport au BODIPY. La chaîne hexyle s'écarte du tolyle mais demeure dans le plan général du composé.

Figure III-29. Vues ORTEP du composé 59 et une superposition avec le BODIPY 59.
À gauche et au milieu, vues ORTEP de face et de profil du composé **59**. Pour convenance, le conformère majoritaire de la chaine hexyle désordonnée est le seul montré. À droite, superposition avec le composé **58** (carbones en rose).

Dès lors les molécules sont enclines à adopter une organisation lamellaire parallèle à la famille de plans (1 1 -2) avec une distance interplanaire supérieure à 4 Å. Les groupements pyrroliques non substitués en position générale x, y, z et 1-x, -y, 1-z se recouvrent de façon décalée avec une distance centroïde-centroïde de 3,77 Å, tandis que le pyrrole opposé attire le H du C22 en position -1-x, 1-y, 1-z (d H···Cg 2,71 Å angle C22 H22 Cg 138°). Quant aux fluors, ils sont impliqués dans des liaisons hydrogènes bidentates non conventionnelles : C18-H18 et C4-H4 avec F2 (-x, 1-y, 1-z) (d H···F de 2,43 et 2,54 Å resp. et angle 175,4 et 170,0° resp.) et C23-H23 et C14-H14 avec F1 (x-2,y,z) (d H···F de 2,73 et 2,69 Å resp. et angle 151,3 et 160,2° resp.).

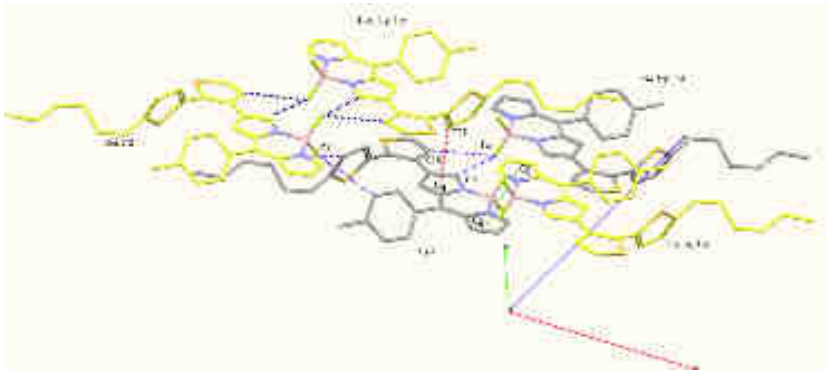


Figure III-30. Vue partielle des interactions des molécules.
En gris, molécules dans le même plan et en jaune dans le plan voisin supérieur suivant l'axe *b*.

2.3. Synthèse du BODIPY gallate-4T (60) par couplage de Suzuki

De manière analogue, le BODIPY (**60**) a été obtenu par couplage croisé de Suzuki avec un rendement de 58% (Figure III-31).

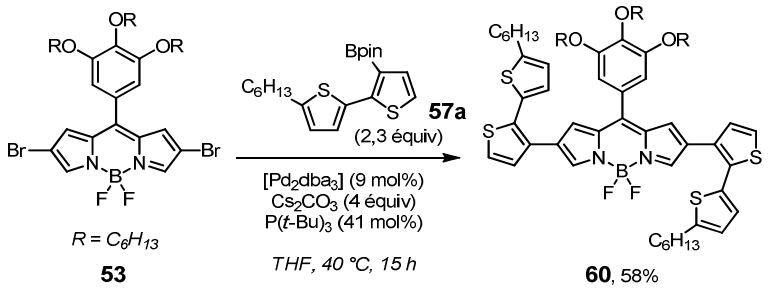


Figure III-31. Synthèse du BODIPY 4T-gallate (60) par couplage de Suzuki.

Les signaux du cœur boradiaza-*s*-indacène sont observés sur la RMN ^{1}H du BODIPY **60** à des déplacements chimiques similaires à ceux du produit de départ (**53**), témoignant de la faible influence de l'insertion des deux groupements dithiényle. De plus, les doublets attribués aux groupements thiényles présentent des constantes de couplage scalaire de 5,3 Hz et 3,6 Hz, ce qui permet de les différencier (Figure III-32).

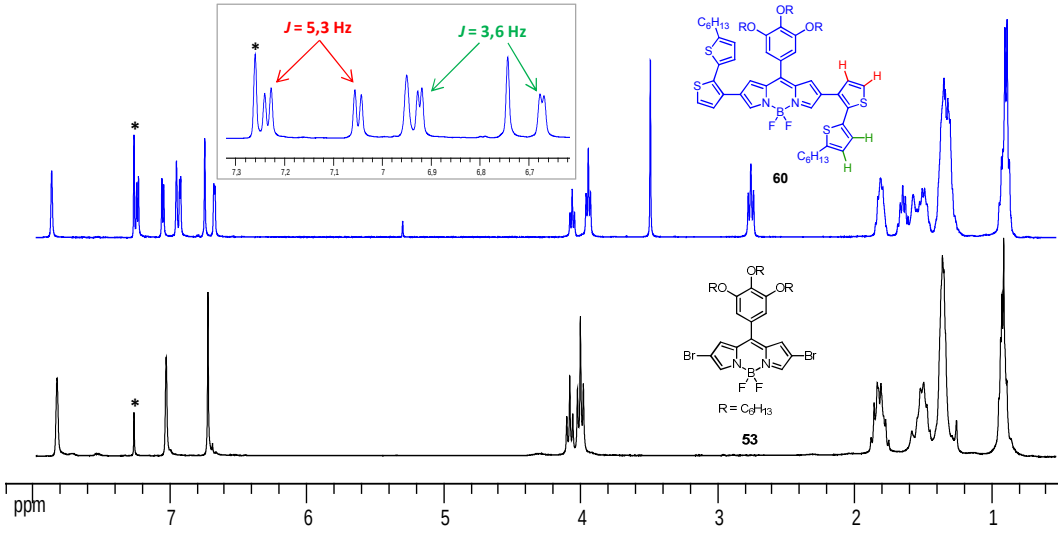


Figure III-32. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 53 et 60 (400 MHz, $CDCl_3$).

3. Augmentation de la délocalisation par oxydation intramoléculaire

L'objectif recherché consiste en la cyclisation intramoléculaire des fragments dithiényles avec le cœur boradiaza-*s*-indacène. Tout d'abord, la mise au point de la méthodologie sera expliquée en prenant l'exemple du BODIPY 4T-tolyle (**58**). Cette méthodologie sera ensuite appliquée aux BODIPYs 4T-gallate et 2T-tolyle qui constitueront la clé de l'étude de la régiosélectivité du couplage oxydant.

3.1. Développement de la méthodologie de couplage oxydant sur le BODIPY 4T-tolyle

3.1.1. Oxydations avec PIFA/BF_3·OEt_2

La méthode d'oxydation de BODIPYs à l'aide du couple PIFA/BF_3·OEt_2 développée au sein du laboratoire a été employée.[194] L'addition de 2,5 équivalents de PIFA et de son activateur ont été nécessaires pour observer une évolution du milieu réactionnel à -78 °C. Par suivi CCM et de manière similaire aux résultats publiés par notre équipe, la formation de plusieurs produits a été visualisée, dont un seul à pu être isolé de couleur bleu-vert.

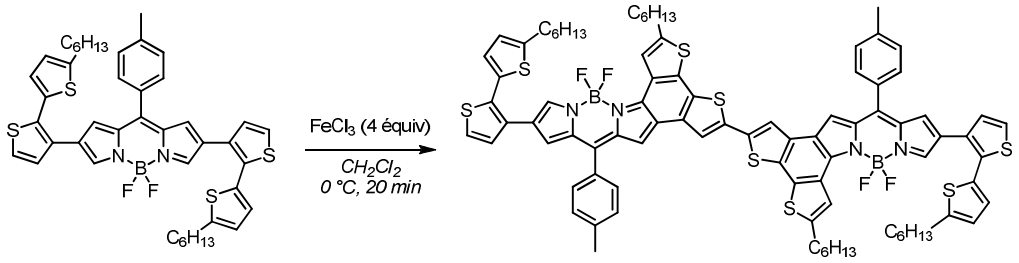
La RMN ^{1}H présente des signaux mal résolus, dont le nombre est bien supérieur à ceux observés sur le spectre du produit de départ **58**. Aucune identification de ce produit n'a pu être réalisée.

3.1.2. Oxydations avec DDQ/MsOH

Ces conditions réactionnelles employées font référence aux travaux de R. Rathore *et al.*[189] Un seul équivalent de DDQ a été utilisé lors de cette réaction, réalisée à 0 °C. Le suivi CCM réalisé après seulement 10 min montre la formation du même produit bleu-vert précédemment isolé, ainsi qu'un produit jaune fluo qui témoigne de la décomplexation du BODIPY. L'oxydant DDQ n'est donc pas un réactif de choix quant à l'obtention des BODIPYs cyclisés. Aucune purification n'a été entreprise lors de cette réaction.

3.1.3. Oxydations avec $FeCl_3$

L'oxydation intermoléculaire de BODIPYs à l'aide de $FeCl_3$ a été reportée par Bröring *et al.*.[275] Cette méthode a présenté l'avantage d'entraîner une dégradation plus faible et d'isoler le dimère bleu-vert formé (**61**).



58 **61**

Figure III-33. Oxydation du BODIPY 58 en présence de $FeCl_3$ et structure proposée pour le composé 61.

Formule brute $C_{88}H_{84}B_2F_4N_4S_8$; masse exacte : 1550,46 g/mol ; masse molaire : 1551,77 g/mol.

La spectroscopie ^{11}B RMN a montré la présence de deux triplets d'intensités égales, à 1,04 et 2,25 ppm avec des constantes de couplages respectives de 30,8 et 33,1 Hz. De plus sur la RMN ^{1}H, deux signaux ont été observés pour la sonde tolyle à 2,52 et 2,56 ppm (Figure III-34).

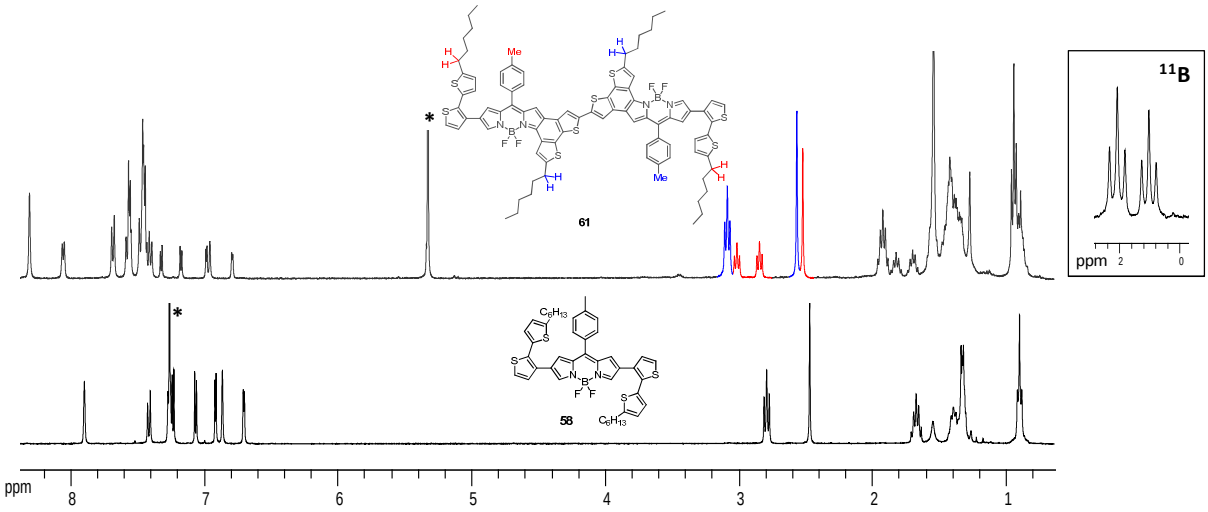


Figure III-34. Caractérisations RMN ^{1}H des composés 58 et 61 avec en encart la RMN ^{11}B du dimère 61.
400 MHz, $CDCl_3$ et CD_2Cl_2 et 128 MHz, CD_2Cl_2.

Une analyse de masse par électrospray en mode négatif a montré de multiples signaux moléculaires, dont un à 1551,53 qui pourrait correspondre à la structure proposée pour le composé **61**. Dans ce cas, trois réactions d'oxydation auraient alors été réalisées : une oxydation intermoléculaire, comme reporté par notre groupe[276] et deux oxydations intramoléculaires.

Afin de s'affranchir de la formation de dimères de BODIPYs, une nouvelle voie de synthèse a été envisagée par l'insertion de groupements dans les positions réactives des thiophènes ; cette méthodologie ayant été récemment appliquée par notre groupe.[194,276]

3.1.4. Substitution des protons α thiényles du BODIPY 58

Les positions α- des thiophènes peuvent être facilement fonctionnalisées par des réactions de substitutions aromatiques électrophiles.[288] Le choix de groupements halogénés a été motivé d'une part par l'efficacité généralement observée pour ces réactions, d'autre part par les réactions de post-fonctionnalisation envisageables.

La bromation régiosélective des positions α- des fragments dithiényles a donc été réalisée sur le composé **58**, en présence de NBS à 0 °C. Les conditions douces employées ont permis

[288] Taylor, R. *Electrophilic Substitution of Thiophene and its Derivatives* in *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Thiophene and its Derivatives*, part II, 44, 1-118, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA, **2008**.

d'obtenir le composé **62** avec des rendements quasi quantitatifs après purification sur colonne (Figure III-35).

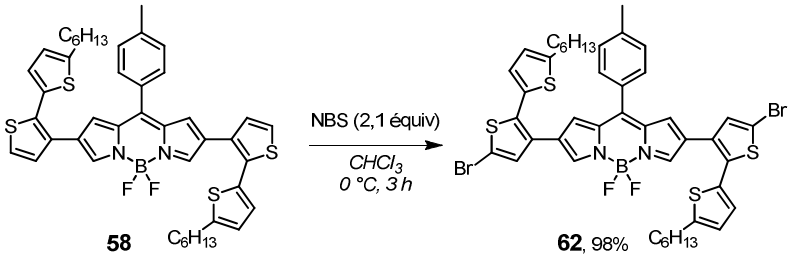


Figure III-35. Bromation électrophile des positions α-thiényles du composé 58.

La superposition des spectres RMN ^{1}H des composés **58** et **62** a montré la disparition du système AB présentant une constante de couplage ^{3}J = 5,3 Hz, et l'apparition d'un singulet à 7,03 ppm, confirmant l'insertion d'atomes de brome dans les positions α-thiényles (Figure III-36).

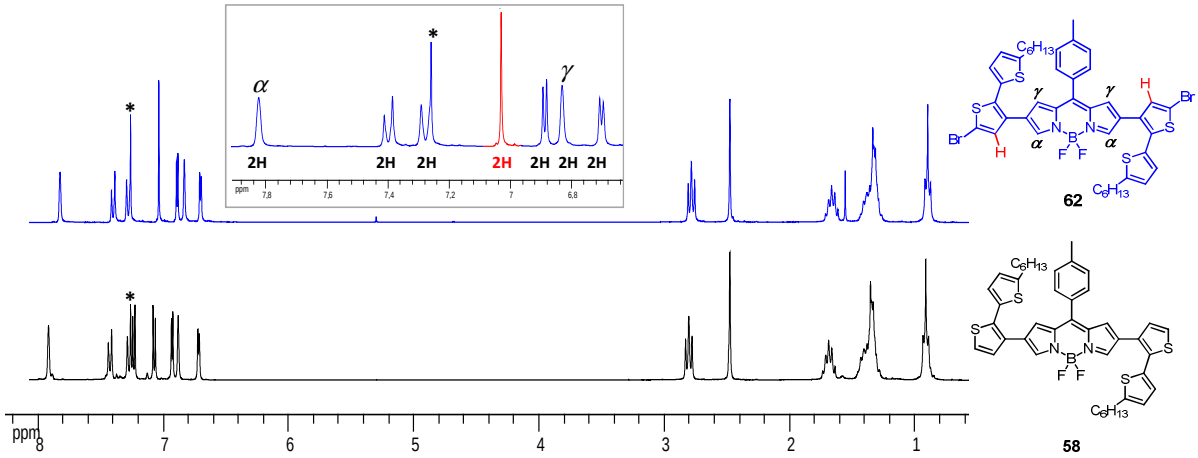


Figure III-36. RMN ^{1}H des composés 58 et 62.
300 MHz, $CDCl_3$.

3.1.5. Cyclisations oxydantes sur le composé bis bromé 62

L'oxydation du BODIPY **62** a été réalisée en présence de $FeCl_3$ selon la méthode décrite par Bröring *et al.*.[275]

La réaction a été suivie par CCM, montrant l'apparition de deux produits plus apolaires de couleur bleu vert après l'addition de deux équivalents de $FeCl_3$ à 0 °C, qui pourraient vraisemblablement être les produits issus de la mono- et bis-oxydation. Un ajout supplémentaire d'oxydant (3 équiv) a été nécessaire afin d'obtenir le composé **63** uniquement. L'optimisation de cette réaction a été réalisée par la suite en utilisant directement 5,8 équivalents de $FeCl_3$ à température ambiante, permettant d'augmenter le rendement de réaction de 86% à 98%.

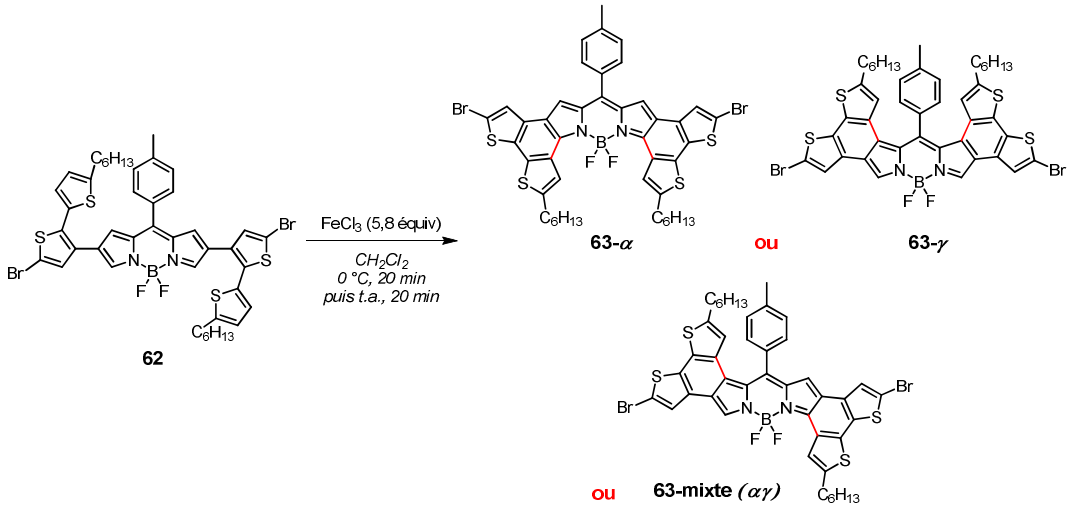


Figure III-37. Synthèse du BODIPY 63 par double cyclisations oxydantes.
Trois structures sont envisageables : 63-α, 63-γ ou 63-mixte $\alpha\gamma$ selon les positions pyrroliques de cyclisation.

La RMN ^{1}H présente un changement de multiplicité du système AB du thiophène (6,70 et 6,89 ppm ; ^{3}J = 3,6 Hz) en un singulet, vraisemblablement situé à 7,23 ppm (Figure III-38). De plus, un seul signal de la sonde tolyle est observé à 2,51 ppm (3H) et en RMN ^{11}B, un seul triplet est observé à 1,99 ppm. Ces informations nous permettent donc d'affirmer que le produit **63** est bien constitué d'une espèce dont la cyclisation oxydante a été réalisée intramoléculairement entre le fragment thiényle et une position du cœur boradiaza-*s*-indacène. On peut également remarquer que les signaux des protons aromatiques ont été déplacés à des champs plus faibles, témoignant de l'appauvrissement en densité électronique du cœur boradiaza-*s*-indacène après cyclisation oxydante.

Au vu du faible nombre de signaux observés sur la RMN ^{1}H et leurs intégrations pour 2H à chaque fois, il est possible d'exclure la formation du composé **63-mixte** $\alpha\gamma$ dissymétrique et d'affirmer que seules les structures symétriques **63**-α et **63**-γ sont envisageables.

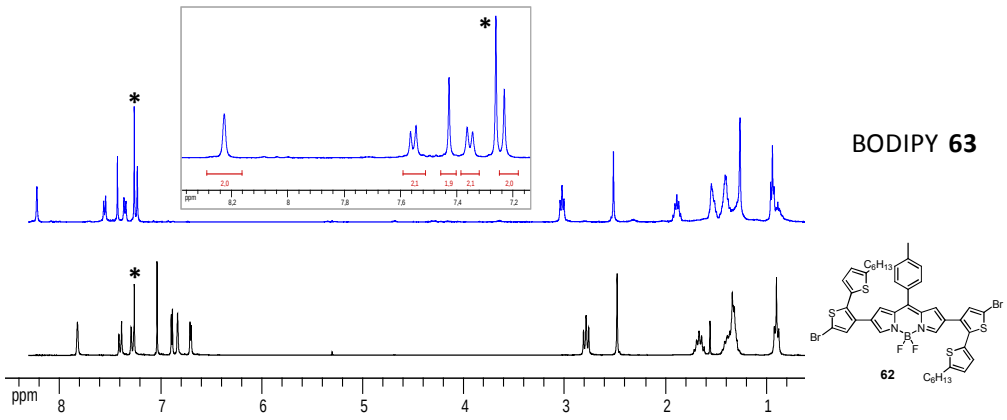


Figure III-38. Superposition des RMN ^{1}H avant (62) et après cyclisation (63).
300 et 400 MHz, $CDCl_3$.

On peut s'interroger sur l'identité des protons observés sous la forme d'un singulet à 8,23 ppm, qui par analogie au BODIPY avant oxydation (**62**), pourraient correspondre aux protons α-pyrroliques. Par conséquence, la structure probable issue de la double cyclisation oxydante serait **63**-γ. Les multiples tentatives de recristallisation n'ont pas permis d'obtenir des monocristaux du BODIPY **63**, toujours isolé sous la forme d'une poudre bleue ; la structure exacte du BODIPY **63** restant en suspend.

Nous avons donc décidé d'appliquer cette méthodologie afin d'obtenir le BODIPY 4T-gallate bis fusionné, dont la plus grande solubilité pourrait permettre, à priori, d'obtenir des monocristaux souhaitable pour une caractérisation RX.

3.2. Application de la méthodologie à la synthèse du BODIPY 4T-gallate fusionné

La synthèse du BODIPY **65** a été réalisée en deux étapes par application de la méthodologie préalablement développée. (Figure III-39)

Dans un premier temps, une réaction de substitution aromatique électrophile a été réalisée sur le BODIPY **60** en présence de NBS à 0 °C. Sa caractérisation RMN ^{1}H a permis de mettre en évidence le changement de multiplicité d'un des systèmes AB (^3J = 5,2 Hz) en un singulet (Figure III-40). Ces résultats sont similaires à ceux observés précédemment avec le BODIPY 4T-tolyle (**62**), permettant d'affirmer que la bromation a été effective dans les positions α-dithiényles, conduisant au composé **64** (95%) (Figure III-39). La cyclisation oxydante a ensuite été réalisée en présence de $FeCl_3$ à température ambiante. Le suivi CCM de la réaction a indiqué la formation rapide d'un composé bleu-vert (**65**), qui après purification par chromatographie sur colonne de silice et recristallisation a été obtenu sous la forme d'aiguilles à reflets rouge métallique (58%).

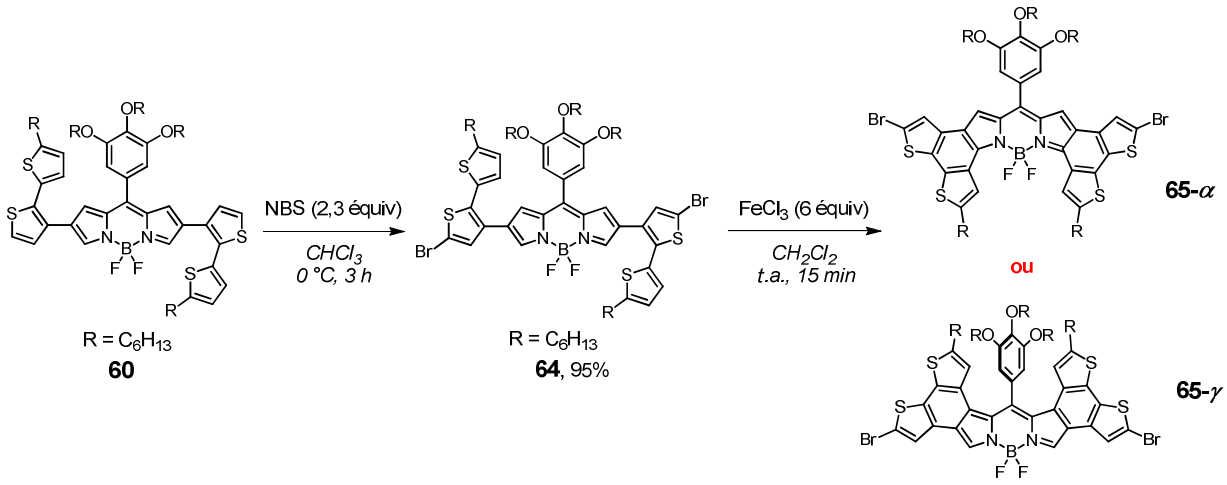


Figure III-39. Synthèse du BODIPY 4T-gallate bis fusionné.
Deux structures peuvent être envisagées : 65-α ou 65-γ selon la position pyrrolique de cyclisation.

La RMN ^{11}B du composé **65** a montré la présence d'un triplet à -0,02 ppm ($J_{B\text{-}F}$ = 28,8 Hz) (Figure III-41). Un déplacement des signaux aromatiques vers des champs plus faibles a été mis en évidence par la RMN ^{1}H, témoignant d'un appauvrissement en densité électronique du cœur boradiaza-*s*-indacène après oxydation. Quatre protons aromatiques ont été observés sous forme de singulets, dont un fortement déblindé à 8,28 ppm, qui pourrait correspondre aux protons α-pyrroliques (Figure III-40). La cyclisation intramoléculaire effectuée entre les fragments dithiényles et le cœur boradiaza-*s*-indacène aurait donc permis d'obtenir le BODIPY **65**-γ, comme pour le BODIPY **63**.

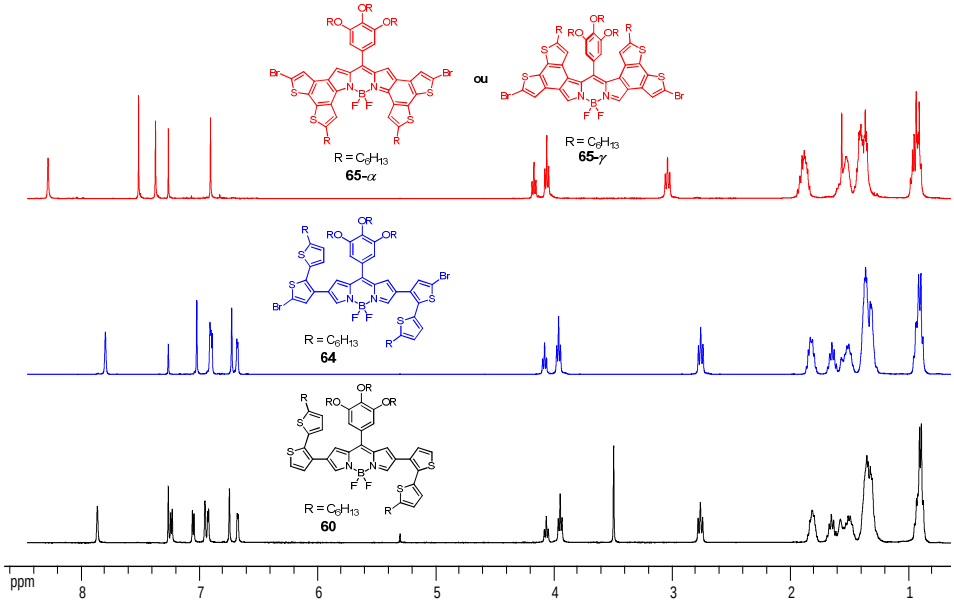


Figure III-40. Superposition des RMN ^{1}H des composés 60, 64, et 65.
400 MHz, $CDCl_3$.

Cependant, sur la RMN ^{13}C présentée dans la Figure III-41, un triplet à 123,6 ppm (J = 8,4 Hz) a été observé, décrit dans la littérature comme étant un couplage spatial carbone-fluor.[289] Dans le cas présent, seul le BODIPY **65** α-fusionné pourrait présenter un couplage spatial entre un atome de carbone du thiophène et les fluors du bore.

Les contradictions observées sur les RMN ^{1}H et ^{13}C du BODIPY **65** ne permettent pas de conclure, à ce stade, sur la position préférentielle de cyclisation oxydante. Pour permettre l'obtention avec certitude de l'oxydation dans les positions α-pyrroliques, nous avons cherché à synthétiser un analogue BODIPY 4T-tolyle α-fusionné (**66**-α), par introduction des fragments dithiényles directement dans les positions α-pyrroliques, puis cyclisation oxydante en positions β-pyrroliques.

[289] Chen, J.; Reibenspies, J.; Derecskei-Kovacs, A.; Burgess, K. *Chem. Commun.* **1999**, 2501-2502.

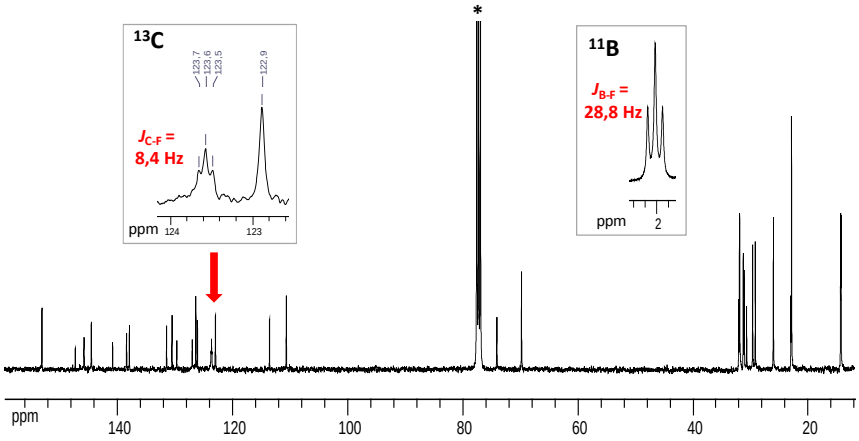


Figure III-41. RMN ^{11}B et ^{13}C du composé 65, présentant un couplage carbone-fluor.
Triplet observé à 123,6 ppm, revèlant un couplage carbone-fluor (128 et 100 MHz, $CDCl_3$).

3.3. Synthèse de l'analogue α-fusionné : le BODIPY 4T-tolyle (66-α)

La route réactionnelle envisagée pour la synthèse du BODIPY **66-α** est présentée dans la Figure III-42. Trois étapes sont nécessaires quant à l'obtention de ce nouveau BODIPY : l'insertion des fragments dithényles en positions α-pyrroliques, puis la substitution des positions α-libres des thiophènes et enfin la cyclisation oxydante avec $FeCl_3$.

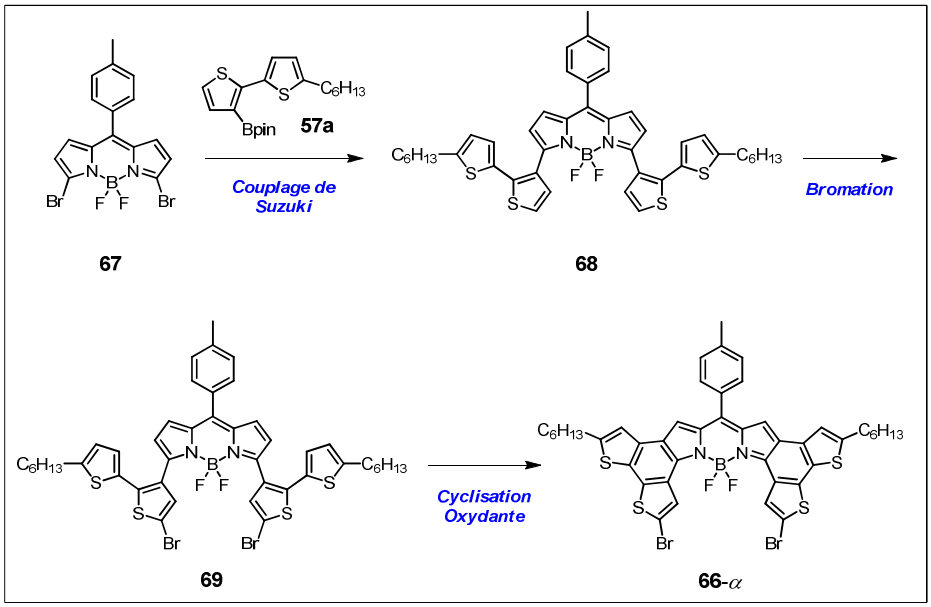


Figure III-42. Voie d'accès envisagée pour la synthèse du composé 66-α.

3.3.1. Couplage de Suzuki en positions α-pyrroliques

L'insertion des groupements dithiényles a été réalisée par un couplage croisé de Suzuki entre les fragments dithiényles **57a** et le BODIPY **67**,[290] précédemment synthétisé par le laboratoire.

[290] Rajeswara Rao, M.; Pavan Kumar, K.V.; Ravikanth, M. *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 6, 863-869.

Dans un premier temps, par analogie avec la synthèse des BODIPYs **58**, **59** et **60**, les conditions de couplage de Shinokubo *et al.* ont été utilisées. En présence de $[Pd_2dba_3]$, de $P(t\text{-}Bu)_3$ et de Cs_2CO_3 dans le THF, le composé **68** a été obtenu sous la forme d'un solide violet avec un rendement de 10%.

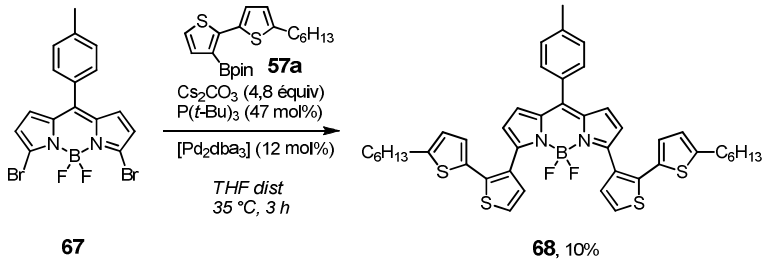


Figure III-43. Synthèse du BODIPY 68 par couplage de Suzuki.

La synthèse du composé **68** a ensuite été réalisée en se référant aux conditions réactionnelles décrites par notre laboratoire sur ce type de composés[291], en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ et de K_2CO_3 dans le toluène. Le BODIPY **68** a cette fois été obtenu avec un rendement de 20%.

Ce couplage de Suzuki a été optimisé notamment par la modification du catalyseur et/ou de la base ou par l'ajout de ligands selon des procédures reportées[287,292] (Tableau III-5).

Tableau III-5. Conditions réactionnelles testées pour la synthèse du BODIPY 68.
* Les solvants utilisés ont été distillés préalablement. Pour chaque test (réalisé dans une verrerie de type schlenk), 1 équivalent du BODIPY **67** a été utilisé.

Équiv **57a**	Catalyseur	Additifs	Base	Solvant	Temp.	Δt	Rdt **68**
2,4	$[Pd_2dba_3]$ (12 mol%)	$P(t\text{-}Bu)_3$ (47 mol%)	Cs_2CO_3 (4,8 équiv)	THF*	35 °C	3 h	10%
2,1	$[Pd(PPh_3)_4]$ (5 mol%)	-	K_2CO_3 (5 équiv)	Toluène/H_2O (1 goutte)	110 °C	3 h	20%
2,2	$[Pd(PPh_3)_4]$ (5 mol%)	-	Cs_2CO_3 (2,5 équiv)	Toluène*	80 °C	3 h	-
2,3	$[Pd(dppf)Cl_2]$ (5 mol%)	-	Cs_2CO_3 (3,3 équiv)	Toluène*	50 °C	3 h	-
2,5	$[Pd_2dba_3.CHCl_3]$ (13 mol%)	*S*-Phos (27 mol%)	K_3PO_4 (3,3 équiv)	THF*	80 °C	2,5 h	-
2,5	$[Pd(PPh_3)_4]$ (11 mol%)	-	K_2CO_3 (5,3 équiv)	Toluène/H_2O (10/1,5)	110 °C	3 h	61%

Les tentatives opérées ont toutes rapidement conduit à un milieu réactionnel jaune, synonyme d'une dégradation du produit de départ **67**. Les meilleures conditions déterminées

[291] Rihn, S. *Construction et Étude de Composés Fluorescents à base d'Unités Hydroxyphényl-s-triazines et Boradiazaindacènes*, PhD dissertation, Université de Strasbourg, France, **2013**.
[292] Martin, R.; Buchwald, S.L. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 11, 1461-1473.

utilisent du $[Pd(PPh_3)_4]$ (11 mol%) et du K_2CO_3 à 110 °C pendant 3 h dans une solution de toluène en présence d'eau, permettant d'obtenir le composé **68** avec un rendement de 61%.

Par comparaison avec le produit de départ **67**, deux systèmes AB supplémentaires ont été observés sur la RMN ^{1}H du composé **68** à 6,61/6,85 ppm (^3J = 3,7 Hz) et 7,21/7,59 ppm (^3J = 5,3 Hz), correspondant aux protons aromatiques des fragments dithiényles. Les signaux des chaînes alkyles sont typiquement retrouvés entre 0,86 et 2,73 ppm (Figure III-44).

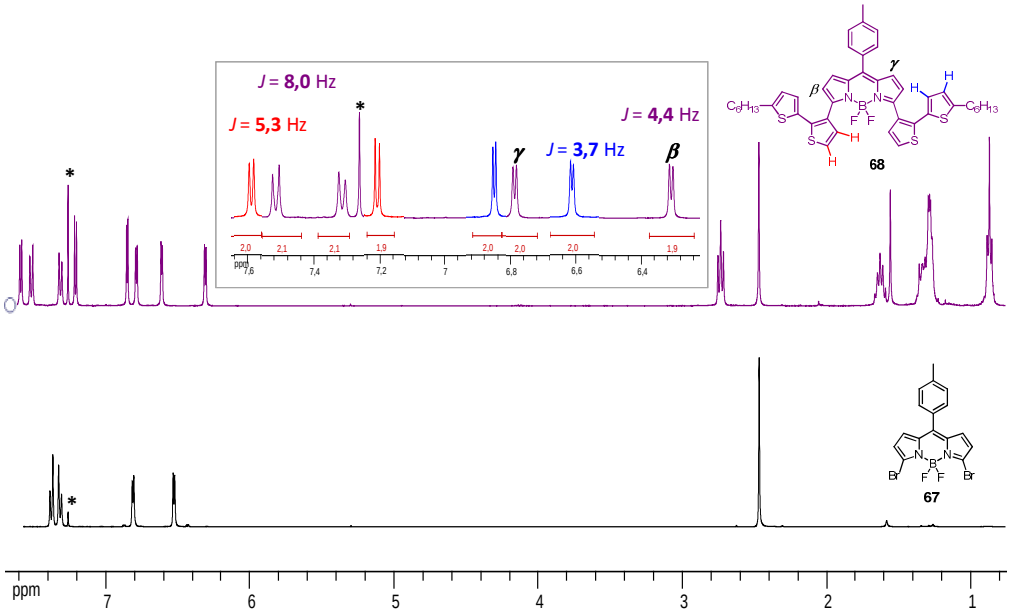


Figure III-44. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 67 et 68.
400 MHz, $CDCl_3$.

3.3.2. Bromation des positions α-dithiényles

La méthodologie développée paragraphe 3.1 a été appliquée à la synthèse du composé **69** par bromation aromatique électrophile des fragments dithiényles, en présence de NBS (2,3 équiv) dans le $CHCl_3$ neutralisé.

Le suivi CCM a mis en évidence la formation rapide à 0 °C de deux espèces moins polaires, probablement issues d'une mono et d'une bis bromation. Après 40 min, un seul produit a été observé et purifié sur colonne de silice. De manière surprenante, la caractérisation RMN ^{1}H du solide violet obtenu, présente deux séries de signaux dans la zone aromatique, dans des proportions 8/2. En superposant ce spectre RMN ^{1}H à celui du produit de départ **68**, on observe la disparition du système AB (J = 5,3 Hz) et l'apparition d'un singulet à 7,54 ppm, témoignant de la bromation en positions α-dithényles. Les signaux du produit minoritaire étant inclus dans ceux du produit majoritaire, sa structure n'a pas pu être déterminée. Le BODIPY **69** a été obtenu avec un rendement 68%, basé sur le ratio 8/2.

La réaction a été reconduite en abaissant la température de 0 °C à -30 °C. L'analyse RMN ^{1}H effectuée après purification a révélé la diminution de la proportion du produit secondaire, maintenant dans un ratio 9/1 en faveur du BODIPY **69** (77% de rendement pondéré).

Des tentatives successives de bromation à -40 °C et -78 °C n'ont pas permis de s'affranchir de la formation du produit secondaire, étant toujours observé sur les RMN ^{1}H dans un ratio 9/1 en faveur du BODIPY **69**.

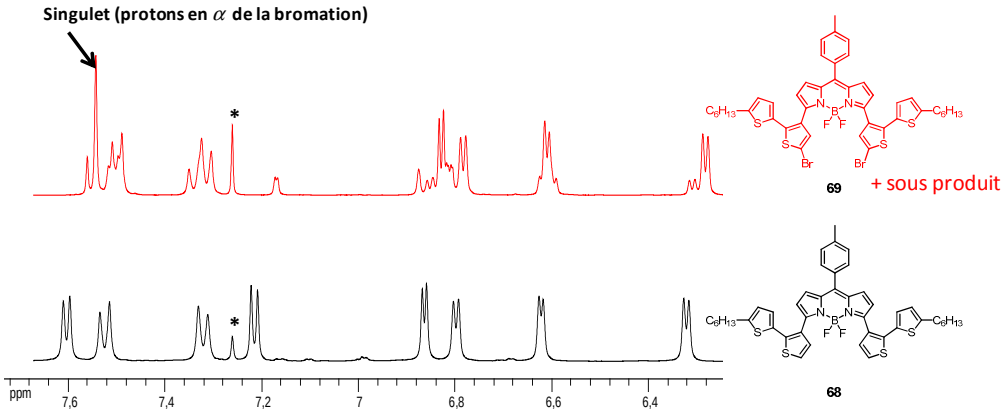


Figure III-45. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 68 et 69.
Zone des aromatiques, 400 MHz, $CDCl_3$.

Plusieurs tentatives de recristallisation ont été réalisées sur le solide violet obtenu, mais n'ont pas permis de purifier le BODIPY **69**.

3.3.3. Cyclisations oxydantes avec $FeCl_3$ sur les BODIPYs 68 et 69

L'application de la méthodologie n'a pas permis d'obtenir le dérivé **69** seul ; toutefois des réactions d'oxydation ont tout de même été réalisées sur les BODIPYs **68** et **69** en présence de $FeCl_3$ dans le CH_2Cl_2.

3.3.3.1 À partir du BODIPY **69**

La cyclisation oxydante a été réalisée sur le solide violet précédemment obtenu (BODIPY **69** + un sous-produit) en présence de $FeCl_3$ (4,5 équiv). Le suivi CCM a indiqué la formation d'un produit bleu-vert. Après purification sur colonne de silice, la RMN ^{11}B réalisée dans le $CDCl_3$ a montré la présence d'au moins deux triplets, indiquant la présence d'un minimum de deux BODIPYs différents au sein de la fraction isolée. Le produit de départ n'étant pas pur, on peut vraisemblablement envisager que les deux espèces ont réagi, en gardant après réaction, des polarités identiques.

La RMN ^{1}H a montré la disparition des protons β-pyrroliques à 6,29 ppm ou leur déblindage, ainsi que la présence de doublets pour le module dithiényle. De plus, des signaux

supplémentaires ont été observés à 6,99 ; 7,16 et 8,24 ppm sous la forme de singulets, suggérant qu'une dimérisation entre les positions β-pyrroliques des BODIPYs aurait été réalisée,[194] plutôt qu'une cyclisation intramoléculaire. Le BODIPY **66**-α n'a pas pu être isolé.

3.3.3.2 À partir du BODIPY **68**

Une seule tentative de cyclisation oxydante a été réalisée dans un milieu dilué, en présence de $FeCl_3$ (4 équiv) à 0 °C sur le BODIPY **68**. Le suivi CCM a montré la formation de deux produits plus apolaires bleu-vert et vert. La réaction a été stoppée après 40 min et purifiée par colonne chromatographique de silice.

Seul le composé de polarité intermédiaire a pu être analysé. Sa RMN ^{11}B dans le $CDCl_3$ montre la présence d'un triplet à 1,71 ppm ($J_{B\text{-}F}$ = 31,5 Hz). En RMN ^{13}C dans le CD_2Cl_2, un triplet est observé à 127,1 ppm, correspondant à un couplage carbone-fluor de constante de couplage J = 8,8 Hz. Sur la Figure III-46, la RMN ^{1}H laisse apparaitre un dédoublement des signaux des chaînes *n*-hexyles, ainsi que des signaux aromatiques (Figure III-46).

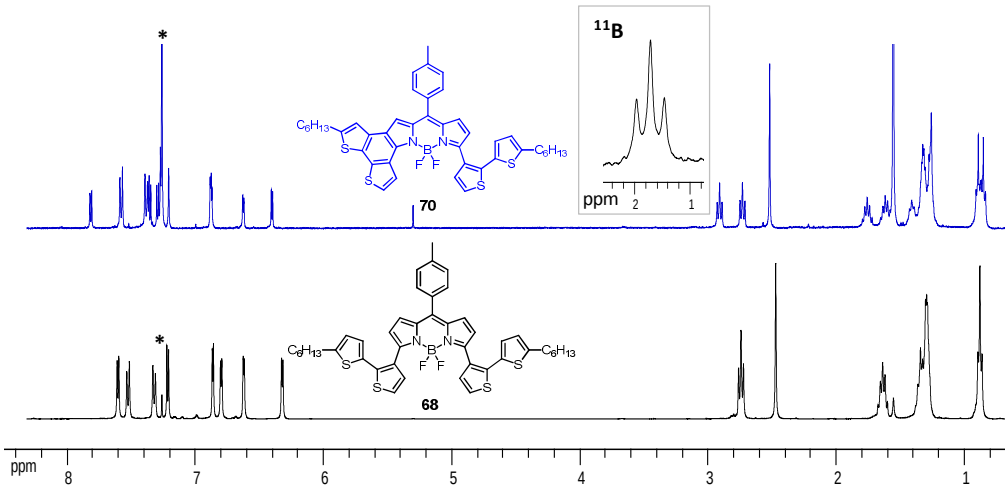


Figure III-46. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPY 68 et 70 et RMN ^{11}B en encart du BODIPY 70.
400 MHz et 128 MHz, $CDCl_3$.

Par calibration de la sonde tolyle pour 3H, tous les protons aromatiques intègrent correctement pour des valeurs unitaires (Figure III-47). Au vu de la multiplicité des signaux et des constantes de couplage observées, il semblerait que le composé isolé soit le BODIPY dissymétrique **70** α-fusionné (62%). Au vu de la quantité récupérée, sa caractérisation complète par masse et micro-analyse n'a pas pu être réalisée.

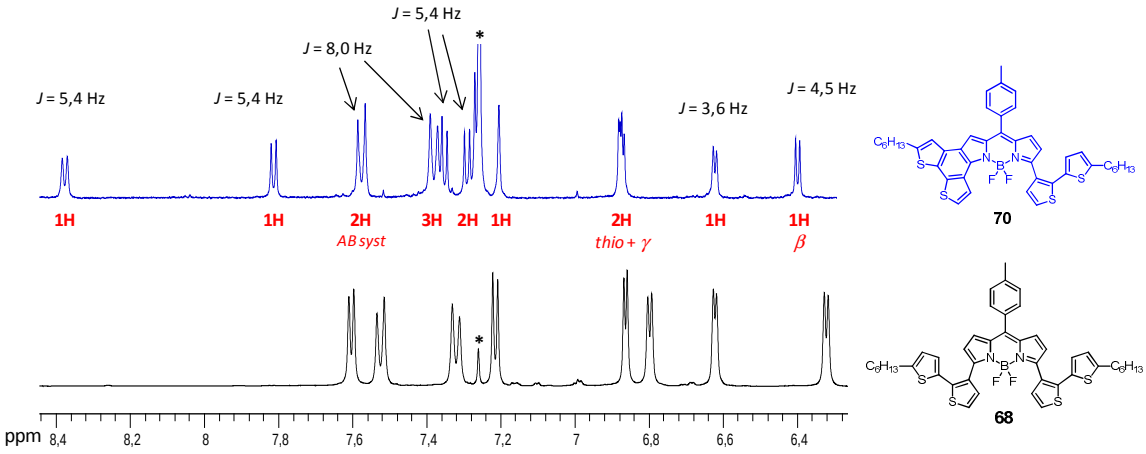


Figure III-47. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 68 et 70.
400 MHz, $CDCl_3$, agrandissement de la zone aromatique.

On peut néanmoins noter que le signal observé à 8,38 ppm est un doublet (J = 5,4 Hz) correspondant au fragment dithiényle et non un singulet comme observé précédemment aux alentours de 8,23 ou 8,28 ppm sur les RMN ^{1}H des BODIPYs **63** et **65** (Figure III-38 et Figure III-40). Cette observation conforterait les structures **63**-γ et **65**-γ comme étant les plus probables, issues de cyclisation oxydantes entre les positions γ-pyrroliques et les fragments dithiényles.

Malgré la synthèse de cet analogue mono-fusionné **70**, la position pyrrolique des cyclisations oxydantes des composés **63** et **65** reste toujours indéfinie. Nous avons donc décidé de nous tourner vers la synthèse de BODIPYs 2T-tolyle, afin de trouver une solution.

3.4. Application de la méthodologie à la synthèse de BODIPYs 2T-tolyle fusionnés

La route réactionnelle envisagée quant à l'obtention de BODIPYs 2T-tolyle fusionnés est présentée dans la Figure III-48. De manière analogue aux BODIPYs 4T précédemment synthétisés, la première étape consiste en la substitution de la position α-dithiényle *via* une réaction de substitution aromatique électrophile. L'insertion d'un second atome halogéné en position β-pyrrolique a ensuite été envisagée, dans le but d'éviter les réactions de dimérisations dans ces positions lors du couplage oxydant. De plus, la présence de plusieurs atomes halogénés présente également l'intérêt de multiplier les possibilités de post-fonctionnalisation, ainsi que de favoriser l'autoassemblage intermoléculaire *via* des liaisons halogène-halogène ou halogène-proton.[293,294]

[293] Hassel, O. *Science* **1970**, *170*, 497-502.
[294] Metrangolo, P.; Meyer, F.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114-6127.

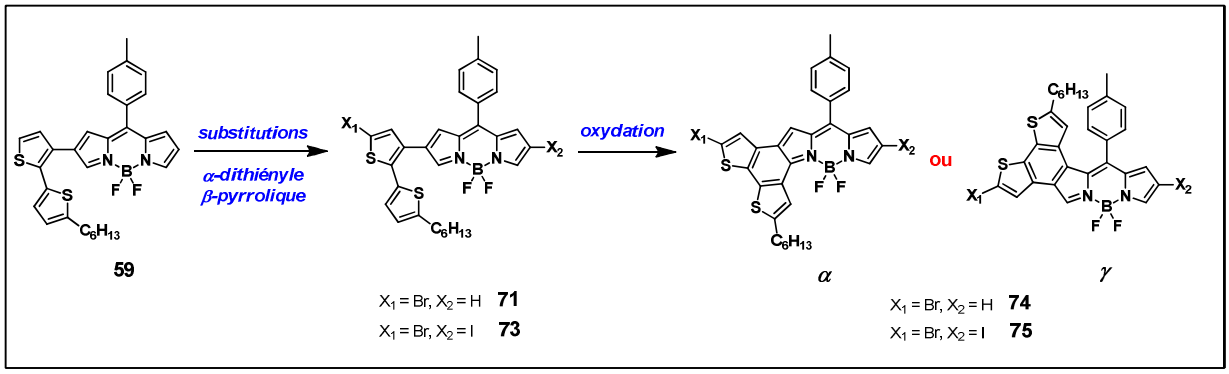


Figure III-48. Voie de synthèse envisagée pour les BODIPYs 2T-tolyle fusionnés 74 et 75.

3.4.1. Synthèse des BODIPYs 2T-tolyle 71 et 73.

3.4.1.1 Synthèse du BODIPY **71**

La substitution du proton en α-dithiényle a été réalisée dans le $CHCl_3$ à 0 °C en présence de NBS. Après 15 h, le milieu réactionnel a été purifié par colonne chromatographique de silice et a permis d'isoler deux produits.

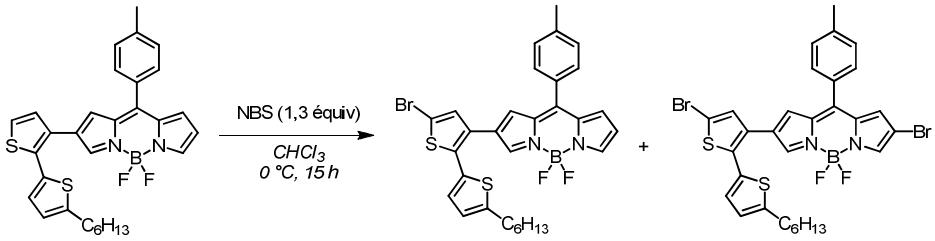


Figure III-49. Synthèse des BODIPYs 71 et 72 par bromation aromatique électrophile.

Leurs caractérisations RMN ^{1}H ont montré dans les deux cas, le changement de multiplicité du système AB du fragment dithiényle à 7,07 et 7,24 ppm (J = 5,2 Hz) en un singulet aux alentours de 7 ppm. La disparition du proton β-pyrrolique est également observée pour l'un des produits, permettant d'affirmer qu'il s'agit bien des BODIPYs mono (**71**, 80%) et bis-bromé (**72**). Malgré une diminution du temps de réaction, le composé bis bromé **72** a toujours été obtenu à hauteur d'environ 10%.

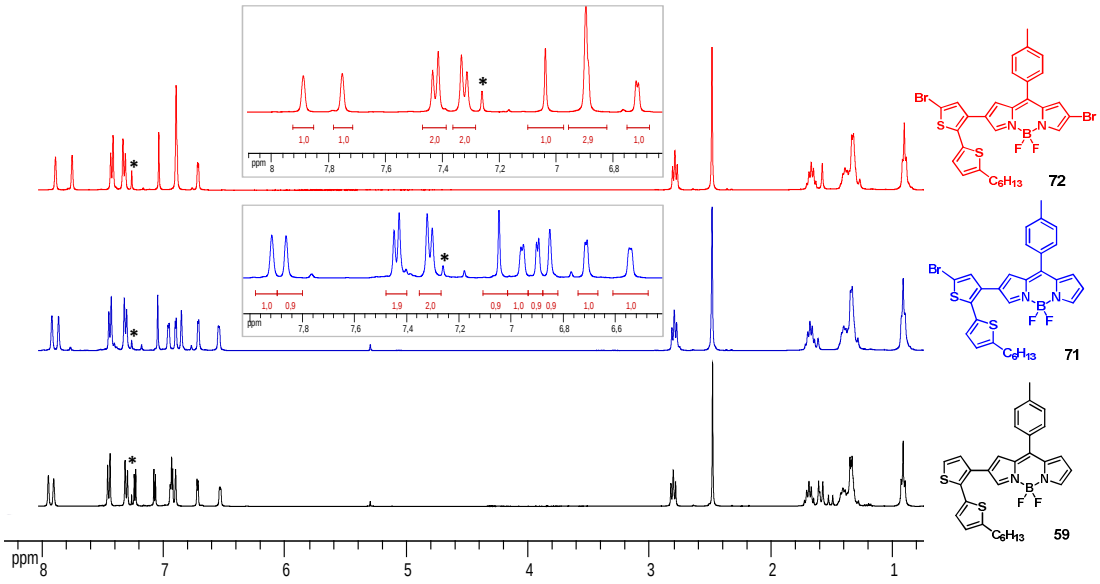


Figure III-50. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 59, 71 et 72.
400 MHz, $CDCl_3$.

3.4.1.2 Synthèse du BODIPY **73**

Ayant observé la formation du composé secondaire bis-bromé **72** en présence de NBS, l'iodation en position β-pyrrolique a d'abord été envisagée par l'utilisation de NIS dans le CH_2Cl_2. La solution a été agitée à 0 °C puis à 60 °C, mais aucune réaction n'a été observée (Figure III-51).

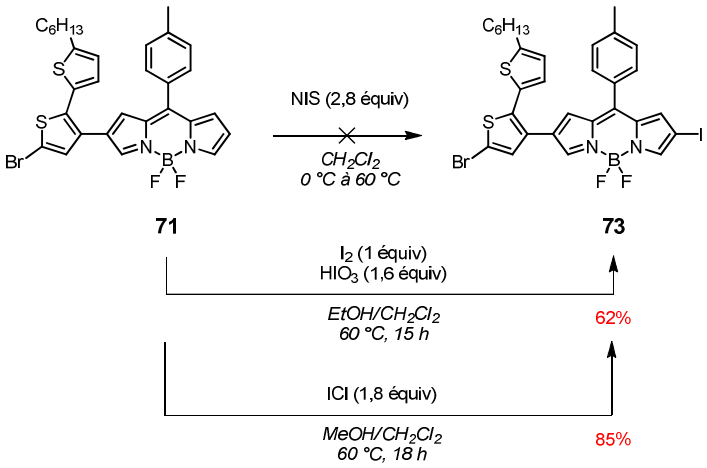


Figure III-51. Synthèse du BODIPY 73 par substitution aromatique électrophile.
Différents agents iodants ont été utilisés : NIS, I_2/HIO_3 ou ICl.

Nous nous sommes donc tournés vers une iodation réalisée à l'aide du couple I_2/HIO_3 (Figure III-51). Après 15 h à 60 °C, le BODIPY **73** a été obtenu par purification sur colonne de silice avec un rendement de 62%. Sa RMN ^{1}H a montré la disparition du proton β-pyrrolique à 6,54 ppm, illustrant l'iodation en position β-pyrrolique.

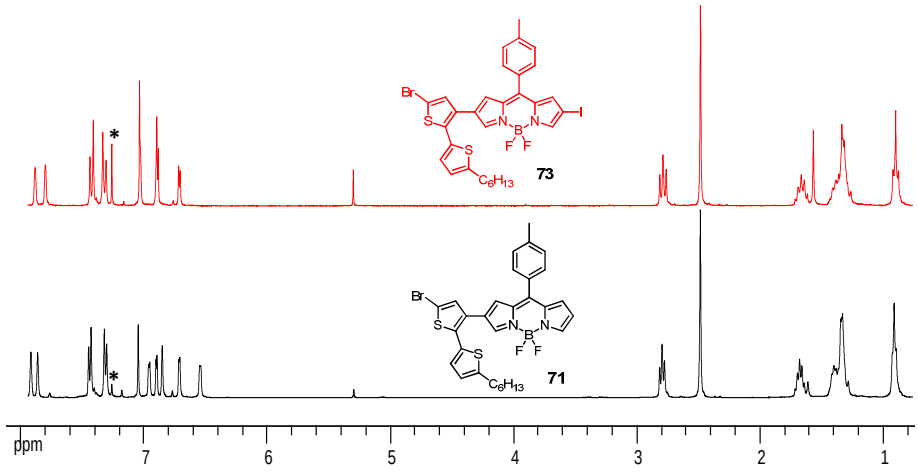


Figure III-52. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 71 et 73.
400 MHz et 300 MHz, $CDCl_3$.

Enfin l'optimisation de cette réaction d'iodation a été réalisée par l'utilisation d'ICl (1,8 équiv) dans une solution de MeOH/CH_2Cl_2 (Figure III-51). Le suivi CCM a indiqué la formation plus spécifique du BODIPY **73** avec moins de produits secondaires. Après 18 h à 60 °C, le BODIPY **73** a été obtenu par purification sur colonne de silice avec un bon rendement de 85%.

Une recristallisation par diffusion lente de *n*-pentane dans le CH_2Cl_2 a permis d'obtenir des monocristaux du BODIPY **73**. Le composé **73** caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal montre que la plateforme BODIPY et le substituant Br-thiényle en position β-pyrrolique sont également coplanaires avec un rmsd inférieur à 0,1 Å pour 17 atomes. L'atome de bore présent dans le plan moyen de la plateforme a sa géométrie tétraédrique distordue habituelle (X-B-X de 106,3(4) à 111,1(5)°). A l'instar du composé **59** le second thiényle est en position haute, cofaciale avec le groupement 8-tolyle (angle dièdre de 42,2°) avec l'hydrogène du C7 pointant à 3,02 et 3,61 Å des deux centroïdes des deux cycles, lesquels sont distants l'un de l'autre de plus de 5,3 Å. Les deux atomes de soufre sont dès lors distants de 3,92 Å. Le groupement 8-tolyle est aussi tourné d'un angle dièdre de 52,6° par rapport au BODIPY. La chaîne hexyle s'écarte du tolyle tout en demeurant dans le plan général du composé (vue de profil).

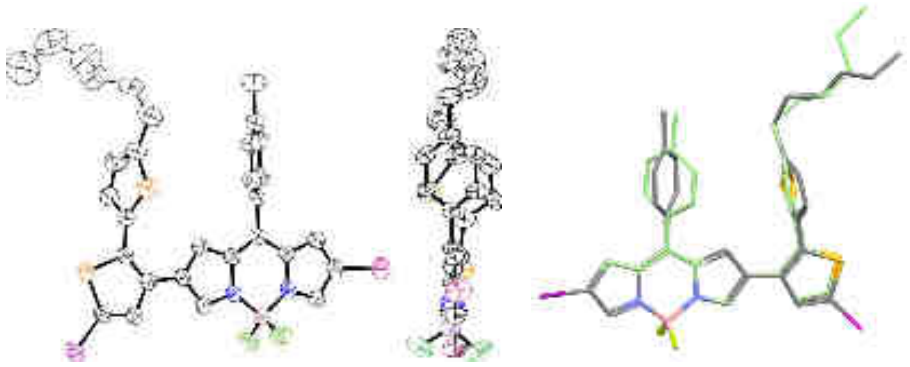


Figure III-53. Vues ORTEP (50%) du composé 73.
De face et de profil et à droite superposition avec le composé 59 (C en vert pale).

Comme pour le composé **59**, l'assemblage des molécules se fait en couches parallèles à la famille de plans (2 -1 -1) avec une distance interplanaire supérieure à 4 Å. Dans le plan moléculaire les molécules associées par un centre d'inversion (en position générale x,y,z et 1-x,-y,-z) sont liées de façon réciproque par les liaisons hydrogènes bidentates développées par C5-H5 et C18-H18 d'une part et F2 (d H···F 2,61 et 2,54 Å, angles 171,6 et 168,1°) maintenant des contacts I···Br à 4,4 Å. Le long de la direction [0 1 -1], les atomes de Br interagissent avec le soufre du thiényle en position orthogonale au plan (d Br···S de 3,754 Å et angle C-Br···S (172,6°) tandis que les atomes d'iode sont à une distance de 3,719 Å du second soufre (angle d'attaque 126,5°), C-I···S étant réciproques autour d'un centre d'inversion.

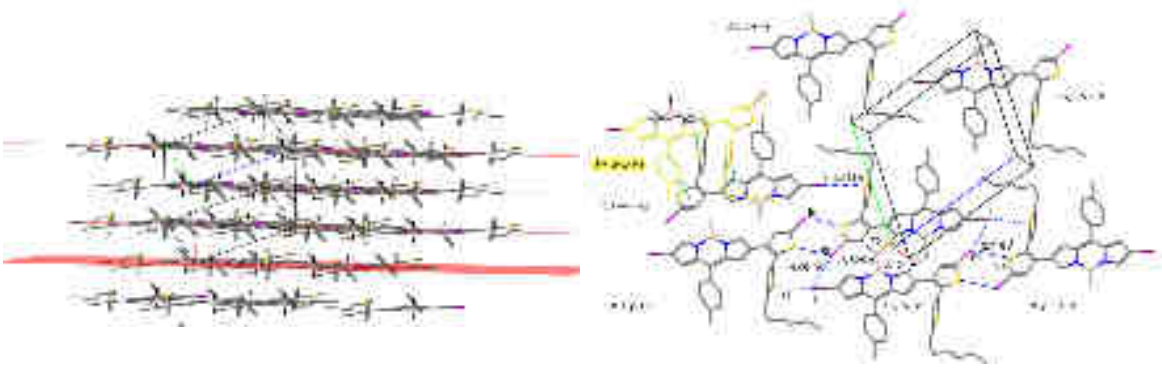


Figure III-54. Vue de l'organisation du composé 73.
Organisation lamellaire du composé **73** suivant la famille de plans (2 -1 -1), et dans le détail des interactions autour de la position générale x, y, z (pointillés bleus, halogène···S ou Br···I, pointillés verts Csp^2-H··· S ou S···π(Cg), pointillés oranges Csp^2···F).

3.4.1.3 Cyclisations oxydantes sur les BODIPYs **71** et **73**

3.4.1.3.1 Oxydation du BODIPY **71** à l'aide de $FeCl_3$

Une tentative d'oxydation a été réalisée sur le BODIPY **71** en présence d'une faible quantité de $FeCl_3$ (2 équiv), afin de limiter la possible réaction de dimérisation intermoléculaire dans la position β-pyrrolique libre. Après 25 min à 0 °C, le milieu réactionnel a été purifié sur colonne de silice, permettant d'isoler un composé violet (**74**).

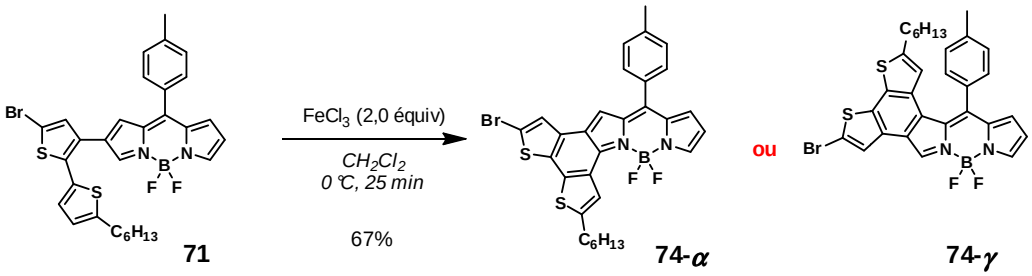


Figure III-55. Synthèse du BODIPY 74 par cyclisation oxydante.

La caractérisation RMN ^{1}H de composé **74** a montré un déplacement de signaux aromatiques vers des champs plus faibles, résultant de l'appauvrissement du cœur BODIPY à la suite de

l'oxydation (Figure III-56). Le signal du proton β-pyrrolique est retrouvé à 6,47 ppm sous la forme d'un doublet dédoublé,[279] indiquant qu'aucune réaction de dimérisation n'a pas eu lieu dans cette position. Le système AB du fragment dithiényle (J = 3,6 Hz) a disparu, de même que le singulet à 6,84 ppm correspondant au proton γ-pyrrolique.[279] Le BODIPY **74** a ainsi été obtenu avec un rendement de 67%. On remarque à nouveau la présence d'un triplet à 123,3 ppm sur la RMN ^{13}C du BODIPY **74** (Figure III-56).

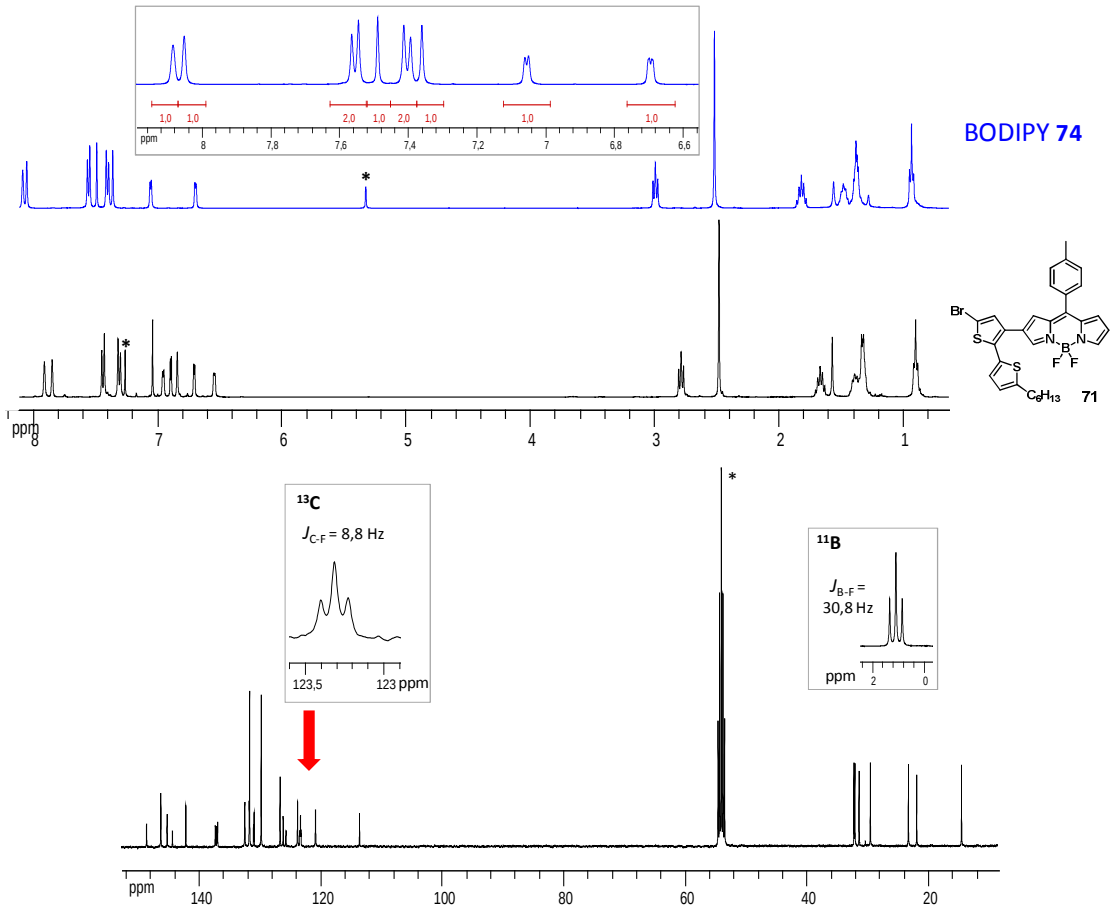
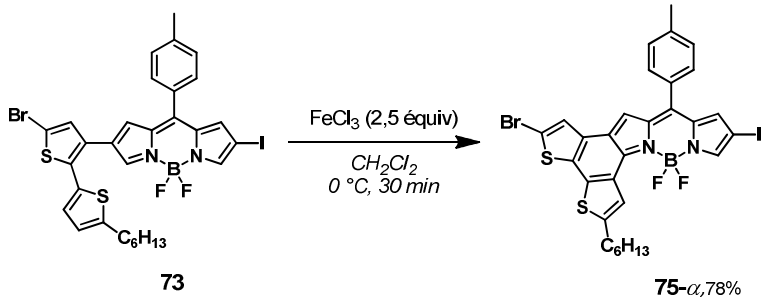


Figure III-56. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 71 et 74 et ^{13}C, ^{11}B du BODIPY 74.
^{1}H, 400 MHz, $CDCl_3$ et CD_2Cl_2 et mise en évidence d'un triplet à 123,3 ppm sur la RMN ^{13}C du BODIPY **74** (100 MHz, CD_2Cl_2) et en encart RMN ^{11}B du BODIPY **74** (128 MHz, CD_2Cl_2).

La recristallisation du composé **74** par diffusion lente dans un mélange CH_2Cl_2/EtOH a permis d'obtenir des feuillets à reflets métalliques. On peut noter qu'il s'agit du premier produit recristallisé n'étant pas obtenu sous la forme d'une poudre amorphe, témoignant d'interactions plus propices à un assemblage intermoléculaire.

3.4.1.3.2 Oxydation du BODIPY **73** avec $FeCl_3$

L'oxydation du BODIPY **73** a été réalisée dans le CH_2Cl_2 à 0 °C en présence de $FeCl_3$ (2,5 équiv). La formation d'un seul composé bleu est observée par CCM, isolé après trente minutes par une purification sur colonne de silice, avec un rendement de 78%.



73 **75-α**,78%

Figure III-57. Synthèse du BODIPY 75 par couplage oxydant à l'aide de $FeCl_3$.

La cristallisation du BODIPY **75** par diffusion lente du *n*-pentane dans une solution de CH_2Cl_2 a enfin permis d'obtenir des monocristaux, dont la diffraction des rayons X a permis d'affirmer que la structure exacte du composé obtenu est la forme **75-α**.

La structure cristallographique du composé **75** confirme l'angle de torsion du substituant *méso* avec le BODIPY (52,2°) lequel est fusionné avec un groupe dithiényle pour former une plateforme plane de 22 atomes avec un rmsd de 0,086 Å et un maximum de déviation pour l'atome d'iode (>0,17 Å). L'atome de bore présent dans le plan moyen de la plateforme a sa géométrie tétraédrique distordue habituelle (X-B-X de 106,5 à 112,4°). Les atomes de soufre du dithiényle pointent dans la même direction avec une distance intramoléculaire S-S de 3,416 Å. Quant à la chaîne hexyle, elle s'écarte du cœur de la molécule (angle de torsion C26-C27-C28-C29 de -66°) empêchant de fait un empilement lamellaire.

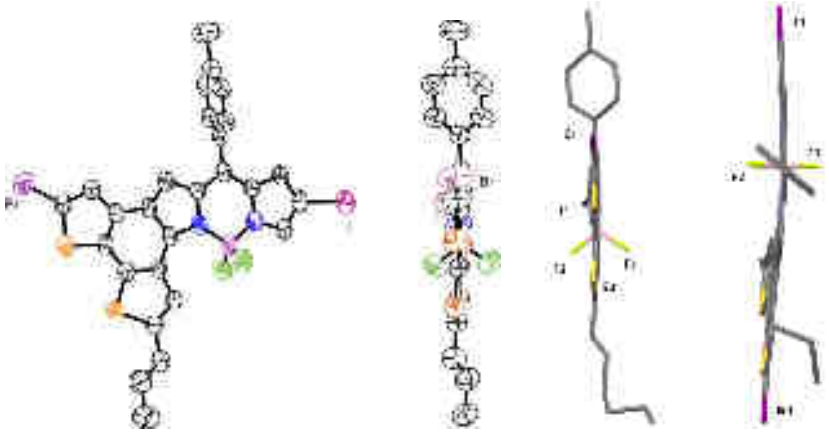


Figure III-58. Vues ORTEP (50%) du composé 75 de face et de profil.

Au lieu de cela, les molécules s'enchaînent de façon ondulée le long de leur axe alpha-pyrrolique qui est orienté selon l'axe cristallographique ***b***, à travers des interactions I···S[ii] de distance (3,586 Å), et l'angle de liaison C-I···S est 173,9°, (code symétrie ii = ½-x, 1/2+y, 1/2-z) encadrant des interactions de type Br···S[iii] symétriques par inversion (d Br···S 3,804 et C-Br···S 121,1°)(code symétrie iii = -x, 1-y, -z). La distance la plus courte entre Br et I[iv] est de 4,262 Å (code symétrie iv = x -½, ½-y, z-1/2) en compétition avec une interaction de type Csp^2-H···Br du même pyrrole[iv], ces deux molécules voisines étant également reliées par des liaisons hydrogènes bidentates de type Csp^2-H···F (d H…F 2,69 et 2,72 Å, angles 156,8 et 157,8°). Deux par deux, ces molécules font un angle dièdre de 32° entre leurs plans moyens parallèles aux plans cristallographiques (3 3 -1) and (-3 3 1) et leur 8-tolyle recouvre la partie thiényle hexyle dans la direction ***c*** créant un treillis moléculaire dans le plan ***bc***. Dans la direction ***a***, le 8-tolyle est pris en sandwich par deux groupements dithiényles [iv et v] (symétrie code v = 1/2+x,1/2-y,-1/2+z) avec 3,968(3) Å comme plus courte distance entre centroïdes.

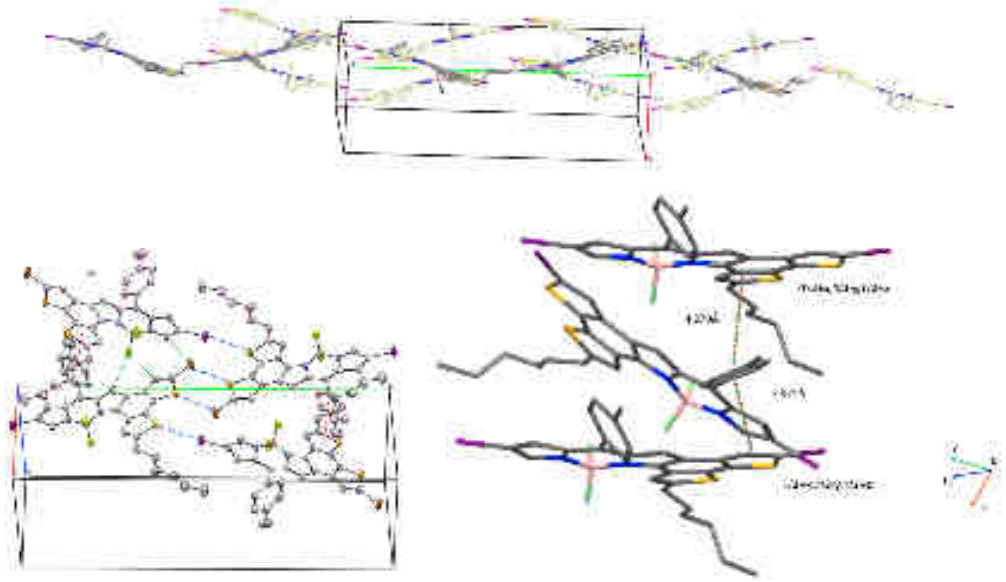


Figure III-59. Vues de l'organisation du composé 75 dans le cristal.
Au dessus : vue de l'organisation en rubans entremêlés du composé **75** courant dans la direction cristallographique *b*, et en-dessous (gauche) dans le détail des interactions autour de la position générale x, y, z (pointillés bleus, halogène···S ou Br···I, pointillés verts Csp^2-H···Br ou F, pointillés rouges interactions π···π, zoomées (à droite).

La caractérisation RMN ^{1}H du BODIPY **75** est similaire à celle du BODIPY **74**, présentant un changement de multiplicité du système AB du fragment dithiényle (J = 3,6 Hz) en un singulet et le déplacement des signaux aromatiques vers des champs plus faibles (Figure III-60). La cyclisation en position α-pyrrolique ayant été confirmée par la structure radiocristallographique, il est donc possible d'affirmer que les singulets observés à 7,94 et 8,02 ppm sur la RMN ^{1}H du

composé **75** (Figure III-60), correspondent à un proton α-pyrrolique et à un proton β-pyrrolique, d'où la nécessité d'être extrêmement prudent quant à l'affirmation du point de cyclisation des BODIPYs fusionnés obtenus.

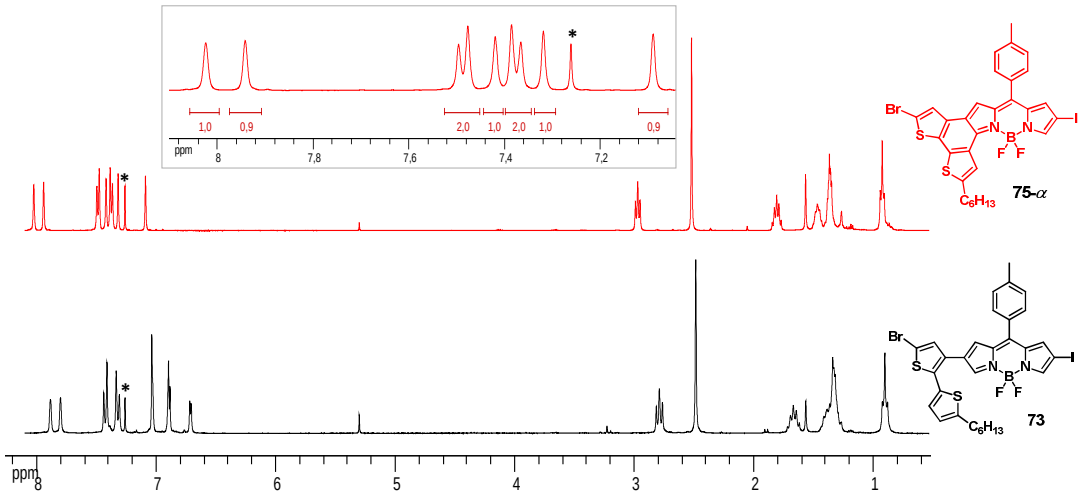


Figure III-60. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 73 et 75-α.
300 et 400 MHz, $CDCl_3$.

La RMN ^{13}C présentée dans la Figure III-61, a montré un triplet à 123,0 ppm, en accord avec un couplage spatial entre l'atome de carbone du fragment dithiényle et les fluors du bore, comme attendu pour la forme **75**-α.

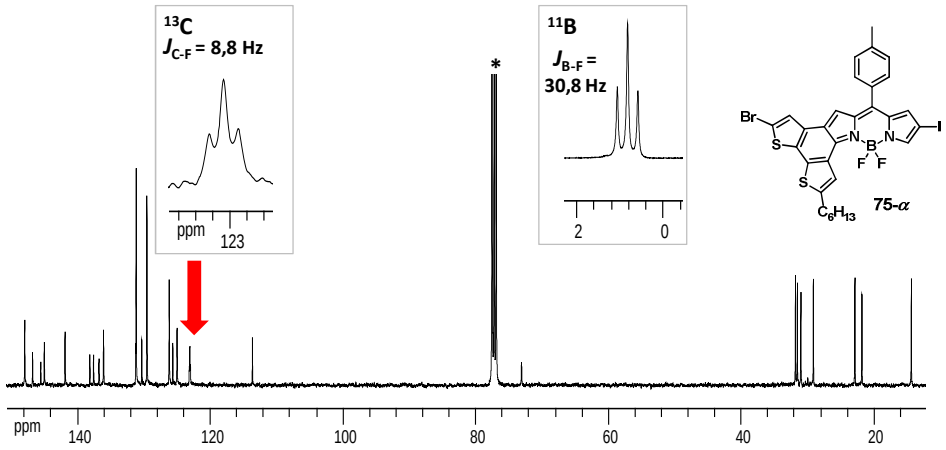


Figure III-61. Mise en évidence d'un triplet à 123,0 ppm sur la RMN ^{13}C du BODIPY 75-α.
100 MHz, $CDCl_3$.

Le déplacement observé au delà de 8 ppm pour le proton γ-pyrrolique du côté de la cyclisation est très inhabituel et mérite d'être souligné ; ces protons présentant classiquement des déplacements aux alentours de 7 ppm.[279] L'appauvrissement de la densité électronique du cœur boradiaza-*s*-indacène résulte donc à la fois en un déplacement global des protons aromatiques vers des champs plus faibles, mais surtout en un déblindage atypique du proton γ-pyrrolique du côté cyclisé.

La Figure III-62 montre l'évolution des signaux observés en RMN ^{1}H des précurseurs du BODIPY **75**-α.

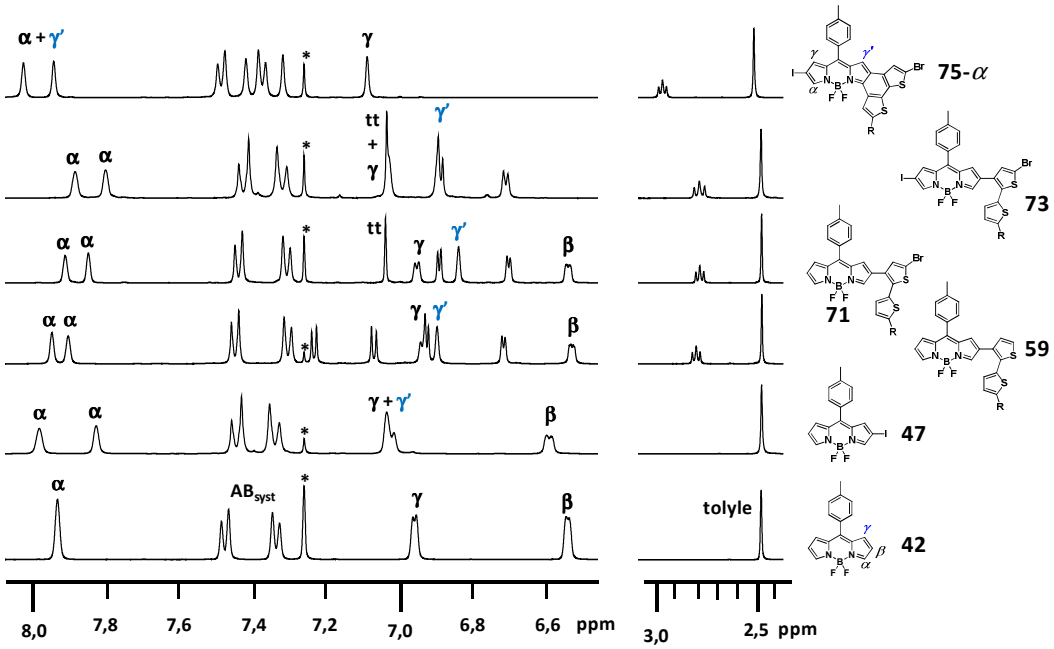


Figure III-62. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 42, 47, 59, 71, 73 et 75-α.
400 MHz, $CDCl_3$.

La synthèse du BODIPY **75** est la seule qui a permis d'obtenir des monocristaux d'un composé fusionné. La diffraction des RX a démontré formellement que la cyclisation oxydante a été réalisée entre le fragment dithiényle et la position α-pyrrolique du cœur boradiaza-*s*-indacène, conduisant effectivement à la structure **75**-α.

Les BODIPYs **74** et **75** présentent les mêmes caractéristiques de déblindage en RMN ^{1}H, ainsi que des signaux triplets observés à 123 ppm sur leur RMN ^{13}C (Figure III-56 et Figure III-61) correspondant à un couplage carbone-fluor. Il est donc possible d'affirmer avec certitude que le BODIPY **74** a été obtenu sous la forme **74**-α.

Par analogie, il est possible d'étendre ces conclusions aux BODIPYs **63** et **65**, pour lesquels des singulets fortement déblindés aux alentours de 8 ppm ont été observés en RMN ^{1}H. Les structures ainsi obtenues sont : **63**-α et **65**-α.

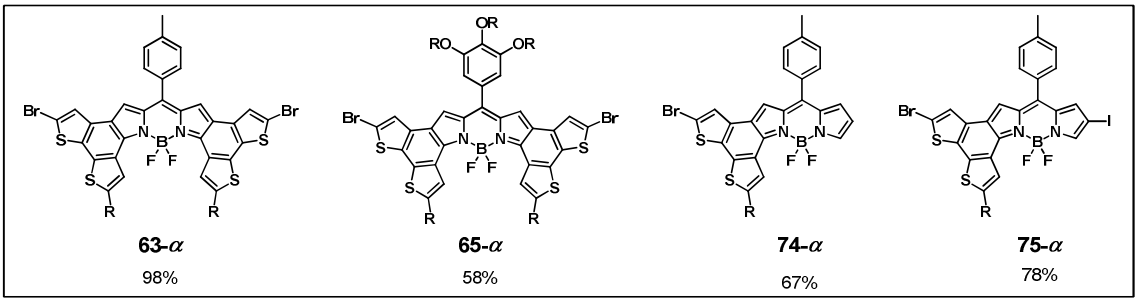


Figure III-63. BODIPYs 4T- et 2T- fusionnés synthétisés.
R = C_6H_{13}.

Les positions α-pyrroliques sont donc les plus réactives lors de réactions de cyclisation oxydante réalisées avec $FeCl_3$ sur ces nouveaux BODIPYs. La régiosélectivité de la cyclisation observée par Shinokubo *et al.*[272] n'était vraisemblablement pas dirigée par le groupement mésityle présent en position *pseudo-méso* de leur composé (Figure III-3).

4. Propriétés optiques et électroniques des BODIPYs 4T- et 2T- fusionnés

Les propriétés spectroscopiques des nouvelles molécules synthétisées seront tout d'abord présentées, puis dans un deuxième temps leurs propriétés électrochimiques seront décrites.

4.1. Spectroscopie UV-visible à température ambiante

Les mesures d'absorption et d'émission des nouveaux BODIPYs ont été réalisées dans le toluène et dans le CH_2Cl_2 à température ambiante.

4.1.1. BODIPYs 4T-tolyle (63-α) et ses précurseurs

La Figure III-64 présente les spectres d'absorption des composés **42**, **48**, **51**, **58**, **62** et **63**, ainsi que leur émission (si observée) dans le toluène. Les données mesurées dans le toluène et le CH_2Cl_2 sont présentées dans le Tableau III-6.

Le BODIPY **42** présente une bande d'absorption à 502 nm, relativement étroite avec un épaulement à 478 nm, d'allure caractéristique des BODIPYs. Cette transition correspond à l'absorption de l'énergie d'un photon nécessaire au peuplement du premier état excité, notée $S_0 \rightarrow S_1$. Une seconde bande d'absorption est observée à 355 nm, correspondant à la transition vers le second état excité de plus haute énergie, noté $S_0 \rightarrow S_2$.[295]

Un déplacement bathochrome des longueurs d'onde d'absorption d'environ 45 nm est observé pour les composés **48** et **51**, résultant de l'enrichissement en densité électronique du cœur BODIPY par introduction d'halogènes dans les positions β-pyrroliques. L'insertion de deux

[295] Qin, W.; Baruah, M.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F.C.; Boens, N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7371-7384.

fragments dithiényles dans ces positions résulte en l'obtention d'un composé de couleur bleue (**58**), présentant un maximum d'absorption à 604 nm (gain de 100 nm par rapport au composé **42**). Le déplacement bathochrome observé résulte de l'augmentation de la densité électronique du cœur BODIPY par augmentation de la délocalisation au travers des groupements thiophènes. On peut noter que la substitution des positions α-dithiényles par des bromes n'a pas d'influence sur le maximum d'absorption (**62**).

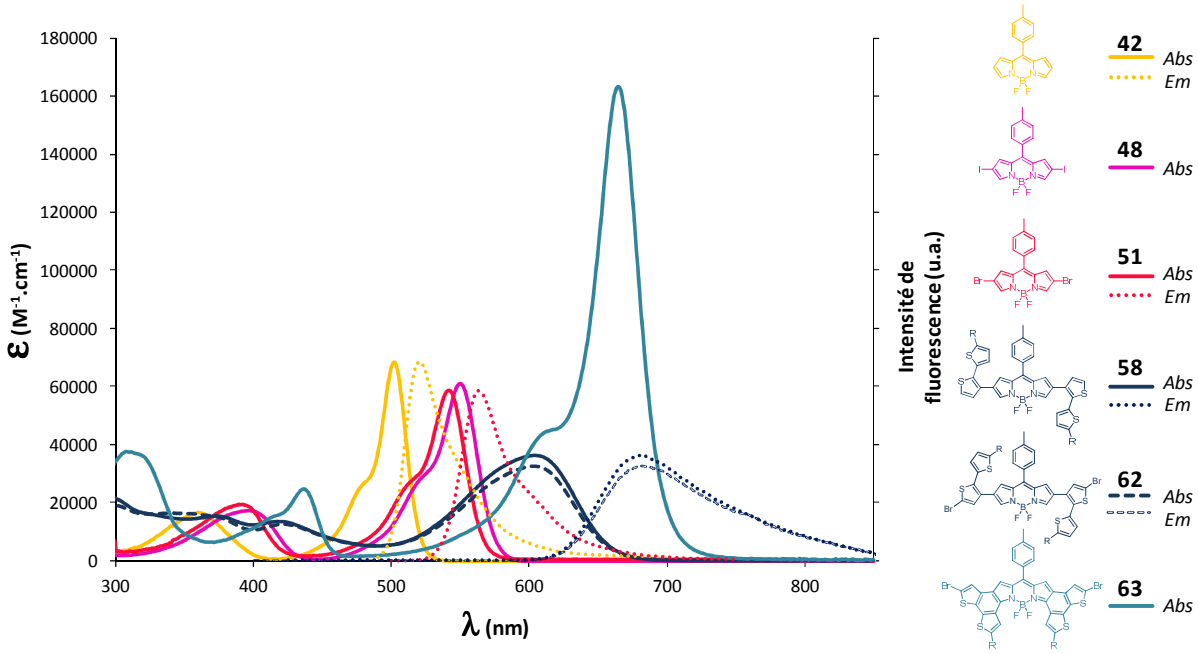


Figure III-64. Spectres d'absorption des BODIPYs 42, 48, 51, 58, 62, 63 et d'émission des BODIPYs 42, 51, 58 et 62.
Toluène, 25 °C, R = C_6H_{13}.

On peut également noter que l'introduction de fragments dithiényles directement en positions α-pyrroliques (**68**) entraine un déplacement bathochrome de l'absorption similaire de 58 nm (Figure III-65). Toutefois, la position relative de l'absorption du BODIPY **68** par rapport au BODIPY **58** peut être expliquée par les différences des maxima d'absorption des précurseurs bis-bromés **67** et **51**, qui mettent en évidence l'effet de la substitution des positions pyrroliques α- et β-.

Un élargissement du signal d'absorption est cependant observé pour les BODIPYs **58**, **62** et **68**, comme le montre l'augmentation de la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) (Tableau III-6). Ce phénomène peut être expliqué par les différentes conformations pouvant être adoptées par les BODIPYs **58**, **62** et **68**, par rotation des bras flexibles dithiényles, mais également par un

état de transfert de charge intramoléculaire. Les coefficients d'absorption molaire se retrouvent ainsi diminués d'environ 25 000 $M^{-1}.cm^{-1}$ par rapport aux composés halogénés **48** et **51** et **67**.

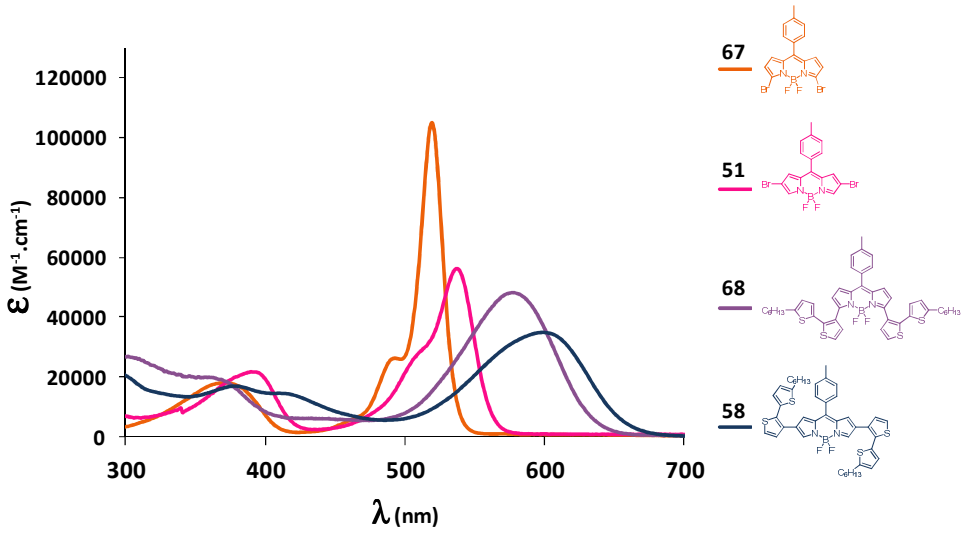


Figure III-65. Spectres d'absorption des BODIPYs 67, 51, 68 et 58.
CH_2Cl_2, 25 °C, R = C_6H_{13}.

La cyclisation oxydante entre les fragments dithiényles et le cœur boradiaza-*s*-indacène permet de décaler encore un peu plus le maximum d'absorption jusqu'à 665 nm pour le composé **63** dans le toluène. De manière intéressante, un signal d'absorption intense (ε = 163 000 $M^{-1}.cm^{-1}$) est observé pour le BODIPY **63** dans le toluène et une valeur FWHM classique de 870 cm^{-1} est retrouvée. Ceci peut être expliqué par la rigidification du cœur BODIPY obtenue par cyclisation oxydante.

De manière générale, lors de l'utilisation de CH_2Cl_2, un faible déplacement hypsochrome (~8 nm) est observé pour tous les BODIPYs 4T-tolyle (Tableau III-6). Ce phénomène est probablement expliqué par une meilleure stabilisation de l'état fondamental S_0 avec un solvant de moment dipolaire plus élevé.

La plupart des composés présentés dans le Tableau III-6 sont généralement très peu émissifs (**42**, **51**, **58** et **62**), voire pas du tout pour les composés **48** et **63**. Cependant, on peut remarquer sur la Figure III-64 que l'émission des composés **42**, **51**, **58** et **62** correspond à l'image de leur absorption dans un miroir, témoignant de la faible réorganisation structurale dans l'état excité. Les courtes durées de vie mesurées pour ces BODIPYs (< 1,8 ns) suggèrent l'existence de nombreux chemins de désexcitation non radiatifs, comme par exemple avec la rotation du groupement tolyle en position *pseudo-méso*.

Tableau III-6. Données spectroscopiques du BODIPY 4T-tolyle (63-α), ses précurseurs et le BODIPY 4T-tolyle analogue (68).

25 °C ; [a] Crésyl Violet [233] ou [b] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 dans le CH_2Cl_2, λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisés comme références.

BODIPY	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (ns)	Solvant
42	502	900	68 500	520	0,05 [a]	1,50	Toluène
	499	930	62 200	517	0,02 [a]	-	CH_2Cl_2
48	550	1280	60 900	575	0	-	Toluène
	546	1450	58 000	574	0	-	CH_2Cl_2
51	542	1550	58 600	564	0,09 [a]	0,72	Toluène
	538	1450	56 000	561	0,07 [a]	0,63	CH_2Cl_2
58	604	2580	36 100	680	0,03 [b]	1,75	Toluène
	600	2630	37 100	705	0	-	CH_2Cl_2
62	604	2580	32 700	681	0,02 [b]	-	Toluène
	598	2680	41 300	715	0	-	CH_2Cl_2
63	665	870	163 100	-	-	-	Toluène
	658	980	149 900	-	-	-	CH_2Cl_2
67[291]	520	700	104 900	530	0,35	3,51	CH_2Cl_2
68	588	2170	56 900	647	0,61 [b]	4,52	Toluène
	578	2350	48 300	654	0,02 [b]	-	CH_2Cl_2

4.1.2. BODIPYs 4T-gallate (65-α) et ses précurseurs

Les données mesurées pour les BODIPYs 4T-gallate dans le toluène et le CH_2Cl_2 sont reportées dans le Tableau III-7.

Tableau III-7. Données spectroscopiques du BODIPY 4T-gallate (65-α) et de ses précurseurs.

25 °C ; [a] Rhodamine 6G [233] ou [b] Crésyl Violet [233] ou [c] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 dans le CH_2Cl_2, λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisés comme références.

BODIPY	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (ns)	Solvant
43	503	920	64 100	519	0,04 [a]	0,56	Toluène
	500	930	63 700	514	0	-	CH_2Cl_2
53	540	1450	52 500	564	0,02 [b]	0,17	Toluène
	536	1580	55 600	556	0	-	CH_2Cl_2
60	606	2570	40 000	680	0,04 [c]	1,53	Toluène
	597	2740	38 400	691	0	-	CH_2Cl_2
64	603	2590	41 100	680	0,04 [c]	1,39	Toluène
	596	2780	39 300	>670	-	-	CH_2Cl_2
65	667	860	179 900	-	-	-	Toluène
	660	1000	147 400	-	-	-	CH_2Cl_2

[296] Ulrich G., Goeb S., De Nicola A., Retailleau P., Ziessel R. *Synlett* **2007**, 10, 1517-1520.

De manière similaire aux dérivés 4T-tolyle présentés ci-dessus, des déplacements bathochromes sont observés par la substitution successive des positions *β*-pyrroliques du BODIPY **2** (Figure III-66). Par rapport au BODIPY **43**, l'introduction de groupes halogénures décale l'absorption de 40 nm, les groupements dithiényles de 100 nm. Enfin la cyclisation oxydante permet de déplacer l'absorption de 160 nm vers les plus basses énergies pour le composé **65**, avec un maximum d'absorption à 667 nm dans le toluène.

L'élargissement de la bande d'absorption est également observé après l'insertion des groupements dithiényles, visualisé au travers des valeurs FWHM des composés **60** et **64** (Tableau III-7). Comme observé précédemment, la bande d'absorption du composé cyclisé (**65**) retrouve une allure caractéristique de l'absorption des BODIPYs avec un coefficient d'absorption molaire de 179 900 $M^{-1}.cm^{-1}$ et une FWHM de 860 cm^{-1}, qui reflète la rigidification marquée de la molécule.

On peut toutefois noter que les bandes d'absorption $S_0 \rightarrow S_2$ de plus hautes énergies ne sont pas aussi bien définies que pour les BODIPYs 4T-tolyle, probablement influencées par la densité électronique supplémentaire apportée par le groupement gallate en position *pseudo-méso*.

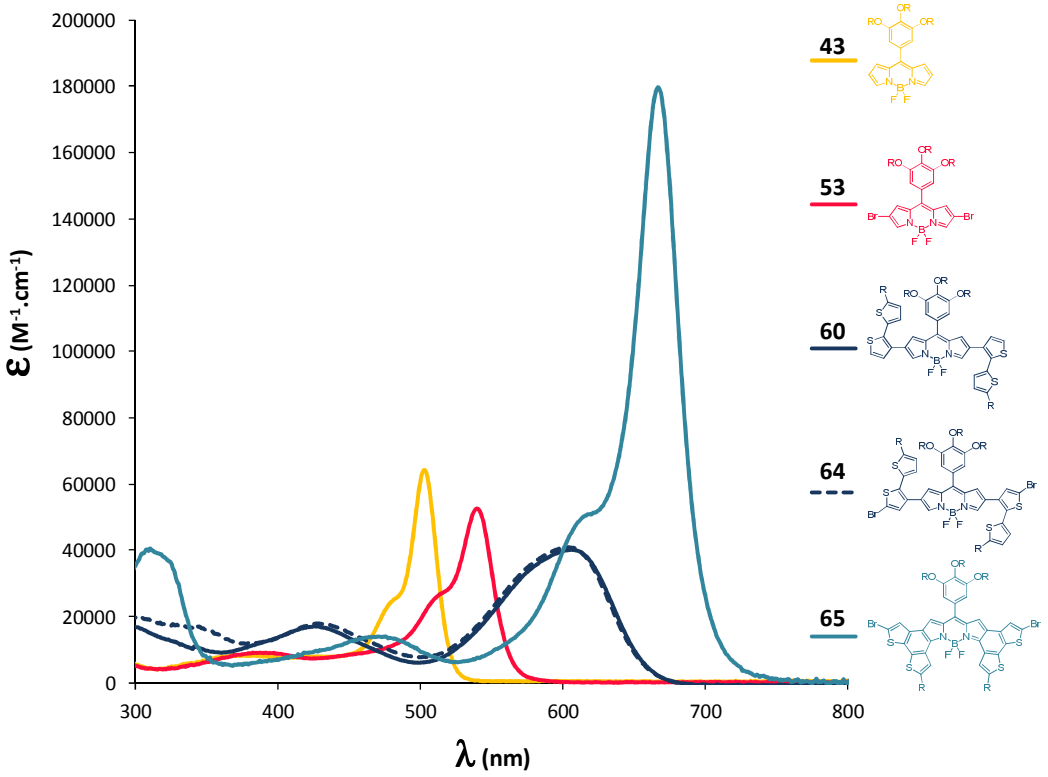


Figure III-66. Spectres d'absorption des BODIPYs 43, 53, 60, 64, 65.
Toluène, 25 °C, R = C_6H_{13}.

L'émission de fluorescence de ces dérivés 4T-gallate est également très faible (Tableau III-7), avec des processus de désexcitation non radiatifs encore plus accentués, notamment par la présence des chaînes alkyles du groupement gallate libres de tout mouvement.

4.1.3. BODIPYs 2T-tolyle (75-α) et ses précurseurs

Les données mesurées pour les BODIPYs 2T-tolyle dans le toluène et le CH_2Cl_2 sont détaillées dans le Tableau III-8. L'absorption des BODIPYs **42**, **47**, **59**, **71**, **73**, **74** et **75** est présentée dans la Figure III-67.

Tableau III-8. Données spectroscopiques du BODIPY 2T-tolyle (75-α) et de ses précurseurs. 25 °C ; [a] Crésyl Violet [233] ou [b] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 dans le CH_2Cl_2, λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisés comme références.

BODIPY	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (ns)	Solvant
42	502	920	68 500	520	0,05 [a]	1,50	Toluène
	499	930	62 200	517	0,02 [a]	-	CH_2Cl_2
47	525	1450	63 000	550	0	-	Toluène
	520	1520	64 900	547	0	-	CH_2Cl_2
50	521	1350	59 200	543	0,10 [a]	4,09	Toluène
	517	1370	62 100	540	0,08 [a]	1,11	CH_2Cl_2
59	547	2930	28 400	678	0,02 [b]	-	Toluène
	544	2960	29 100	-	-	-	CH_2Cl_2
71	548	2850	29 400	672	0,02 [b]	-	Toluène
	543	2990	29 900	-	-	-	CH_2Cl_2
72	566	2780	26 500	702	0	-	Toluène
	562	2890	36 000	-	-	-	CH_2Cl_2
73	573	2720	33 800	(701)	-	-	Toluène
	570	2750	31 900	-	-	-	CH_2Cl_2
74	574	1420	82 200	-	-	-	Toluène
	568	1550	87 900	-	-	-	CH_2Cl_2
75	598	1280	106 800	-	-	-	Toluène
	592	1330	105 700	-	-	-	CH_2Cl_2

L'étude de la mono-substitution du BODIPY **42** permet de rationaliser l'influence de chacun des substituants sur les déplacements bathochromes observés. Ainsi, l'insertion d'un halogène en position β-pyrrolique permet de déplacer le maximum d'absorption de 20 nm (**47**), tandis que l'insertion d'un module dithiényle permet d'obtenir un déplacement de 45 nm (**59**). La dernière étape de cyclisation oxydante permet d'observer un déplacement global de 70 nm vers les plus basses énergies (**74**). De manière intéressante, le déplacement de l'absorption observé de 95 nm pour le composé **75**, doublement substitué en positions β-pyrroliques par un halogène et un

module dithiényle fusionné, correspond à la somme algébrique de chacune des fonctionnalisations.

Ces résultats sont en accord avec ceux observés pour les BODIPYs 4T- et mettent en évidence les mêmes phénomènes d'élargissement des signaux d'absorption après couplage des fragments dithiényles. Lors de la cyclisation oxydante, on observe comme précédemment un déplacement bathochrome et hyperchrome du maximum d'absorption pour les composés **74** et **75**. Un seul paramètre diffère, il s'agit de la largeur à mi-hauteur, qui reste plus élevée pour les BODIPYs 2T- que les BODIPYs 4T-, résultant d'une rigidification moindre du cœur BODIPY.

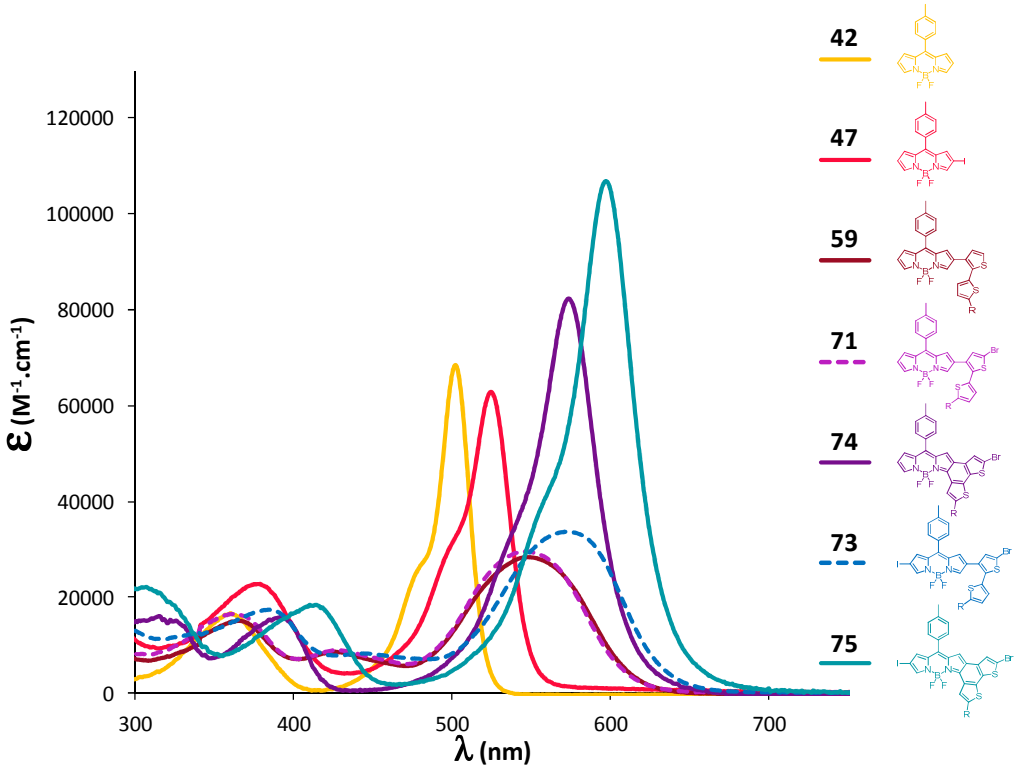


Figure III-67. Spectres d'absorption des BODIPYs 42, 47, 59, 71, 73, 74, 75.
Toluène, 25 °C, R = C_6H_{13}.

À nouveau, aucune fluorescence n'est observée pour ces composés mono-fusionnés. Ces résultats sont assez surprenants et l'existence de chemins de désexcitation non radiatifs, notamment par la rotation des groupements en position *pseudo-méso*, ne peut être suffisante quant à son explication. Nous avons donc décidé d'effectuer des mesures d'émission à basse température, afin de limiter les processus de désexcitation.

4.2. Spectroscopie UV-visible à basse température

Les mesures à basse température ont été effectuées dans du méthyle THF dégazé à 78K. Les composés étudiés se retrouvent quasiment figés, permettant de diminuer l'agitation des molécules

et ainsi de limiter les processus de désexcitation et de mettre en évidence des états émissifs à plus faible énergie.

Les mesures préliminaires réalisées au laboratoire à 78K sur les composés **63** et **65**, ont révélé des signaux d'émission à 955 nm et 1100 nm pour **63**, ainsi qu'à 952 nm et 1100 nm pour **65** (Figure III-68). Les spectres d'excitation réalisés à 960 nm ne se superposent pas parfaitement avec l'absorption des composés **63** et **65**, mais présentent cependant la signature de ces BODIPYs avec une absorption intense entre 600 et 700 nm.

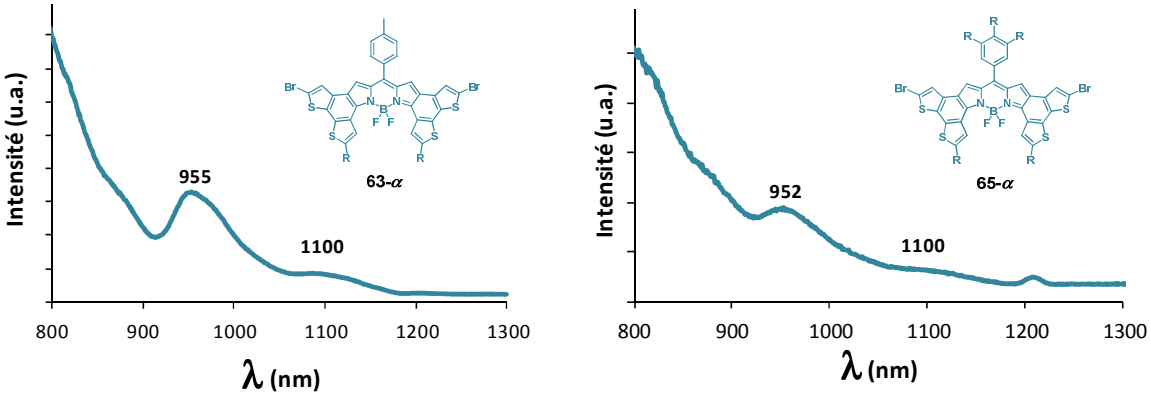


Figure III-68. Spectres d'émission des BODIPYs 63 et 65.
78K ; méthyle THF dégazé ; λ_{ex} = 600 nm ; R = C_6H_{13}.

La réoxygénation du milieu a permis de mettre en évidence une diminution des signaux observés et serait donc en accord avec une émission de phosphorescence, vraisemblablement issue de la transition $T_1 \rightarrow T_0$ et de ses niveaux vibroniques respectifs. La formation de cet état triplet peut être expliquée par un croisement inter-système favorisé par la présence de multiples atomes lourds[297] (brome et soufre) au sein des molécules **63** et **65**.

Les composés **73** et **75** ont également fait l'objet d'études à 78K dans le méthyle THF dégazé et non dégazé. Des signaux ont été mis en évidence aux alentours de 660 nm et 750 nm, qui sembleraient être insensibles à la réoxygénation du milieu et seraient donc plus en accord avec une émission de type singulet.

Le laboratoire n'étant pas équipé pour des analyses d'émission de phosphorescence en routine, nous avons décidé de collaborer avec le Pr. F. Castellano de l'université de Caroline du Nord (USA). Cette collaboration devrait permettre de confirmer et de mieux quantifier les phénomènes observés, notamment par la détermination des temps de vie relatifs des signaux

[297] a) Sauerwein, B.; Schuster, G.B. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 1903-1905. b) Awuah, S.G.; Polreis, J.; Biradar, V.; You, Y. *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 15, 3884-3887.

observés. On pourrait dès lors envisager d'utiliser l'état triplet de ces molécules pour générer de l'oxygène singulet.[298]

4.3. Étude des propriétés électroniques par voltampérométrie cyclique

Les propriétés électrochimiques des nouveaux BODIPYs synthétisés ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans le CH_2Cl_2 à température ambiante, en présence de $TBAPF_6$ comme sel de fond.

Les résultats sont présentés dans les Tableau III-9, Tableau III-10, Tableau III-11, regroupés par famille : 4T-tolyle, 4T-gallate, 2T-tolyle. L'évolution générale des potentiels électrochimiques des dérivés 4T-gallate et 2T-tolyle est présentée dans les Figure III-69 et Figure III-70.

Pour le BODIPY **42** deux processus ont été observés : une vague d'oxydation à +1,58 V, correspondant à la formation du radical cation, ainsi qu'une vague de réduction à -0,91 V correspondant à la formation du radical anion (Tableau III-9). On peut noter qu'aucun de ces processus n'est réversible ; phénomène ayant déjà été observé pour des BODIPYs non substitués dans les positions pyrroliques.[299]

Tableau III-9. Données de voltampérométrie cyclique des BODIPYs 4T-tolyle.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles ; * processus à deux électrons.

BODIPY	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
42	+1,58 (irr)	-0,91 (90)	-	-
51	+1,71 (irr)	-0,64 (80); -1,70 (irr)	-	-
58	+1,17 (irr)	-0,90 (90); -1,85 (irr)	-	-
59	+1,20 (irr)	-0,79 (70); -1,75 (irr)	-	-
63	+1,21* (110)	-0,52 (70); -1,51 (irr)	-5,99	-4,26

Concernant le BODIPYs **43**, deux vagues d'oxydation et deux vagues de réduction irréversibles ont été observées. Un précurseur gallate (**44**) a été ajouté dans le milieu et a montré l'augmentation de la deuxième vague d'oxydation à +1,65 V. La première vague d'oxydation est donc attribuable à la formation du radical cation du BODIPY, tandis que la deuxième vague correspondrait certainement à la formation du radical cation du groupement gallate ou dans une moindre mesure au dication du BODIPY, si l'on considère l'existence d'une interaction électronique entre les groupements. Les vagues de réductions à -0,91 V et -1,92 V sont quant à

[298] Rachford, A.A.; Hua, F.; Adams, C.J.; Castellano, F.N. *Dalton Trans.* **2009**, *20*, 3950-3954.
[299] Rihn, S.; Retailleau, P.; Bugsaliewicz, N.; De Nicola, A.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 50, 7008-7013.

elles attribuées respectivement à la formation du radical anion du BODIPY, puis au dianion du BODIPY.

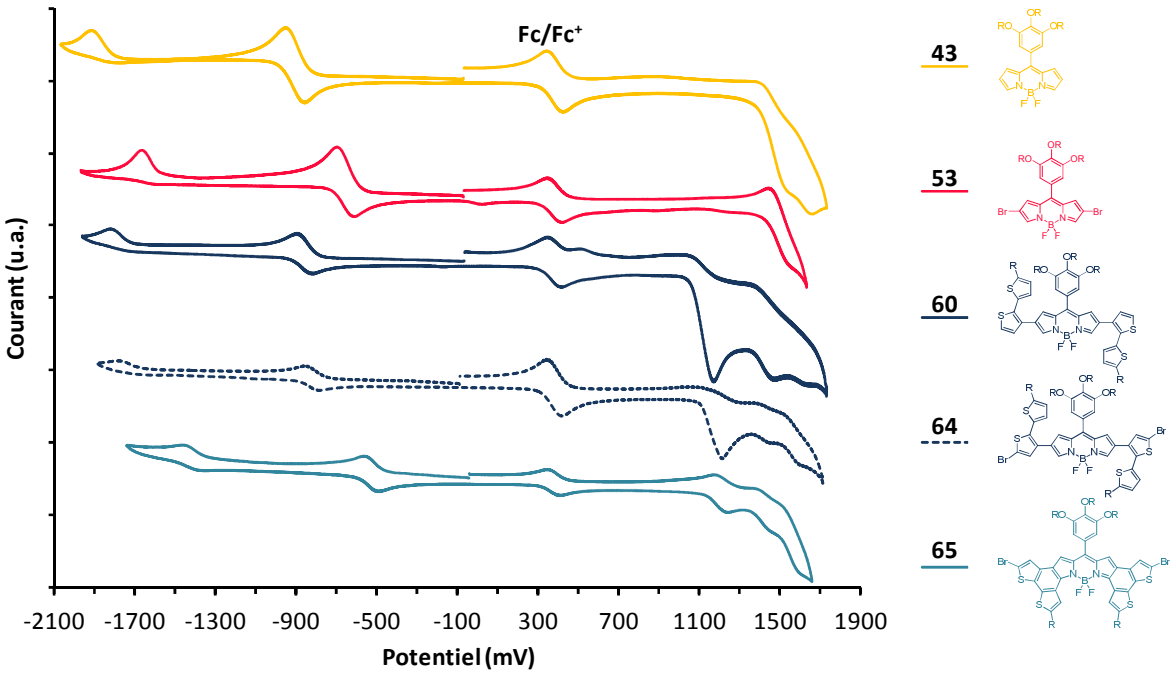


Figure III-69. Superposition des voltampérogrammes des BODIPYs 4T-gallate.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; R = C_6H_{13} ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) balayage dans le sens négatif.

Tableau III-10. Données de voltampérométrie cyclique des BODIPYs 4T-gallate.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

BODIPY	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)
43	+1,54 (irr); +1,65 (irr)	-0,91 (90); -1,92 (irr)
53	+1,55 (irr)	-0,66 (90); -1,67 (irr)
60	+1,11 (irr); +1,42 (irr); +1,53 (irr)	-0,86 (70); -1,82 (irr)
64	+1,17 (90); +1,52 (70); +1,56 (80)	-0,86 (70); -1,82 (irr)
65	+1,21 (70); +1,44 (70); +1,59 (irr)	-0,53 (70); -1,44 (40)

L'insertion d'halogènes dans les positions *β*-pyrroliques entraîne principalement une diminution de 250 mV des potentiels de réduction des BODIPYs **51** et **53**, témoignant de l'effet inductif attracteur des groupements halogénés, appauvrissant électroniquement le cœur boradiaza-*s*-indacène. L'introduction de fragments dithiényles riches en densité électronique permet d'entraîner une diminution des potentiels d'oxydation et une ré-augmentation des potentiels de réduction pour les BODIPYs **58**, **59** et **60**.

La bromation dans les positions α- des fragments dithiényles conduisant aux composés **62**, **64** et **71** ne modifie quasiment pas les potentiels observés et permet de justifier la localisation des processus électrochimiques sur le cœur des BODIPYs.

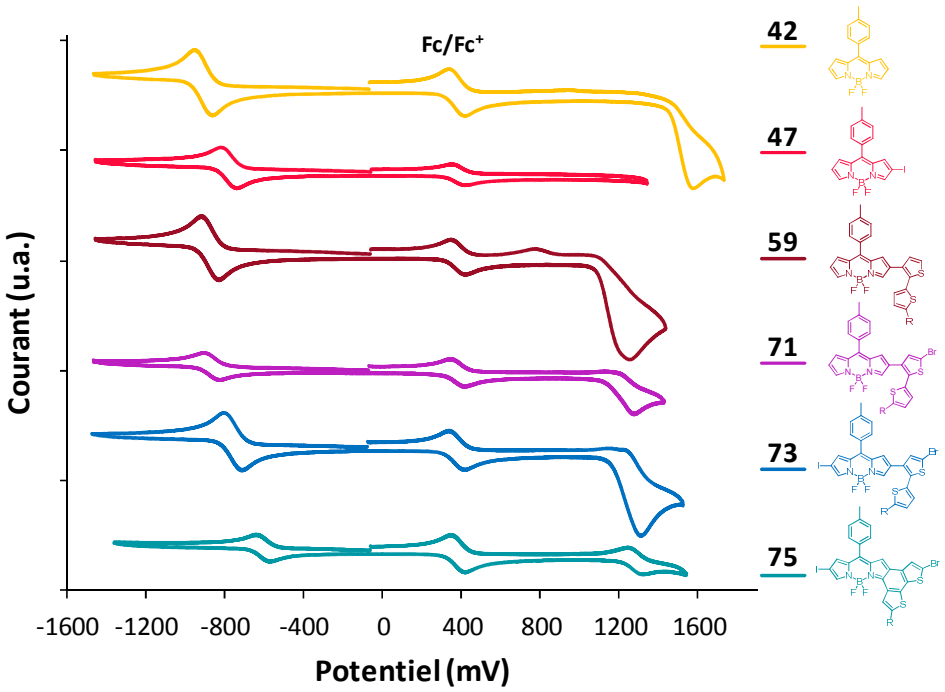


Figure III-70. Superposition des voltampérogrammes des BODIPYs 2T-tolyle.
Pour des soucis de clarté, la deuxième vague de réduction a été omise ; CH_2Cl_2 ; 25 °C ; R = C_6H_{13} ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

Tableau III-11. Données de voltampérométrie cyclique des BODIPYs 2T-tolyle.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

BODIPYs	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)
42	+1,58 (irr)	-0,91 (90)
47	-	-0,78 (irr)
59	+1,25 (irr)	-0,88 (90); -1,89 (irr)
71	+1,28 (irr)	-0,87 (80); -1,88 (irr)
72	+1,32 (irr)	-0,75 (90); -1,75 (irr)
74	+1,23 (80)	-0,73 (80); -1,71 (irr)
73	+1,32 (irr)	-0,76 (90); -1,75 (irr)
75	+1,28 (70)	-0,61 (70); -1,59 (irr)

Concernant les BODIPYs **65**, **74** et **75**, on constate qu'on retrouve des signaux d'oxydation en radical cation et de réduction en radical anion réversibles (Figure III-71). Un signal bien résolu mais large (ΔE ≈ 110 mV) est observé en oxydation pour le BODIPY bis-fusionnés **63**, suggérant la présence de deux processus d'oxydation de valeur très voisines. On constate ensuite que les

cyclisations oxydantes entraînent une diminution des potentiels de réduction d'environ 140 mV par fermeture de cycle.

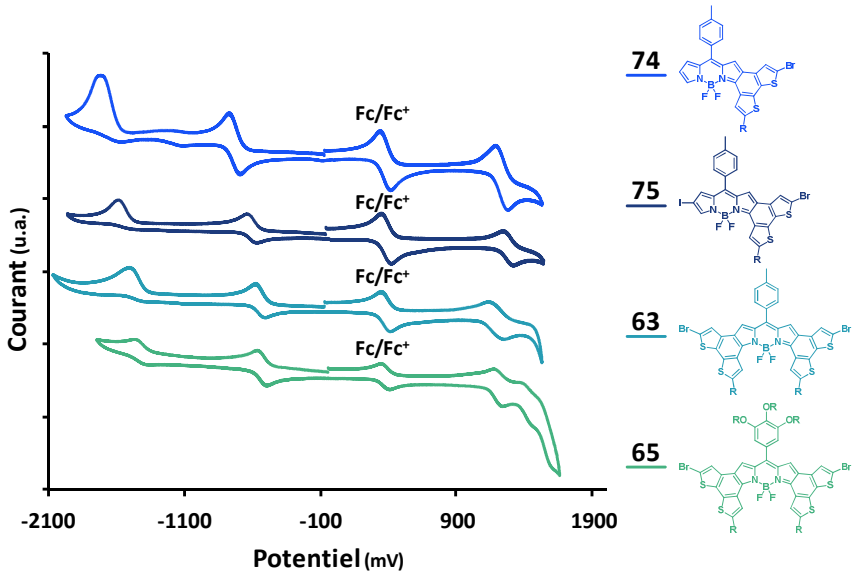


Figure III-71. Superposition des voltampérogrammes cycliques des BODIPYs fusionnés 63, 65, 74 et 75.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; R = C_6H_{13} ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

Les déplacements bathochromes observés en spectroscopie UV-visible, peuvent donc être majoritairement expliqués par une diminution du premier potentiel de réduction, entrainant une diminution du gap énergétique entre les orbitales frontières HOMO et LUMO.

Enfin, afin d'envisager des applications en photovoltaïque, les potentiels électrochimiques du BODIPY **63** ont été déterminés *in-situ* vis-à-vis du $PC_{61}BM$, accepteur classiquement utilisé en OPV (Figure III-72).

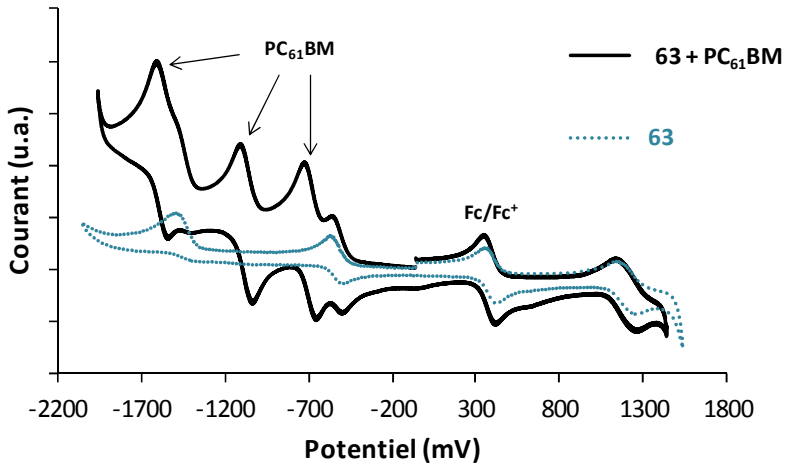


Figure III-72. Superposition des voltampérogrammes cycliques du BODIPY 63 et du mélange BODIPY 63+$PC_{61}BM$.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; $PC_{61}BM$ (-0,69 V ; -1,08 V ; -1,58 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

On remarque tout de suite que les potentiels de réduction du BODIPY **63** et ceux du $PC_{61}BM$ sont très proches. De plus, le potentiel de réduction du composé **63** est inférieur à celui du $PC_{61}BM$. En utilisant un tel mélange avec le Bodipy **63** comme donneur et le fullerène comme accepteur, le transfert d'un électron du niveau S_1 (LUMO) du BODIPY **63** vers le niveau S_1 (LUMO) du $PC_{61}BM$ ne pourrait pas avoir lieu.

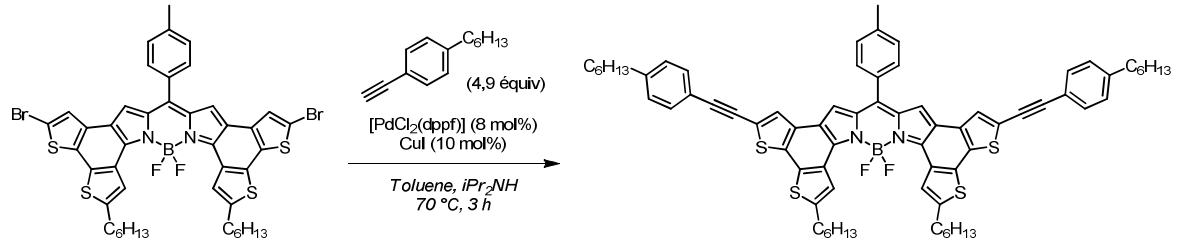
Le composé **63** présente des caractéristiques incompatibles avec une utilisation en tant que matériau donneur en OPV. Cependant, au vu de l'accessibilité de son potentiel de réduction, son utilisation pourrait être envisagée comme accepteur, en remplacement du $PC_{61}BM$. Une autre solution en vue d'obtenir un matériau utilisable en OPV de type *p* (donneur d'électron) a été envisagée par modification des niveaux énergétiques du BODIPY **63**.

5. Élaboration de matériaux à base du BODIPY 4T-tolyle (65) pour des applications OPV

La fonctionnalisation des atomes de brome des positions α-dithiényles a été envisagée par couplages pallado-catalysés, dans deux optiques : apporter de la solubilité au matériau et enrichir électroniquement le composé afin de moduler ses niveaux énergétiques.

5.1. Insertion de 4-*n*-hexylphénylacétylène par couplages de Sonogashira

Un couplage de Sonogashira a été réalisé en présence de $[PdCl_2(dppf)]$ et de CuI entre le BODIPY **63** et le 4-*n*-hexylphénylacétylène disponible commercialement. Le composé **76** a été obtenu après purification sur colonne chromatographique de silice et recristallisation, avec un rendement de 73%.



63 **76**, 73%

Figure III-73. Synthèse du BODIPY 76 par couplage de Sonogashira.

Sa caractérisation RMN ^1H met en évidence l'apparition d'un nouveau système AB dans la zone aromatique à 7,17 et 7,44 ppm intégrant pour 8H, ainsi que des signaux supplémentaires de chaînes alkyles en dessous de 2,70 ppm. La RMN ^{13}C montre la présence de signaux acétyléniques à 82,5 et 95,9 ppm, confirmant la substitution des atomes de brome en positions α-dithiényles par deux groupements 4-*n*-hexylphénylacétylène.

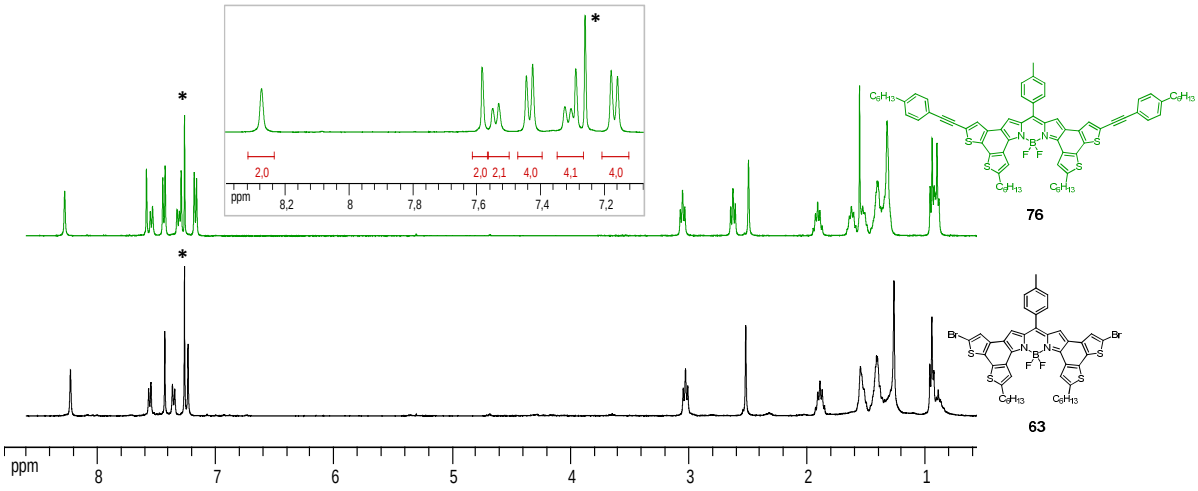


Figure III-74. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 63 et 76.
$CDCl_3$, 400 MHz.

5.1.1. Propriétés optiques du BODIPY 76

Les propriétés spectroscopiques du BODIPY **76** sont relativement similaires à celle du composé **63** ; les données sont collectées dans le Tableau III-12.

Tableau III-12. Données spectroscopiques UV-visible des BODIPYs 76 et 78.
Toluène et CH_2Cl_2, température ambiante.

BODIPY	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (ns)	Solvant
76	678	880	196 400	810	n.d.	n.d.	Toluène
	671	1030	181 800	-	-	-	CH_2Cl_2
78	388/669	1800	96 400	-	-	-	Toluène
	386/664	1680	129 300	-	-	-	CH_2Cl_2

Les groupements phényles insérés contribuent à l'absorption du composé **76** aux alentours de 360 nm, tandis qu'un déplacement bathochrome de 13 nm de la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ est observé dans le toluène (Figure III-75) et dans le CH_2Cl_2. Le composé présente un coefficient d'absorption molaire remarquable autour de 200 000 $M^{-1}.cm^{-1}$, peu sensible au moment dipolaire du solvant. Le BODIPY **76** présente une absorption importante sur une grande fenêtre du spectre UV-visible, permettant d'accéder aux portes du proche infra-rouge, faisant de ce composé un candidat relativement intéressant pour l'OPV.

Un signal de fluorescence de très faible intensité a pu être observé dans le toluène ; toutefois aucun rendement quantique de fluorescence n'a pas pu être déterminé. La superposition des spectres d'absorption et d'excitation du BODIPY **76** permet d'exclure la présence d'agrégats émissifs en solution mais la largeur du signal observé peut alors être assimilée à un changement conformationnel important de la molécule dans son état excité.

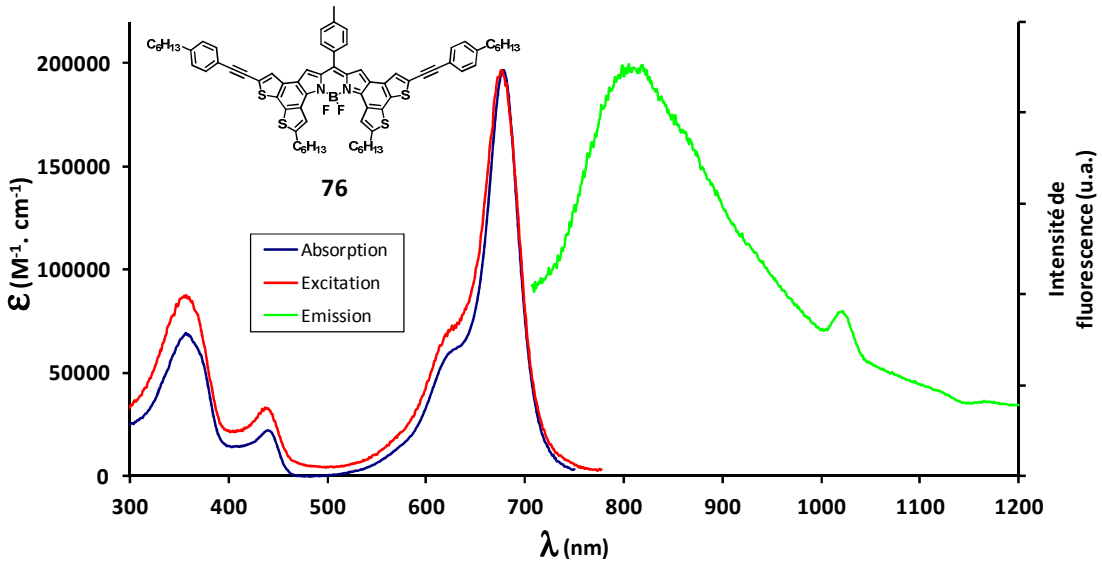


Figure III-75. Spectroscopie UV-visible du BODIPY 76.
Toluène ; 25 °C.

5.1.2. Propriétés électrochimiques du BODIPY 76

La voltampérométrie cyclique du composé **76** est présentée dans la Figure III-76. Une première vague d'oxydation irréversible, correspondant à la formation du radical cation est observée à +1,06 V et correspond à une oxydation plus facile du BODIPY **76** de 150 mV par rapport au BODIPY **63** (+1,21 V). La substitution des atomes de brome entraine donc une différentiation entre les deux processus mono-électroniques observés à +1,21 V pour le composé **63**. La première vague de réduction est observée à -0,56 V. La formation du radical anion du BODIPY **76** est donc observée quasiment au même potentiel que celle du composé **63** (-0,52 V).

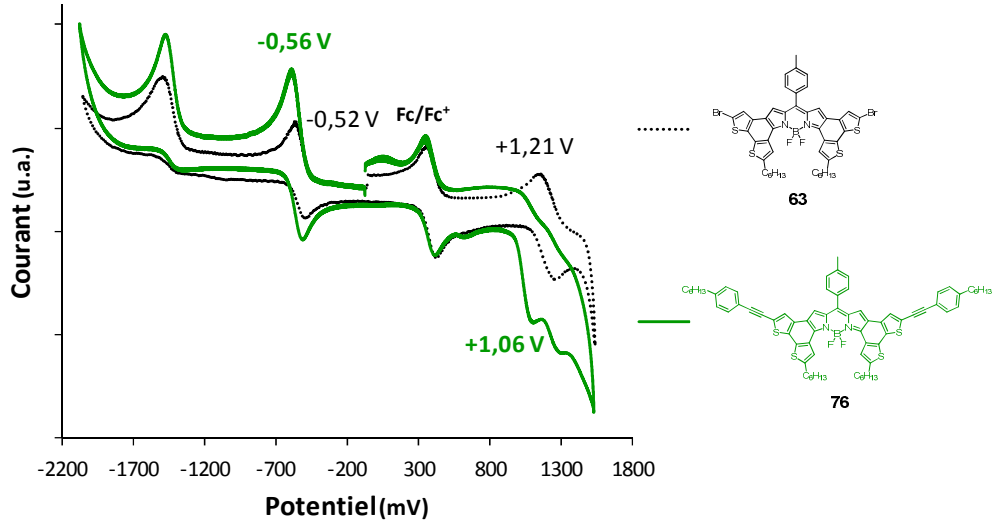


Figure III-76. Superposition des voltampérogrammes cycliques des BODIPYs 63 et 76.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

Tableau III-13. Données électrochimiques du BODIPY 76, obtenues par voltampérométrie cyclique. CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

BODIPY	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
63	+1,21* (110)	-0,52 (70); -1,51 (irr)	-5,99	-4,26
76	+1,06 (irr); +1,26 (irr)	-0,56 (50); -1,43 (irr)	-5,84	-4,22

L'apport en densité électronique des fragments 4-*n*-hexylphénylacétylène est relativement intéressant, permettant de déplacer le niveau LUMO du composé **76** de 40 mV, mais n'est cependant pas suffisant pour envisager d'utiliser le composé **76** dans un mélange avec le $PC_{61}BM$ (LUMO à -0,69 V *vs.* ECS) en OPV.

5.2. Insertion de *p*-diméthoxytriphénylamine par couplages de Suzuki

Dans un second temps, nous avons décidé d'introduire des groupements *p*-diméthoxytriphénylamine plus riches en densité électronique.

Le BODIPY **78** a été synthétisé par une réaction de couplage de Suzuki en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 mol%) entre le BODIPY **63** et le composé **77**, dont la synthèse est décrite dans le chapitre IV. Une purification sur colonne de silice neutralisée avec Et_3N, suivie d'une recristallisation a permis d'obtenir le composé **78** sous la forme d'une poudre verte (84%).

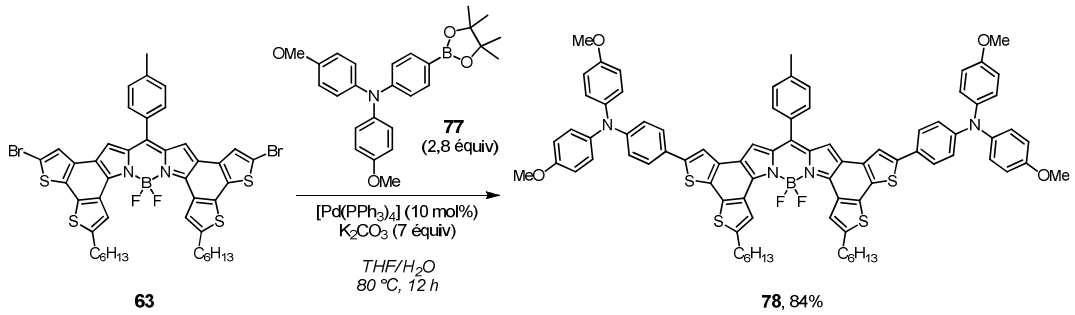


Figure III-77. Synthèse du BODIPY 78 par couplage de Suzuki.

La RMN ^1H du composé **78** montre l'apparition d'un singulet à 3,81 ppm, correspondant aux signaux des 12 protons méthoxy, ainsi que deux nouveaux systèmes AB des triphénylamines, présentant des déplacements chimiques aux alentours de 7,00 ppm. De manière générale, l'insertion de six cycles benzéniques supplémentaires n'a pas entraîné de problème de solubilité du composé **78**. En effet, la structure tridimensionnelle des triphénylamines permet d'éviter les problèmes d'agrégation en solution.

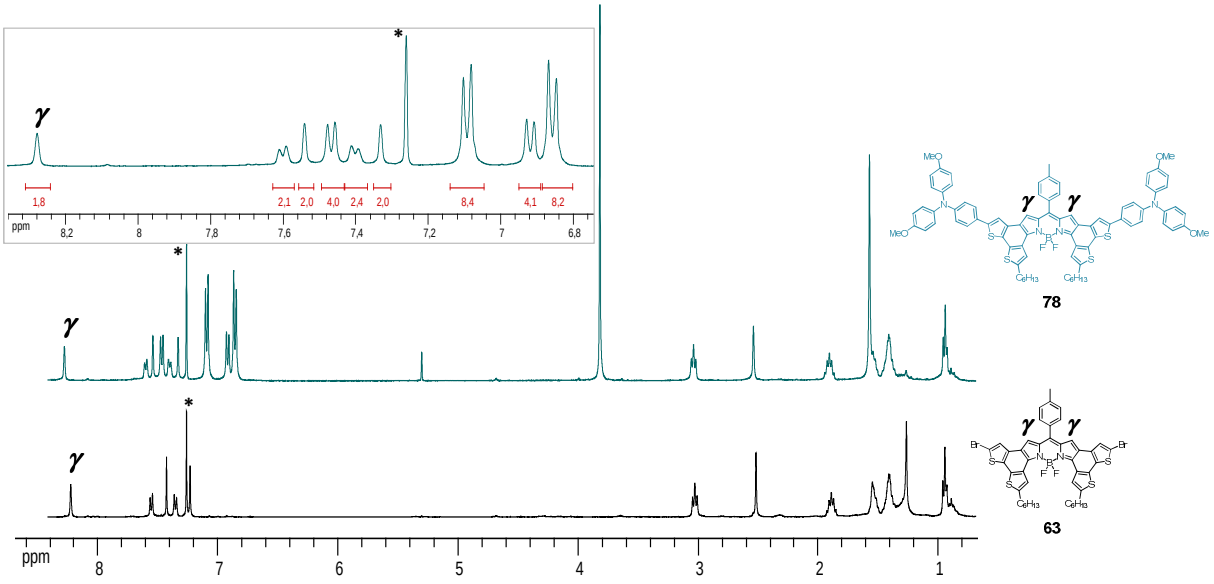


Figure III-78. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 63 et 78.
$CDCl_3$, 400 MHz.

5.2.1. Propriétés optiques du BODIPY 78

Deux bandes d'absorption intenses sont observées à 388 et 669 nm pour le BODIPY **78** dans le toluène (Figure III-79).

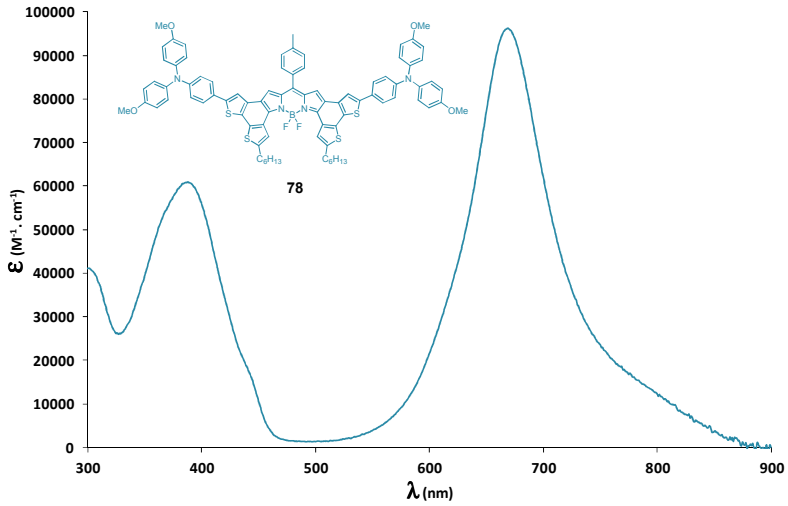


Figure III-79. Spectre d'absorption du BODIPY 78.
Toluène, 25 °C.

Le signal observé à 669 nm correspond à la transition de l'état fondamental vers le premier état excité ($S_0 \rightarrow S_1$), ainsi qu'à ses nombreux niveaux vibrationnels associés, permettant d'expliquer l'allure large, peu conventionnelle pour un dérivé BODIPY. La bande observée à 388 nm semble correspondre à la somme des absorptions des modules triphénylamines substituées, ainsi qu'à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ du BODIPY. En utilisant un solvant de moment

dipolaire plus important comme le CH_2Cl_2, les maxima d'absorption ne sont que très peu affectés (386 et 664 nm), néanmoins des coefficients d'absorption molaire respectifs de 85 800 et 129 300 $M^{-1}.cm^{-1}$ ont été obtenus. Les données spectroscopiques ont été regroupées avec celles du BODIPY **76** (Tableau III-12, page 197).

L'insertion de groupements triphénylamine substituées a permis de d'élargir sensiblement l'absorption du BODIPY **78**, jusqu'aux portes de l'infrarouge (880 nm). Les propriétés d'absorption de ce composé sur une large fenêtre du spectre UV-visible en fait un candidat intéressant pour de potentielles applications photovoltaïques. Aucune fluorescence de ce composé n'a été observée dans le toluène, ni dans le CH_2Cl_2.

5.2.2. Propriétés électrochimiques du BODIPY 78

La voltampérométrie cyclique du composé **78** a mis en évidence cinq signaux : trois vagues d'oxydation et deux vagues de réduction (Figure III-80). La première oxydation est observée à +0,60 V et met en évidence un processus réversible (ΔE = 80 mV) dont l'intensité double par rapport aux autres signaux, permet d'affirmer qu'il s'agit des oxydations mono-électroniques en radical cation des deux groupements triphénylamines.

L'étude des voltampérogrammes des produits de départ **63** et **100**, représentés sur la Figure III-80 a permis d'établir que les deux autres vagues d'oxydation sont vraisemblablement attribuables aux oxydations mono-électroniques du cœur boradiaza-*s*-indacène, non équivalentes après la substitution par deux triphénylamines.

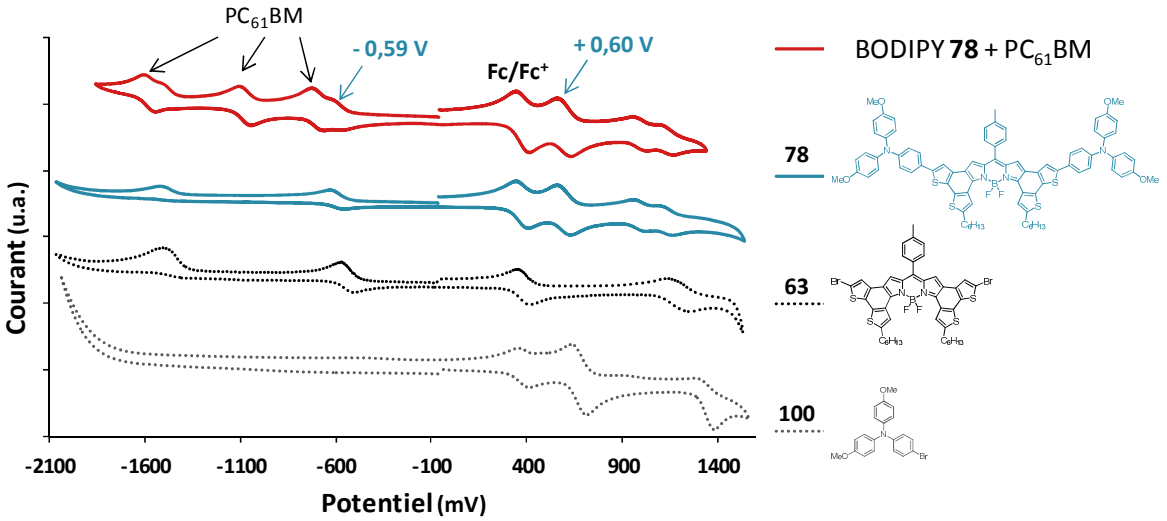


Figure III-80. Superposition des voltampérogrammes cycliques des BODIPYs 63, 78, du mélange BODIPY 78 + $PC_{61}BM$ et de la référence pour *p*-diméthoxytriphénylamine (100).
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; $PC_{61}BM$ (-0,69 V ; -1,08 V ; -1,58 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens positif pour **100** et négatif pour les autres composés.

La première vague de réduction observée à -0,59 V correspond à la formation réversible du radical anion du BODIPY **78**. On peut noter que l'introduction de groupements relativement riches en densité électronique a permis de déplacer l'orbitale LUMO de ce matériau de 70 mV (Figure III-80). On remarque cependant que cette réduction reste inférieure à la première réduction de l'accepteur $PC_{61}BM$ (-0,69 V) (Figure III-80, courbe rouge).

Tableau III-14. Données électrochimiques du BODIPY 78, obtenues par voltampérométrie cyclique. CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

Composé	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
63	+1,21* (116)		-5,99	-4,26
78	+0,60 (80); +1,00 (70); +1,14 (60)	-0,59 (80); -1,51 (irr)	-5,38	-4,19
100	+0,68 (80) ; +1,37 (irr)	-	-5,46	-

L'utilisation de ces BODIPYs **76** et **78** en cellules à hétérojonctions volumiques semble donc compromise en utilisant le $PC_{61}BM$ comme accepteur. Plusieurs solutions alternatives peuvent être envisagées : l'utilisation d'accepteurs avec un potentiel de réduction plus bas ($PC_{71}BM$ ou d'autres dérivés de type fullerène) ou encore utiliser les composés **76** et **78** directement comme accepteurs avec des matériaux de type *p*, comme le P3HT ou la tétrabenzoporphyrine.[272] La réalisation des dispositifs OPV est en préparation pour les deux composés **76** et **78**.

6. Fonctionnalisation de BODIPYs 2T-tolyle

Par analogie au BODIPY 4T-tolyle (**63**), la fonctionnalisation du composé **75** a été envisagée par introduction sélective de groupements *via* des réactions de couplage pallado-catalysé. Le BODIPY **75** porte deux halogènes de nature différente (iode sur le cœur BODIPY et brome sur le fragment dithiényle) dont l'environnement chimique différent permet d'envisager des réactivités différentes.

6.1. Couplage de Suzuki à basse température

Les conditions de couplage de Suzuki utilisées précédemment pour synthétiser les BODIPYs 2T et 4T ont été utilisées ici afin d'introduire sélectivement et à basse température la triphénylamine **77** (0,92 équiv). Après une nuit à 45 °C, deux produits majoritaires sont observés par suivi CCM : le produit de départ **75** de couleur bleue et un produit violet de polarité plus importante.

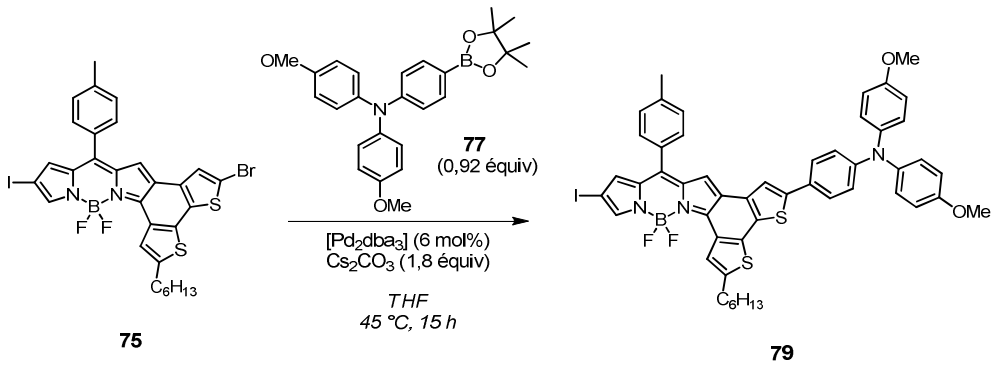


Figure III-81. Synthèse du BODIPY 79 par couplage de Suzuki.

Des purifications successives sur colonne de silice désactivée ont permis d'isoler le produit violet dont la RMN ^{1}H a montré l'apparition de signaux dans la zone aromatique et à 3,81 ppm (groupement OCH_3), correspondant au fragment triphénylamine (Figure III-82).

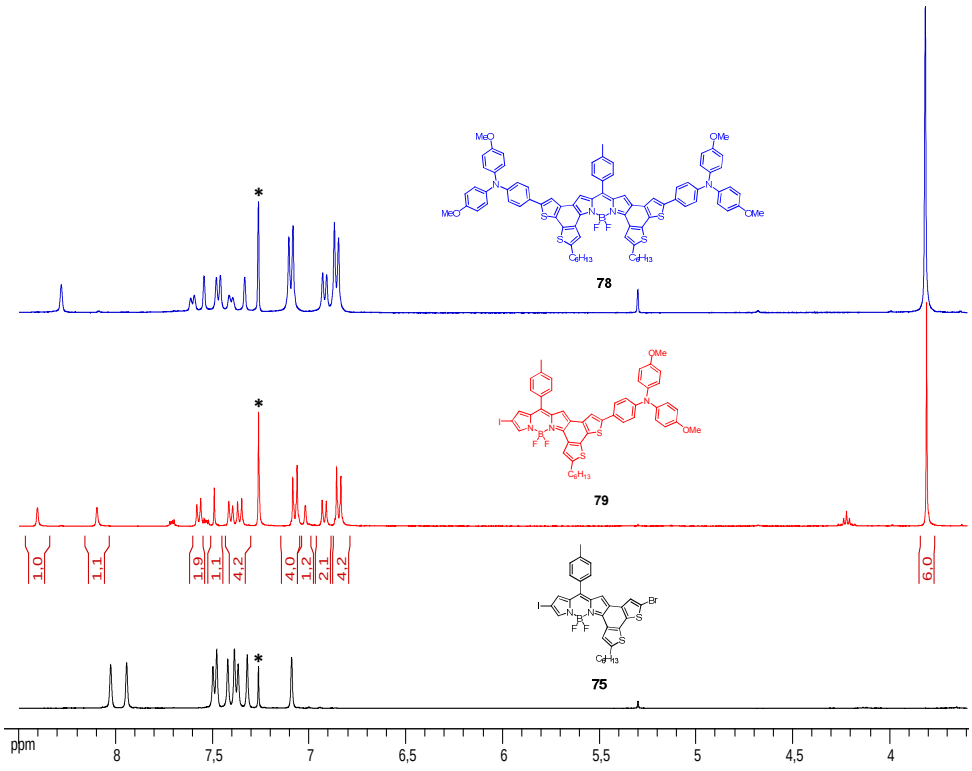


Figure III-82. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 75, 78 et 79.
Fenêtre spectrale de 3,5 et 8,5 ppm $CDCl_3$, 400 MHz.

En plus des déplacements ^{1}H similaires mis en évidence par superposition avec la RMN ^{1}H du BODIPY **78** (Figure III-82), la comparaison entre les RMN ^{13}C des BODIPYs **75** et **77** a montré la persistance du carbone quaternaire C-I à 68,3 ppm (Figure III-83). Ces observations indiqueraient donc une chimio sélectivité envers le brome. Cette réactivité particulière contredit la réactivité classiquement observée pour les halogènes (I>>Br). Toutefois, nous sommes dans un cas particulier d'un atome de brome en position α-dithiényle dont la réactivité semble être

supérieure à celle d'un atome d'iode en position *2*- d'un BODIPY, pour un couplage de Suzuki dans les conditions présentement utilisées.

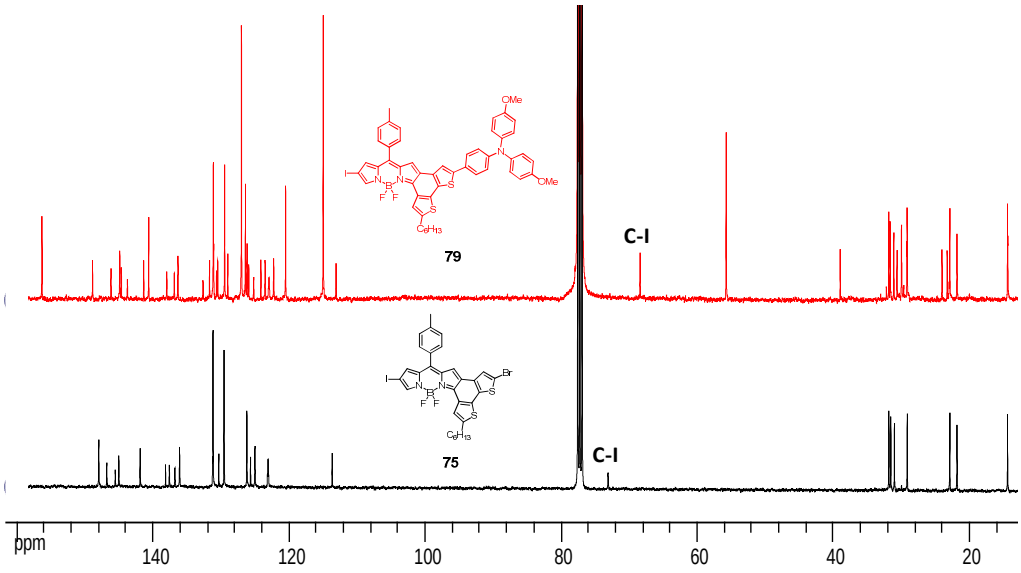


Figure III-83. Superposition des RMN ^{13}C des BODIPYs 75 et 79.
$CDCl_3$, 100 MHz.

6.2. Couplage de Sonogashira à basse température

Afin d'observer une sélectivité entre les deux halogènes, une température réactionnelle basse (35 °C) et un catalyseur ne nécessitant pas d'activation au préalable (Pd^{II}) ont été employés lors du couplage de Sonogashira réalisé entre le composé **75** et la triphénylamine acétylène **80** (1 équiv), dont la synthèse est décrite dans le chapitre IV.

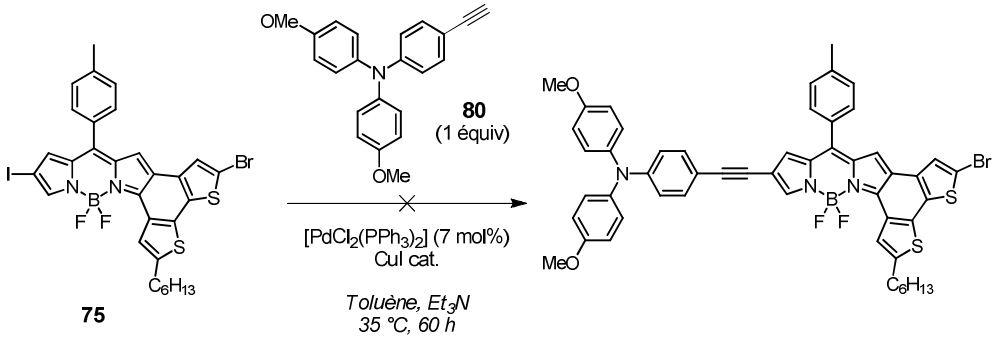


Figure III-84. Couplage de Sonogashira sur le BODIPY 75.

Le suivi CCM de la réaction a indiqué une disparition totale des produits de départ après 60 h et la formation de multiples produits polaires bleutés, que nous n'avons pas cherché à purifier. Néanmoins, par analogie au couplage de Suzuki précédent, conduisant à l'obtention d'un produit violet, on peut envisager que le couplage de Sonogashira a été effectif en position β-pyrrolique. En effet, comme observé pour les BODIPYs **73** et **75**, la substitution directe sur le cœur

BODIPY entraîne un déplacement bathochrome de l'absorption plus prononcé que lors des substitutions sur le fragment dithiényle.

L'utilisation de conditions douces de couplages pallado-catalysés a permis d'entrevoir la possibilité de fonctionnaliser de manière relativement sélective l'iode ou le brome porté par le BODIPY **75**. Néanmoins, les résultats obtenus ne sont pas assez satisfaisants pour envisager de réaliser ces réactions à grande échelle ; une autre stratégie de synthèse a donc été imaginée pour fonctionnaliser les BODIPYs 2T-tolyle fusionnés.

6.3. Nouvelle stratégie de synthèse pour accéder aux BODIPYs 2T-tolyle fonctionnalisés

Nous avons décidé de nous focaliser sur la fonctionnalisation de la position β-pyrrolique accessible des BODIPYs 2T-tolyle, puisque celle-ci semble être la plus prometteuse quant à la modulation des propriétés optiques et électrochimiques des BODIPYs.

La synthèse de nouveaux BODIPYs 2T-tolyle fusionnés fait appel à une nouvelle stratégie dont la première étape consiste en la substitution de la position α-dithiényle. La fonctionnalisation de la position β-pyrrolique a ensuite été imaginée selon deux voies A et B explicitées dans la Figure III-85.

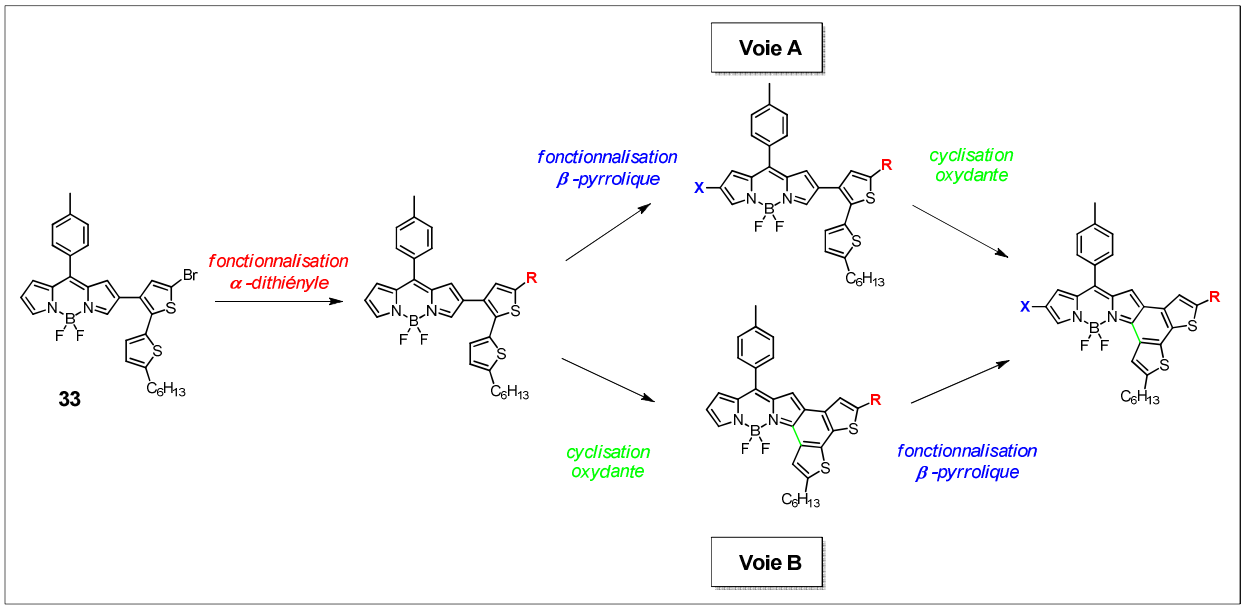


Figure III-85. Nouvelles voies de synthèse envisagées en vue d'obtenir des BODIPYs 2T-tolyle fonctionnalisés.

6.3.1. Fonctionnalisation de la position α-dithiényle du BODIPY 71

La substitution de la position α-dithiényle a été réalisée par un couplage de Suzuki entre le BODIPY **71** et l'acide *p*-tolylboronique commercial, dont les rendements de couplages observés sont généralement très bons. Le BODIPY **81** a été obtenu après purification sur colonne de silice et recristallisé sous la forme d'un solide de couleur bordeaux (79%).

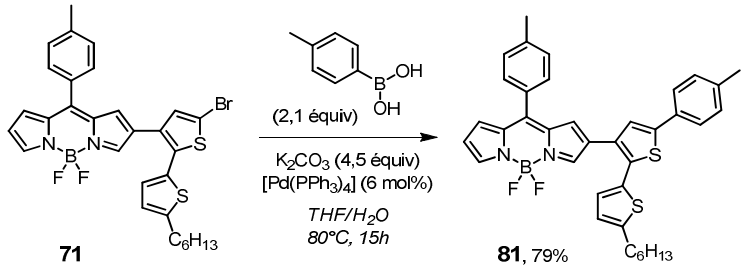


Figure III-86. Synthèse du BODIPY 81 par couplage de Suzuki.

La RMN ^{1}H du BODIPY **81** montre l'apparition d'un nouveau signal singulet à 2,37 ppm et de deux doublets à 7,19 et 7,49 ppm, correspondant au CH_3 et au système AB du groupement tolyle couplé.

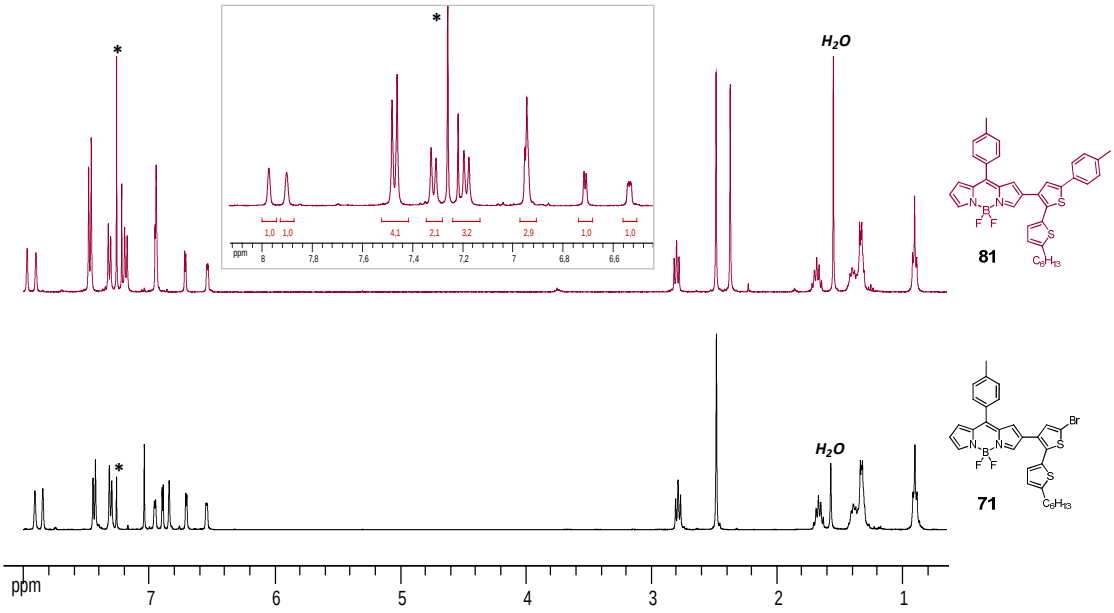
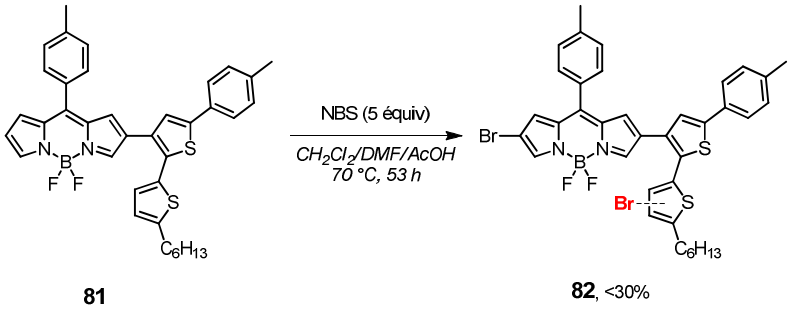


Figure III-87. Superposition RMN ^{1}H des BODIPYs 71 et 81.
400 MHz, $CDCl_3$.

6.3.2. Synthèse de BODIPYs 2T-tolyle fusionnés *via* la voie A : fonctionnalisation β-pyrrolique puis cyclisation oxydante

La première étape de la voie A décrite dans la Figure III-85 consiste en l'introduction d'un halogène en position β-pyrrolique du BODIPY **81**. La bromation aromatique électrophile du

composé **81** a été réalisée en présence de NBS dans un mélange CH_2Cl_2/DMF. Le suivi CCM a indiqué la formation lente d'un produit violet plus apolaire, qui malgré un chauffage prolongé à 70 °C (53 h), une addition d'acide acétique et l'addition d'équivalents supplémentaires de NBS (5 équiv au total) ne semble pas évoluer. La purification de ce composé violet par chromatographie sur colonne a permis d'isoler le BODIPY **82** avec un rendement inférieur à 30%.



81 **82**, <30%

Figure III-88. Synthèse du BODIPY 82 par bromation aromatique électrophile.

La RMN ^{1}H du composé **82** met en évidence la disparition du signal β-pyrrolique à 6,54 ppm et la simplification du système AB du fragment dithiényle à 6,71 et 6,95 ppm en un singulet, indiquant une bromation effective en position β-pyrrolique mais également sur le fragment dithiényle.

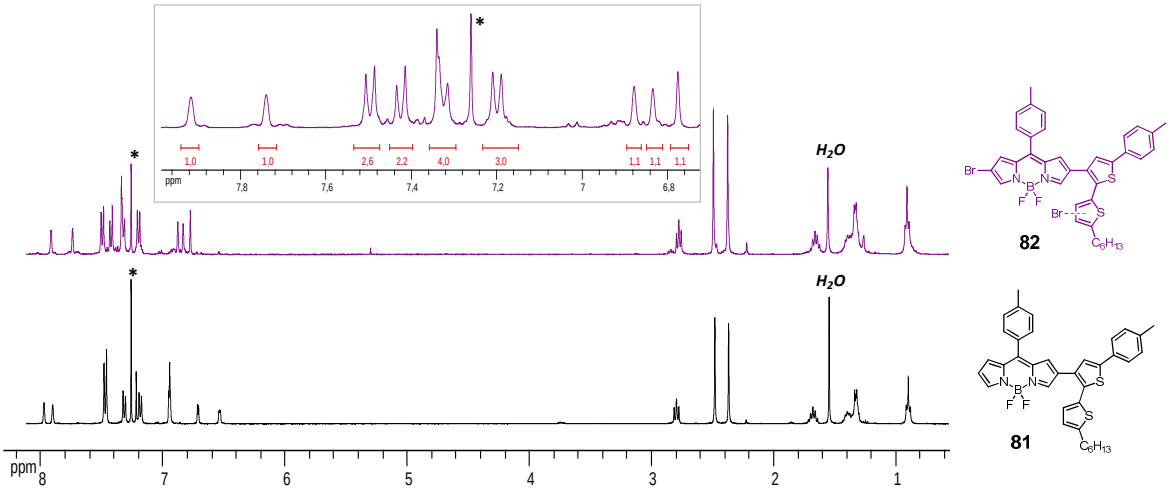


Figure III-89. Superposition RMN ^{1}H des BODIPYs 81 et 82.
400 MHz, $CDCl_3$.

Au vu de la réactivité particulière du BODIPY **81** face à l'halogénation en position β-pyrrolique, nous n'avons pas persévéré dans cette voie A et avons décidé d'envisager la synthèse de BODIPYs 2T-tolyle fusionnés *via* la voie B.

6.3.3. Synthèse de BODIPYs 2T-tolyle fusionnés *via* la voie B : cyclisation oxydante, puis fonctionnalisation β-pyrrolique

6.3.3.1 Cyclisation oxydante du BODIPY **81**

Le couplage oxydant du BODIPY **81** a été réalisé dans le CH_2Cl_2 à 0 °C en présence de $FeCl_3$ (2 équiv), lors duquel un suivi CCM attentif est nécessaire afin d'éviter la formation d'espèces dimériques de polarité similaire. La purification sur colonne chromatographique de silice a permis d'isoler le BODIPY **83** avec un rendement de 52%.

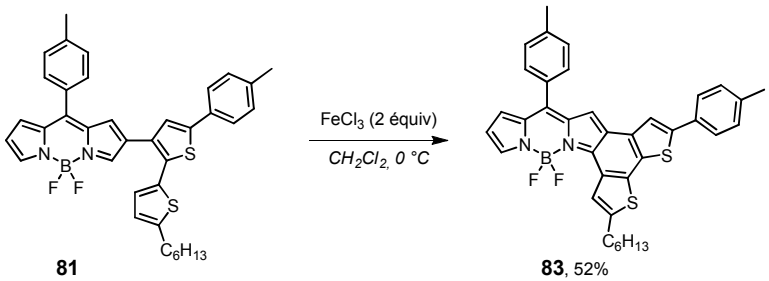


Figure III-90. Synthèse du BODIPY 83 par cyclisation oxydante à l'aide de $FeCl_3$.

De manière générale un déblindage des signaux des protons du composé **83** est observé sur la RMN ^{1}H (Figure III-91). La disparition du système AB du fragment dithiényle (6,71 et 6,95 ppm) est également observée, tandis que le proton β-pyrrolique est retrouvé sous la forme d'un doublet dédoublé à 6,63 ppm (^3J = 4,2 Hz, ^4J = 1,1 Hz), confirmant la cyclisation oxydante et l'absence de dimérisation.

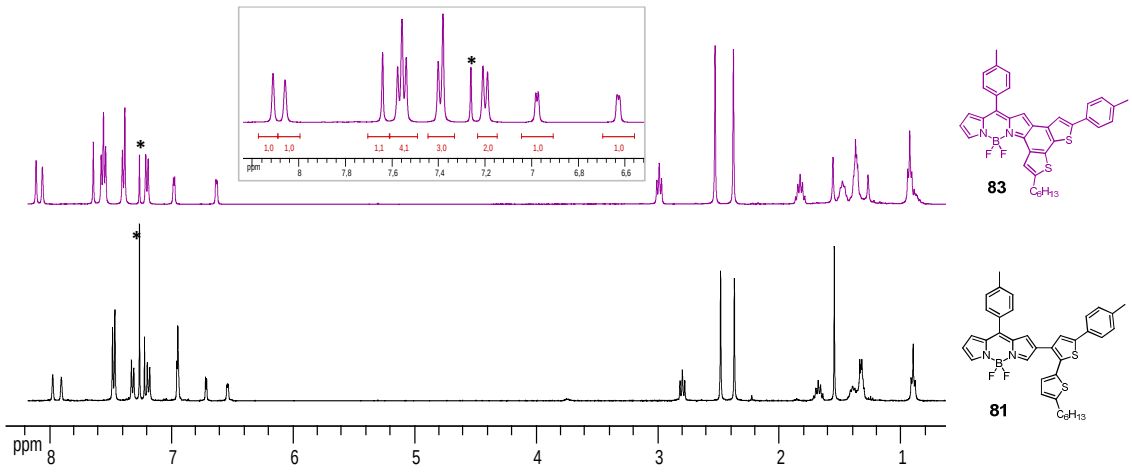


Figure III-91. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 81 et 83.
400 MHz, $CDCl_3$.

Une structure radio cristallographique du BODIPY **83** a également été obtenue par diffraction des rayons X. Le composé **83** (non halogéné) cristallise dans le groupe d'espace triclinique centré, P -1, mais avec quatre molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. Les

différences entre ces quatre conformères n'apparaissent pas fondamentales. La plateforme BODIPY et dithiényle fusionné forment un plan plus ou moins incurvé, le rmsd de ces 28 atomes variant de 0,062 à 0,167 Å. Le 8-tolyle pivote entre 45,5 et 61,9° par rapport au BODIPY, quant à celui rattaché au dithiophène, il reste davantage dans le plan moléculaire variant entre 2,1 et 27,0°. La superposition d'un des conformères sur la structure **75** halogénée souligne l'orientation opposée dans le plan de la molécule de la chaîne hexyle.

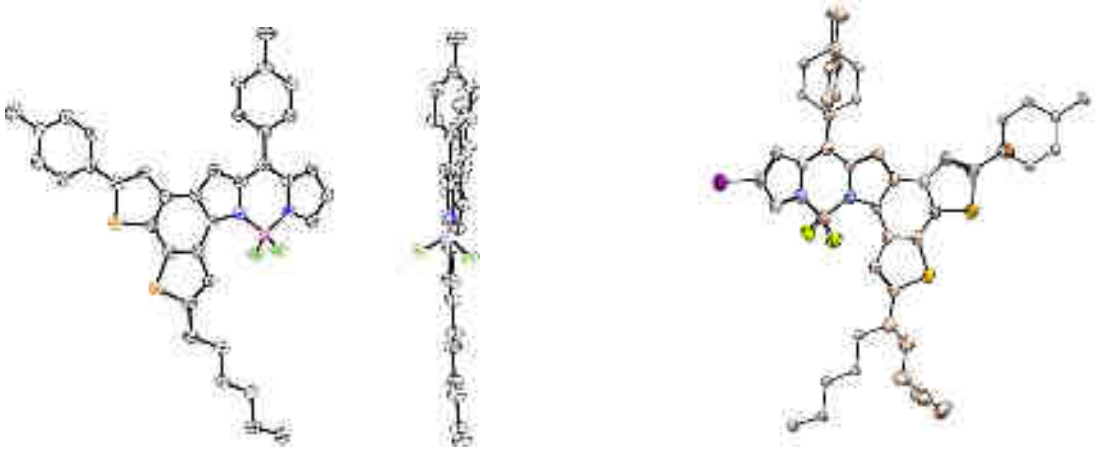


Figure III-92. Vues ORTEP (50%) d'un des quatre conformères du composé 83 et superposition avec le BODIPY 75.
Vues de face et de profil et à droite superposition avec le composé **75** (carbones en rose pale).

Au sein du cristal, les molécules se disposent également en feuillets parallèles à la famille de plans (1 0 -1) distants les uns des autres de 3,71 Å. La distance Cg-Cg la plus courte est de 3,627(2) Å entre pyrrole et cycle à 6 fusionné voisin comme preuve tangible d'interactions π-π prédominantes dans l'empilement. Les atomes de fluor n'acceptent seulement des liaisons H qu'avec les carbones des tolyles voisins.

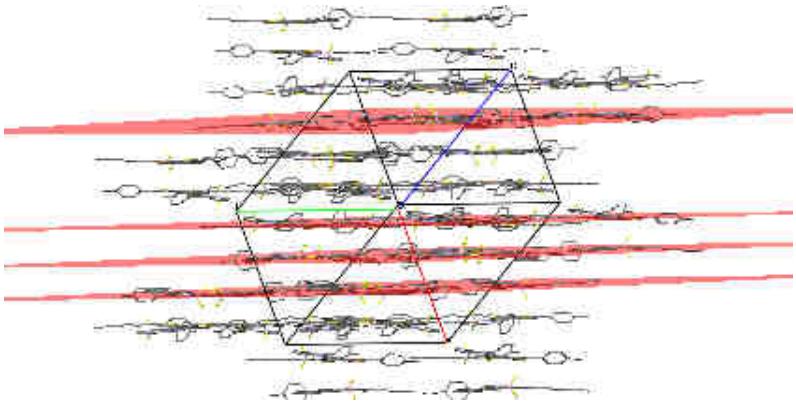


Figure III-93. Vue de l'organisation lamellaire du BODIPY 83 suivant la famille de plans (1 0 -1).

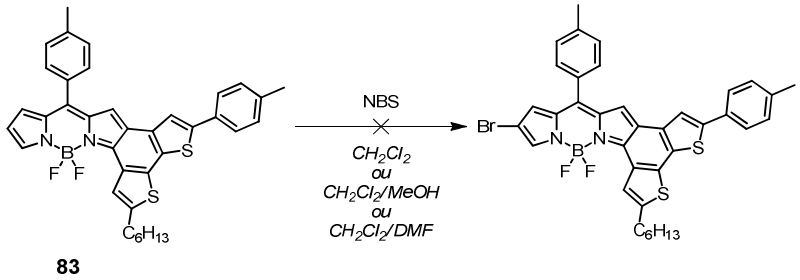
6.3.3.2 Halogénation de la position β-pyrrolique du BODIPY **83**

6.3.3.2.1 Par bromation aromatique électrophile au NBS

Une première tentative de bromation a été réalisée dans le CH_2Cl_2 en présence de 1,3 équiv de NBS. Aucune réaction n'a été observée après 10 h de réaction à température ambiante, ni après un chauffage à 40 °C pendant 2 h.

Une seconde tentative a été réalisée dans un mélange CH_2Cl_2/MeOH (1/1) en présence de NBS (1,2 équiv). La solution a montré une évolution lente, qui après 4 h de réaction à 40 °C a conduit à la formation de deux produits de polarité similaire. Aucune purification n'a été entreprise.

Enfin, la réaction a été reconduite en présence de NBS (1,3 équiv) dans un mélange CH_2Cl_2/DMF (3/1). Aucune réaction n'a été observée après 8 h à température ambiante, ni après l'addition d'une quantité supplémentaire de NBS. Un chauffage à 40 °C pendant 10 h a entrainé la formation de trois produits, qui n'ont pas pu être isolés.



83

Figure III-94. Bromation aromatique électrophile du BODIPY 83 à l'aide de NBS.

L'utilisation d'un autre agent halogénant a donc été envisagée afin de substituer la position β-pyrrolique du BODIPY **83**.

6.3.3.2.2 Par iodation aromatique électrophile avec ICl

L'iodation en position β-pyrrolique du BODIPY **83** a été réalisée à 40 °C dans le CH_2Cl_2 en présence d'une solution méthanolique d'ICl. L'utilisation d'agent iodant (4,2 équiv) a été nécessaire quant à la consommation totale du produit de départ. De manière surprenante, le suivi CCM a indiqué la formation d'un seul produit contrairement aux précédentes réactions de bromation. Une purification sur colonne de silice a permis d'isoler le produit bleu (47%).

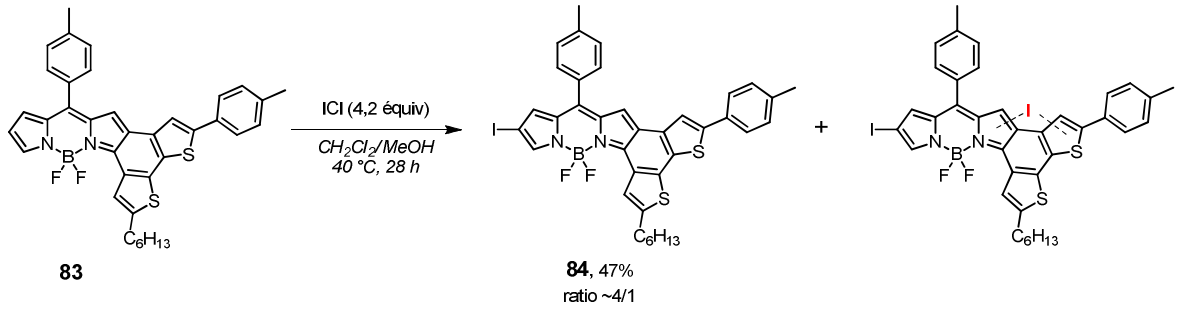


Figure III-95. Iodation aromatique électrophile du BODIPY 83 à l'aide d'ICl.

La caractérisation RMN ^{1}H a mis en évidence la présence du composé souhaité **84**, notamment par la disparition du signal β-pyrrolique à 6,63 ppm et le changement de multiplicité du doublet du proton γ-pyrrolique en un singulet (Figure III-96). Néanmoins en RMN ^{11}B, deux triplets ont été observés à 0,86 et 1,03 ppm, témoignant de la présence d'un produit secondaire, déjà observé en RMN ^{1}H. Malgré des purifications successives, le produit secondaire de polarité identique n'a pu être éliminé. L'analyse HRMS réalisée a confirmé qu'il s'agissait d'un sous-produit bis iodé, présent dans un ratio d'environ ¼ *vs.* **84**.

Cette méthode d'halogénation présente certes l'inconvénient de conduire à la formation d'un sous-produit bis iodé non séparable ; il s'agit cependant de la seule méthode qui a permis d'accéder à un BODIPY 2T-tolyle fusionné fonctionnalisable (**84**). La séparation de ce mélange mono- et bis iodé a été envisagée lors de l'étape de fonctionnalisation par insertion d'un fragment apportant de la polarité, condition nécessaire pour obtenir une bonne purification dans le cas présent.

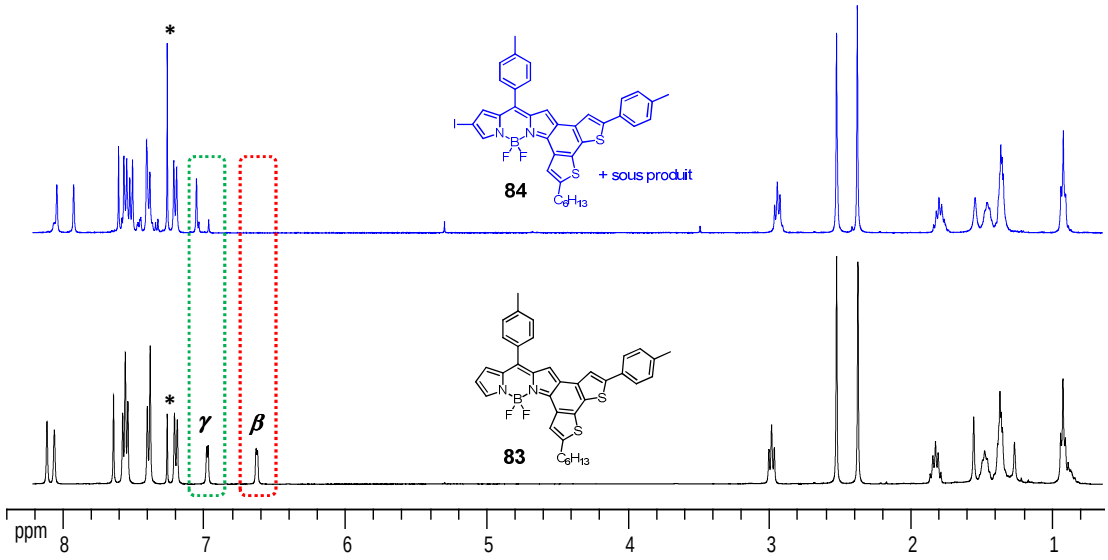


Figure III-96. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 83 et 84.
400 MHz, $CDCl_3$.

6.3.4. Propriétés optiques et électroniques des BODIPYs 2T-tolyle 81,83 et 84

6.3.4.1 Propriétés optiques

L'introduction d'un groupement tolyle sur le fragment dithiényle (**81**) entraine un déplacement bathochrome de 10 nm du maximum d'absorption à 558 nm, ainsi qu'un élargissement du signal (FWHM = 3700 cm^{-1}) (Figure III-97). Ce phénomène est vraisemblablement attribué au plus grand degré de liberté adopté par le fragment dithiényle en solution. L'émission d'allure similaire à l'absorption est également décalée vers les plus basses énergies, dont l'amplitude permet d'observer un maximum à 725 nm.

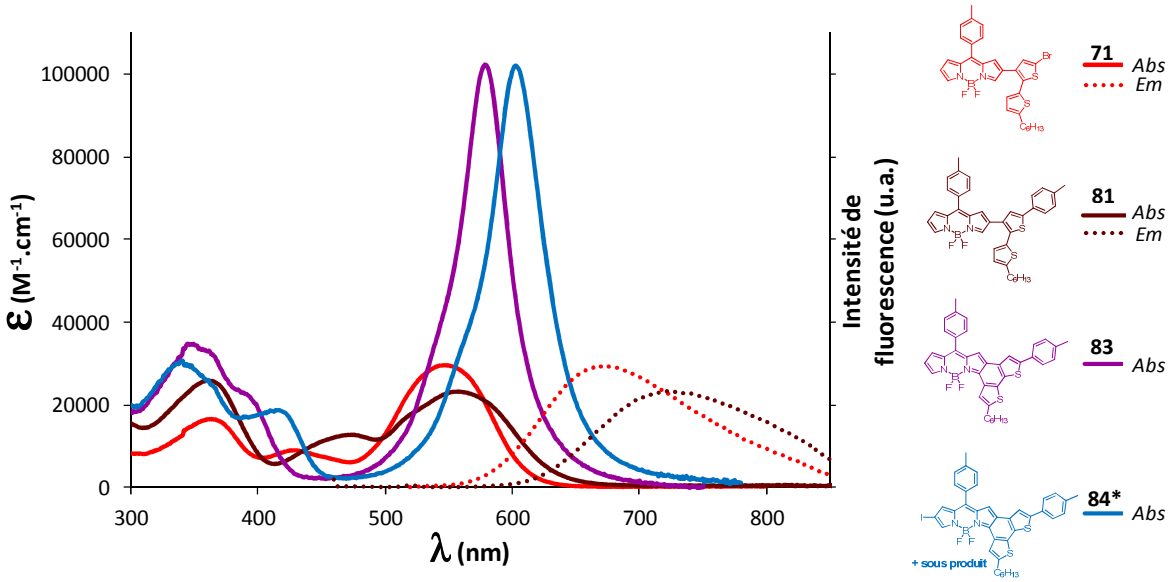


Figure III-97. Spectres d'absorption des BODIPYs 71, 81, 83 et 84.
Toluène, 25 °C.

Tableau III-15. Données spectroscopiques UV-visible des BODIPYs 71, 81, 83 et 84*.
25 °C ; [a] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 dans le CH_2Cl_2, λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisé comme référence ; * : sous produit présent.

BODIPY	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (ns)	Solvant
71	548	2850	29 400	672	0,02 [a]	-	Toluène
	543	2990	29 900	-	-	-	CH_2Cl_2
81	558	3700	23 200	725	0	-	Toluène
	554	3800	23 900	-	-	-	CH_2Cl_2
83	579	1420	102 300	-	-	-	Toluène
	573	1540	95 600	-	-	-	CH_2Cl_2
84*	603	1460	(102 000)	-	-	-	Toluène

Comme observé précédemment, la cyclisation oxydante entraine un déplacement bathochrome de l'absorption du composé **83** vers les basses énergies et permet de retrouver une bande d'absorption étroite mais intense (ε = 102 300 $M^{-1}.cm^{-1}$, FWHM = 1420 cm^{-1}). On peut remarquer que les propriétés optiques des BODIPYs **74** et **83** sont relativement similaires, malgré la substitution de la position α-dithiényle par un groupement tolyle. Enfin, la fonctionnalisation de la position β-pyrrolique (**84***) permet de décaler de 25 nm supplémentaires la longueur d'onde d'absorption, pour atteindre un maximum à 603 nm.

6.3.4.2 Propriétés électrochimiques

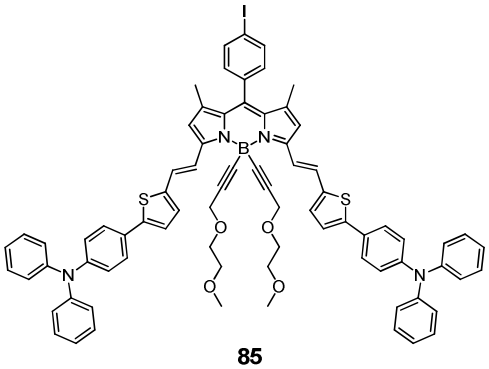
La substitution de la position α-dithiényle par un groupement tolyle a pour effet de faciliter l'oxydation de près de 200 mV du BODIPY **83** par rapport au BODIPY **74**. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet inductif donneur du groupement tolyle, contrairement aux effets inductif attracteur et mésomère donneur précédemment observés pour le brome. Le potentiel de réduction quant à lui n'est pas affecté et le même signal réversible de réduction est observé à -0,73 V.

Tableau III-16. Données électrochimiques des BODIPYs 81 et 83, obtenues par voltampérométrie cyclique.
(CH_2Cl_2, 25 °C, Pt, $TBAPF_6$ 0,1 M, Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles)

BODIPY	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
81	+1,00 (80); +1,28 (irr)	-0,88 (80)	-	-
83	+1,05 (70)	-0,73 (70); -1,71 (irr)	-5,83	-4,05

6.4. Valorisation du BODIPY 84 au sein d'une cascade d'énergie par fonctionnalisation de la position β-pyrrolique

La fonctionnalisation de la position β-pyrrolique a été envisagée par l'introduction *via* un couplage pallado-catalysé d'un deuxième chromophore qui absorbe dans la zone IR et permettrait ainsi d'élargir la fenêtre d'absorption. Notre choix s'est tourné vers l'utilisation du BODIPY **85** synthétisé par le laboratoire [262] dont les propriétés intrinsèques permettraient d'isoler aisément la structure dyadique générée. En effet, la présence de chaînes méthoxy(oxyéthylènes) sur l'atome central de bore apporte de la polarité et suffirait à assurer une séparation efficace du mélange issu du couplage avec le mélange de BODIPYs mono- et bis iodé **84**.



85

Figure III-98. BODIPY 85.[262]

6.4.1. Insertion d'une fonction acétylénique en position *pseudo-méso* du BODIPY 85

L'insertion d'une fonction acétylénique a été réalisée en deux temps sur le BODIPY **85**. Un couplage de Sonogashira a tout d'abord été réalisé avec de l'éthynyltriméthylsilane en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ et de CuI, conduisant au composé **86**. La déprotection du triméthylsilylacétylène a ensuite été réalisée à température ambiante en présence d'une base minérale dans un mélange THF/MeOH. Le composé **87** a été obtenu avec un rendement global de 75% sur deux étapes.

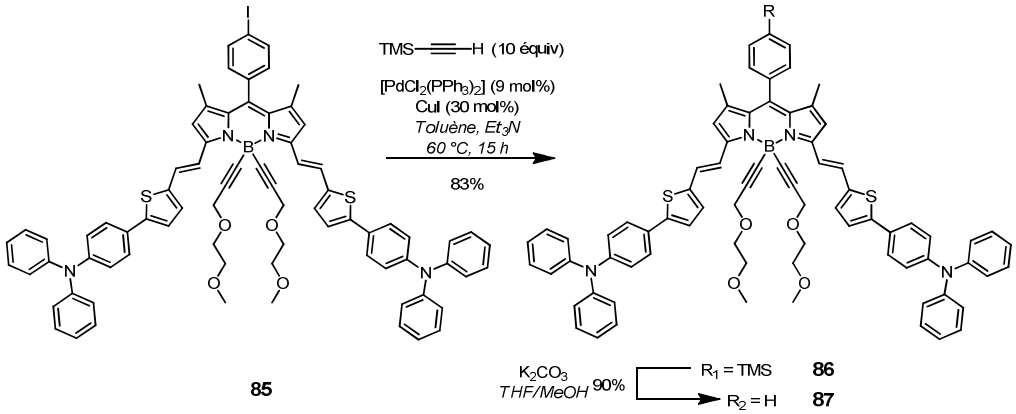


Figure III-99. Synthèse du BODIPY 87 par insertion d'une fonction acétylénique en position *pseudo-méso*.

La présence de l'acétylène vrai a été confirmée par RMN avec des signaux caractéristiques à 3,19 ppm (^{1}H) et à 78,6 et 83,2 ppm (^{13}C).

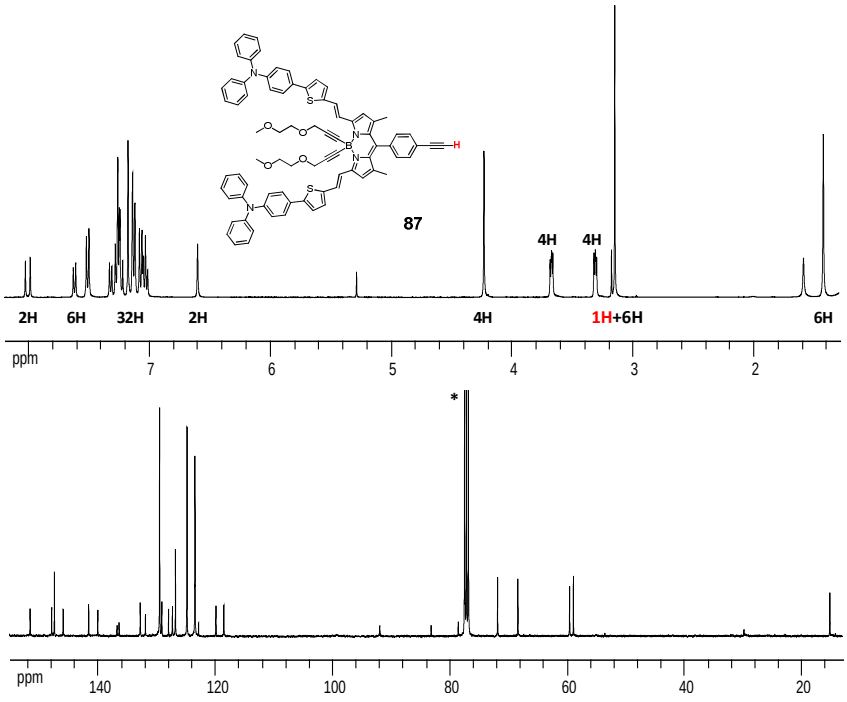


Figure III-100. RMN ^{1}H et ^{13}C du BODIPY 87.
400 MHz, $CDCl_3$.

6.4.2. Synthèse de la dyade 88

Un couplage de Sonogashira a été réalisé entre les composés **84** (mélange mono et bis-iodé dans un ratio ≈4/1) et **87** en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ (14 mol%) et de Et_3N dans le toluène. Le suivi CCM a effectivement indiqué la formation de deux produits polaires, dont un seul a été isolé par colonne chromatographique de silice.

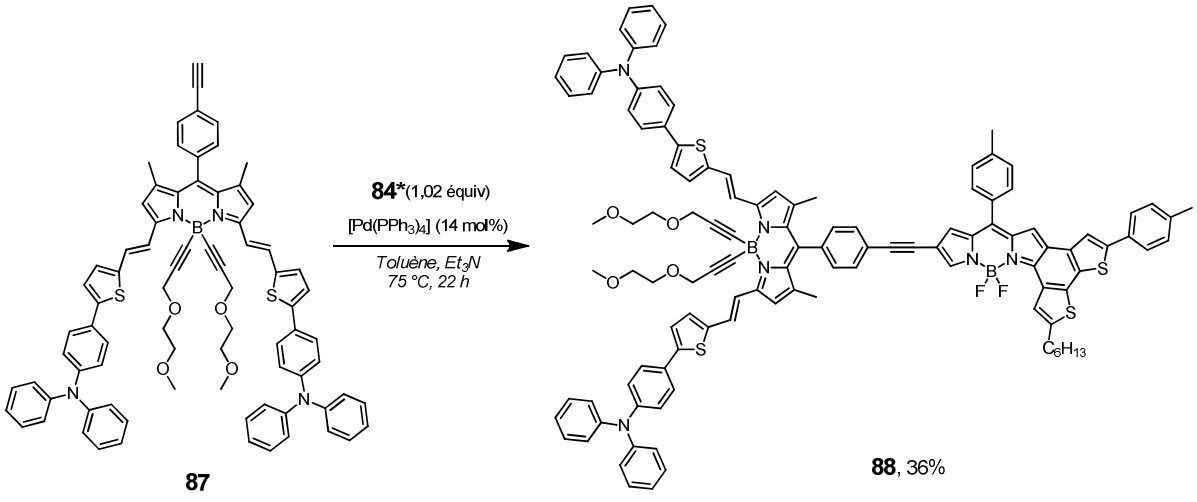


Figure III-101. Synthèse de la dyade 88 par couplage de Sonogashira.

L'analyse de la RMN ^{1}H de ce composé met en évidence la présence de signaux de chaînes méthoxy(oxyéthylènes) entre 3,12 et 4,17 ppm, attribuables à la présence du fragment **87**, ainsi

que deux signaux à 2,38 et 2,53 ppm attribuables aux deux sondes tolyles du fragments **84** (Figure III-102). En calibrant les protons des groupements tolyles pour 3H, l'intégration des signaux correspondant au fragment **87** a permis d'affirmer que le produit isolé est bien la dyade **88**, obtenue avec un rendement de 36%.

L'analyse HMRS effectuée confirme ces résultats par l'observation d'un pic moléculaire retrouvé à 1827,9536 g/mol (MS-EI neat) correspondant à la masse théorique calculée de 1827,9548 et n'a montré la présence d'aucun produit secondaire.

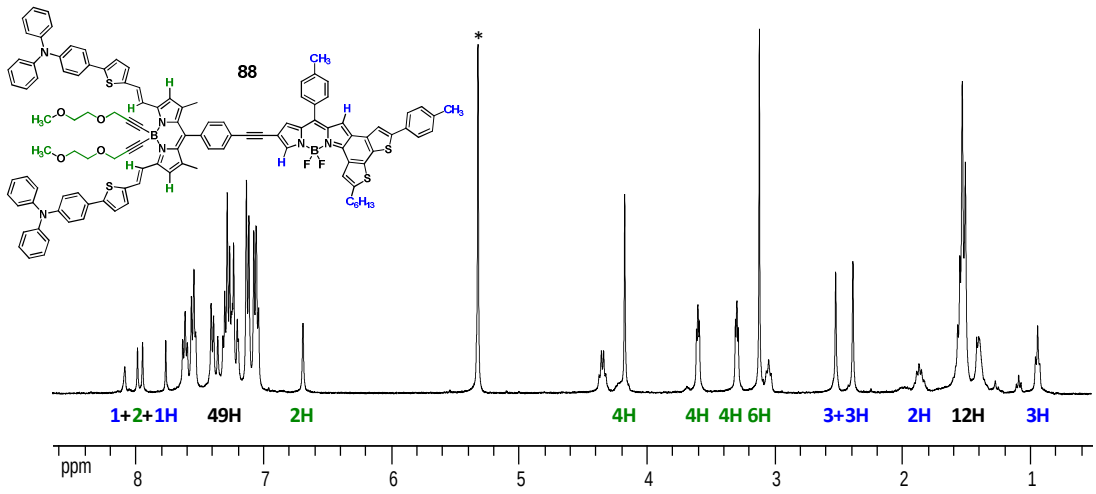


Figure III-102. RMN ^{1}H de la dyade 88.
400 MHz, CD_2Cl_2.

On peut noter qu'en RMN ^{11}B deux singulets larges ont été observés à -13,2 et 2,1 ppm pour la dyade **88**. La signature classique du fragment **84** devrait cependant se présenter sous la forme classique d'un triplet, témoignant d'un couplage entre l'atome de bore et les deux fluors. Une RMN ^{19}F a donc été réalisée et a mis en évidence des signaux mal résolus à -132,9 ppm. Un problème de relaxation semble donc être à l'origine des multiplicités non ordinaires retrouvées en RMN ^{11}B et ^{19}F.

6.4.3. Propriétés optiques de la dyade 88

La spectroscopie UV-visible réalisée dans le toluène a mis en évidence une absorption panchromatique intense de la dyade **88** de 300 à 800 nm (Figure III-103). En observant l'allure du spectre d'absorption de la dyade **88**, on remarque qu'il s'agit d'une combinaison linéaire des spectres d'absorption des fragments **87** et **84**, ce dernier étant incrémenté de 30 nm, résultat de la substitution de la position β-pyrrolique (Figure III-104). La faible conjugaison entre les fragments **84** et **87** étant expliquée par la rotation du phényle en position *pseudo-méso* du BODIPY **88**.

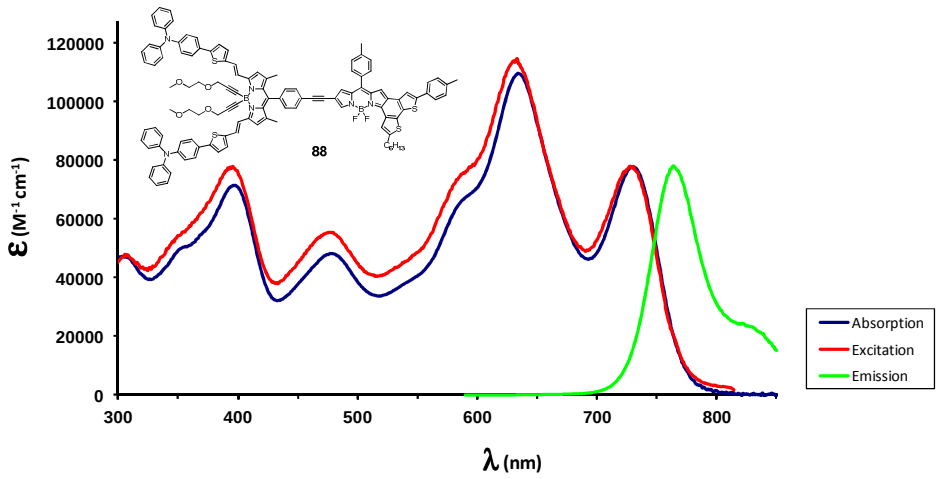


Figure III-103. Spectroscopie UV-visible de la dyade 88.
Toluène, 25°C.

Lors de l'irradiation à 700 nm, une émission est observée à 764 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 4%, similaire à celle du BODIPY **87** isolé (6%). Le temps de vie observé de 1,24 ns est en adéquation avec une émission de type singulet ($S_1 \rightarrow S_0$). De manière intéressante, l'irradiation sélective du fragment BODIPY 2T-Tolyle à 580 nm (Figure III-104) conduit à une émission singulière à 764 nm (RQF = 4%), témoignant d'un transfert d'énergie efficace entre les fragments.

Le spectre d'excitation réalisé à 830 nm se superpose convenablement au spectre d'absorption de la dyade **88**, témoignant de l'absence d'agrégat et de la participation effective de chacun des fragments à l'émission observée (Figure III-103).

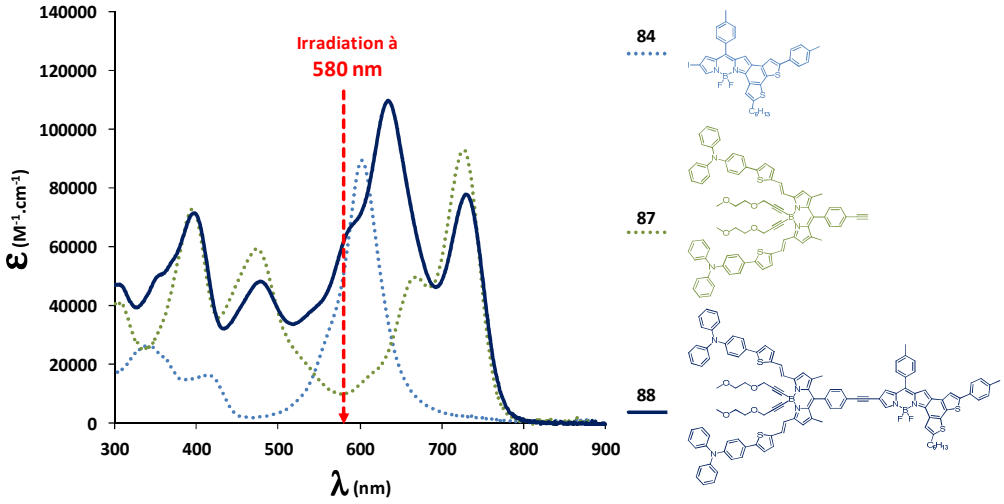


Figure III-104. Spectres d'absorption des BODIPYs 84, 87 et 88.
Toluène, 25 °C.

Tableau III-17. Données spectroscopiques des BODIPYs 84, 87 et 88.
25 °C, [a] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 dans le CH_2Cl_2, λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisé comme référence.

BODIPY	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Φ	τ (ns)	Solvant
84	603	1460	(102 000)	-	-	-	Toluène
87	727	1270	92 800	758	0,06	1,26	Toluène
88	(634) / 730	-	(111 100) / 78 000	764	0,04	1,24	Toluène

6.4.4. Propriétés électrochimiques de la dyade 88

Les processus électrochimiques observés pour la dyade **88** sont nombreux, notamment en oxydation, où six vagues ont été observées, dont cinq réversibles. En réduction, quatre vagues de réduction ont été observées. Les données sont collectées dans le Tableau III-18.

Tableau III-18. Données électrochimiques de la dyade 88, obtenues par voltampérométrie cyclique.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

BODIPY	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
88	+0,53 V (40); +0,62 (30); +0,76 (40);+0,98 (50); +1,25 (30); +1,41 (irr)	-0,97 (30); -1,12 (50); -1,70 (irr); -1,80 (irr)	-5,31	-3,81

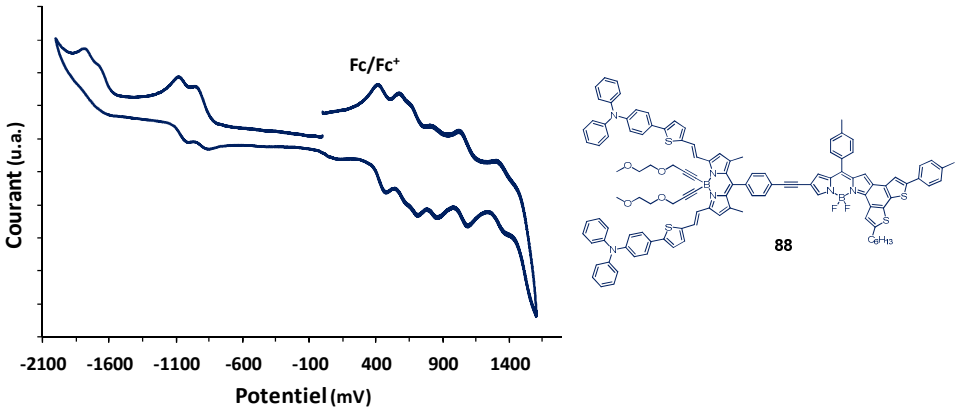


Figure III-105. Voltampérogramme cyclique de la dyade 88.
CH_2Cl_2, 25 °C, Pt, $TBAPF_6$ 0,1 M, Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

Par comparaison avec les potentiels mesurés pour le BODIPY **85**,[262] les deux premiers signaux en oxydation à +0,53 et +0,62 V ont pu être attribués au BODIPY distyryles TPA. Ils correspondent aux oxydations en radical cation de chaque bras styryle. L'oxydation à +0,98 V semble être un processus mono-électronique et serait attribuable à l'oxydation d'une entité triphénylamine (TPA). L'oxydation du BODIPY 2T-Tolyle correspondrait, par analogie aux

BODIPYs **73** et **75** à la vague d'oxydation observée à +1,25 V. Les processus de réduction en revanche n'ont pas pu être attribués, les deux premières vagues réversibles à -0,97 et -1,12 V correspondent aux radicaux anions des BODIPYs 2T-Tolyle et distyryle TPA, les deux suivantes irréversibles correspondent aux dianions de chaque fragment.

Par son absorption panchromatique de 300 à 800 nm et la position de ses niveaux énergétiques HOMO et LUMO (respectivement -5,31 et -3,81 eV) vis-à-vis d'un accepteur de type $PC_{61}BM$ (-4,09 eV), la dyade **88** serait un excellent candidat pour des cellules photovoltaïques à hétérojonctions volumiques. Toutefois, au vu des quantités synthétisées (15,6 mg) aucun test n'a pu être réalisé.

Conclusions et perspectives

En s'inspirant des récents travaux de Shinokubo *et al.*[272], de nouveaux BODIPYs mono- et bis-thiényles fusionnés ont été synthétisés par cyclisations intramoléculaires, réalisées en présence de $FeCl_3$. Cette synthèse a l'avantage de conduire simplement et rapidement à la formation de BODIPYs de conjugaison électronique et de planéité étendues. La méthodologie développée autour des fragments dithiényles insérés a permis de favoriser les couplages oxydants intramoléculaires, au détriment des couplages intermoléculaires précédemment reportés entre BODIPYs, mais également d'insérer des positions de post-fonctionnalisation.

Par l'insertion des fragments dithiényles en positions β-pyrroliques et l'utilisation de BODIPYs peu encombrés en position *pseudo-méso*, une étude de la position préférentielle de couplage oxydant a été réalisée, mettant en évidence une réactivité privilégiée de la position α-pyrrolique. La détermination de l'occurrence de ces réactions de cyclisation n'a pas été simple et souvent contradictoire par les méthodes de caractérisation classique (RMN ^{1}H et ^{13}C). Néanmoins la preuve irréfutable a été apportée par la diffraction aux rayons X des monocristaux des BODIPYs mono-fusionnés (**75** et **83**).

Les propriétés spectroscopiques de ces nouveaux BODIPYs ont été étudiées et ont mis en évidence des déplacements bathochromes importants, résultant d'une part de la densité électronique apportée par les fragments dithiényles, mais également par l'augmentation du chemin de délocalisation électronique après cyclisations intramoléculaires. Les BODIPYs bis-fusionnés ont notamment présentés des absorptions intenses (ε >160 000 $M^{-1}.cm^{-1}$) aux portes du proche infrarouge (667 nm). D'autre part, la synthèse de la dyade **88** a permis d'obtenir un

composé panchromatique, absorbant de 300 à 800 nm avec des coefficients d'absorption molaire remarquables compris entre 40 000 et 110 000 $M^{-1}.cm^{-1}$.

En revanche, excepté pour la dyade **88**, aucune fluorescence en solution n'est observée pour ces composés fusionnés. Les études préliminaires réalisées à basse température au laboratoire ont permis de mettre en évidence des émissions de phosphorescence pour les BODIPYs **63** et **65**, résultant d'un croisement inter-système favorisé par la présence des atomes lourds de brome et de soufre. La collaboration avec l'équipe du Pr. F. Castellano devrait permettre de confirmer ces résultats et éventuellement d'exploiter ces propriétés pour la génération d'oxygène singulet.

De part leurs absorptions impressionnantes, l'utilisation de ces composés en OPV a été envisagée. Toutefois, les études par voltampérométrie cyclique ont montrées que les potentiels électrochimiques de réduction des composés bis-fusionnés **63** et **65** sont situés en dessous du potentiel de réduction du $PC_{61}BM$, accepteur classiquement utilisé en cellules photovoltaïques à hétérojonctions volumiques. L'injection d'un électron de la LUMO des BODIPYs dans la LUMO du $PC_{61}BM$ n'est donc pas possible.

La fonctionnalisation des fragments dithiényles par des groupements riches en densité électronique a permis de moduler fortement les potentiels d'oxydation, et dans une moindre mesure les potentiels de réduction, qui restent légèrement inférieur au $PC_{61}BM$. Ces molécules n'ont pas encore été testées en OPV et nécessitent une réflexion quant à leur utilisation effective en tant que matériau de type *p*, combinée avec des accepteurs ayant une orbitale LUMO plus accessible ou d'envisager leur utilisation directement comme matériau de type *n*, avec des donneurs classiques de type P3HT par exemple.

L'utilisation des composés *mono*-fusionnés sous forme d'édifices dyadiques est en revanche envisageable en OPV, comme le montre la position relative de l'orbitale LUMO de la dyade **88** face au $PC_{61}BM$. Un approfondissement de la fonctionnalisation de tels édifices dyadiques serait à considérer.

En synthétisant des BODIPYs analogues bis-fusionnés en série furane, le couplage spin-orbite favorisant le croisement inter-système devrait être amoindri et des propriétés de fluorescence de ces composés pourraient être observées. Une hydrosolubilisation de ces BODIPYs serait alors envisageable, ainsi que des applications potentielles dans des domaines de bioorganique, en constante recherche de nouveaux émetteurs dans le proche IR. Enfin, la synthèse de BODIPYs 4T-gallate intégrant des longueurs de chaînes variées pourrait également

trouver des applications dans le domaine des matériaux et notamment dans les cristaux liquides.[300] En somme, les méthodologies de synthèse utilisées ici laissent entrevoir un large panel de modulation des propriétés de ces nouveaux BODIPYs α-fusionnés et bon nombre d'applications potentielles.

[300] Peeters, E.; van Hal, P.A.; Meskers, S.C.J.; Janssen, R.A.J.; Meijer, E.W. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 19, 4470-4474.

Chapitre IV. Assemblages moléculaires à base de BODIPY, DPPs et triphénylamines pour la concentration d'énergie

Introduction

Les processus biologiques naturels et notamment la photosynthèse ont suscité depuis plusieurs décennies un intérêt croissant des scientifiques.[142d,301,302] La compréhension des phénomènes permettant de concentrer l'énergie lumineuse et de la transformer en énergie organique a entraîné le développement de nombreuses recherches autour de récepteurs permettant de reproduire de manière artificielle les phénomènes de photosynthèse.

Les premiers travaux de recherche dans le domaine ont porté sur la production d'hydrogène à partir d'énergie lumineuse,[144,303] entrainant la création de consortium et de centre de recherche spécialisés dans la photosynthèse artificielle.[304] Le principe de collecte d'énergie lumineuse sur une grande fenêtre du spectre solaire a également fait l'objet de recherches intensives de la part du secteur photovoltaïque. Des travaux pionniers développés à l'interface organique et inorganique ont notamment permis d'élaborer des complexes métalliques de ruthénium ou d'iridium avec des ligands pyridiniques (bipyridines, terpyridines), dont les applications en cellules de Grätzel (DSSC) comme colorants sensibilisateurs ont été prometteuses.[305] D'autres travaux se sont concentrés sur l'utilisation en DSSC ou en cellules solaires organiques (OSC) de phtalocyanines[47,306] et de métallo-porphyrines,[307] analogues des cytochromes P680 et P700 du système photosynthétique. Très vite les recherches ont évoluées vers le développement de

[301] van Grondelle, R.; Dekker, J.P.; Gillbro, T.; Sundstrom, V. *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, *1187*, 1-65.
[302] Cogdell, R.J.; Isaacs, N.W.; Howard, T.D.; McLuskey, K.; Fraser, N.J.; Prince, S.M. *J. Bacteriol.* **1999**, *181*, 13, 3869-3879.
[303] a) Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 12, 1890-1898. b) Andreiadis, E.S.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M.; Artero, V. *Photochem. Photobiol.* **2011**, *87*, 946-964. c) Styring, S. *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 357-376. d) Kärkäs, M.; Johnston, E.V.; Verho, O.; Åkermark, B. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1, 100-111.
[304] a) Swedish Consortium for Artificial Photosynthesis, Suède, http://www.solarfuel.se/solar-fuels/ [en ligne]. b) Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP), USA, http://www.solarfuelshub.org/index.html [en ligne].
[305] Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390.
[306] Walter, M.G.; Rudine, A.B.; Wamser, C.C. *J. Porphyrins Phtalocyanines* **2010**, *14*, 759-792.
[307] Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H.-N.; Yi, C.; Chandiran, A.K.; Nazeeruddin, M.K.; Diau, E.W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S.M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 6056, 629-634.

systèmes multi-chromophoriques, liés de manière covalente [308] ; qui grâce à leurs complémentarités spectrales permettent d'élargir un peu plus la gamme d'absorption solaire, *in-fine* d'augmenter l'efficacité de conversion photovoltaïque. Les phénomènes impliqués au sein des ces édifices consistent généralement en des processus de transfert énergétique électronique (EET) ou de transfert d'électron.[265,309]

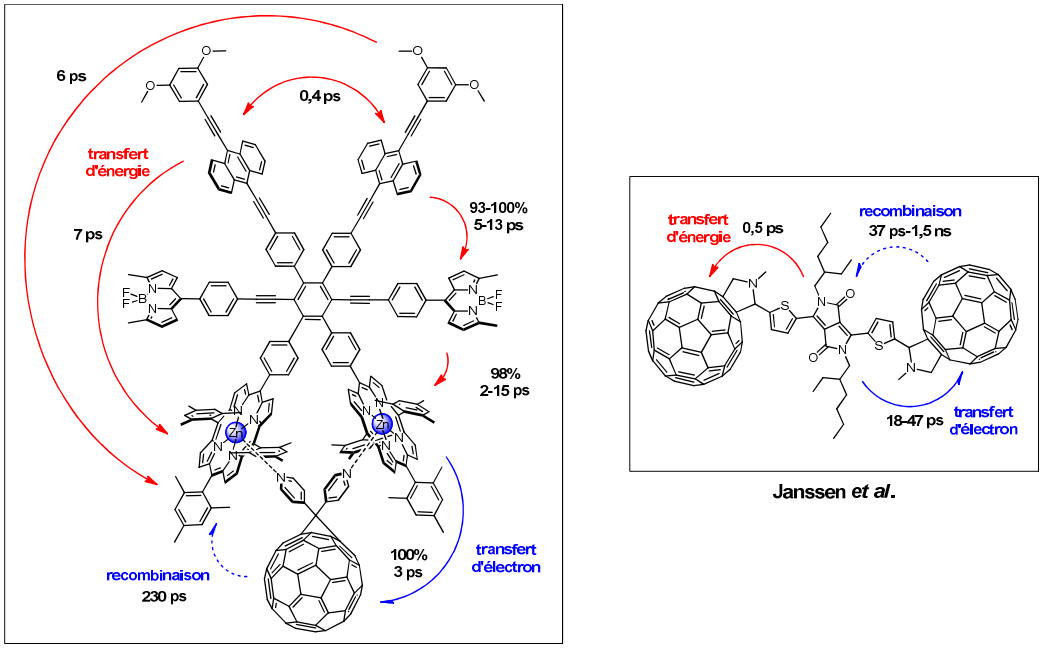


Figure IV-1. Édifices moléculaires synthétisés pour l'étude des processus de transfert d'énergie et d'électron. [145,310]

À gauche : heptade synthétisée par Gust *et al.* mettant en évidence de multiples processus de transfert d'énergie entre les différents colorants et un état à charges séparées, favorable à un stockage d'énergie, lors de la coordination d'un fullerène. À droite : triade synthétisée par Janssen *et al.* illustrant une concomitance des processus de transferts d'énergie et d'électron entre un DPP thiényle et deux fullerènes C_{60}.

But de cette étude et sélection des molécules cibles

Nous avons cherché à inscrire ce travail dans la lignée de compréhension des processus impliqués dans la concentration d'énergie solaire, par la synthèse d'édifices multi-chromophoriques où des réactions de transfert d'électron et d'EET pourraient avoir lieu conjointement entre chromophores de nature complémentaire.

[308] a) Lin, V.S.-Y.; DiMagno, S.G.; Therien, M.J. *Science*, **1994**, *264*, 1105-1111. b) Bottari, G.; de la Torre, G.; Guldi, D.M., Torres, T. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6788-6816. c) Rotas, G.; Ranta, J.; Efimov, A.; Niemi, M.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N.; Tagmatarchis, N. *Chem. Phys. Chem.* **2012**, *13*, 1246-1254. d) El-Khouly, M.E.; Amin, A.N.; Zandler, M.E.; Fukuzumi, S.; D'Souza, F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5239-5247. e) Shi, W.-J.; El-Khouly, M.E.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Ng, D.K.P. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11332-11341.

[309] Fan, J.; Hu, M.; Zhan, P.; Peng, X. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 29-43.

[310] Karsten, B.P.; Bouwer, R.K.M.; Hummelen, J.C.; Williams, R.M.; Janssen, R.A.J. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1055-1065.

Pour cela, trois modules électro-actifs ont été considérés : un dicétopyrrolopyrrole (DPP), un BODIPY et une triphénylamine. Les deux premiers chromophores peuvent être fonctionnalisés judicieusement afin de présenter des domaines d'absorption complémentaires. Un transfert d'énergie électronique peut alors être attendu au sein de cette dyade, depuis le module à haute énergie vers le module à faible énergie. Le module triphénylamine absorbant dans l'UV complètera le domaine d'absorption de la dyade BODIPY/DPP. On peut alors espérer une forte absorption de la triade qui couvrira une grande partie du spectre UV-visible, en bonne adéquation avec le spectre solaire. Par ailleurs, la triphénylamine possède une densité électronique importante qui peut être mise à profit dans des processus de transfert d'électron photo-induit (PET) et/ou de favoriser un transfert de charge (TC) avec son proche voisin.

Afin d'observer un phénomène de concentration d'énergie efficace, nous avons cherché à pré-organiser les modules, spatialement mais également électroniquement selon un gradient décroissant des niveaux électroniques. Notre choix s'est tourné vers l'utilisation d'un seul et même BODIPY comme point de concentration de l'énergie, substitué par des fonctions distyryles en positions *3*- et *5*- qui permettent d'abaisser considérablement son niveau HOMO. La modulation des propriétés spectroscopiques a été réalisée par l'insertion de deux types de DPP : un phényldicétopyrrolopyrrole (PDPP) et un thiényldicétopyrrolopyrrole (TDPP). La modulation des propriétés électroniques a été envisagée par la synthèse de deux types de triphénylamines : une triphénylamine classique (TPA) et des triphénylamines enrichies en densité électronique.

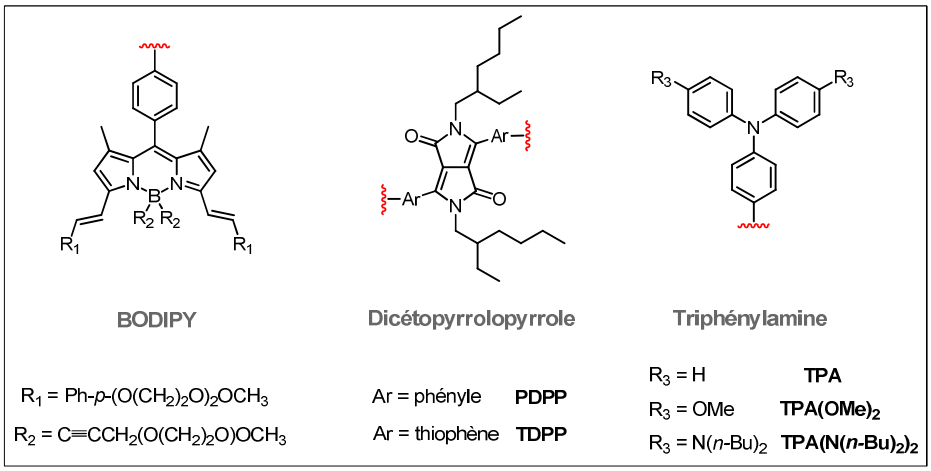


Figure IV-2. Modules sélectionnés pour l'assemblage en triade.

Ce chapitre présentera tout d'abord la synthèse et les propriétés intrinsèques des modules. Leurs assemblages en édifices dyadiques et triadiques seront ensuite décrits. L'étude de leurs propriétés électrochimiques et spectroscopiques (statiques et résolues dans le temps) sera ensuite discutée. Enfin, une application en OSC sera présentée.

1. Synthèse et propriétés des modules

La synthèse des modules BODIPY, dicétopyrrolopyrroles et triphénylamines et leur fonctionnalisation, par insertion de fonctions de greffage sera tout d'abord présentée. Le BODIPY et la triphénylamine seront placés aux extrémités des édifices triadiques ; dès lors l'insertion d'un seul site de greffage est suffisante. Les DPPs seront donc au centre des triades et nécessitent donc deux liens de greffage.

1.1. Module BODIPY

Notre choix s'est tourné vers l'utilisation d'un BODIPY qui avait déjà présenté des propriétés intéressantes en OSC lors d'une collaboration avec Roncali *et al.*[106a] Sa synthèse a été réalisée en cinq étapes (Figure IV-3).[311]

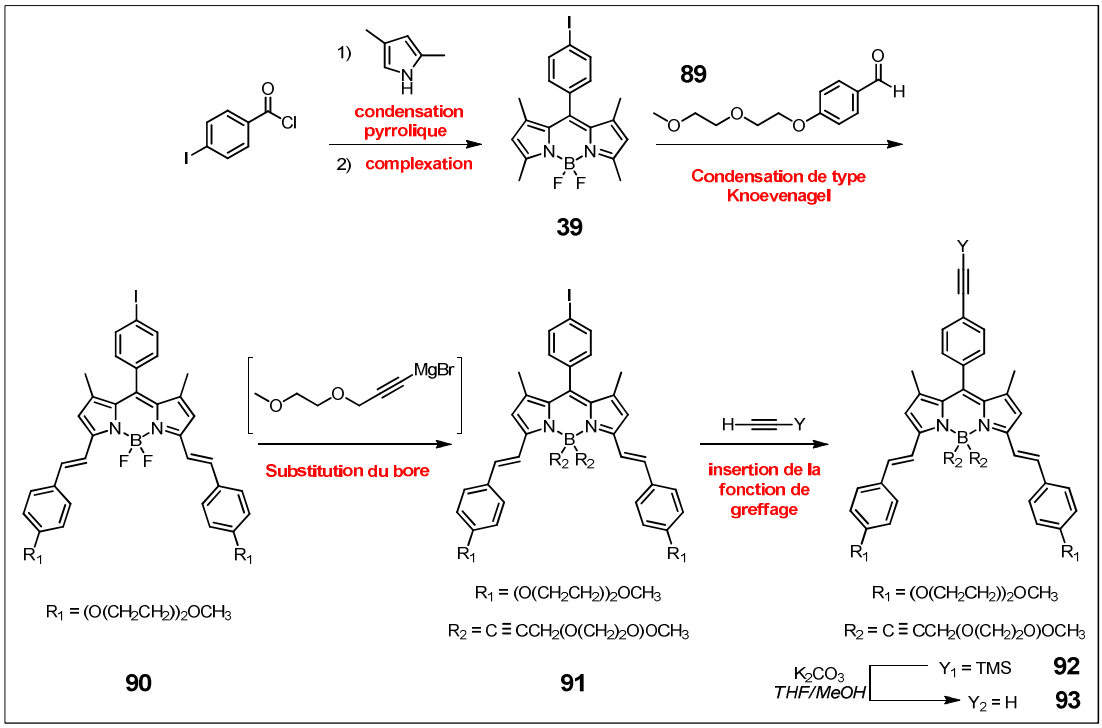


Figure IV-3. Voie de synthèse envisagée du module BODIPY (93).

1.1.1. Synthèse du BODIPY 39

Le BODIPY **39** a été synthétisé en une réaction "one pot" par condensation de deux unités pyrroliques sur le chlorure de *p*-iodobenzoyle, suivi d'une complexation au $BF_3.OEt_2$ en milieu basique.[261] La première étape de condensation a été réalisée à l'abri de la lumière, afin d'éviter la polymérisation pyrrolique. La présence de sels de bore en quantité importante a nécessité une

[311] Ulrich, G.; Ziessel, R.; Niu, S.-l.; Haefele, A.; Bura, T. *Int Patent WO2010/076516 A1*, **2010**.

première filtration sur silice, puis une purification plus classique sur colonne chromatographique de silice a permis d'obtenir le BODIPY **39** avec un bon rendement de 40% après recristallisation.

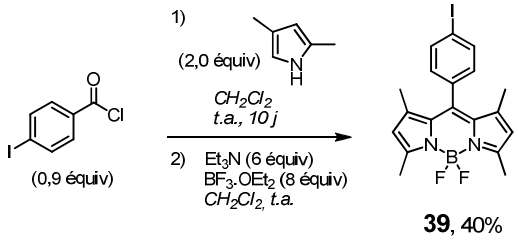


Figure IV-4. Synthèse du BODIPY 39.

Sa caractérisation RMN ^{1}H est présentée dans la Figure IV-5. Deux singulets sont observés à 1,42 et 2,53 ppm, correspondant aux méthyles des positions *1*-, *3*-, *5*- et *7*- du cœur boradiasa-*s*-indacène. Dans la zone des aromatiques, on observe un système AB correspondant aux signaux du groupement *p*-iodophényle en position *pseudo-méso* et un singulet à 5,99 ppm, qui correspond aux protons β-pyrroliques (positions *2*- et *6*- du BODIPY).

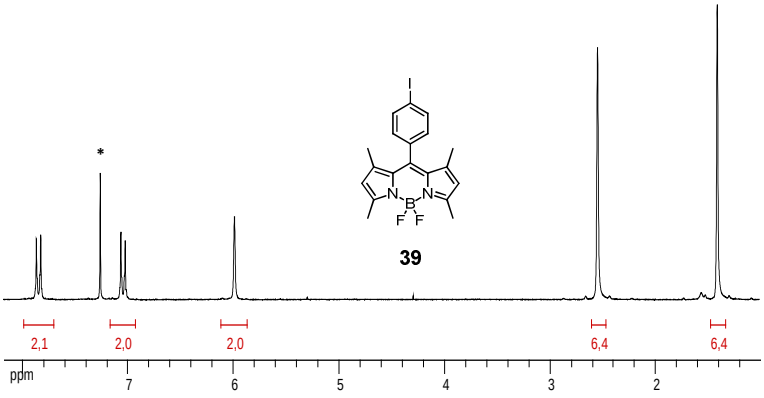


Figure IV-5. RMN ^{1}H du BODIPY 39.
200 MHz, $CDCl_3$.

1.1.2. Augmentation de la délocalisation par réaction de condensation de type Knœvenagel

L'acidité relative des groupements méthyles dans les positions *3*- et *5*- permet d'augmenter la délocalisation électronique des BODIPYs au travers de réactions de type Knœvenagel, en présence d'un aldéhyde aromatique.[312] Deux types de mécanismes sont couramment proposés pour cette réaction : le mécanisme de Hann-Lapworth [313] et un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire aminal (Figure IV-6). Les récents travaux de Gräf *et al.* ont permis de valider le deuxième mécanisme par isolation d'intermédiaires aminaux.[314]

[312] Coskun, A.; Akkaya, E.U. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 25, 4947-4949.
[313] Hann, A.C.O.; Lapworth, A. *J. Chem. Soc. Trans.* **1904**, *85*, 46-56.
[314] Gräf, K.; Körzdörfer, T.; Kümmel, S.; Thelakkat, M. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1417-1426.

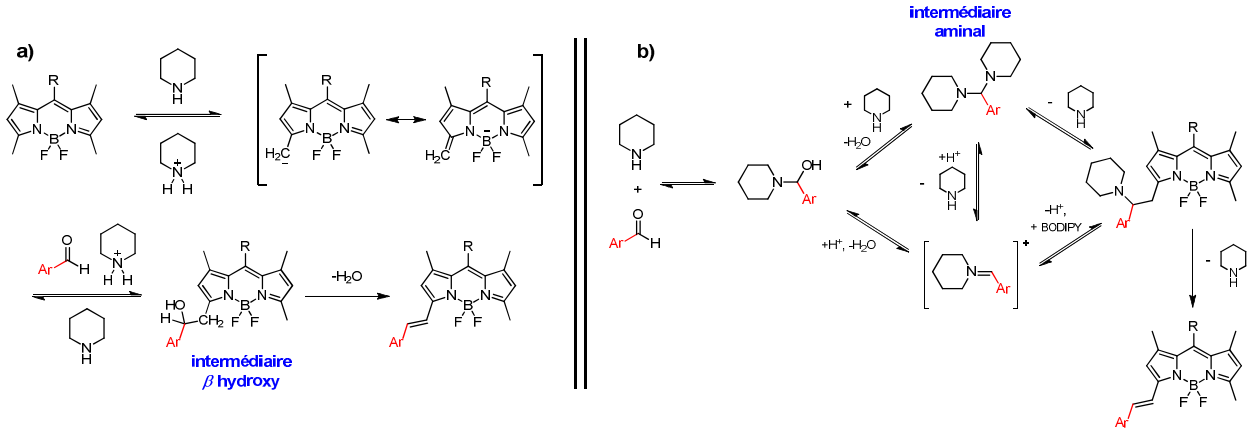


Figure IV-6. Mécanismes proposés pour la condensation de type Knoevenagel.
a) mécanisme de Hann-Lapworth[313] ; b) mécanisme organocatalytique faisant intervenir un intermédiaire aminal.[314]

1.1.2.1 Synthèse de l'aldéhyde **89**

La synthèse préalable de l'aldéhyde **89** a été réalisée, selon un protocole publié.[315] L'activation du méthoxy-bis-éthylène glycol a tout d'abord été réalisée avec un groupement tosyle en milieu basique, puis lors d'une deuxième réaction, une substitution nucléophile de l'anion du *p*-hydroxybenzaldéhyde a été réalisée sur le dérivé tosylé (Figure IV-7). Le composé **89** a été obtenu avec un rendement global de 67%.

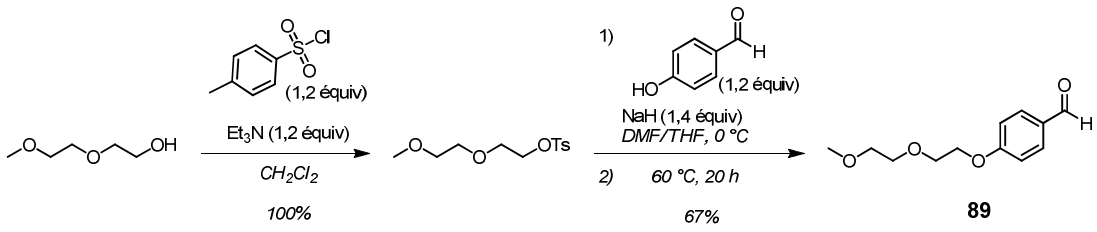


Figure IV-7. Synthèse de l'aldéhyde 89.

La RMN ^{1}H du composé **89** met en évidence des signaux caractéristiques d'un groupement benzaldéhyde : un singulet à 9,88 ppm pour l'aldéhyde et un système AB à 7,02 et 7,81 ppm ($\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 161,9 Hz) pour le phényle. Le groupement méthoxy est observé à 3,39 ppm et des multiplets correspondant aux groupements éthylène glycol sont observés entre 3,56 et 4,25 ppm.

[315] Brunner, H.; Gruber, N. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 15, 4423-4451.

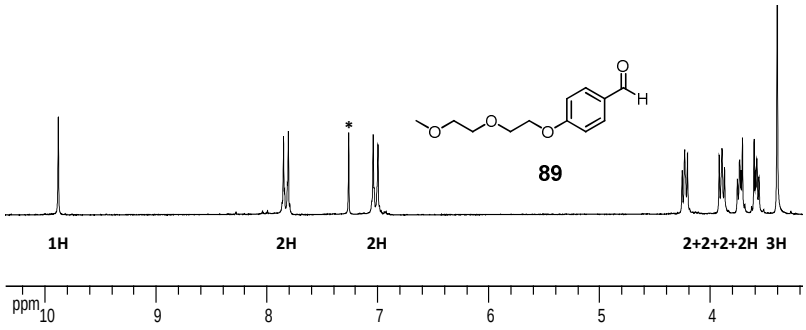


Figure IV-8. RMN ^{1}H de l'aldéhyde 89.
200 MHz, $CDCl_3$.

1.1.2.2 Double condensation de type Knœvenagel

Les condensations entre le BODIPY **39** et l'aldéhyde **89** ont ensuite réalisées dans le toluène à 145 °C, en présence de pipéridine et d'une trace de *p*-TsOH. Le suivi CCM réalisé a montré la formation de deux produits : un bleu polaire et un fushia de polarité intermédiaire. Ces observations sont compatibles avec la formation de BODIPYs mono- et distyryles. Une répétition de ce protocole a été nécessaire afin d'obtenir majoritairement le BODIPY **90** distyryle par rapport au BODIPY monostyryle. La grande différence de polarité observée pour ces composés, résultant de l'introduction d'une ou de deux chaînes phényloxyéthylène a permis de réaliser une bonne séparation par colonne chromatographique de silice et d'obtenir le BODIPY **90** avec un rendement de 63%.

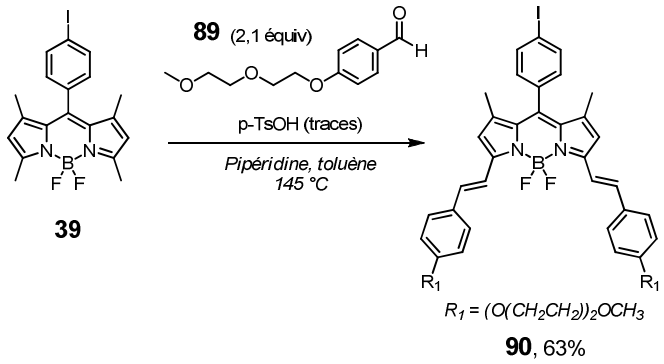


Figure IV-9. Synthèse du BODIPY 90 par condensation de type Knœvenagel.

En comparant les RMN ^{1}H des BODIPYs **39** et **90** (Figure IV-10), on remarque tout d'abord la disparition du signal d'un méthyle à 2,55 ppm et l'apparition des signaux des groupements alkyles du module *p*-(méthoxy)oxyéthylène benzaldéhyde **89** entre 3,40 et 4,20 ppm. De plus, dans la zone aromatique on observe l'apparition d'un nouveau système AB aromatique à 6,95 et 7,56 ppm ($\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 185,6 Hz) correspondant aux 8H de module **89**. La formation des liaisons vinyliques est observée sous la forme de doublets à 7,20 et 7,60 ppm, avec des constantes

de couplages ^{3}J = 16,3 Hz, caractéristiques des liaisons alcènes en configuration E (entgegen). L'intégration des signaux et leur symétrie permettent d'affirmer que le composé obtenu est bien le BODIPY **90**.

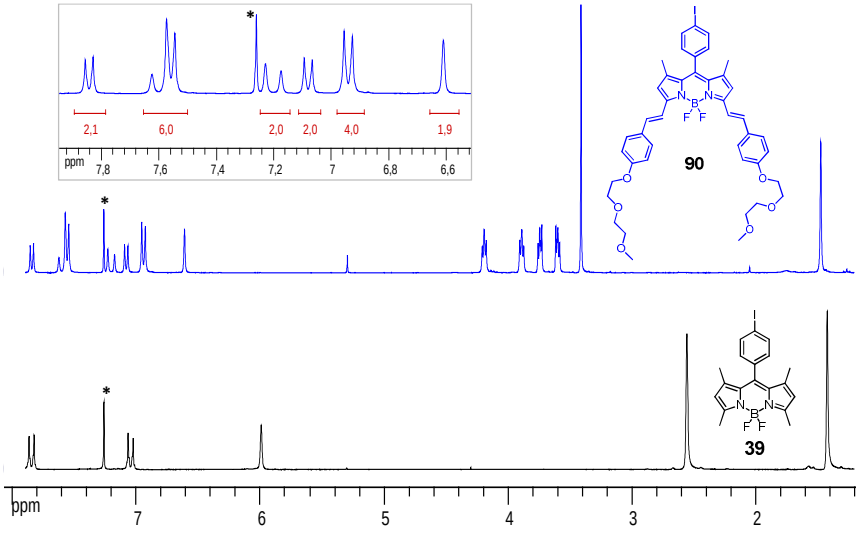


Figure IV-10. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 39 et 90.
200 et 300 MHz, $CDCl_3$.

1.1.3. Substitution du bore du BODIPY 90 par un organomagnésien

Une des méthodes de substitution des atomes de fluors du cœur boradiaza-*s*-indacène, [296,316] développée au laboratoire et faisant appel à l'utilisation d'un organomagnésien a été utilisée pour obtenir le BODIPY **91**. De manière générale, la substitution de l'atome central de bore est connue pour son effet de stabilisation de la structure.[106a,317]

Le réactif de Grignard de l'acétylène oxyéthylène, présenté dans la Figure IV-11 et précédemment synthétisé par le laboratoire,[318] a été obtenu par addition d'une solution de bromure d'éthylmagnésium dans le THF en 2 h à 60 °C. Le BODIPY **90** en solution dans le THF a ensuite été canulé à t.a. sur cet intermédiaire. Après 19 h à t.a., une purification sur colonne chromatographique de silice a permis d'isoler le BODIPY **91** avec un rendement de 83% après recristallisation.

316 Ulrich, G.; Goze, C.; Guardigli, M.; Roda, A.; Ziessel, R. *Angew. Chem. Int . Ed.* **2005**, *44*, 24, 3694-3698.
317 Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 496-501.
318 Nanashima, Y.; Shibata, R.; Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 17, 3628-3640.

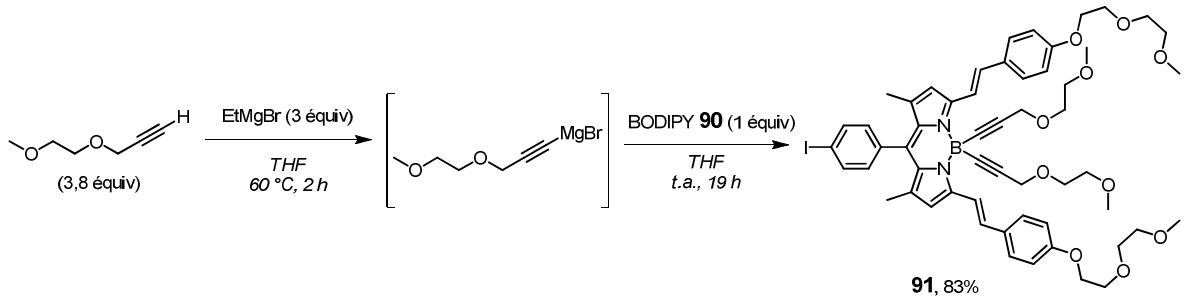


Figure IV-11. Synthèse du BODIPY 91 par substitution du bore *via* un réactif de Grignard.

L'insertion des fragments (méthoxy)oxyéthylène acétyléniques a été observée sur la RMN ^{1}H du BODIPY **91** par l'apparition de signaux singulets et multiplets entre 3,15 et 4,15 ppm. La preuve absolue de la substitution de l'atome de bore a été apportée par les RMN ^{11}B des BODIPYs **90** et **91**, qui ont montré la simplification du signal triplet ($J_{B\text{-}F}$ = 33,9 Hz) du BODIPY **90** en un singulet large à -13,1 ppm (Figure IV-12).

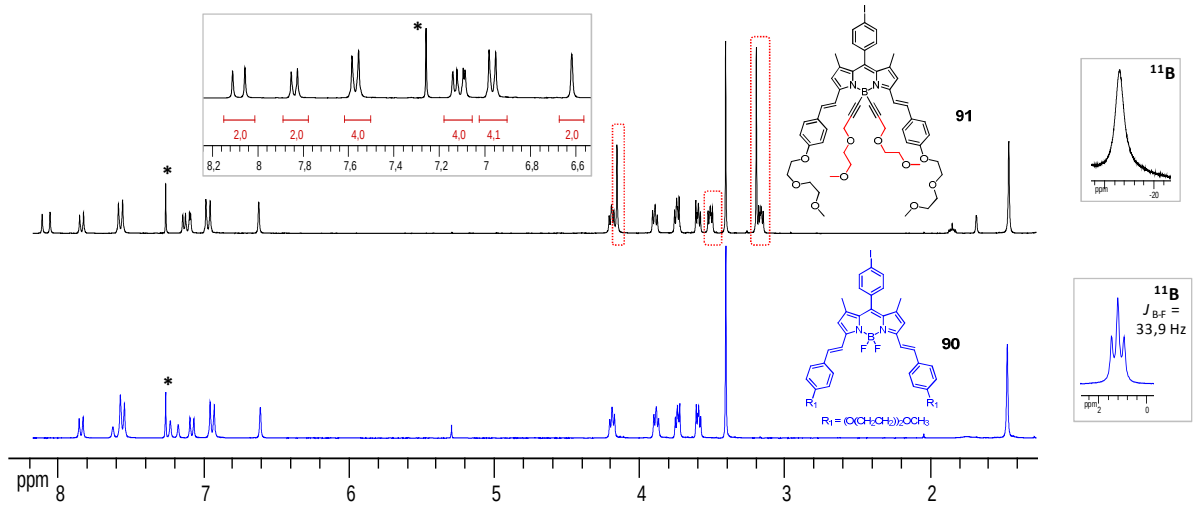


Figure IV-12. Superposition des RMN ^{1}H et ^{11}B des BODIPYs 90 et 91.
$CDCl_3$, 300 et 128 MHz.

Une structure radiocristallographique a été obtenue pour le BODIPY **91**, par diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par diffusion de *n*-pentane dans le THF. Le composé **91** possède un BODIPY (C_9BN_2) quasi-plan (rmsd 0,027°), substitué par de longues chaines (methoxy)oxyéthylène en position α et à la suite des groupements acétyléniques greffés sur l'atome de bore. Celui-ci forme un tétraèdre distordu comme à son habitude avec des angles compris entre 105,7° et 114,8° sur les deux molécules de l'unité asymétrique du cristal, (le dernier correspondant à l'écartement des groupements acétyléniques) et des distances C-B (1,58 Å) ainsi que N-B (1,57 Å) habituelles. Le groupement iodobenzène en position *pseudo-méso* est orthogonal au plan du BODIPY (angle dièdre de 88,7°) contraint par l'encombrement des méthyles en positions *1*- et *7*-. Les chaînes au delà des groupements styrènes et des groupements acétyléniques

apparaissent vite désordonnées au gré de l'empilement cristallin. Celui-ci semble ordonné en premier lieu par les interactions de type C-I···O très directionnelles (d I···O 3,260 Å et C-I···O 164°) entre les deux partenaires de l'unité asymétrique qui s'apparient autour d'un pseudo-centre d'inversion le long de la direction [1 1 -1]. La distance halogène-oxygène est moindre que la somme des rayons de van der Waals et l'étude de ces contacts présents dans 2786 structures de la CSD (version 5.35 + 2 mises à jour) souligne la géométrie d'angles préférentielle entre 130 et 180° rendant compte de l'anisotropie de la densité électronique autour de ces deux atomes. La molécule ayant une forme conique avec ses quatre longues chaînes et un rayon maximal de plus de 10 Å, l'organisation tridimensionnelle est réalisée à partir de couches parallèles aux plans des BODIPYs (1 4 7) et de l'orthogonalité des chaînes acétyléniques dans le plan (7 -2 1) rendant l'empilement particulièrement compact.

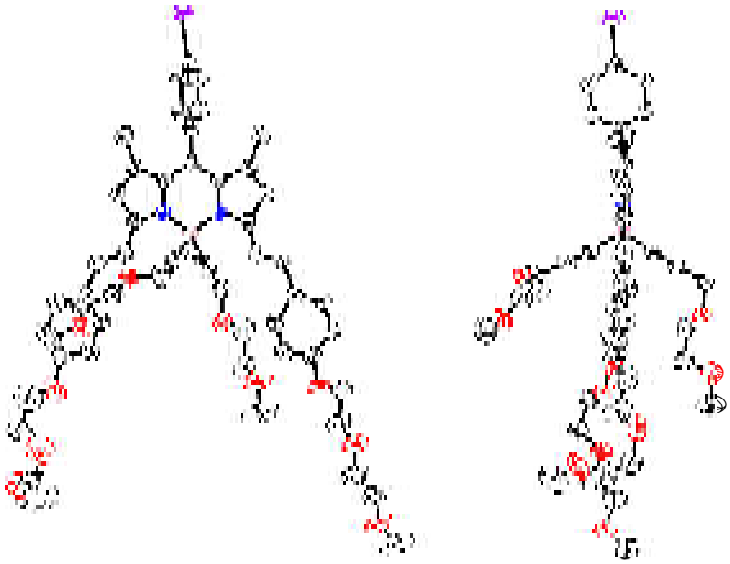


Figure IV-13. Vues ORTEP de face et de profil du BODIPY 91.
Ellipsoïdes à 50%. Pour des raisons de clarté, le désordre a été omis pour ne représenter qu'une conformation possible des chaînes (méthoxy)oxyéthylène.

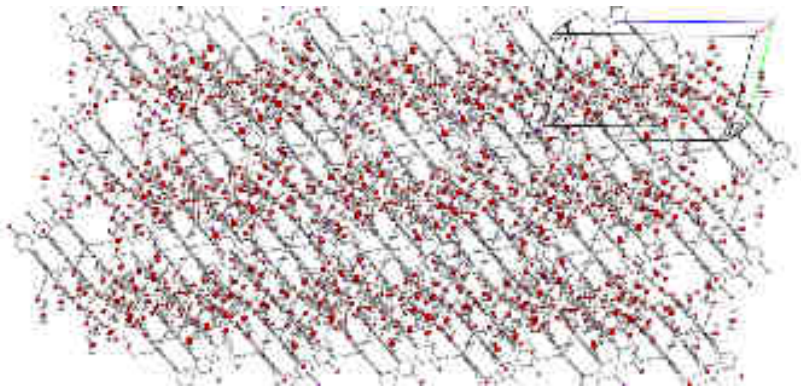


Figure IV-14. Vue du packing cristallin avec le quadrillage des BODIPYs 91 et des chaînes acétyléniques.

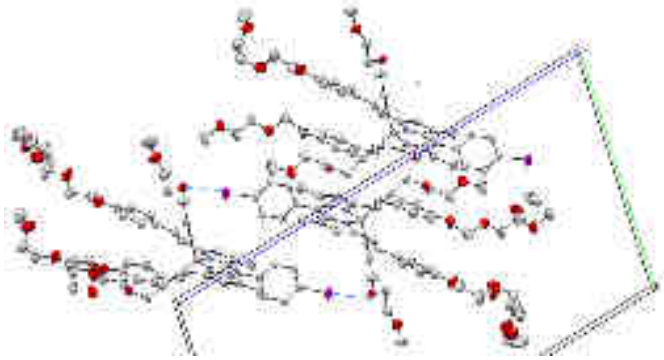


Figure IV-15. Détails des interactions au sein du cristal du BODIPY 91.
Détails des interactions C-I···O au sein de l'unité asymétrique (pointillés cyan) et d'un exemple d'interaction C_{sp}^3-H···π [ii] (cg) (pointillés rouges) au niveau du coude (distance C···Cg de 3,513(5) Å, H···Cg de 2,91 Å, C-H-Cg, 121°) (Symétrie code ii = 1-x,-y,1-z).

1.1.4. Introduction de la fonction de greffage en position *pseudo-méso* du BODIPY 91

L'introduction de la fonction de greffage en position *pseudo-méso* a été réalisée par une réaction de couplage croisé pallado catalysé entre le BODIPY **91** et l'éthynyltriméthylsilane. Le couplage de Sonogashira réalisé à 70 °C en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (6 mol%) et de CuI (6 mol%) a permis d'obtenir le BODIPY triméthylsilyle acétylène **92** quasi quantitativement (94%). La caractérisation de ce composé a mis en évidence l'apparition d'un signal singulet à 0,28 ppm (9H), correspondant aux trois CH_3 du triméthylsilyle.

La déprotection de l'acétylène a été effectuée dans des conditions douces, à température ambiante dans une solution de THF/MeOH en présence de K_2CO_3. Une filtration sur silice a permis d'isoler le BODIPY **93** sous la forme d'un solide bleu nuit (98%).

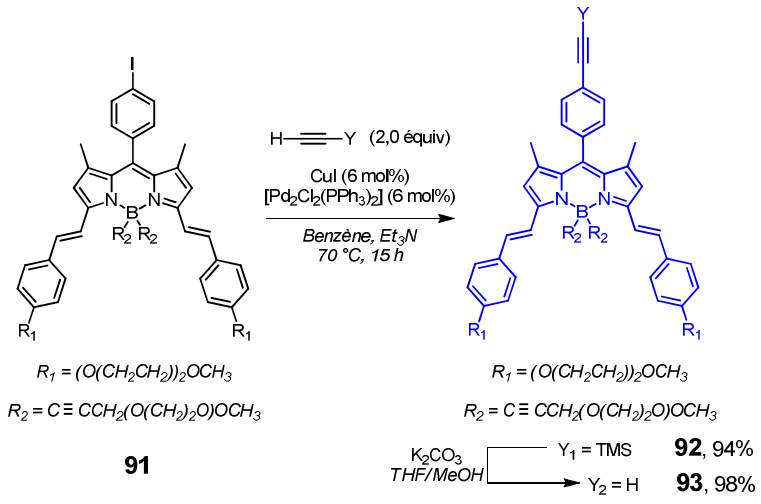


Figure IV-16. Insertion de la fonction de greffage en position *pseudo-méso* du BODIPY 91 par couplage de Sonoghasira et déprotection en milieu basique.

Sa caractérisation RMN ^{1}H est présentée dans la Figure IV-17, l'attribution des signaux des 65H ayant été réalisée par comparaison avec les spectres RMN ^{1}H des composés précédents. Le signal du proton acétylénique est retrouvé dans un massif à 3,18 ppm. Les protons éthyléniques des styryles sont observés comme précédemment sous forme de doublets avec une constante de couplage de 16,3 Hz, témoignant d'une rétention de la configuration E.

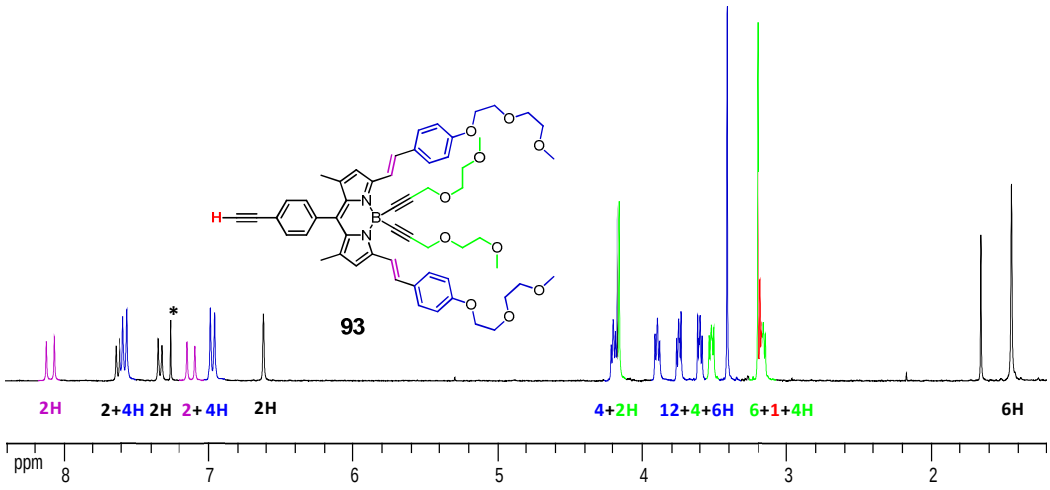


Figure IV-17. RMN ^{1}H du BODIPY 93.
$CDCl_3$, 300 MHz.

1.1.5. Propriétés spectroscopiques du module BODIPY

La Figure IV-18 présente la spectroscopie UV-visible du BODIPY **92** réalisée à t.a. dans le THF.

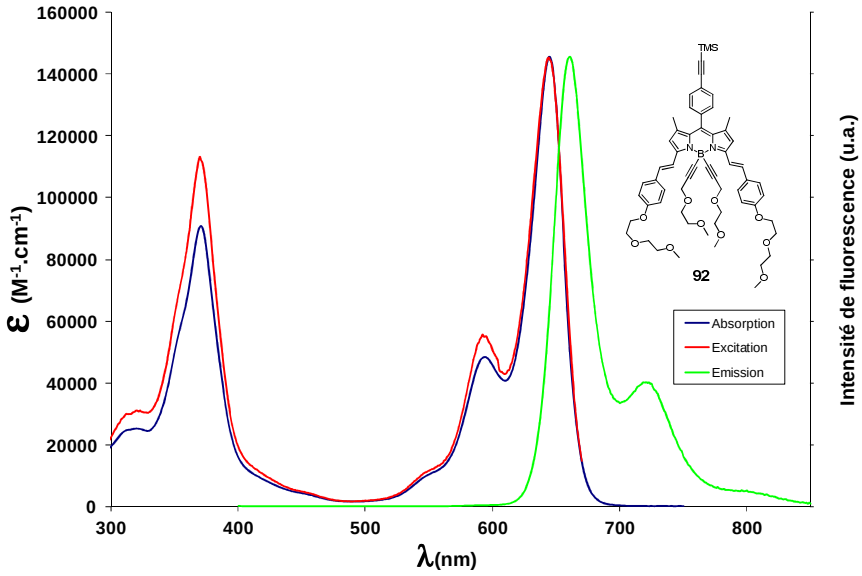


Figure IV-18. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY 92.
THF, 25 °C.

Deux bandes d'absorption distinctes peuvent être observées : à 645 nm et à 371 nm, correspondant respectivement à l'absorption du niveau fondamental vers le premier état excité (notée $S_0 \rightarrow S_1$) et vers le deuxième état excité (notée $S_0 \rightarrow S_2$).[295] On peut remarquer que ces bandes présentent une séquence vibronique marquée ($\upsilon \approx 1400$ cm^{-1}) et que la FWHM de la bande à 645 nm est de 750 cm^{-1}, témoignant de la rigidité du cœur boradiaza-*s*-indacène. Un coefficient d'absorption maximal de 145 500 M^{-1}.cm^{-1} est atteint à 645 nm.

L'émission du BODIPY **92** présente un maximum à 660 nm et est l'image miroir de l'absorption $S_0 \rightarrow S_1$, témoignant d'une faible réorganisation de son état excité. Un rendement quantique de fluorescence de 48% est obtenu. La durée de vie de l'état excité est de 6,19 ns, en accordance avec une émission de type singulet, *i.e.* une émission de fluorescence. Le spectre d'excitation du BODIPY **92** se superpose bien au spectre d'absorption, témoignant de l'absence d'agrégat en solution.

À titre d'indication, les valeurs des BODIPYs **39** et **91** sont collectées dans le Tableau IV-1. En comparant les données pour les BODIPYs **39** et **91**, on remarque tout de suite l'influence de l'augmentation de la délocalisation électronique obtenue par réactions de Knoevenagel, qui permet de déplacer les longueurs d'onde d'absorption et d'émission des composés de près de 150 nm vers les faibles énergies. On peut également noter que l'introduction de la fonction de greffage acétylénique en position *pseudo-méso* ne modifie pas les propriétés spectroscopiques du BODIPY **92**. Ceci peut être expliqué par l'orthogonalité du groupement phénylacétylène par rapport au corps boradiaza-*s*-indacène, qui ne participe donc pas à la délocalisation électronique.

Tableau IV-1. Données spectroscopiques des BODIPYs 39, 91 et 92.

25 °C ; [a)] Rhodamine 6G (Φ = 0,88 in EtOH, excitation λ_{ex} = 488 nm)[233] [b)] Crésyl violet (Φ = 0,51 in EtOH, excitation λ_{ex} = 578 nm)[233], [c)] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 in CH_2Cl_2, excitation λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisés comme références.

BODIPY	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε (M^{-1}. cm^{-1})	λ_{em} (nm)	Δss (cm^{-1})	Φ	τ (ns)	Solvant
39	503	756	92 300	512	349	0,46 [a)]	2,99	CH_2Cl_2
91[311]	646	767	126 600	660	328	0,46 [b)]	-	CH_2Cl_2
92	645	754	145 500	660	352	0,48 [c)]	6,19	THF

1.1.6. Propriétés électrochimiques du module BODIPY

Les valeurs déterminées pour le BODIPY **91** serviront de référence pour ce module. Les potentiels d'oxydation classiques des BODIPYs non substitués sont observés aux alentours de

+1,2 V. Concernant le BODIPY **91**, quatre vagues d'oxydation et une vague de réduction ont été observées (Tableau IV-2). Seules l'oxydation mono-électronique réversible à +0,61 V et la vague de réduction mono-électronique à -1,17 V ont pu être attribuées, respectivement à la formation des radicaux cation et anions du cœur BODIPY (Figure IV-19). On remarque ainsi que l'apport de densité électronique des bras styryles permet d'abaisser considérablement la première oxydation du composé, correspondant au niveau HOMO du module BODIPY. Le potentiel de réduction à -1,17 V correspond à des valeurs classiquement observées pour des BODIPYs.

Tableau IV-2. Données électrochimiques du BODIPY 91, obtenues par voltampérométrie cyclique.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

BODIPY	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
91	+0,66 (70); +1,06 (irr) ; +1,22 (irr) ; +1,50 (irr)	-1,17 (80)	-5,44	-3,61

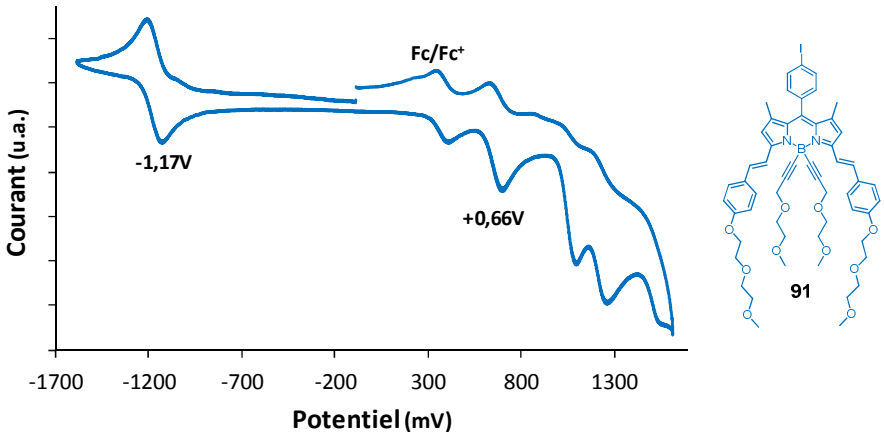


Figure IV-19. Voltampérogramme cyclique du BODIPY 91.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

1.2. Modules DPPs

Les motifs DPPs sont fréquemment retrouvés dans les dispositifs optoélectroniques ou photovoltaïques. La polyvalence de ces chromophores peut être expliquée par la forte modulation de leurs propriétés spectroscopiques, obtenues par l'introduction de différents groupements aryles dans les positions *3*- et *6*- du cœur bis lactame.[319] La solubilisation des DPPs est le plus souvent réalisée par l'introduction de chaînes alkyles sur les atomes d'azote des fonctions

[319] Düggeli, M.; Zaher Eteish, M.; Hayoz, P.; Aebischer, O.F.; Fonrodona Turon, M.; Fontana, M.; Lanz, M.; Turbiez, M.G.R.; Schmidhalter, B.; Flores, J.-C. *Int. Patent WO 2010/049321 A1*, **2010**.

lactame ; les chaînes alkyles ramifiées étant les plus utilisées pour des raisons de structuration au sein des couches actives des matériaux.[320]

Nous avons donc choisi de travailler autour d'un phényle dikétopyrrolopryrrole (PDPP) et d'un thiényle dicétopyrrolopyrrole (TDPP), solubilisés par des chaînes ramifiées éthylhexyles (EH). La post-fonctionnalisation la plus accessible sur ces composés consiste en l'introduction d'halogènes sur les groupements aryles des positions *3*- et *6*-. Ces points d'ancrage porteront les fonctions de greffage nécessaires à leurs assemblages en édifices dyadiques et triadiques.

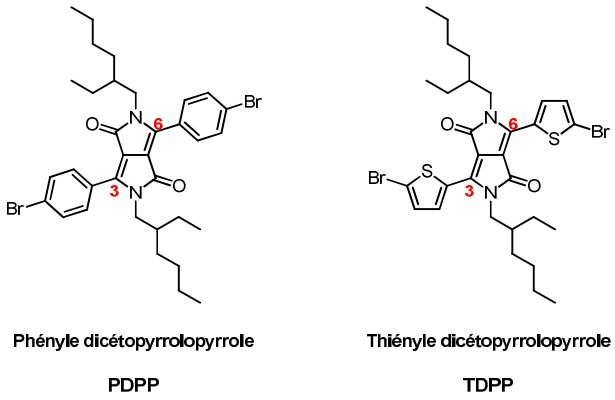


Figure IV-20. DPPs sélectionnés pour ce projet.

1.2.1. Synthèse du PDPP

La synthèse du PDDP **95a** a été réalisée en deux étapes selon la littérature (Figure IV-21).[321,322]

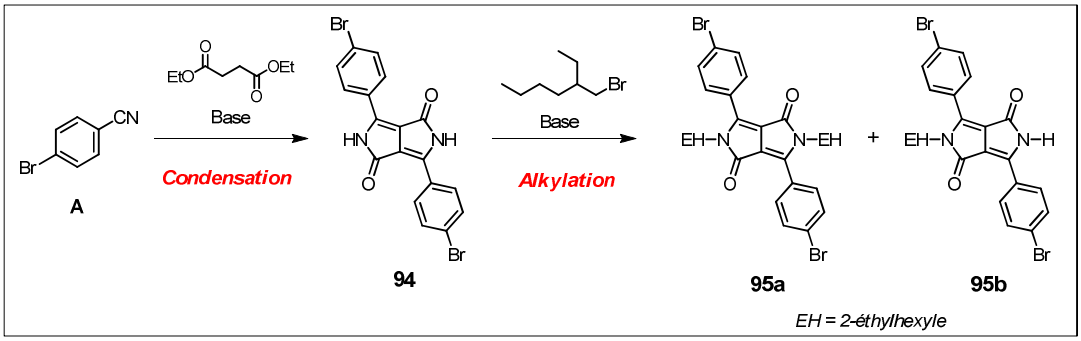


Figure IV-21. Synthèse du PDPP.

1.2.1.1 Synthèse du pigment PDPP **94**

La première étape consiste en une double condensation du diéthylsuccinate sur le *p*-bromobenzonitrile commercial en milieu basique. Il est important de souligner que l'addition du

[320] Yiu, A.T.; Beaujuge, P.M.; Lee, O.P.; Woo, C.H.; Toney, M.F.; Fréchet, J.M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2180-2185.
[321] Rabindranath, A.R.; Zhu, Y.; Heim, I.; Tieke, B. *Macromol.* **2006**, *39*, 8250-8256.
[322] Pecher, J.; Huber, J.; Winterhalder, M.; Zumbusch, A.; Mecking, S. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2776-2780.

diéthylsuccinate a été effectuée au goutte à goutte en solution dans du 2-méthyl-2-butanolate de sodium, afin de limiter la formation d'espèces polymériques.

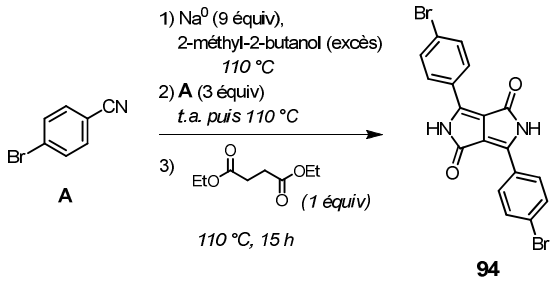


Figure IV-22. Synthèse du pigment PDPP (94).

Comme énoncé dans le chapitre d'introduction générale, ces composés appartenant à la famille des pigments sont quasiment insolubles dans la plupart des solvants et aucune purification par chromatographie n'a donc été envisagée. Des lavages au méthanol chaud ont été effectués, afin d'éliminer les sels formés au cours de la réaction et l'excès de *p*-bromobenzonitrile.

La seule caractérisation réalisée pour le précipité rouge (**94**) a été un spectre IR. Une bande large d'intensité moyenne a été observée à 3145 cm^{-1} dans la zone des fréquences de groupe, celle-ci correspond à une vibration d'élongation d'une liaison N-H. Des bandes étroites, observées dans la zone d'empreintes à 1440, 1493, 1586, 1600 et 1637 cm^{-1}, correspondraient aux signaux d'élongation et de vibration de liaisons C=C et lactame (C=O et C-N). On peut également noter qu'aucun signal n'a été observé aux alentours de 2215-2240 cm^{-1}, indiquant l'absence de *p*-bromobenzonitrile résiduel.

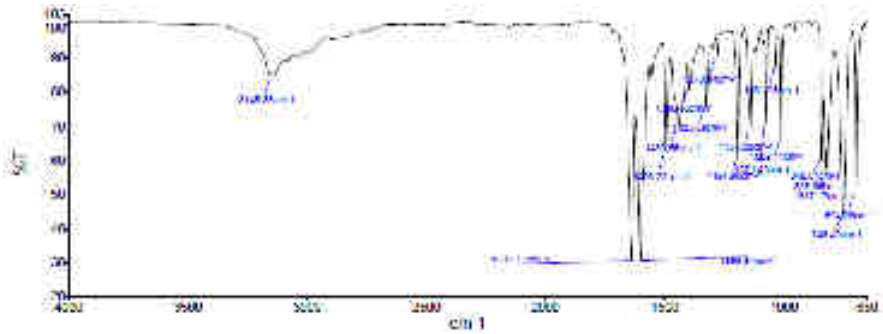


Figure IV-23. Caractérisation IR du PDPP 94.

Dans le cas présent, la détermination d'un rendement de réaction n'est pas exacte ; toutefois à titre d'indication, la masse de précipité récupérée correspondrait à une conversion de 88%.

1.2.1.2 Alkylation du pigment PDPP **94**

La solubilisation du PDPP **94** a été réalisée en une étape de *N*-alkylation avec un excès de bromure de 2-éthylhexyle en présence de K_2CO_3 dans le DMF. Le meilleur rendement de bis-*N*-

alkylation conduisant au composé **95a** a été obtenu après une agitation à 120 °C pendant 10 jours (25%). Les rendements de synthèse n'ont pas été reproductibles (5 à 25%) quelles que soient les conditions utilisées (anhydre ou non) ou en changeant de solvant pour du NMP.

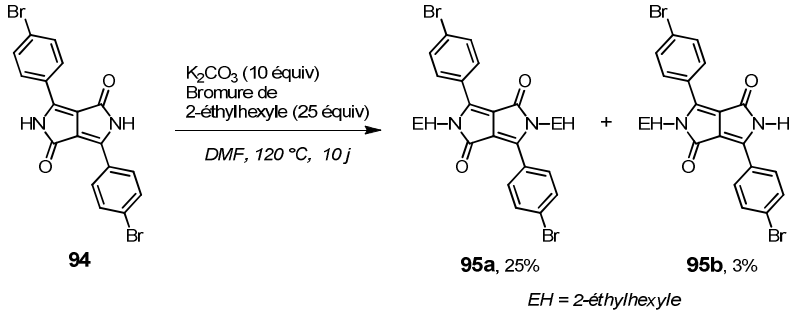


Figure IV-24. Solubilisation du PDPP (94) *via* alkylation au bromure de 2-éthylhexyle.

La formation du composé **95b**, mono-*N*-alkylé, a également été observée de 3 à 35%. On peut noter que lors d'un chauffage à plus haute température, la formation de composés de polarité similaire a été observée, qui après caractérisation se sont révélés être des produits issus d'*O*-alkylation(s).[323]

Une recristallisation sous pression réduite dans un mélange CH_2Cl_2/EtOH a permis d'isoler fortuitement le PDPP bis-*N*-alkylé (**95a**) essentiellement sous la forme d'une poudre orange avec quelques monocristaux. La diffraction des RX a été réalisée par le Dr. P. Retailleau (Gif-sur-Yvette). Le composé **95a** montre que les bromophényles sont inclinés par rapport au plan pyrrolo-pyrrolique d'un angle dièdre de 41,7° alors que les chaines alkyles diamétralement attachées aux atomes d'azote partent orthogonalement de part et d'autre du plan pyrrolopyrrolique du moins pour ce qui est de la plus longue (Figure IV-25)

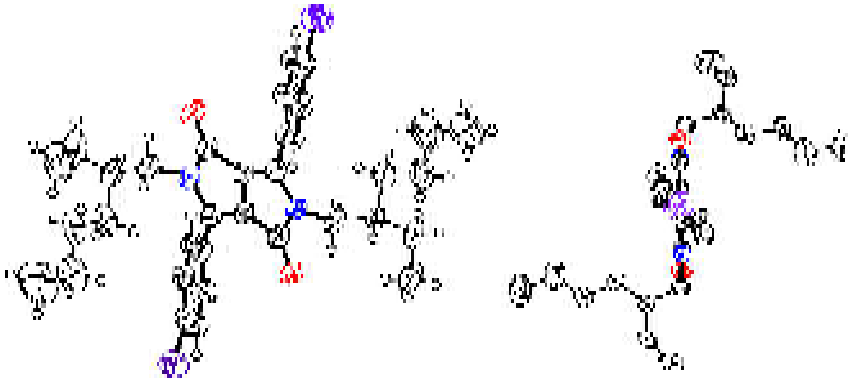


Figure IV-25. Vue ORTEP (50% de probabilité).
Le désordre des chaines alkyles est omis pour plus de clarté.

[323] Frebort, Š.; Eliáš, Z.; Lyčka, A.; Luňák Jr, S.; Vyňuchal, J.; Kubáč, L.; Hrdina, R.; Burgert, L. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 44, 5769-5773.

L'assemblage des molécules n'est pas principalement dirigé par les atomes de brome qui ne font pas d'interactions directionnelles préférentielles vers un donneur d'électron (la plus proche distance d'un atome d'oxygène est supérieure à 4 Å). Il y a bien deux liaisons hydrogène bidentates entre deux Csp^2 du bromophenyle et le Br ^{ii} (D min 3,06 Å H···Br) 132,9° symétrie code ii = 3/2-x, 0.5+y, 0.5-z) ou une proximité de 3,67 Å et C-Br···Cg 106,4° avec le centroïde du groupement pyrrolopyrrole iii (symétrie code iii = x-1, y, z) mais c'est davantage les interactions suivant l'axe ***b*** de type π-π entre les bromophényles en position générale et ceux en iii et iv (distance Cg···Cg 3,771(3) Å) (symétrie code iv = x+1, y, z) qui permettent d'enchaîner les molécules suivant l'axe ***a***.

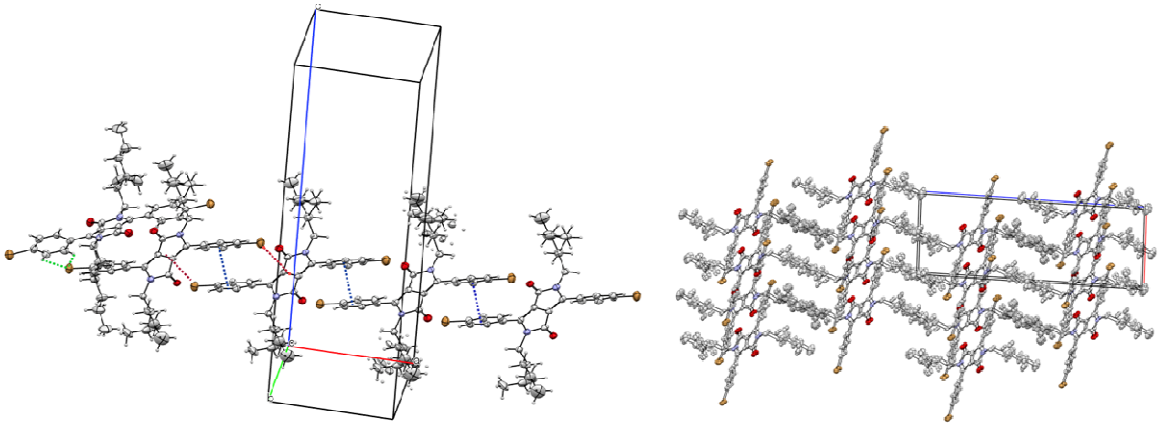


Figure IV-26. Détails des interactions dans le cristal du composé 95a.
À gauche : détail des interactions permettant l'enchaînement des molécules le long de l'axe cristallographique a (en pointillés bleus, interactions de type π-π, en vert C-H···Br, en rouge π···Br). À droite : vue partielle le long de l'axe cristallographique b montrant la ségrégation des substituants dans le cristal les chaines alkyles en position y = 0 et y = 1/2 alternent avec les cycles aromatiques.

La caractérisation RMN ^{1}H et ^{13}C du PDPP **95a** est présentée dans la Figure IV-27.

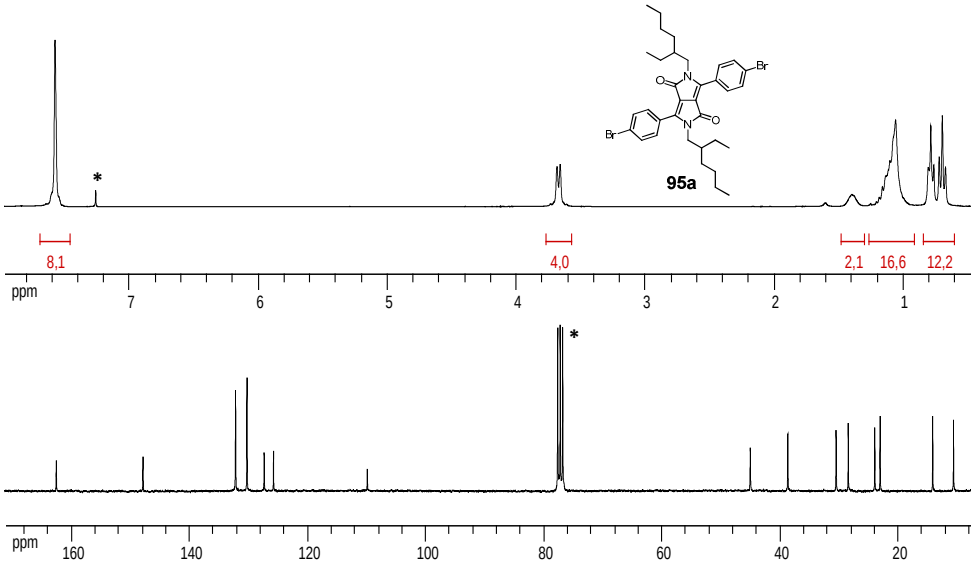


Figure IV-27. Caractérisations RMN ^{1}H et ^{13}C du PDPP 95a.
$CDCl_3$, 300 et 75 MHz.

Les signaux caractéristiques en RMN ^{1}H des chaînes 2-éthylhexyle sont observés pour la plupart en dessous de 1,5 ppm, sauf pour les protons en α- des lactames qui sont retrouvés à 3,67 ppm sous la forme d'un doublet (^{3}J = 7,3 Hz). On remarque également que les protons des groupements phényles résonnent sous la forme d'un singulet élargi à 7,58 ppm ; on parlera d'isochronisme de déplacement chimique, traduisant un environnement chimique quasi identique. En RMN ^{13}C, les carbones quaternaires liés aux bromes apparaissent à 110,0 ppm et les carbonyles à 162,7 ppm.

La caractérisation du PDPP mono-*N*-alkylé (**95b**) réalisée dans le $CDCl_3$ est présentée dans la Figure IV-28. Une dissymétrisation des signaux des lactames est observée par l'apparition d'un signal singulet élargi à 10,6 ppm correspondant au N-H et les signaux d'un des groupements phényle sous la forme d'un système AB ($\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 190,7 Hz) à 7,53 et 8,16 ppm. On peut également noter l'influence de la mono-*N*-alkylation sur les signaux de l'autre groupement phényle (lactame alkylée) qui ne sont plus isochroniques. La dissymétrisation est également observée sur la RMN ^{13}C avec un dédoublement des signaux comme pour le signal des carbonyles à 162,5 et 163,7 ppm par exemple.

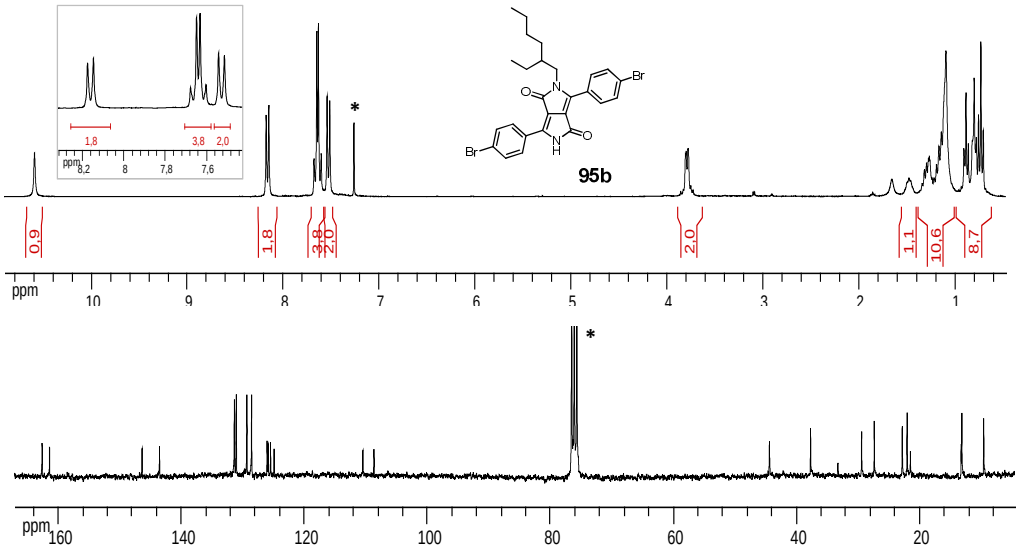


Figure IV-28. Caractérisations RMN ^{1}H et ^{13}C du PDPP 95b.
$CDCl_3$, 300 et 75 MHz.

1.2.2. Synthèse du TDPP

Geerts *et al.* ont reporté que l'utilisation directe du 2-bromo-5-cyanothiophène dans l'étape de formation du cœur DPP conduit au pigment désiré dans un ratio 1/1 avec un sous produit,

probablement issu d'une substitution de l'atome de brome par un des anions du diéthylsuccinate.[324]

Dès lors, la synthèse du TDPP (**24**) a été réalisée selon des protocoles classiques [241] : construction du cœur bis-lactame (**96**), solubilisation par l'introduction de chaînes alkyles (**97**) et enfin post-fonctionnalisation par l'introduction des fonctions de greffage sur les groupements aryles.

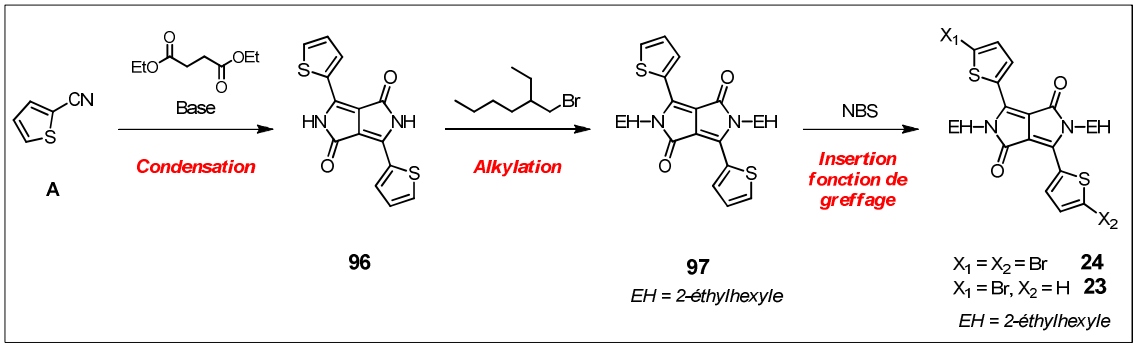


Figure IV-29. Voie de synthèse envisagée pour le module TDPP.

1.2.2.1 Synthèse du pigment TDPP **96**

La même procédure de synthèse que pour le pigment PDPP (**94**) a été utilisée afin d'obtenir le composé **96**, sous la forme d'un précipité violet. La conversion obtenue pour ce composé est de l'ordre de 92%.

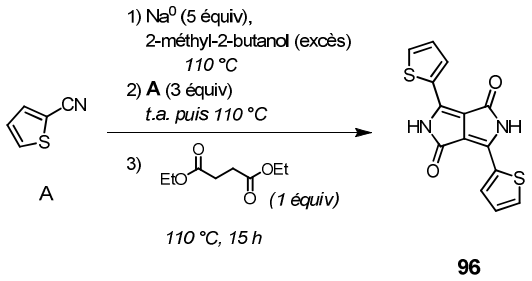


Figure IV-30. Synthèse du pigment TDPP (96).

La caractérisation IR réalisée a montré la présence de deux bandes larges à 2988 et 2797 cm^{-1} dans la zone de fréquence des groupes, correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons N-H des fonctions lactames. Aucun signal de groupements nitriles résiduels n'a été observé. La présence de bandes étroites d'élongation et de vibration dans la zone d'empreintes à 1413, 1430, 1600 et 1639 cm^{-1} confirme la présence de liaisons C=C et lactame (C=O et C-N) (Figure IV-31).

[324] Stas, S.; Sergeyev, S.; Geerts, Y. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1837-1845.

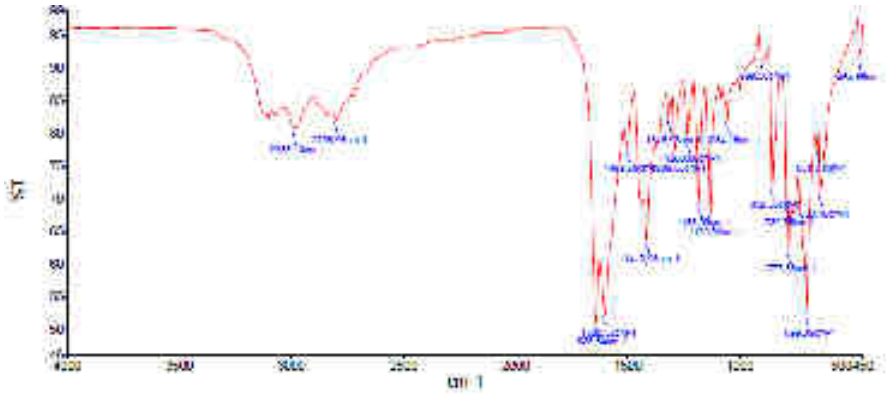


Figure IV-31. Spectre IR du pigment TDPP (96).

1.2.2.2 Synthèse du TDPP bis-*N*-alkylé (97)

La bis-*N*-alkylation du TDPP **96** a été réalisée avec du bromure de 2-éthylhexyle à 145 °C dans le DMF, en présence de K_2CO_3 (Figure IV-32). Une purification sur colonne chromatographique de silice a permis d'isoler le TDPP **97** sous la forme d'un solide de couleur bordeaux avec un rendement de 64% après recristallisation.

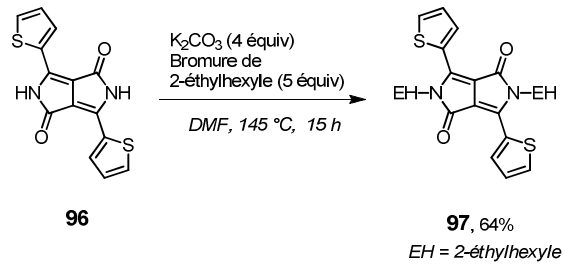


Figure IV-32. Solubilisation du TDPP (96) *via* alkylation au bromure de 2-éthylhexyle.

La caractérisation RMN ^{1}H du TDPP **97** a montré la présence des signaux des groupements thiényles à 7,25-7,28 (m, 2H) ; 7,62 (dd, 2H) et 8,88 ppm (dd, 2H). Les signaux correspondants aux chaînes alkyles sont observés de manière classique à 4,02 ppm (4H) et entre 0,82 et 1,90 ppm (30H). La RMN ^{13}C est comparable à celle du PDPP **95a** avec huit signaux alkyles, les signaux C-Br à 108,1 ppm et carbonyles à 161,9 ppm.

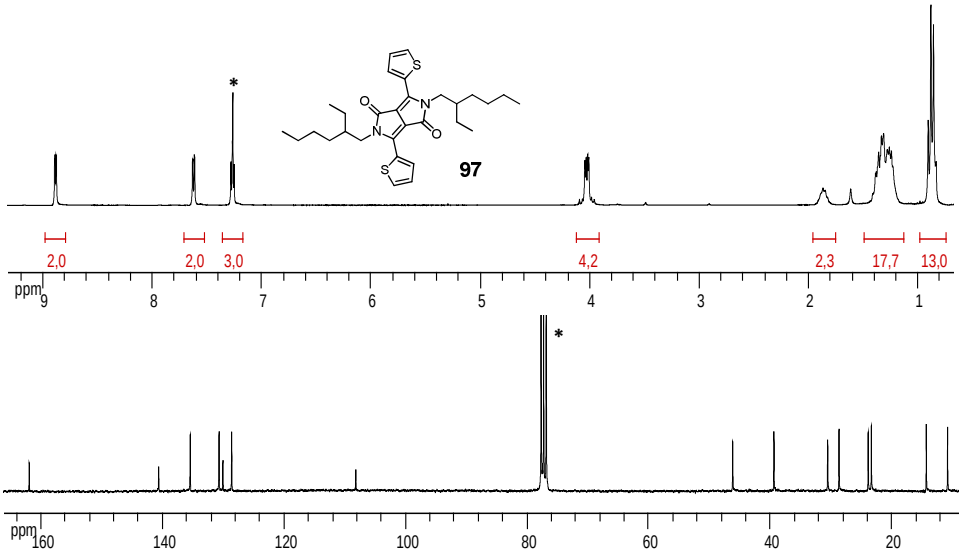


Figure IV-33. Caractérisation RMN ^{1}H et ^{13}C du TDPP bis-*N*-alkylé (97).

1.2.2.3 Insertion de la fonction de greffage sur le TDPP **97**

La post-fonctionnalisation du TDPP **97** a été réalisée par des réactions SE_{Ar} sur les groupements thiényles.

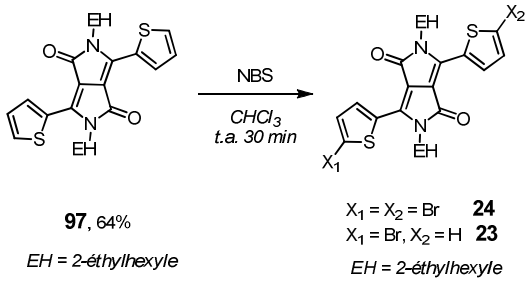


Figure IV-34. Post-fonctionnalisation du TDPP 97 *via* SE_{Ar} au NBS.

Les réactions ont été conduites dans du $CHCl_3$ désacidifié, en l'absence de lumière et sous un flux d'argon. Un contrôle du nombre d'équivalents de NBS utilisés a permis de conduire majoritairement à la formation du TDPP bis-bromé **24** ou du TDPP mono-bromé **23** [240] (Tableau IV-3). On peut noter que lors de l'utilisation de 2,0 équivalents de NBS ajoutés en une fois ou par portions, une dégradation quasi immédiate des TDPP **24** et **23** a été observée, conduisant à une solution jaune.

Les TDPPs **24** et **23** présentent des polarités similaires, cependant le composé bis-bromé **24** est moins soluble. L'utilisation d'un gradient ternaire de solvants (CH_2Cl_2/EP/toluène) a donc été nécessaire lors de leur purification par colonne chromatographique de silice.

Tableau IV-3. Conditions réactionnelles utilisées pour la synthèse de TDPP 24 et 23.
Absence de lumière, flux d'argon.

NBS (équiv)	**Solvant**	**Δt**	**Temp.**	Rendements	
				24	**23**
1,6	$CHCl_3$	35 min	t.a.	73%	11%
1,2	$CHCl_3$	30 min	t.a.	26%	53%

Les caractérisations RMN ^{1}H de ces composés sont présentées dans la Figure IV-35. L'insertion d'un brome conduisant au TDPP **23** entraîne la dissymétrisation des signaux aromatiques et des protons en α-de la lactame à 4,00 ppm. La bis-bromation quant à elle permet de retrouver des signaux équivalents, représentatifs de la symétrie moléculaire du TDPP **24**. De manière générale, les signaux des autres protons des chaînes 2-éthylhéxyles ne sont pas affectés.

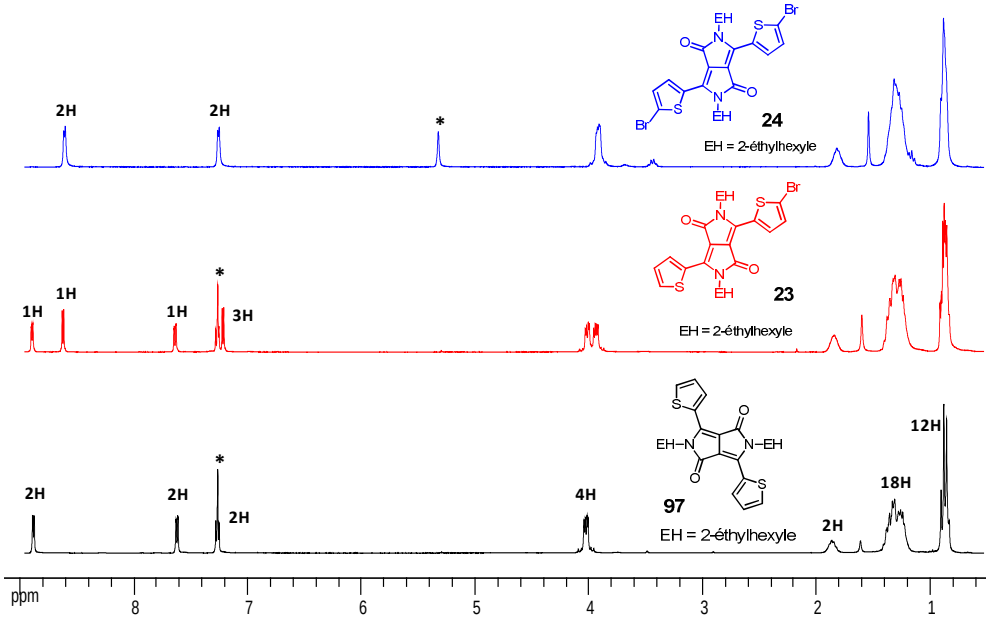


Figure IV-35. Superposition des RMN ^{1}H des TDPP 97, 24 et 23.
300 MHz, $CDCl_3$ et CD_2Cl_2.

1.2.3. Propriétés spectroscopiques des modules DPPs

1.2.3.1 Modules PDPPs

Les PDPPs **95a** et **95b** présentent une absorption relativement large (FWHM ≈ 3500 cm^{-1}) centrée autour de 480 nm, qui correspondent à la transition vers le premier état excité (notée $S_0 \rightarrow S_1$) (Figure IV-36). La largeur de ces signaux est représentative d'un état de transfert de charge intramoléculaire, ainsi que des différentes conformations adoptées par les groupements phényles par rapport au coeur bis-lactame du module DPP. La seconde bande d'absorption observée à plus hautes énergie (310 nm) correspond essentiellement à l'absorption des

groupements phényles et dans une moindre mesure aux transitions plus énergétiques $S_0 \rightarrow S_n$ du PDPP, décelable à 370 nm. Les PDPPs **95a** et **95b** présentent une émission structurée vers 535 nm, caractéristique d'une structure rigide où plusieurs niveaux vibrationnels sont accessibles. Les temps de vie des états excités sont de l'ordre de la ns, synonyme d'une émission de type singulet.

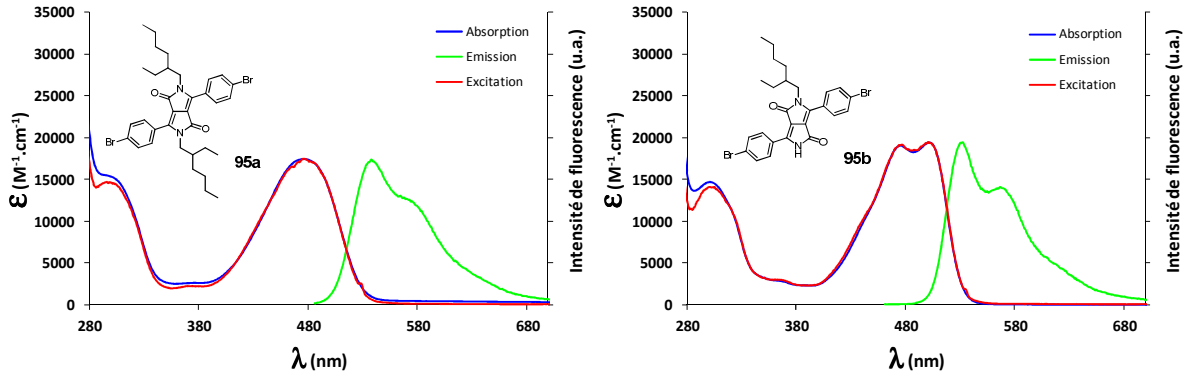


Figure IV-36. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation des PDPP 95a et 95b.
THF, 25 °C.

1.2.3.2 Modules TDPPs

Les spectres des TDPPs **97**, **24** et **23** sont relativement similaires ; seul le TDPP bis-bromé **24** est présenté dans la Figure IV-37. En comparant les PDPPs et les TDPPs, on observe un déplacement bathochrome de 70 nm au minimum pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$, résultant de l'insertion de groupements thiényles sur le cœur bis-lactame. De plus, on remarque que le signal observé entre 480 et 580 nm est plus structuré dans le cas des TDPPs, illustrant l'effet de rigidification exercé par les groupements thiényles sur les conformations adoptées du cœur bis-lactame. Des coefficients d'absorption molaire moyens de l'ordre de 35 000 $M^{-1}.cm^{-1}$ sont observés pour ces chromophores, avec des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de 2600 cm^{-1}.

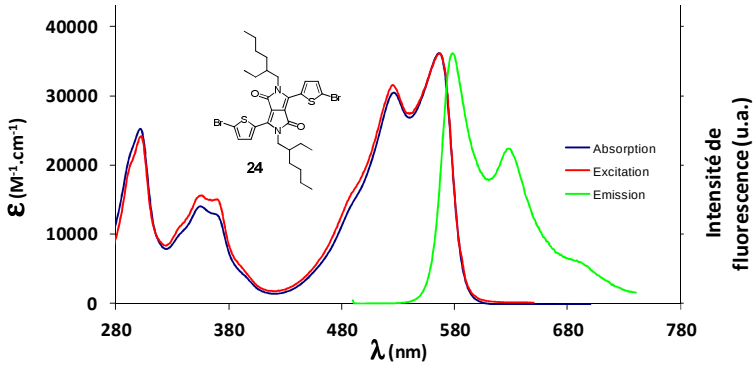


Figure IV-37. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du TDPP bis-bromé 24.
THF, 25 °C.

La bande d'absorption observée à 300 nm correspondrait par analogie aux PDPPs à l'absorption des groupements thiophènes, tandis que celle observée à 360 nm résulterait des transitions à plus hautes énergies $S_0 \rightarrow S_n$.

L'émission des TDPPs **97**, **24** et **23** est relativement structurée, caractéristique d'une structure rigide et de faibles déplacements de Stokes sont observés ($\Delta ss \approx 380$ cm^{-1}). Les temps de vie des états excités sont également en accord avec des émetteurs singulets. Les RQF des TDPPs **97**, **24** et **23** sont relativement identiques (60%) et cela malgré la présence d'atomes lourds.

Comme l'illustrent les entrées des composés **97**, **24** et **23** dans le Tableau IV-4, la substitution des groupements thiényles contribue à décaler les bandes d'absorption et d'émission du premier état excité vers les basses énergies, d'environ 10 nm par atome de brome inséré.

Tableau IV-4. Données spectroscopiques des DPPs 95a, 95b, 97, 24 et 23.
25 °C ; [a] Crésyl violet (Φ = 0,51 in EtOH, excitation λ_{ex} = 578 nm)[233] utilisé comme référence.

DPP	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε (M^{-1}. cm^{-1})	λ_{em} (nm)	Δss (cm^{-1})	Φ	τ (ns)	Solvant
95a	476	3630	17 500	538	2420	0,67 [a]	6,19	THF
95b	474/502	3500	19 500	532	1120	0,70 [a]	5,84	THF
97	547	2650	33 400	559	390	0,58 [a]	6,21	THF
24	566	2690	36 100	578	370	0,64 [a]	5,62	THF
23	557	2670	33 300	569	380	0,62 [a]	5,91	THF

1.2.4. Propriétés électrochimiques des modules DPPs

1.2.4.1 Modules PDPPs

Le PDPP **95a** présente deux processus électrochimiques réversibles, d'intensité de courant identique : une vague de réduction à -1,24 V et une vague d'oxydation à +1,15 V, qui correspondraient respectivement aux radicaux anion et cation (Figure IV-38). Concernant le PDPP mono-alkylé **95b**, deux processus ont également été observés : une réduction irréversible à -1,17 V et une oxydation réversible, plus accessible à +1,06 V. On peut donc noter que la bis-alkylation permet de stabiliser le module PDPP et d'obtenir deux vagues électrochimiques réversibles ; toutefois, une augmentation du gap électronique est observée par la déstabilisation des niveaux énergétiques HOMO et LUMO.

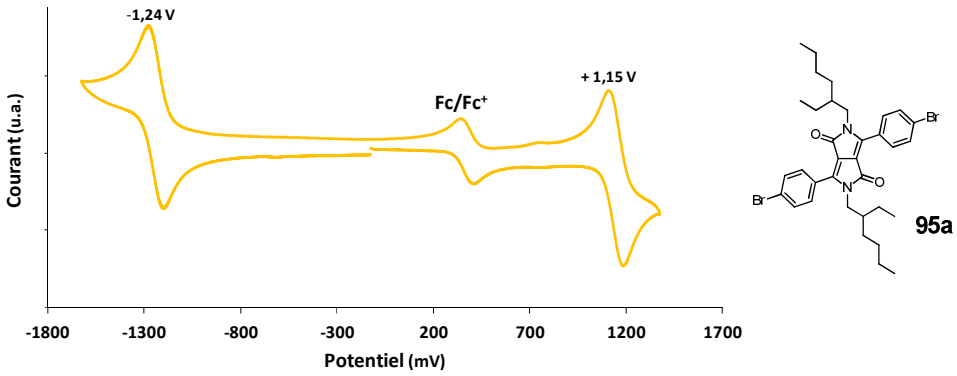


Figure IV-38. Voltampérogramme cyclique du PDPP 95a.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens positif.

1.2.4.2 Modules TDPPs

Tous les modules TDPPs (**97**, **24** et **23**) présentent trois processus d'oxydo-réduction d'intensité de courant similaire. Les données sont regroupées dans le Tableau IV-5. Par analogie aux PDPPs, on remarque que la nature du groupement aryle n'influence quasiment pas le niveau LUMO des DPPs, tandis que le niveau HOMO est abaissé de 200 mV environ pour les TDPPs. La diminution du gap électrochimique des TDPPs peut donc être corrélée au déplacement bathochrome observé en spectroscopie UV-visible.

Une tendance globale peut être observée lors de l'insertion successive des atomes de brome sur le module TDPP : le TDPP mono-bromé (**23**) est plus facilement réductible et plus difficilement oxydable par rapport au TDPP non substitué (**97**). Cet effet est encore plus prononcé lorsque l'on compare les TDPP bis-bromé (**24**) et TDPP non substitué (**97**), mettant en évidence l'influence du caractère inductif attracteur des bromes sur le cœur bis-lactame.

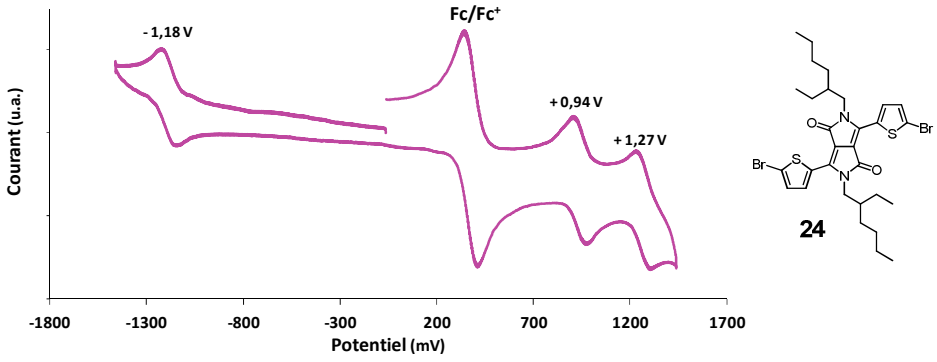


Figure IV-39. Voltampérogramme cyclique du TDPP 24.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

Tableau IV-5. Données électrochimiques des DPPs 95a, 95b, 97, 24 et 23, obtenues par voltampérométrie cyclique.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

DPP	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
95a	+1,15 (70)	-1,24 (70)	-5,93	-3,54
95b	+1,06 (60)	-1,17 (irr)	-5,84	-3,61
97	+0,88 (60); +1,26 (60)	-1,29 (70)	-5,66	-3,49
24	+0,94 (60); +1,27 (70)	-1,18 (70)	-5,72	-3,60
23	+0,92 (60); +1,27 (60)	-1,22 (60)	-5,70	-3,56

1.3. Synthèse du module triphénylamine

Dans un premier temps, le module triphénylamine le plus simple (non substitué) a été considéré. Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse de modules triphénylamines comportant des groupements donneurs de type méthoxy ou *N*,*N*-dibutylamino en *para*- de l'atome d'azote central, afin de moduler leurs propriétés électroniques. La fonction de greffage considérée consiste en un pont acétylénique, introduit par une réaction de couplage croisé.

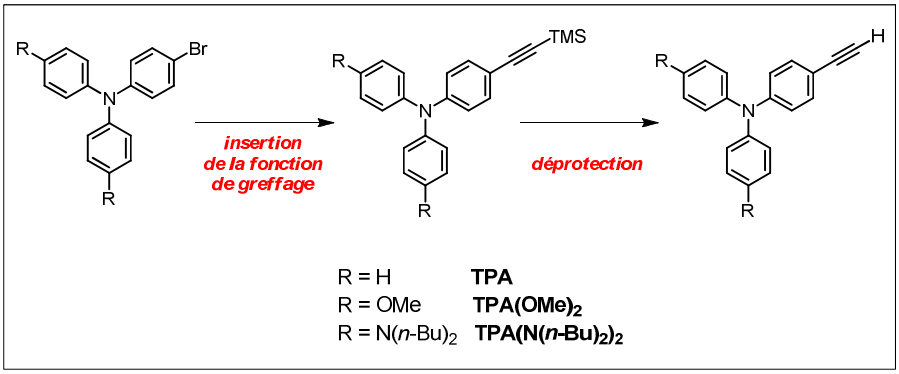


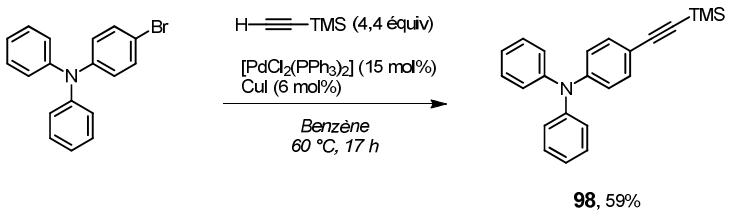
Figure IV-40. Différentes triphénylamines envisagées pour les édifices triadiques.

1.3.1. Synthèse de la triphénylamine (TPA)

Par analogie à la procédure de Sun *et al.*,[325] un couplage de Sonogashira a été réalisé entre la triphénylamine mono-bromée commerciale et l'éthynyltriméthylsilane, en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ et de CuI dans le benzène. Une réactivité particulière de la triphénylamine commerciale a été remarquée, nécessitant l'utilisation d'un excès de l'acétylène (4,4 équiv). La purification sur colonne chromatographique de silice a permis d'isoler la triphénylamine protégée **98** avec un rendement de 59%. Ce rendement modéré peut être expliqué par une dégradation du

[325] Teng, C.; Yang, X.; Yang, C.; Tian, H.; Li, S.; Wang, X.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11305-11313.

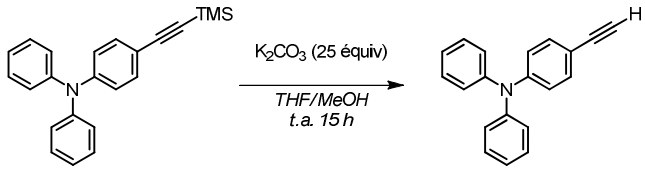
composé durant la purification. La caractérisation RMN ^{1}H réalisée a montré l'apparition d'un signal intégrant pour 9H à 0,21 ppm, correspondant au groupement TMS inséré.



98, 59%

Figure IV-41. Fonctionnalisation de la triphénylamine mono-bromée commerciale.

La déprotection du groupement protecteur a été réalisée à t.a. dans un mélange THF/MeOH en présence de K_2CO_3. La réaction a été répétée plusieurs fois, conduisant régulièrement à une dégradation partielle des triphénylamines. Les meilleures conditions de déprotection déterminées font appel à l'utilisation d'un excès de base (25 équiv) à l'abri de la lumière.



98 **99**, 100%

Figure IV-42. Déprotection de l'acétylène de le triphénylamine 98.

Le composé **99** a été isolé quantitativement après un simple traitement aqueux. Sa RMN ^{1}H présente des signaux aromatiques sous la forme de multiplets mal résolus entre 6,96 et 7,38 ppm et le signal à 3,56 ppm, correspondant au proton acétylénique (Figure IV-43).

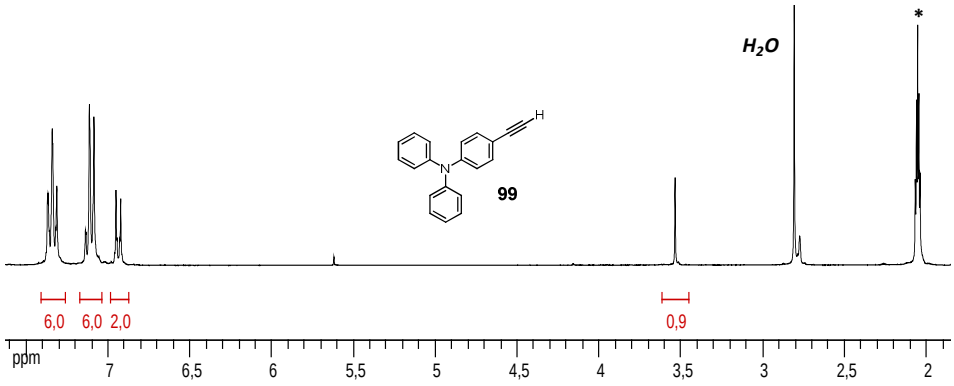


Figure IV-43. RMN ^{1}H de la triphénylamine acétylénique (99).
200 MHz, $(CD_3)_2CO$.

1.3.2. Synthèse des triphénylamines enrichies en densité électronique

La synthèse des triphénylamines enrichies électroniquement a été envisagée par des réactions d'Ullmann, permettant d'obtenir facilement des composés polycycliques aromatiques.

Trois types de réaction d'Ullmann sont classiquement reportés : la synthèse de carbazoles (réaction de Graebe-Ullmann),[326] la condensation d'Ullmann[327] et la synthèse d'Ullmann.[328] Ce dernier est le plus couramment rencontré et consiste en l'obtention de composés biaryles fonctionnalisés à partir d'aryles halogénés (identiques ou non) en présence de Cu^0 à hautes températures (Figure IV-44 et Figure IV-45).

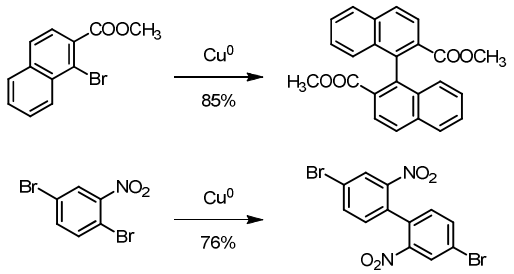


Figure IV-44. Exemples de biaryles symétriques obtenus par synthèse d'Ullmann.[329]

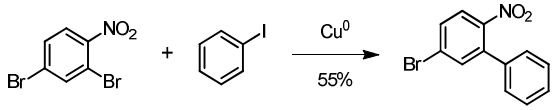


Figure IV-45. Exemple de biaryles dissymétriques obtenus par synthèse d'Ullmann.[330]

Les condensations d'Ullmann suscitent cependant de plus en plus d'intérêt, puisqu'elles permettent d'introduire des hétéroatomes (O, N) entre les cycles aromatiques et ainsi d'obtenir des esters biaryliques ou des amines aromatiques (Figure IV-46).[327,331]

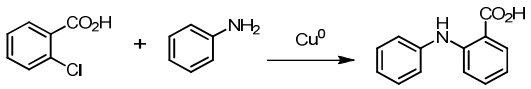


Figure IV-46. Synthèse d'une diphénylamine par condensation d'Ullmann.[327]

Le cycle catalytique communément admis est présenté dans la Figure IV-47, qui souligne la formation d'un intermédiaire cuprate. Ces réactions sont classiquement conduites en solution, contrairement aux réactions originelles d'Ullmann, et permettent d'accéder aux produits souhaités avec des conditions moins rudes.[329]

---

326 Graebe, C.; Ullmann, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1896**, *291*, 16-17.
327 a) Ullmann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2382-2384. b) Ullmann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 2001-2008.
328 a) Ullmann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 1878-. b) Ullman, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *332*, 38-81.
329 Goshaev, M.; Otroshchenko, O.S.; Sadykov, A.S. *Russ. Chem. Rev.* **1972**, *41*, 12, 1046-1058.
330 Forrest, J. *J. Chem. Soc.* **1960**, 594-601.
331 Lindley, J. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 9, 1433-1456.

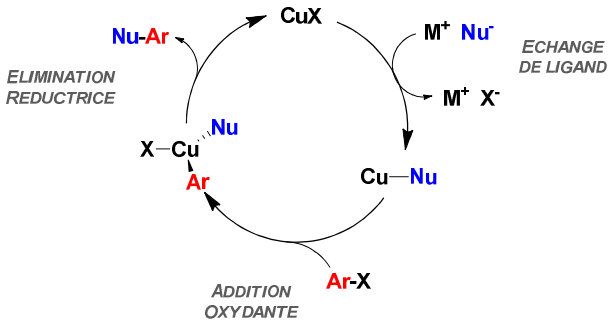


Figure IV-47. Cycle catalytique communément admis pour la condensation d'Ullmann.

En 1987, A. Paine s'est intéressé à la synthèse de triphénylamines *via* une condensation d'Ullmann entre des diphénylamines et aryles halogénés en présence de Cu^{I}.[332] Ces travaux ont permis de mettre en évidence des vitesses d'addition oxydante et d'élimination réductrice lentes, qui sont les facteurs limitant de cette réaction. L'utilisation d'additifs chélatants en quantité catalytique a permis d'observer une augmentation des vitesses de réaction de condensation d'Ullmann, lors de la synthèse de triphénylamines substituées à partir d'aniline et d'aryles halogénés.[333] Ces résultats ont été expliqués par la stabilisation de l'intermédiaire de Cu^{III} impliqué dans le cycle catalytique, dont quelques structures radio-cristallographiques ont pu être obtenues par Hartwig *et al.*. [334] Il a également été reporté que l'oxygène et la présence d'anions en solution diminuent la conversion de réaction selon l'ordre : $F^- << Cl^- < Br^- < I^- < CN^-$, du à un empoisonnement de l'espèce catalytique.[333a]

Nous avons donc envisagé de synthétiser diverses triphénylamines enrichies électroniquement par des réactions de condensation d'Ullmann sous atmosphère inerte, entre la *p*-bromoaniline et des iodobenzènes substitués en *para*- dans le *p*-xylène, en présence de CuCl et de 1,10-phénanthroline.

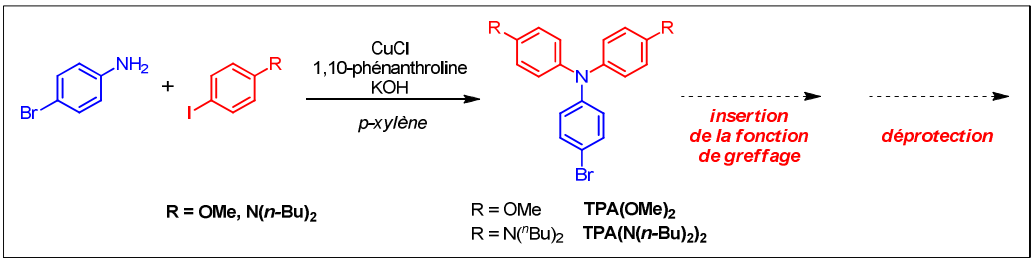


Figure IV-48. Voie de synthèse envisagée pour obtenir des triphénylamines enrichies électroniquement.

[332] Paine, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1496-1502.
[333] a) Tuong, T.D.; Hida, M. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, *44*, 765-771. b) Goodbrand, H.B.; Hu, N.-X. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 670-674. c) Amthor, S.; Noller, B.; Lambert, C. *Chem. Phys.* **2005**, *316*, 141-152.
[334] Tye, J.; Weng, Z.; Johns, A.; Incarvito, C.; Hartwig, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 30, 9971-9983.

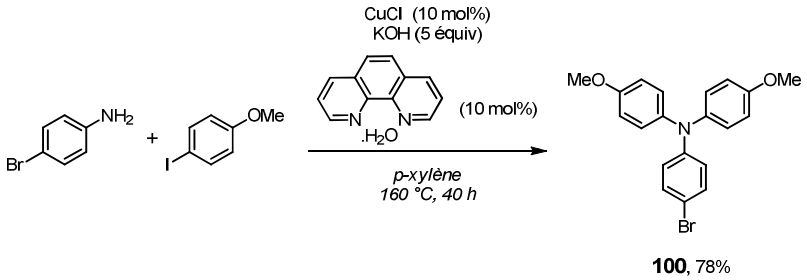
1.3.2.1 Synthèse de la *p*-diméthoxytriphénylamine ($TPA(OMe)_2$)

1.3.2.1.1 Condensation d'Ullmann

La première tentative de bis-condensation d'Ullmann entre la *p*-bromoaniline et le *p*-iodoanisole commerciaux a été réalisée à 150 °C en présence d'un excès de KOH et de quantités catalytiques de CuCl et de 1,10-phénanthroline. La purification du milieu réactionnel par colonne chromatographique d'alumine a permis d'isoler le composé **100** avec un rendement de 59%, comparable à celui obtenu par Wang *et al.*.[335] On peut noter qu'une quantité non négligeable de *p*-iodoanisole et d'un produit plus polaire a été récupérée ; ce dernier n'a pas été caractérisé, mais correspondrait vraisemblablement à l'intermédiaire diphénylamine, issu d'une mono-condensation.

Des essais ont été réalisés au micro-onde à 1600 W dans les mêmes conditions catalytiques. L'utilisation de *p*-xylène, de moment dipolaire faible (0,06 D) a permis d'observer par CCM la formation d'une faible quantité des produits mono- et bis-condensés. L'emploi de DMF, un solvant de moment dipolaire plus important (3,86 D) permettant de mieux absorber l'énergie rotationnelle des micro-ondes, n'a pas permis d'obtenir de meilleurs résultats.

L'expérience acquise par ces essais, nous a poussé à réitérer la réaction dans des conditions classiques avec plus de précautions et a cette fois permis d'obtenir le composé **100** avec un très bon rendement de 78%.



100, 78%

Figure IV-49. Synthèse de la *p*-diméthoxytriphénylamine (100) par condensation d'Ullmann.

La caractérisation RMN ^{1}H du composé **100**, réalisée dans l'acétone-d_6 a permis de montrer un éclatement des 12H aromatiques sous la forme de quatre doublets entre 6,73 et 7,30 ppm et un singulet à 3,79 ppm correspondant aux 6H des groupements méthoxys (Figure IV-50).

[335] Chen, L.; Zhang, B.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3143-3153.

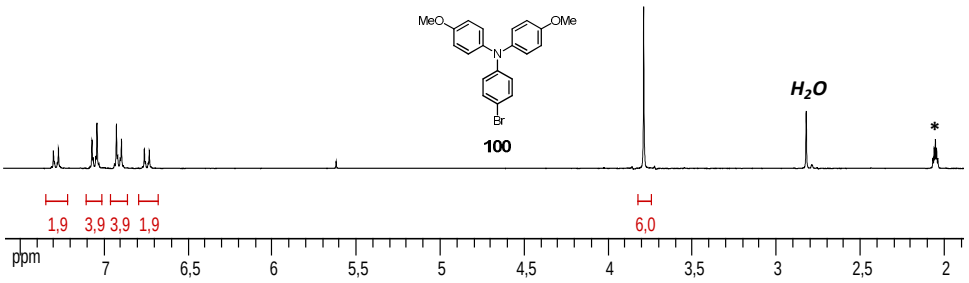


Figure IV-50. RMN ^{1}H de la triphénylamine 100.
300 MHz, acétone-d_6.

1.3.2.1.2 Insertion de la fonction acétylénique de greffage

Un protocole classique décrit par Sun *et al.* sur le composé **100**,[325] consistant en un couplage de Sonogashira avec l'éthynyltriméthylsilane, a été réalisé dans le THF à 50 °C en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$. Aucune trace du produit couplé **101** n'a été observée après 24 h de réaction comme reporté. La réaction a été reconduite dans le toluène à 90 °C en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, mais à nouveau aucune conversion n'a été observée ; une réactivité particulière similaire avait déjà été observée lors de la synthèse du composé **98**.

Nous avons envisagé de reconduire la réaction en présence de KI, un additif susceptible de réaliser une réaction de Finkelstein *in-situ* (échange d'halogènes) et ainsi d'activer la position de couplage. Après 60 h à 90 °C en présence de KI, la formation d'un produit moins polaire a effectivement été observée. La purification du milieu réactionnel a permis d'isoler le composé **101** avec un rendement de 90%.

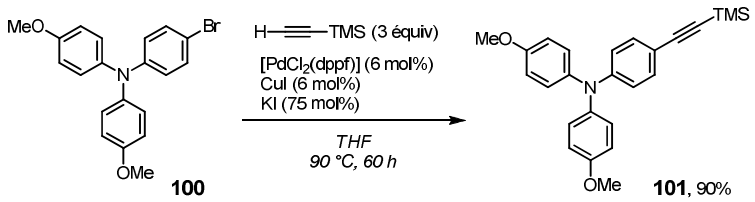


Figure IV-51. Synthèse de la triphénylamine 101 par couplage de Sonogashira.

La caractérisation RMN de ce composé présente 12H dans la zone aromatique et un singulet à 3,79 ppm (6H) comme précédemment observé pour le composé **100**, ainsi qu'un signal à 0,20 ppm qui intègre pour les 9H de la fonction TMS.

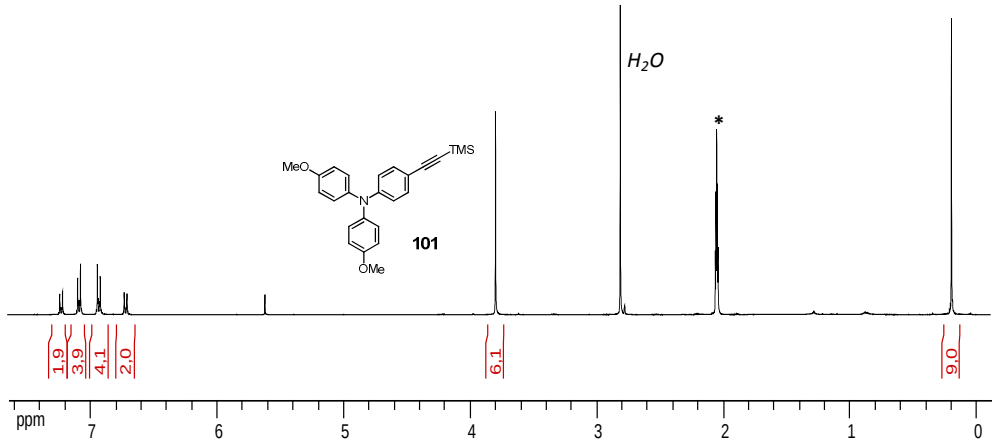


Figure IV-52. RMN ^{1}H de la triphénylamine 101.
400 MHz, acétone-d_6.

1.3.2.1.3 Déprotection de la fonction TMS acétylène de la triphénylamine 101

La déprotection du groupement TMS du composé **101** a été réalisée en présence de K_2CO_3 à t.a. dans un mélange THF/MeOH/H_2O. La purification du milieu réactionnel réalisée sur colonne de silice a permis d'obtenir le composé déprotégé **80** avec un rendement de 67%. La caractérisation RMN ^{1}H a montré la disparition du singulet à 0,20 ppm et l'apparition d'un nouveau singulet à 3,45 ppm, en accord avec la littérature.[325]

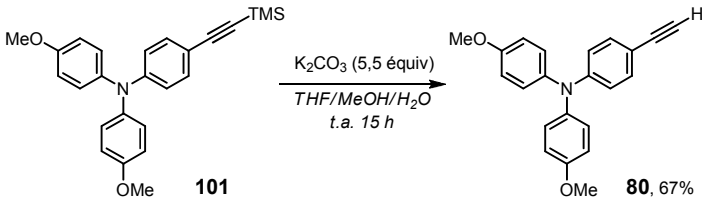


Figure IV-53. Déprotection de la fonction de greffage du composé 101.

1.3.2.2 Synthèse de la *p*-diméthoxytriphénylamine (TPA(N(^{n}Bu)$_2$)$_2$)

1.3.2.2.1 Condensation d'Ullmann

La condensation d'Ullmann a été réalisée de manière analogue à celle réalisée pour le composé **100**, entre la *p*-bromoaniline commerciale et la *N,N*-di-*n*-butyl-*p*-iodoaniline synthétisée au laboratoire. Après 24 h à 140 °C, la formation d'un nouveau produit légèrement moins polaire a été observée par CCM, dont la quantité n'évolue pas, même après 5 jours de réaction. Une purification sur colonne de silice neutralisée à la triéthylamine a permis de récupérer majoritairement la *N,N*-di-*n*-butyl-*p*-iodoaniline et un produit dont la RMN ^{1}H présente des signaux de chaines alkyles et aromatiques similaires au produit de départ. Aucun signal d'amine

secondaire n'a été observé et l'intégration des signaux serait en adéquation avec ceux attendus pour la TPA(N(n-Bu)$_2$)$_2$; le rendement de réaction serait de 8%.

Néanmoins au vu des difficultés d'obtention de ce composé par condensation d'Ullmann, aucune recherche approfondie n'a été poursuivie.

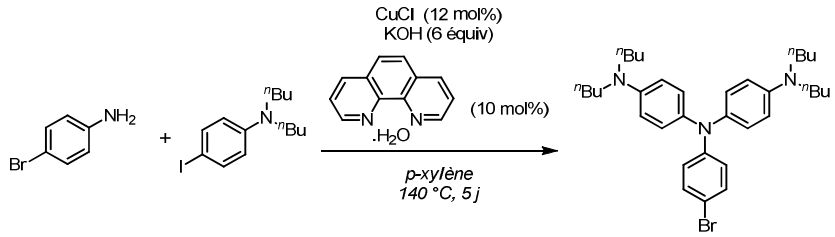


Figure IV-54. Synthèse de la TPA(N(^{n}Bu)$_2$)$_2$ par condensation d'Ullmann.

1.3.3. Propriétés spectroscopiques des modules triphénylamines

Les spectres d'absorption des triphénylamines **99** et **80** sont relativement similaires et présentent une absorption maximale à 322 nm. Des FWHM importantes (> 6500 cm^{-1}) et des coefficients d'absorption molaire de l'ordre de 22 000 M^{-1}.cm^{-1} ont été observés, traduisant l'existence d'un caractère de transfert de charge prononcé au sein de ces molécules.

De grands déplacements de Stokes ont été déterminés (> 5000 cm^{-1}), soulignant une réorganisation importante de ces molécules dans leur état excité. L'apport de densité électronique des groupements méthoxy permet d'observer une émission du composé **80** à 433 nm (gain de 45 nm par rapport à l'émission de la TPA **99**), dont l'augmentation de la durée de vie peut être corrélée à une stabilisation de l'état excité. Des rendements de fluorescence respectifs de 12% et 15% ont été déterminés dans le THF pour les composés **99** et **80**. On peut noter que les spectres d'excitation se superposent bien à l'absorption des composés ; la présence d'agrégat peut donc être exclue.

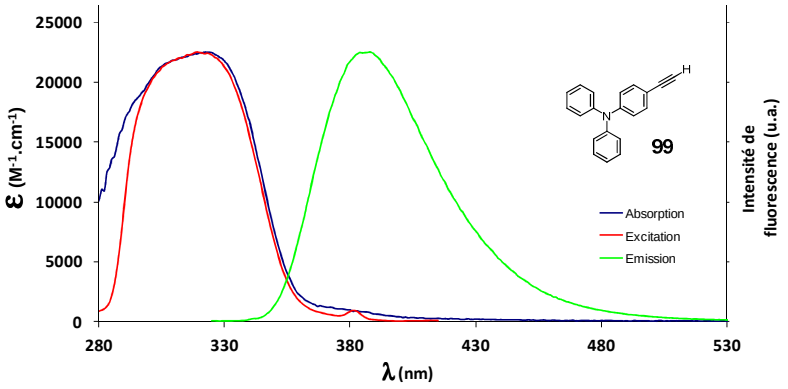


Figure IV-55. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la triphénylamine 99.
25 °C, THF.

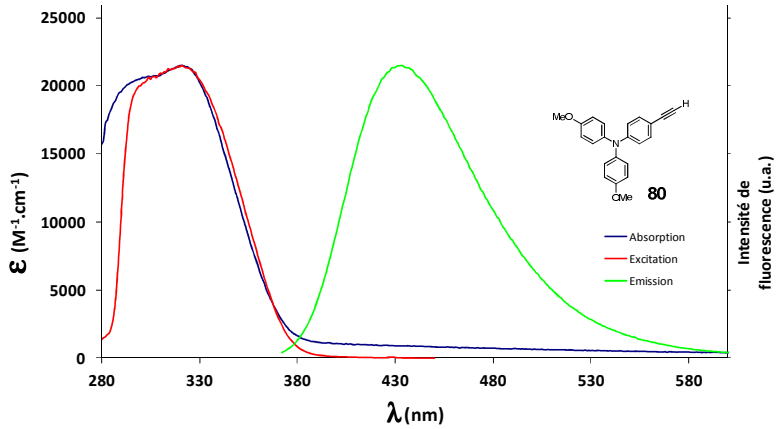


Figure IV-56. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la triphénylamine 80.
25 °C, THF.

Tableau IV-6. Données spectroscopiques des triphénylamines 99 et 80.
25 °C ; [a] Sulfate de Quinine (Φ = 0,55 in 1M H_2SO_4, excitation λ_{ex} = 366 nm)[233] utilisée comme référence.

Triphénylamine	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δss (cm^{-1})	Φ	τ (ns)	Solvant
99	322	6560	22 500	388	5300	0,12 [a]	1,47	THF
80	295/322	8270	21 500	433	7960	0,15 [a]	3,43	THF

1.3.4. Propriétés électrochimiques des modules triphénylamines

La voltampérométrie cyclique de la triphénylamine mono-bromée commerciale et de la TPA(OMe)$_2$ (**100**) est présentée dans la Figure IV-57.

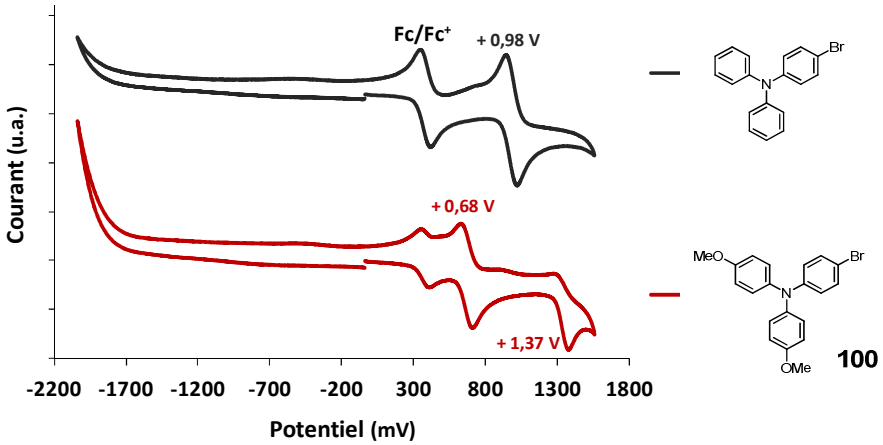


Figure IV-57. Superposition des voltampérogrammes de la triphénylamine commerciale et de la TPA(OMe)$_2$ (100).
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt, $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens positif.

Une seule vague d'oxydation réversible est observée à +0,98 V pour la triphénylamine commerciale, tandis que deux vagues sont observées pour le composé **100**, à +0,68 V et

+1,37 V (irr). Les signaux de première oxydation correspondent au radical cation respectif de chaque molécule. On remarque ainsi que l'introduction de groupements méthoxy en position *para*- de l'amine tertiaire permet de déplacer le potentiel d'oxydation de 300 mV vers des valeurs plus positives. De plus la présence de groupements méthoxy permet de stabiliser le radical cation par mésomérie.

Aucun signal de réduction n'a été observé pour ces composés, illustrant les propriétés intrinsèques réductrices des triphénylamines.

Tableau IV-7. Données électrochimiques des triphénylamines commerciale et 100, obtenues par voltampérométrie cyclique.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles).

Triphénylamine	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
TPA commerciale	+0,98 (50)	-	-5,76	-
100	+0,68 (80) ; +1,37 (irr)	-	-5,46	-

En croisant les résultats de voltampérométrie cyclique obtenus pour les modules BODIPY, DPPs et triphénylamines, une représentation schématique des niveaux énergétiques par rapport au vide peut être établie (Figure IV-58). Parmi les modules synthétisés, on remarque que l'orbitale HOMO de plus basse énergie correspond à celle du BODIPY à -5,44 eV. Dans cette configuration, il est raisonnable d'envisager un transfert d'énergie des états excités du module triphénylamine vers les chromophores BODIPY et/ou DPPs après photoexcitation. D'autre part, la situation est favorable à un transfert d'énergie des modules DPPs vers BODIPY. Les conditions électroniques pré-requises à une concentration d'énergie vers le module BODIPY sont donc satisfaites.

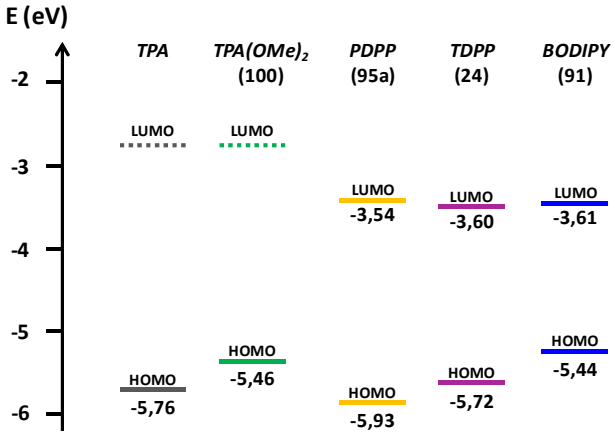


Figure IV-58. Représentation schématique des orbitales frontières des différents modules synthétisés.

2. Assemblages des édifices dyadiques et triadiques

L'assemblage des modules triphénylamines, DPPs et BODIPY en édifices triadiques a été réalisé par des réactions séquentielles de couplages croisés de Sonogashira. La synthèse d'édifices secondaires (composés modèles) de type BODIPY/triphénylamine et DPP/triphénylamine(s) a également été réalisée ; ces assemblages étant nécessaires pour les analyses en spectroscopies ultrarapides.

Le PDPP (**95a**) ne pouvant être obtenu que sous la forme bis-bromée, une seule famille de molécules modèles : triphénylamine/PDPP mono-bromé et BODIPY/PDPP mono-bromé peut être obtenue. On peut s'interroger sur l'influence de cet atome de brome résiduel sur les propriétés spectroscopiques des molécules modèles, où d'éventuels CIS pourraient être observés. L'utilisation des molécules modèles halogénées comme références ne serait donc pas cohérente. En revanche, avec le TDPP obtenu sous les formes bis-bromée (**24**) et mono-bromée (**23**), des édifices dyadiques halogénés ou non peuvent être obtenus, permettant ainsi d'évaluer les propriétés des molécules modèles.

Dans la suite de ce chapitre, les synthèses des triades **TPA/TDPP/BODIPY**, **TPA/PDPP/BODIPY**, **TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY** et **TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY** et de leurs modèles associés seront explicitées. Un schéma récapitulatif pour chaque édifice triadique sera présenté en début de partie.

2.1. Synthèse de la Triade TPA/TDPP/BODIPY et de ses molécules modèles

La Figure IV-59 présente les différentes voies d'accès aux édifices dyadiques et triadiques, formés à partir des modules TPA, TDPP et BODIPY.

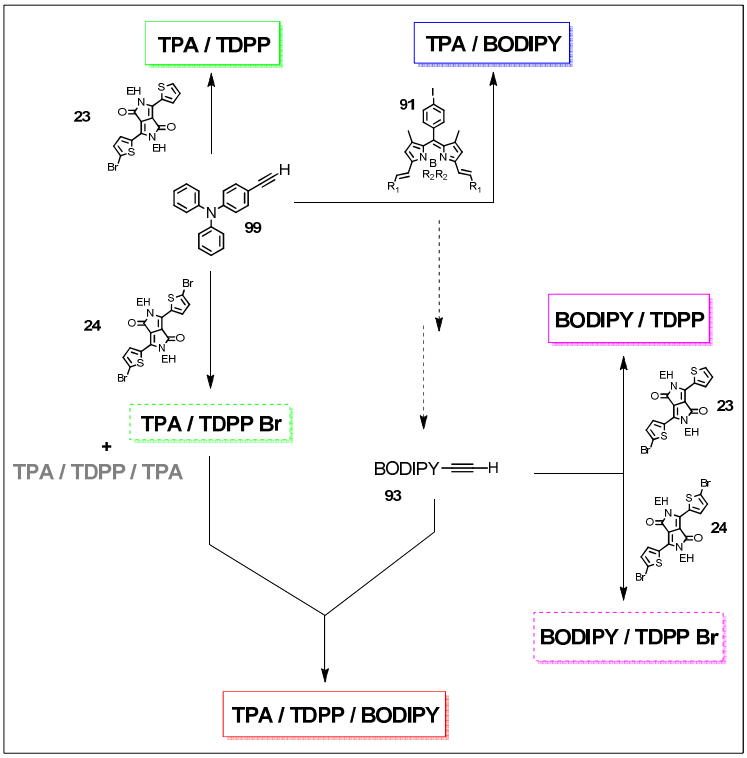


Figure IV-59. Schéma général de synthèse de la triade TPA/TDPP/BODIPY et de ses molécules modèles.

EH = 2-éthylhexyle ; R_1 = Ph-$(OCH_2CH_2)_2OCH_3$; R_2 = C≡$CCH_2OCH_2CH_2OCH_3$.

2.1.1. Synthèse de la dyade TPA/BODIPY (102)

Un couplage de Sonogashira, réalisé entre le BODIPY **91** et la triphénylamine **99** en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (6 mol%) et de CuI (6 mol%), a conduit à la formation de la dyade TPA/BODIPY (Figure IV-60). Une purification sur colonne chromatographique de silice, suivie d'une recristallisation dans un mélange THF/*n*-pentane a permis d'obtenir le composé **102** avec un rendement de 89%.

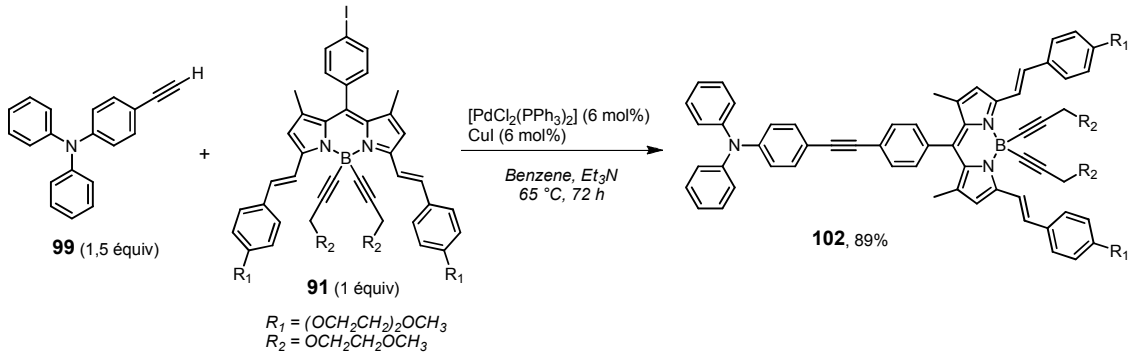


Figure IV-60. Synthèse de la dyade BODIPY/TPA (102).

La synthèse du composé **102** a également été envisagée par couplage de Sonogashira entre le BODIPY acétylénique (**93**) et la triphénylamine mono-bromée commerciale. Dans les mêmes

conditions catalytiques ([$PdCl_2(PPh_3)_2$] et CuI), aucune réaction n'a été observée, et cela même après l'augmentation de la température (90 °C) et l'ajout d'un catalyseur plus actif ([$PdCl_2$(dppf)]). L'échec de cette réaction peut être expliqué par la réactivité particulière de la triphénylamine mono-bromée, déjà observée précédemment lors de l'insertion de la fonction acétylénique.

La RMN ^{1}H de la dyade BODIPY/TPA (**102**) est présentée dans la Figure IV-61, où l'utilisation d'acétone-d_6 a permis d'obtenir une augmentation de la résolution des multiplets aromatiques. L'ensemble des 78H de la dyade **102** ont été retrouvés, dont notamment le signal de la double liaison vinylique à 8,20 ppm (2H) avec une constante de couplage de 16,3 Hz, caractéristique de sa configuration *trans*.

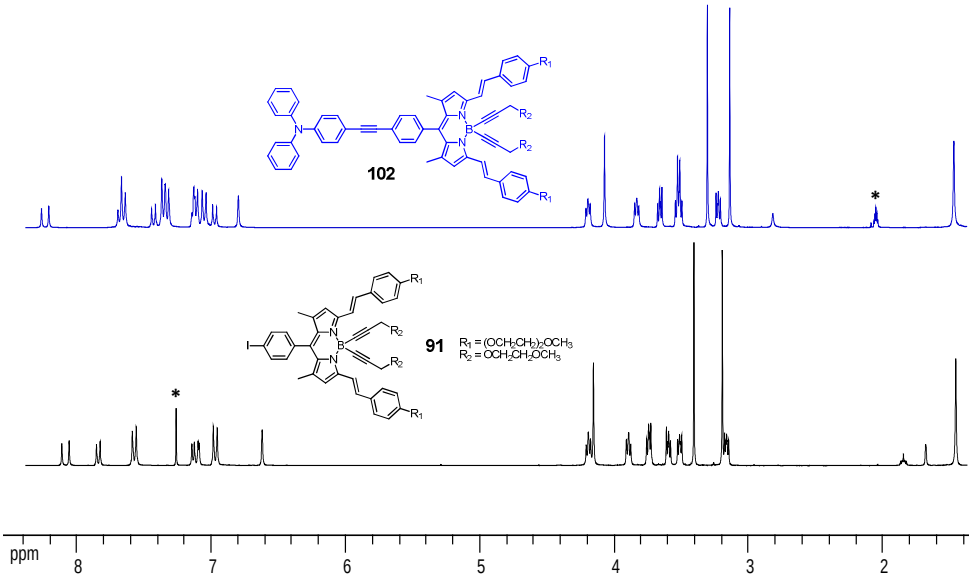


Figure IV-61. Superposition des RMN ^{1}H des composés 91 et 102.
300 MHz, $CDCl_3$ et $(CD_3)_2CO$.

2.1.2. Synthèse de la dyade BODIPY/TDPP (103)

Le couplage de Sonogashira réalisé à 60 °C entre le BODIPY acétylénique (**93**) et le TDPP mono-bromé (**23**) en présence de [$Pd(PPh_3)_4$] (10 mol%) a permis d'obtenir, après purification sur colonne d'alumine et recristallisation, la dyade BODIPY/TDPP (**103**) sous la forme d'une poudre bleue avec un rendement de 64%.

La caractérisation RMN ^{1}H de la dyade **103**, présentée dans la Figure IV-63 a mis en évidence des signaux caractéristiques de chaque module. Pour le BODIPY, les groupements polyoxoéthylène ont été observés entre 3,15 et 4,21 ppm, les protons β-pyrroliques sous la forme d'un singulet à 6,63 ppm, ainsi que les systèmes AB des groupements styryles à 6,98 et 7,59 ppm (8H, ^3J = 8,8 Hz) et 7,13 et 8,10 ppm (4H, $^3J_{trans}$ = 16,2 ppm). Concernant le TDPP, les signaux des protons des chaines alkyles ont été observés entre 0,85 et 1,94 ppm (30H), à 4,04 ppm (4H

α-lactame) et des signaux remarquables des groupements thiényles à 6,89 (1H, d, ^3J = 4,1 Hz) et 8,93 ppm (1H, dd, ^3J = 4,1 Hz, ^4J = 1,0 Hz).

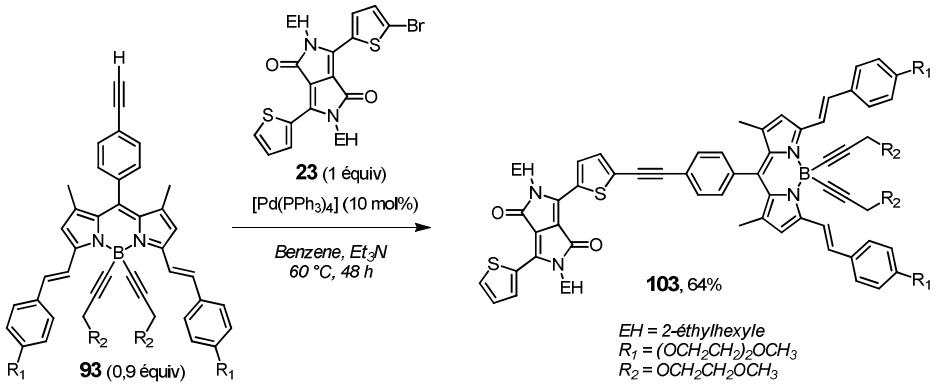


Figure IV-62. Synthèse de la dyade BODIPY/TDPP (103).

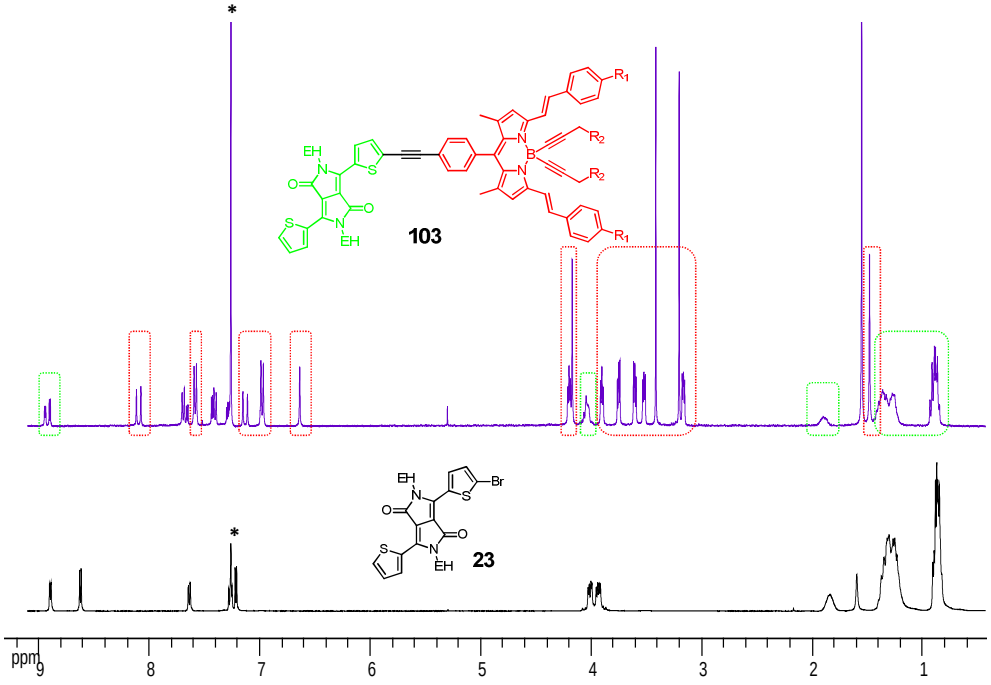


Figure IV-63. Superposition des RMN 1H des composés 23 et de la dyade 103.
300 et 400 MHz, $CDCl_3$.

2.1.3. Synthèse de la dyade BODIPY/TDPP Br (104)

Un couplage de Sonogashira a été réalisé entre le TDPP bis bromé (**24**) et le BODIPY acétylénique (**93**) en présence de [$Pd(PPh_3)_4$] (5 mol%) ; ces conditions réactionnelles conduisent à un mélange statistique des produits mono- et bis-couplés. L'utilisation d'un léger défaut du BODIPY **93** (0,9 équiv) dans une solution diluée a permis de limiter la formation du sous produit bis-couplé non désiré. Une purification par colonne chromatographique d'alumine, suivie d'une

recristallisation a permis d'obtenir la dyade BODIPY/TDPP Br (**104**) avec un rendement de 43%.

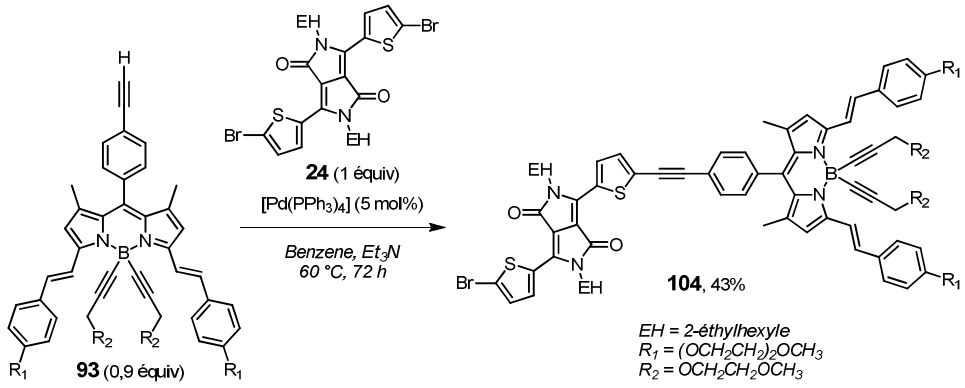


Figure IV-64. Synthèse de la dyade BODIPY/TDPP Br (104).

La RMN ^{1}H de la dyade BODIPY/TDPP Br (**104**), présentée dans la Figure IV-65, est quasiment identique à celle de la dyade BODIPY/TDPP (**103**), où l'on remarque les signaux caractéristiques de chaque module. Une différence de multiplicité est observée pour le proton thiényle le plus déblindé à 8,91 ppm (1H, d, ^{3}J = 4,1 Hz).

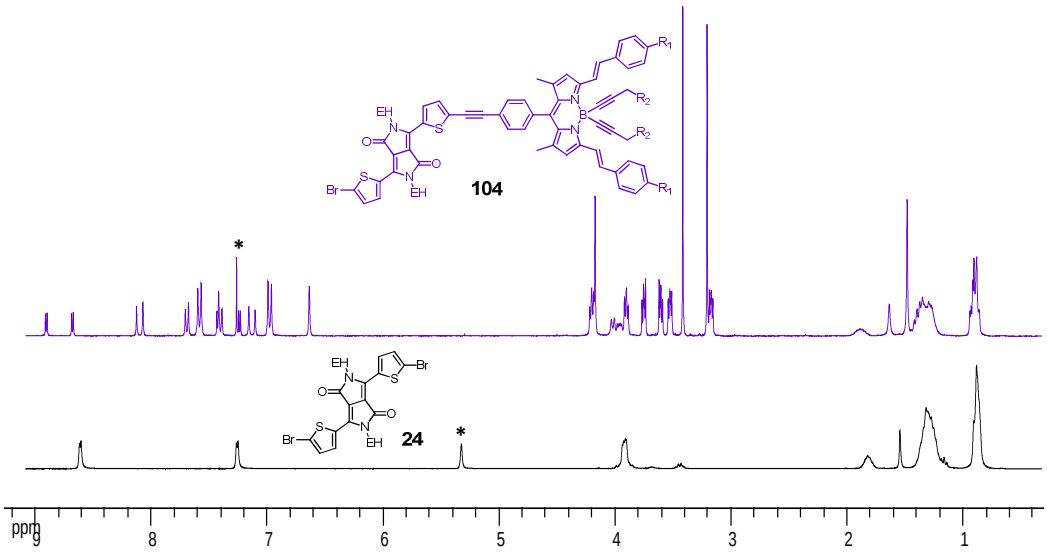


Figure IV-65. Superposition des RMN ^{1}H des composés 24 et 104.
300 MHz, CD_2Cl_2 et $CDCl_3$.

2.1.4. Synthèse de la dyade TPA/TDPP (105)

Un couplage croisé de Sonogashira a été réalisé entre TDPP mono-bromé (**23**) et la triphénylamine acétylène (**99**) en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ (6 mol%). Après une nuit à 60 °C, la purification du milieu réactionnel par colonne chromatographique d'alumine a permis d'obtenir la dyade TPA/TDPP (**105**) sous la forme d'un solide violet (93%).

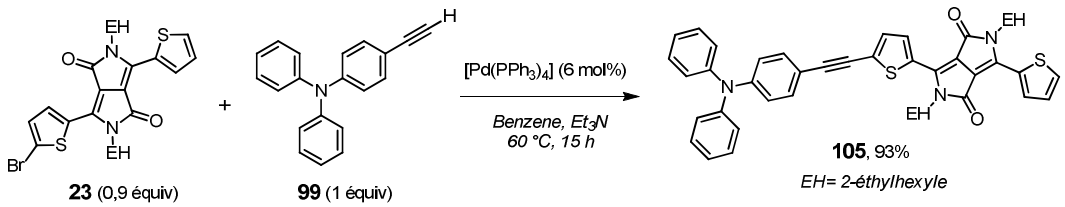


Figure IV-66. Synthèse de la dyade TPA/TDPP (105).

La caractérisation RMN ^{1}H de la dyade **105** a montré l'apparition de multiplets dans la zone aromatique entre 6,99 et 7,89 ppm, correspondant aux groupements phényles de la triphénylamine (Figure IV-67). On peut également remarquer l'effet de l'insertion d'un groupement triphénylamine sur les signaux des groupements thiényles à 8,90 ppm et sur les protons de la chaîne alkyle en α des fonctions lactames à 4,02 ppm, qui présentent après substitution des déplacements chimiques similaires.

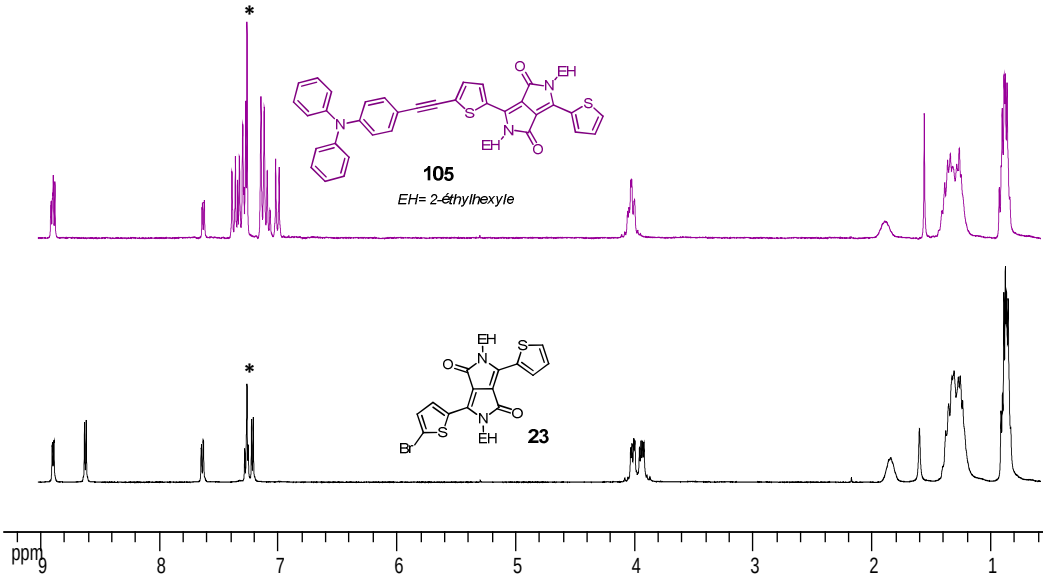


Figure IV-67. Superposition des RMN ^{1}H des composés 23 et 105.
300 MHz, $CDCl_3$.

2.1.5. Synthèse de la dyade TPA/TDPP Br (106)

Un couplage de Sonogashira "statistique" a été réalisé à 70 °C entre le TDPP bis Br (**24**) et la triphénylamine **99** (0,9 équiv), en présence de [$Pd(PPh_3)_4$] (11 mol%) (Figure IV-68). La purification du milieu réactionnel par colonne chromatographique de silice, suivie de recristallisations successives a permis d'obtenir le composé mono-couplé **TPA/TDPP Br** (**106**) avec un rendement de 42%. Le produit bis-couplé **TPA/TDPP/TPA** (**107**) a également été isolé (26%).

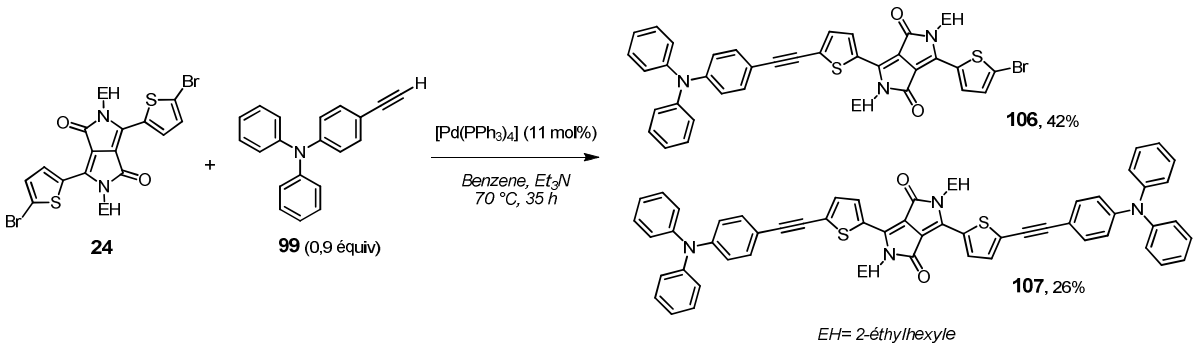


Figure IV-68. Synthèse de la dyade TPA/TDPP Br (106) et de la triade TPA/TDPP/TPA (107).

Les caractérisations RMN ^{1}H sont présentées dans la Figure IV-69. L'insertion des modules triphénylamines **99** a été mise en évidence par l'apparition de signaux aromatiques entre 7,0 et 7,4 ppm. Deux doublets sont observés à 8,65 et 8,91 ppm (^{3}J = 4,1 Hz) pour le produit mono-couplé dissymétrique (**106**). En effet, du fait de différences dans leur environnement chimique, les protons des systèmes AB de chaque groupement thiényle sont non équivalents. On peut noter que le produit bis-couplé symétrique (**107**) présente un seul doublet à 8,91 ppm, reflétant une symétrie moléculaire retrouvée.

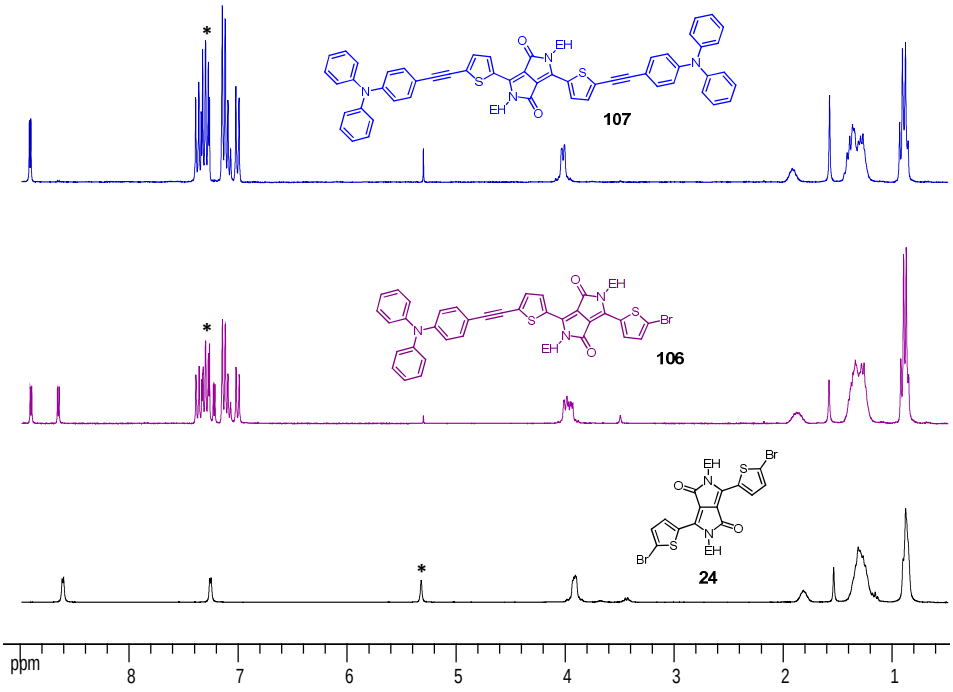


Figure IV-69. Superposition des RMN ^{1}H du TDPP (24) et des produits couplés 106 et 107. 300 MHz, CD_2Cl_2 et $CDCl_3$.

2.1.6. Synthèse de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108)

La synthèse de la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**) a été réalisée par un couplage croisé de Sonogashira entre le BODIPY acétylénique (**93**) (0,9 équiv) et le fragment TPA/TDPP Br (**106**) en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ (7 mol%). L'utilisation d'un léger défaut du BODIPY **93** a permis de purifier le milieu réactionnel relativement facilement par colonne chromatographique d'alumine et ainsi d'obtenir la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**) avec un bon rendement de 66% après recristallisation.

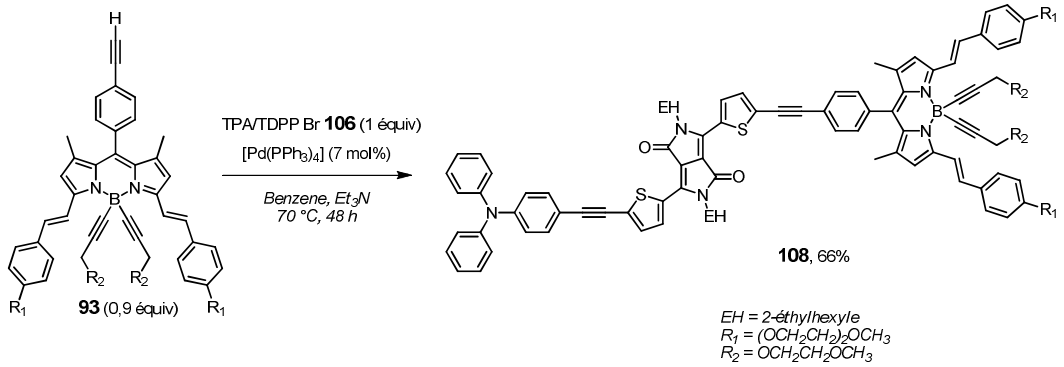


Figure IV-70. Synthèse de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108).

Les signaux caractéristiques de chaque module ont été retrouvés sur la RMN ^{1}H de la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**) et mis en évidence sur la Figure IV-71.

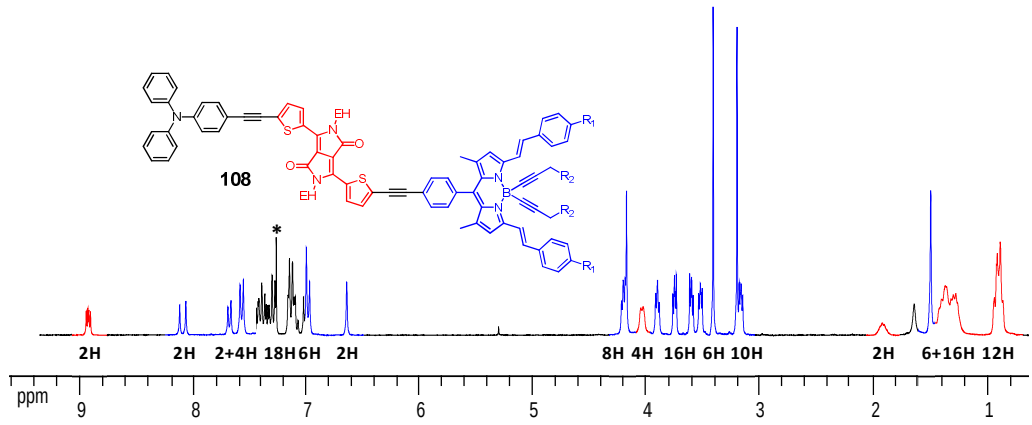


Figure IV-71. RMN ^{1}H de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108).
300 MHz, $CDCl_3$.

La Figure IV-72 présente à titre d'indication la RMN ^{13}C de la dyade **108** dans le $CDCl_3$. La plupart de signaux caractéristiques peuvent être observés: lactames à 161 ppm, carbones *sp* des fonctions acétyléniques entre 80 et 100 ppm, les groupements polyoxyéthylènes et méthoxys aux alentours de 70 et 60 ppm respectivement, enfin les signaux des chaines alkyles en dessous de 50 ppm. On peut remarquer que seuls cinq signaux sont remarquables pour les carbones *sp* des

fonctions acétyléniques sur la Figure IV-72, correspondants aux C_{sp} inter TPA et TDPP (2C), aux C_{sp} inter TDPP et BODIPY (2C) et un seul signal pour les C_{sp} substituant le bore du BODIPY, comme observé classiquement pour ce genre de BODIPY.[106 a]

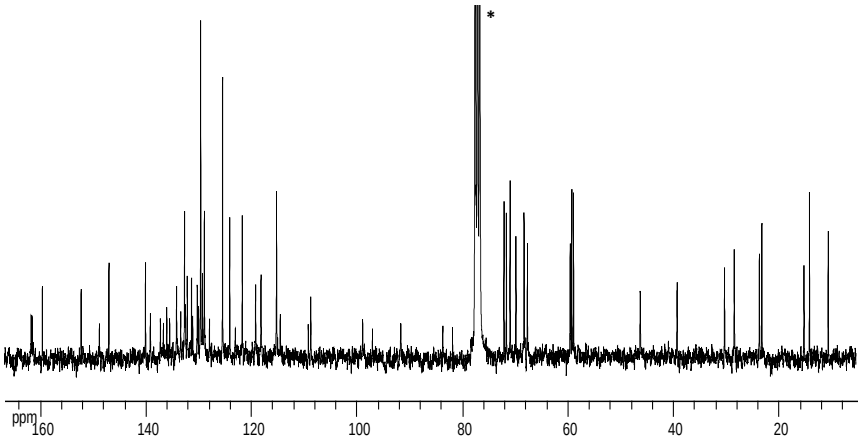


Figure IV-72. RMN ^{13}C de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108).
75 MHz, $CDCl_3$.

2.2. Synthèse de la triade TPA/PDPP/BODIPY et de ses molécules modèles

Les voies de synthèse empruntées pour l'obtention de la triade TPA/PDPP/BODIPY et de ses molécules modèles *via* des couplages croisés de Sonogashira sont illustrées dans la Figure IV-73.

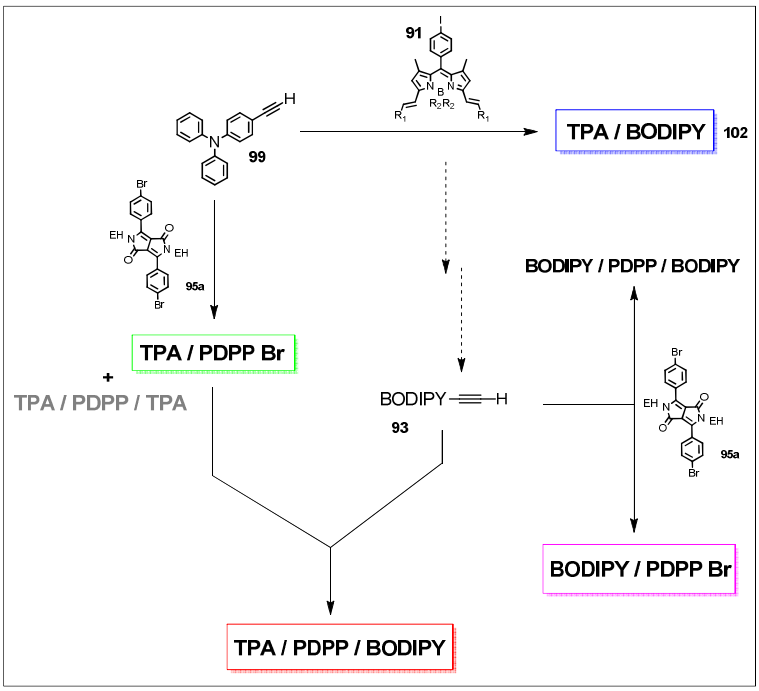


Figure IV-73. Schéma réactionnel des synthèses de la triade TPA/PDPP/BODIPY et de ses molécules modèles.
La synthèse de la molécule modèle TPA/BODIPY (**102**) ayant déjà été décrite ci-dessus pour la synthèse de la triade TPA/TDPP/BODIPY.

2.2.1. Synthèse de la molécule modèle BODIPY/PDPP Br (109)

Un couplage de Sonogashira catalysé au [$Pd(PPh_3)_4$], a été réalisé entre le BODIPY acétylénique **93** et le PDPP (**95a**). L'utilisation d'un milieu réactionnel dilué et d'un léger défaut du BODIPY **93** (0,9 équiv) a permis de favoriser la formation de la molécule modèle BODIPY/PDPP Br (**109**) vis-à-vis du produit bis couplé BODIPY/PDPP/BODIPY (**110**), obtenus respectivement avec des rendements de 54% et 22% après purification sur colonne de silice (Figure IV-74).

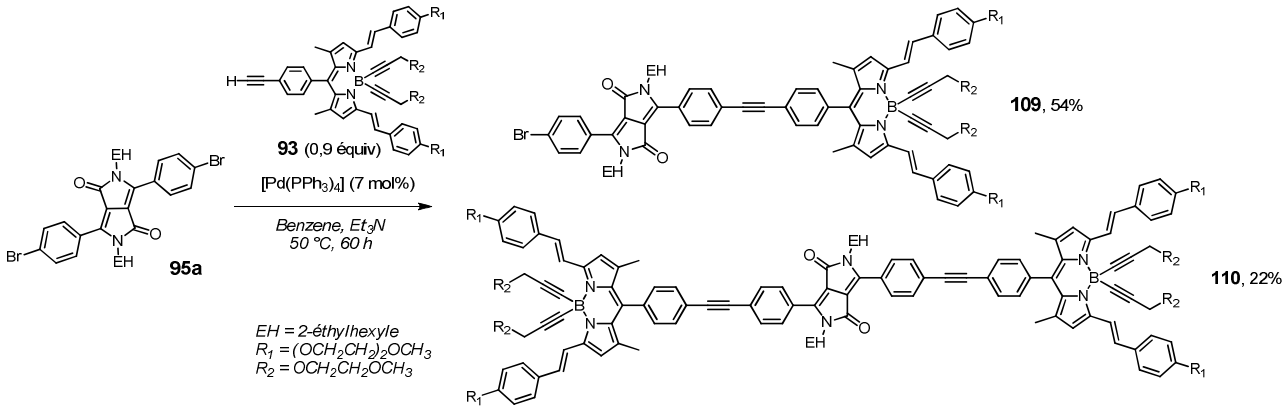


Figure IV-74. Synthèse de la molécule modèle BODIPY/PDPP Br (109).

La présence d'un sous produit rose a été observée sur CCM uniquement pour le composé **109**. Cette impureté résulterait de la formation d'un édifice dyadique moins conjugué, vraisemblablement par une suppression de la délocalisation d'un des bras styryles du BODIPY. En effet, l'instabilité de certains BODIPYs styryles est couramment évoquée, mais jamais publiée. Des recristallisations successives ne se sont pas révélées suffisantes pour obtenir la dyade **109** pure.

L'obtention de la triade TPA/PDPP/BODIPY à partir de cette dyade n'a donc pas été envisagée, mais une autre voie de synthèse a été programmée.

2.2.2. Synthèse de la dyade modèle TPA/PDPP Br (111)

L'utilisation d'un léger défaut de la triphénylamine acétylénique (**99**), ainsi que d'un milieu réactionnel dilué lors du couplage de Sonogashira avec le PDPP (**95a**) a permis de favoriser la formation de la dyade TPA/PDPP Br (**111**) par rapport au composé bis-couplé (**112**). Les deux produits obtenus ont des polarités très similaires. Leur purification par colonne d'alumine, suivie de recristallisations successives a été nécessaire pour isoler la dyade **111** avec un bon rendement de 68% et le composé **112** à hauteur de 14%.

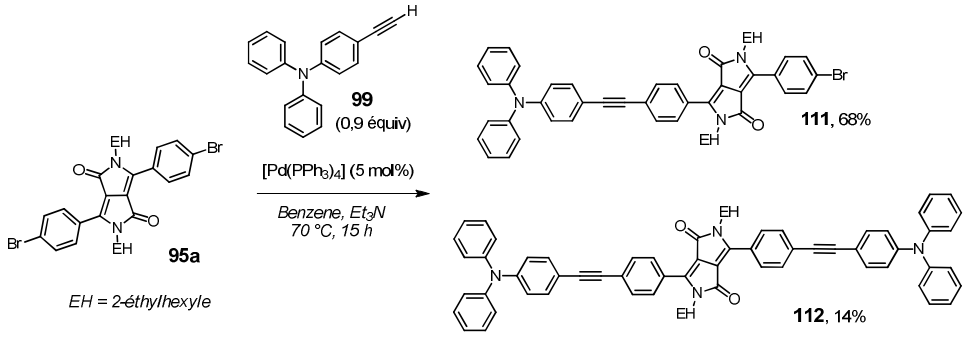


Figure IV-75. Synthèse de la dyade TPA/PDPP Br (111).

2.2.3. Synthèse de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113)

Un couplage de Sonogashira catalysé au $[Pd(PPh_3)_4]$, a été réalisé entre le BODIPY acétylénique (**93**) et la dyade TPA/PDDP Br (**111**). Une purification sur colonne d'alumine, suivie d'une recristallisation a permis d'obtenir la triade TPA/PDPP/BODIPY (**113**) sous la forme d'une poudre noire quasi quantitativement (97%).

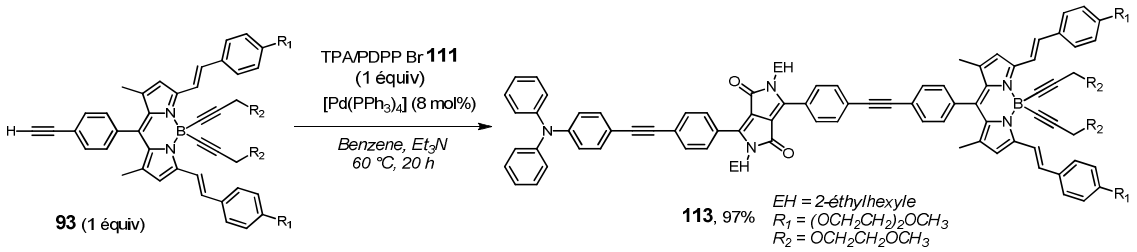


Figure IV-76. Synthèse de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113).

La RMN ^{1}H de la triade TPA/PDPP/BODIPY **113** est présentée dans la Figure IV-77. L'intégration des signaux a permis de retrouver les 120H de la molécule. Des signaux caractéristiques de chaque module peuvent être observés, comme les chaînes alkyles du PDPP aux alentours de 1 ppm, ainsi qu'à 3,78 ppm (4H α-lactames) compris dans un multiplet des chaînes polyoxyéthylène du BODIPY. Le signal le plus caractéristique de ce dernier étant un doublet observé à 8,10 ppm (2H), dont la constante de couplage scalaire de 16,2 Hz confirme la configuration *trans* des protons vinyliques des bras styryles. À titre d'indication, la RMN ^{13}C est présentée dans la Figure IV-78.

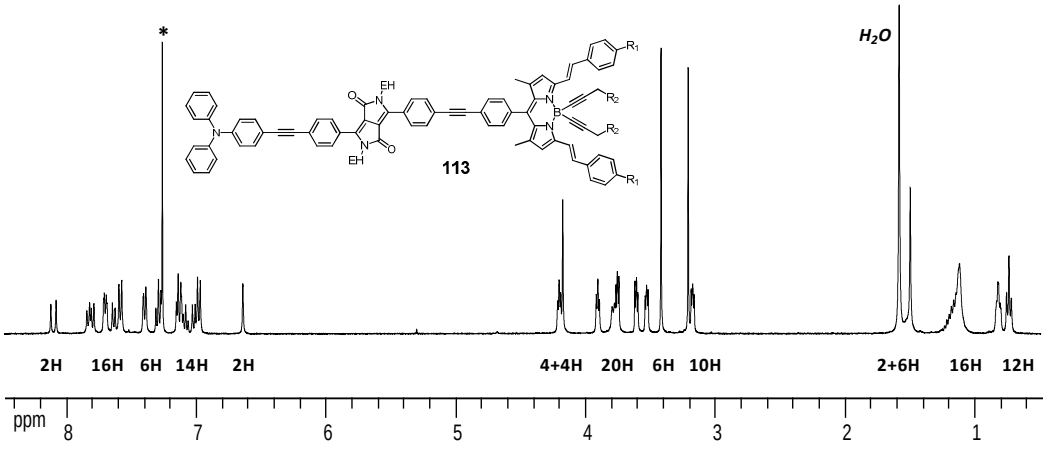


Figure IV-77. RMN ^{1}H de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113).
400 MHz, $CDCl_3$.

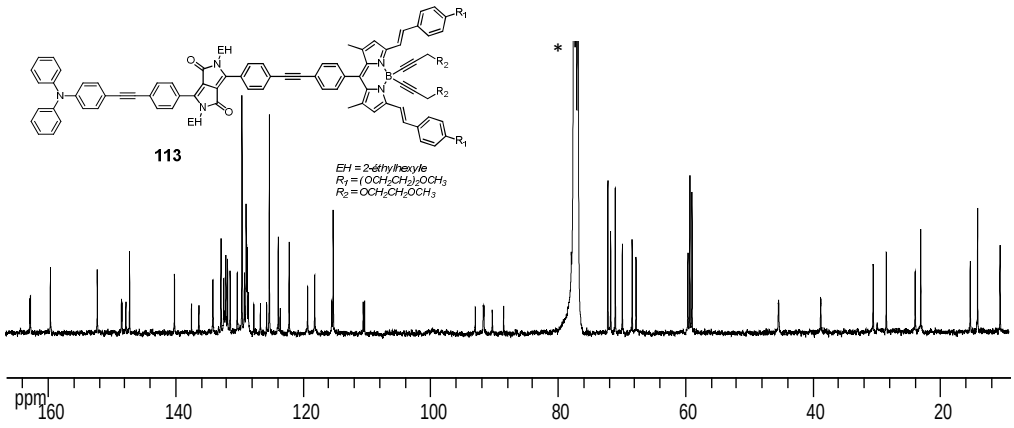


Figure IV-78. RMN ^{13}C de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113).
100 MHz, $CDCl_3$.

2.3. Synthèse de la triade TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY et de ses molécules modèles

Les voies de synthèse empruntées pour l'obtention de la triade TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY et de ses molécules modèles *via* des couplages croisés de Sonogashira sont illustrées dans la Figure IV-79. La synthèse des molécules BODIPY/TDPP (**103**) et BODIPY/TDPP Br (**104**) ayant déjà été décrite précédemment.

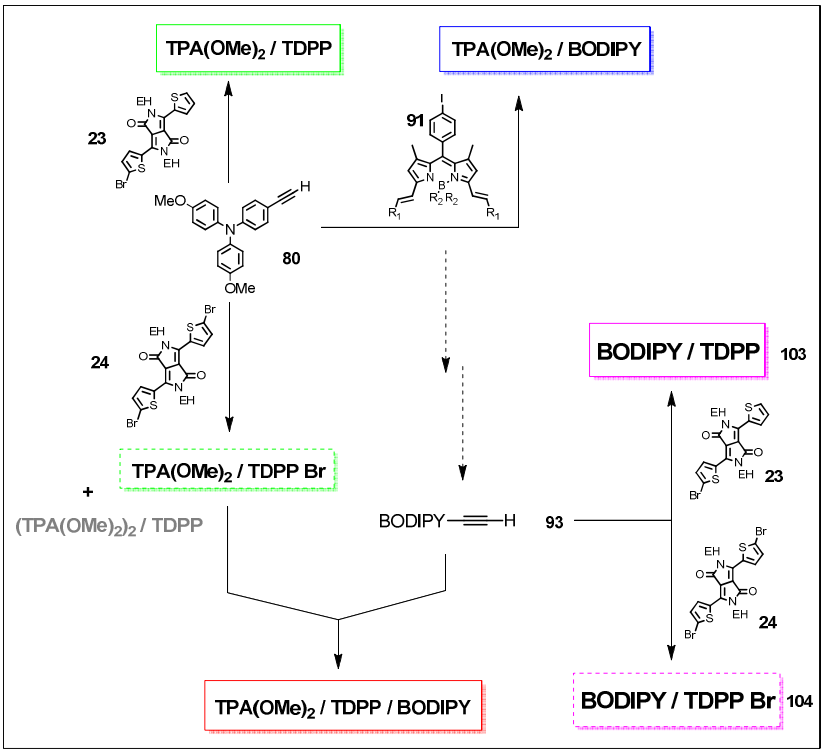


Figure IV-79. Schéma général de synthèse de la triade TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY et de ses molécules modèles.
EH = 2-éthylhexyle ; R_1 = Ph-$(OCH_2CH_2)_2OCH_3$; R_2 = $C{\equiv}CCH_2OCH_2CH_2OCH_3$.

2.3.1. Synthèse de la dyade BODIPY/TPA(OMe)$_2$ (114)

De manière analogue à la synthèse de la dyade BODIPY/TPA (**102**), un couplage de Sonogashira a été réalisé entre le BODIPY iodé (**91**) et la TPA(OMe)$_2$ (**80**), en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (5 mol%) et de CuI. Une purification sur colonne de chromatographie de silice a permis d'isoler la dyade modèle (**114**) avec un rendement de 82%. Une précipitation dans un mélange THF/*n*-pentane a permis d'obtenir des aiguilles à reflets rouge métallique à hauteur de 70%.

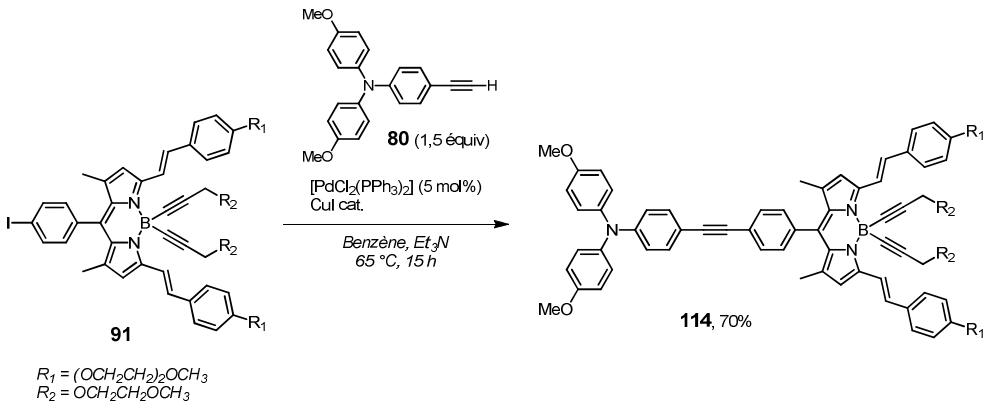


Figure IV-80. Synthèse de la dyade TPA(OMe)$_2$/BODIPY (114).

2.3.2. Synthèse de la dyade TPA(OMe)$_2$/TDPP (115)

Un couplage de Sonogashira a été réalisé entre TPA(OMe)$_2$ acétylénique (**80**) et le TDPP mono-bromé (**23**) en présence de [$PdCl_2(PPh_3)_2$] et de CuI. La purification du milieu réactionnel a permis d'obtenir la dyade **115** avec un rendement de 87%.

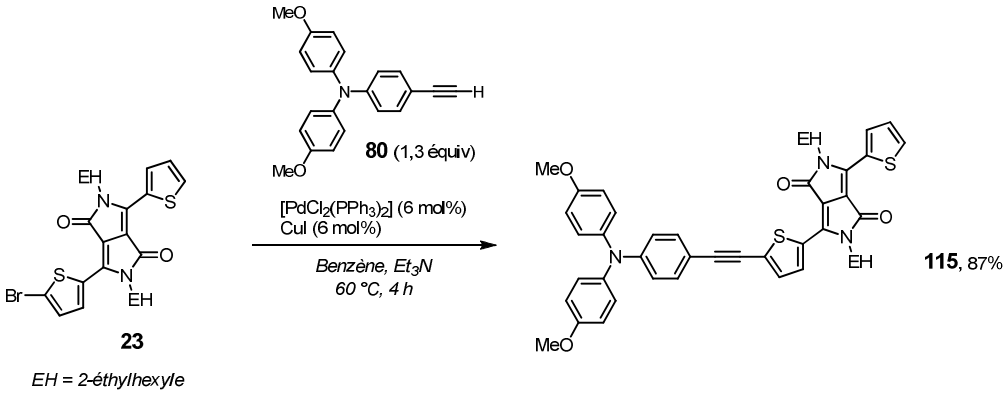


Figure IV-81. Synthèse de la dyade TPA(OMe)$_2$/TDPP (115).

2.3.3. Synthèse de la dyade TPA(OMe)$_2$/TDPP Br (116)

Un couplage de Sonogashira dans des conditions statistiques a été réalisé entre le TDPP bis-bromé (**24**) et la TPA(OMe)$_2$ acéthylénique (**80**) (0,8 équiv), en présence de [$Pd(PPh_3)_4$] (5 mol%). Une purification sur colonne chromatographique de silice, suivie de recristallisations successives a permis d'obtenir la dyade TPA(OMe)$_2$/TDPP (**116**) et le produit bis-couplé (**117**) avec des rendements respectifs de 51% et 9%.

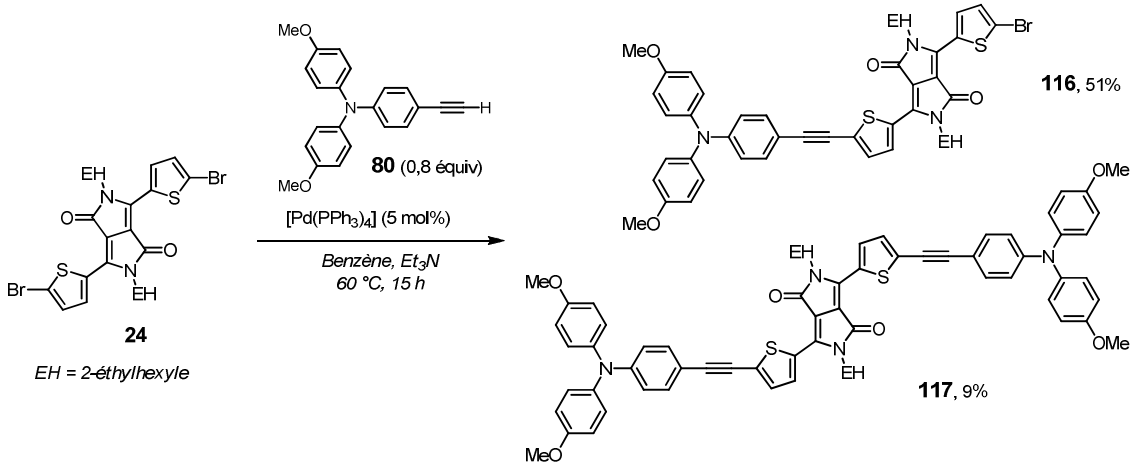


Figure IV-82. Synthèse de la dyade TPA(OMe)$_2$/TDPP Br (116).

2.3.4. Synthèse de la triade TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY (118)

Un couplage de Sonogashira a été réalisé entre le BODIPY acétylénique (**93**) et la dyade TPA(OMe)$_2$/TDPP Br (**116**) en présence de [$Pd(PPh_3)_4$] (9 mol%) Une purification sur colonne de chromatographie de silice, suivie d'une recristallisation a permis d'obtenir la triade

TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY (**118**) sous la forme d'une poudre noire, avec un rendement de 54%.

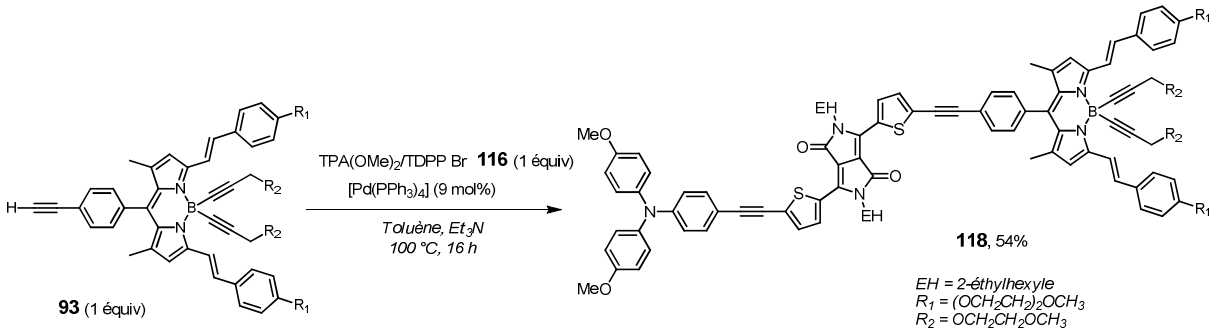


Figure IV-83. Synthèse de la triade TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY (118).

La caractérisation RMN ^{1}H de la triade **118** est présentée dans la Figure IV-84. L'allure de cette RMN est relativement similaire à celle de la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**). On remarque toutefois l'apparition d'un signal singulet à 3,80 ppm correspondant aux 6H du module TPA(OMe)$_2$. L'intégration des signaux a permis de retrouver les 120H de la triade **118**. À titre d'indication, la RMN ^{13}C est présentée dans la Figure IV-85.

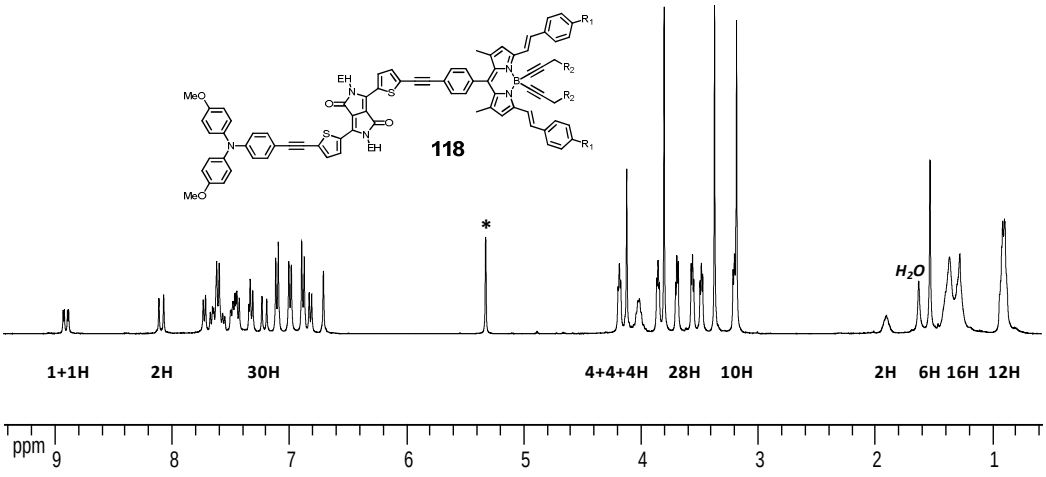


Figure IV-84. RMN ^{1}H de la triade TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY (118).
400 MHz, CD_2Cl_2.

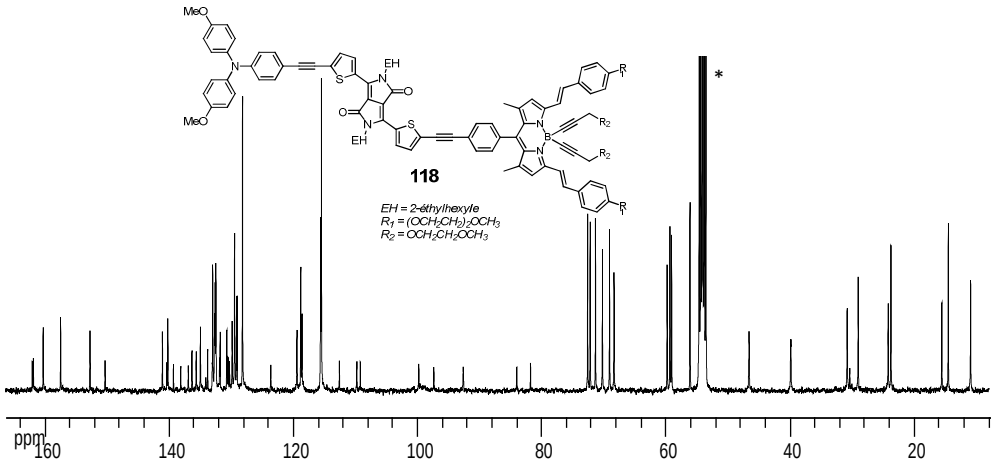


Figure IV-85. RMN ^{13}C de la triade TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY (118).
100 MHz, CD_2Cl_2.

2.4. Synthèse de la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY et de sa dyade modèle

La synthèse de la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY a également été réalisée par des couplages de Sonogashira. Cependant afin d'éviter les problèmes de purification rencontrés lors de la synthèse de la dyade TPA(OMe)$_2$/TDPP Br (**116**), nous avons choisi d'insérer le module TPA(OMe)$_2$ acétylénique (**80**) en dernier. Les voies de synthèses entreprises pour cette dernière triade et son modèle sont présentées dans la Figure IV-86.

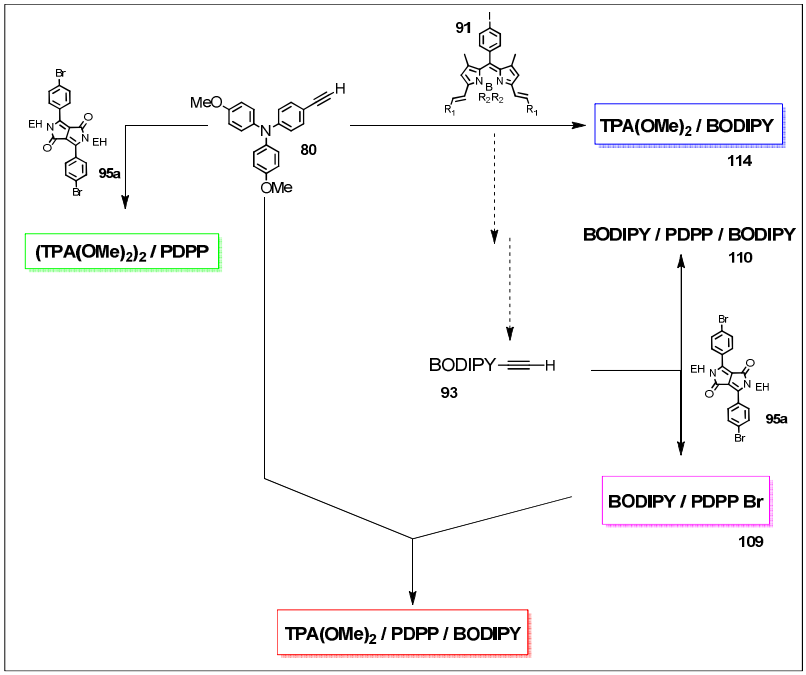


Figure IV-86. Schéma général de synthèse de la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY et de ses molécules modèles.
EH = 2-éthylhexyle ; R_1 = Ph-$(OCH_2CH_2)_2OCH_3$; R_2 = $C{\equiv}CCH_2OCH_2CH_2OCH_3$. La synthèse des molécules TPA(OMe)$_2$/BODIPY (**114**) et BODIPY/PDPP Br (**109**) a déjà été présentée précédemment.

2.4.1. Synthèse de la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY (119)

Un couplage de Sonogashira a été réalisé entre la dyade BODIPY/PDPP Br (**109**) et la TPA(OMe)$_2$ acétylénique (**80**), en présence de [Pd(PPh$_3$)$_4$].

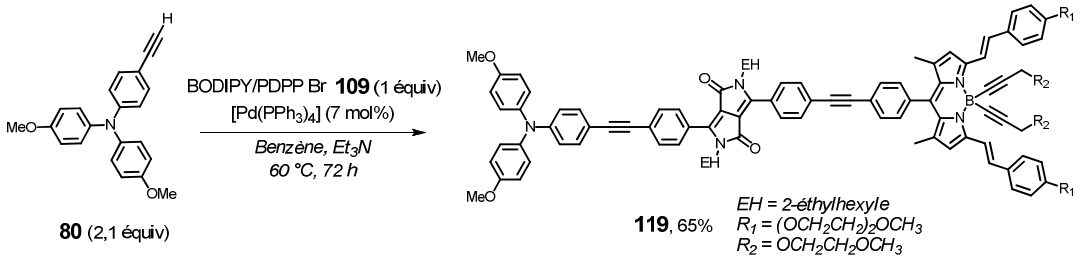


Figure IV-87. Synthèse de la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY (119).

On peut remarquer que l'impureté rose dans la dyade BODIPY/PDPP Br (**109**) n'a pas été une source de problème lors de cette synthèse. Cependant, malgré une neutralisation de la colonne chromatographique de silice avec Et$_3$N, quelques problèmes de solubilité/adsorption sur la silice ont été observés. Cette triade a été obtenue avec un rendement de 65% et sa RMN est présentée dans la Figure IV-88. Les signaux relatifs à chaque module ont été retrouvés comme précédemment et l'insertion de la triphénylamine a été confirmée par l'apparition d'un singulet à 3,80 ppm (6H) et l'intégration des signaux correspond aux 124H attendus pour la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY (**119**). À titre d'indication, la RMN ^{13}C est présentée dans la Figure IV-89.

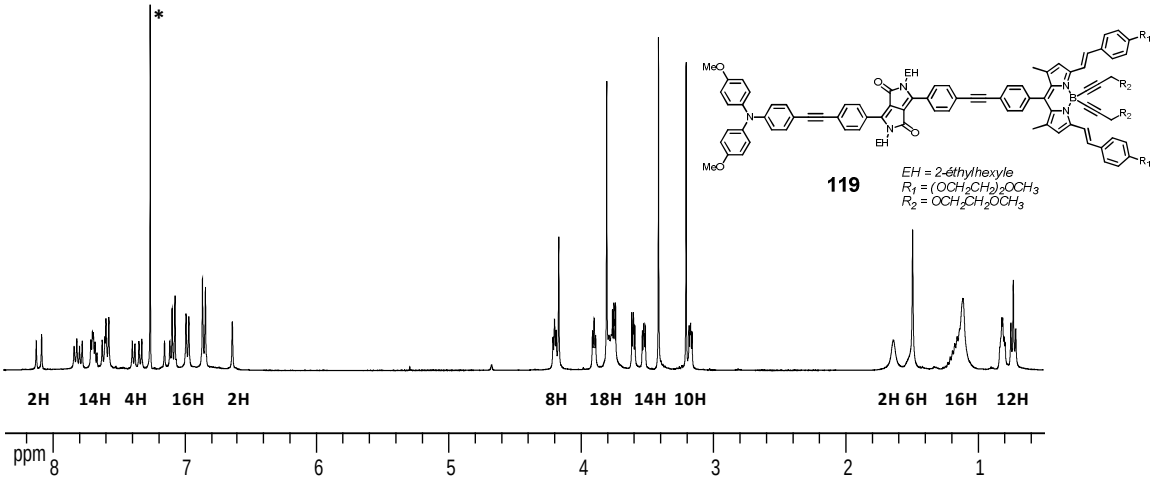


Figure IV-88. RMN ^{1}H de la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY (119).
400 MHz, $CDCl_3$.

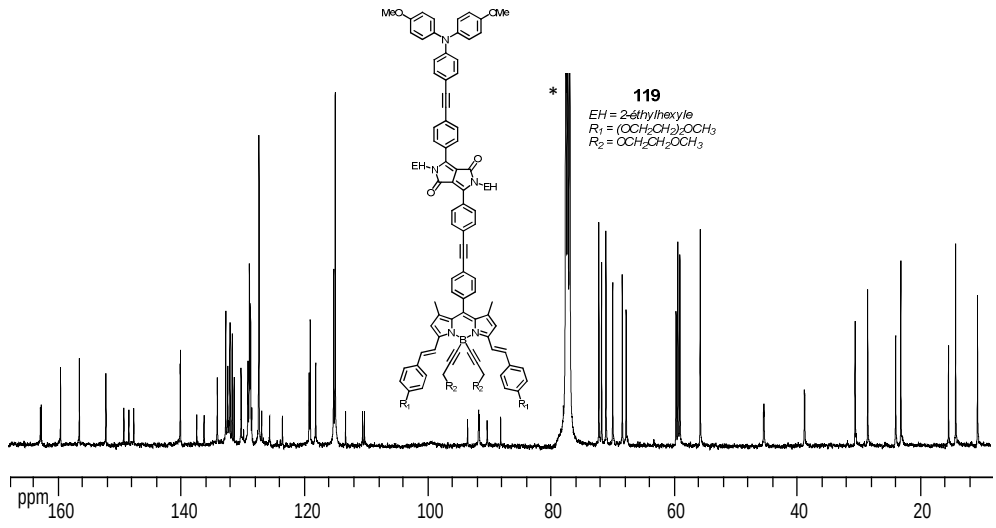


Figure IV-89. RMN ^{13}C de la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY (119).
100 MHz, $CDCl_3$.

2.4.2. Synthèse de la molécule modèle TPA(OMe)$_2$/PDPP/TPA(OMe)$_2$ (120)

Un couplage de Sonogashira catalysé au [Pd(PPh$_3$)$_4$], a été réalisé entre le PDPP (**95a**) et la TPA(OMe)$_2$ acétylénique (**80**). Au vu des problèmes de purification rencontrés précédemment lors de couplages "statistiques" pour ce type de composés (**111**, **112**, **116** et **117**) un excès de TPA(OMe)$_2$ **80** (2,4 équiv) a été utilisé en vue d'obtenir uniquement la molécule modèle **120**. Une purification sur colonne de silice, suivie d'une précipitation dans l'Et$_2$O a permis d'isoler le composé **120** avec un rendement de 89%.

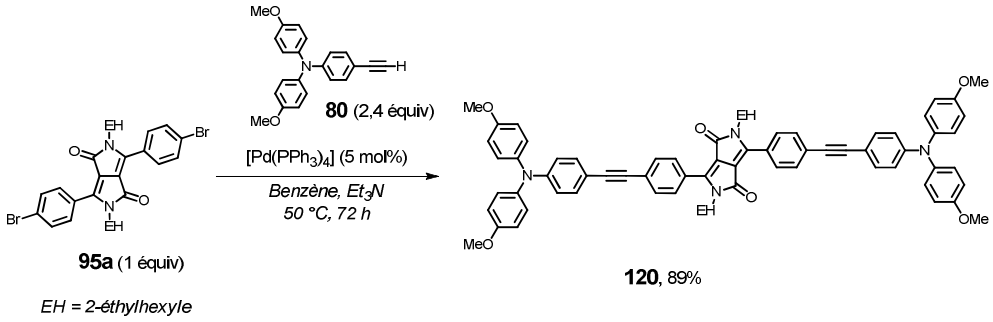


Figure IV-90. Synthèse de la molécule modèle TPA(OMe)$_2$/PDPP/TPA(OMe)$_2$ (120).

3. Propriétés électroniques et optiques des édifices dyadiques et triadiques

Les propriétés électroniques et optiques des quatre édifices triadiques de type triphénylamine/DPP/BODIPY vont maintenant être discutées.

3.1. Propriétés électroniques déterminées par voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes cycliques obtenus pour chaque édifice sont complexes et présentent de nombreux processus électrochimiques qui ont été comparés avec ceux des modules isolés (Figure IV-19, Figure IV-38, Figure IV-57). Les propriétés électroniques des quatre triades et de leurs édifices modèles sont collectées par famille dans les Tableau IV-8, Tableau IV-9, Tableau IV-10, Tableau IV-11.

3.1.1. Triade TPA/TDPP/BODIPY (108) et ses modèles

Le voltampérogramme cyclique de la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**) est présenté dans la Figure IV-91, où la troisième vague de réduction irréversible à -1,72 V a été omise pour des soucis de clarté. Au moins cinq vagues d'oxydation ont pu être observées, dont les trois premières à +0,67 V, +0,83 V et +0,97 V sont réversibles et ont pu être attribuées respectivement (par comparaison avec les potentiels des modules initiaux) à la formation des radicaux cations du BODIPY, du TDPP et de la TPA. L'orbitale moléculaire HOMO de cette triade, correspondant au potentiel d'oxydation le plus accessible, est localisée sur le module BODIPY.

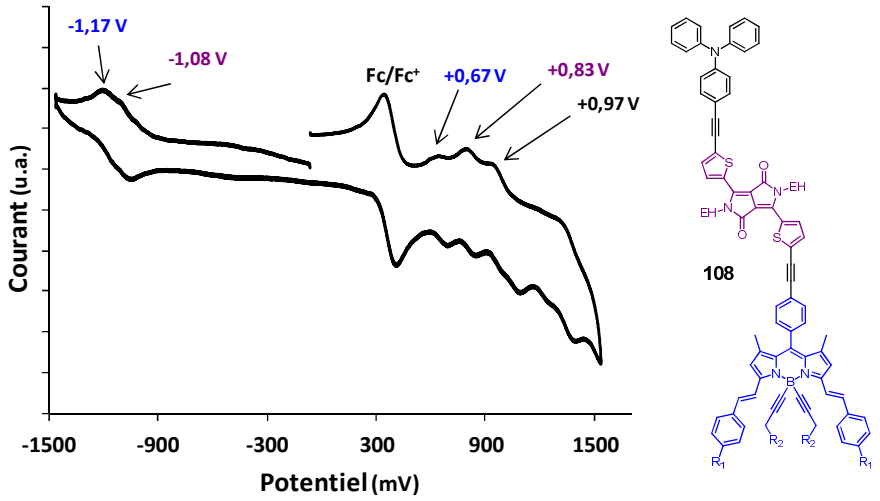


Figure IV-91. Voltampérogramme cyclique de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108).
La 3e vague de réduction a été tronquée pour des soucis de clarté ; CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

Concernant la réduction de l'édifice triadique **108**, trois vagues ont été observées à -1,08 V, -1,17 V (réversibles) et -1,72 V (irréversible, omise sur la Figure IV-91 pour des soucis de clarté). Par comparaison avec les modules BODIPY et TDPP isolés, l'orbitale LUMO, correspondant au potentiel de réduction le plus accessible, a été localisée sur le TDPP.

Tableau IV-8. Données électrochimiques de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108) et de ses modèles obtenues par voltampérométrie cyclique.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; * processus à 2 électrons ; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

Composé		E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
BODIPY/TPA	**102**	+0,65 (60) ; +0,93 (90) ; +0,98 (irr)	-1,17 (70)	-5,43	-3,61
BODIPY/TDPP	**103**	+0,68 (40) ; +0,89 (30) ; +1,22 (80)	-1,13 (40) ; -1,19 (40) ; -1,71 (irr)	-5,46	-3,65
BODIPY/TDPP Br	**104**	+0,67 (40) ; +0,92 (50) ; +1,23 (80)	-1,16*(80) ; -1,78 (irr)	-5,45	-3,62
TPA/TDPP	**105**	+0,81 (50) ; +0,97 (50) ; +1,37 (70)	-1,19 (60)	-5,59	-3,59
TPA/TDPP Br	**106**	+0,85 (40) ; +0,99 (60) ; +1,39 (irr)	-1,10 (80) ; -1,76 (irr)	-5,63	- 3,68
TPA/TDPP/TPA	**107**	+0,82*(100) ; +1,15 (60) ; +1,41 (70)	-1,08 (70)	-5,60	-3,70
TPA/TDPP/BODIPY	**108**	+0,67 (40) ; +0,83 (30) ; +0,97 (50) ; +1,22 (60) ; +1,39 (irr)	-1,08 (60) ; -1,17 (50) ; -1,72 (irr)	-5,45	-3,70

3.1.2. Triade TPA/PDPP/BODIPY (113) et ses modèles

Le voltampérogramme cyclique de la triade **113** est présenté dans la Figure IV-92. Le nombre de processus électrochimique observés est inférieur à celui de la triade **108**. Trois vagues d'oxydation réversibles ont été observées à +0,66 V, +0,92 V et +1,16 V, qui par comparaison avec les modules isolés ont pu être attribuées respectivement à la formation des radicaux cations du BODIPY, du PDPP et de la TPA. En réduction, une seule vague a été observée à -1,20 V. L'allure de ce signal est très large (160 mV) et son intensité suggère la présence de deux processus de réductions, correspondants à la formation des radicaux anions du PDPP et du BODIPY.

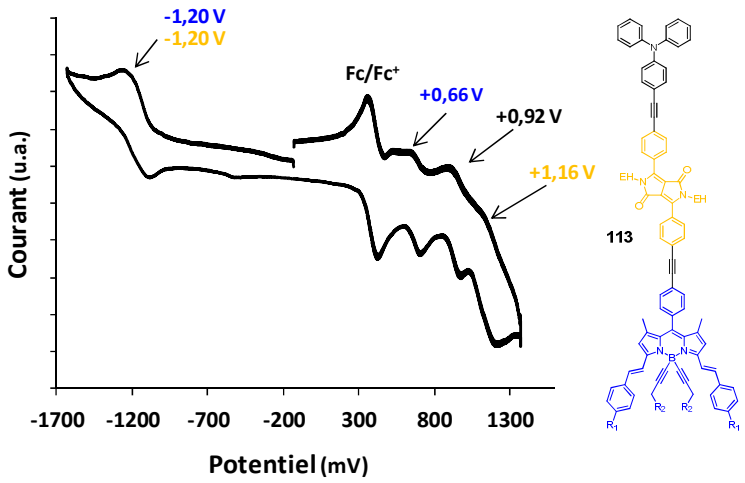


Figure IV-92. Voltampérogramme cyclique de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113).
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

Dans le cas de la triade TPA/PDPP/BODIPY (**113**), les orbitales frontières HOMO et LUMO se retrouvent localisées sur le module BODIPY.

Tableau IV-9. Données électrochimiques de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113) et de ses modèles obtenues par voltampérométrie cyclique.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; * processus à 2 électrons; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

Composé		E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
BODIPY/TPA	**102**	+0,65 (60) ; +0,93 (90) ; +0,98 (irr)	-1,17 (70)	-5,43	-3,61
BODIPY/PDPP Br	**109**	+0,67 (50) ; +1,09 (irr)	-1,15 (90) ; -1,25 (50)	-5,45	-3,63
BODIPY/PDPP/BODIPY	**110**	+0,66 (60) ; +1,10 (irr) ; +1,27 (irr)	-1,14*(110)	-5,44	-3,64
TPA/PDPP Br	**111**	+0,94 (50) ; +1,15 (60)	-1,23 (80) ; -1,86 (irr)	-5,72	-3,55
TPA/PDPP/TPA	**112**	+0,93*(50) ; +1,16 (50)	-1,24 (90)	-5,71	-3,54
TPA/PDPP/BODIPY	**113**	+0,66 (50) ; +0,92 (70) ; +1,16 (40)	-1,20*(160)	-5,44	-3,58

3.1.3. Triade $TPA(OMe)_2$/TDPP/BODIPY (118) et ses modèles

Le voltampérogramme cyclique de la triade **118** est présenté dans la Figure IV-93. Deux vagues de réduction réversibles ont été observées à -1,07 V, -1,16 V et une vague irréversible à -1,68 V. Par comparaison avec les potentiels des modules isolés, les signaux ont pu être attribués respectivement à la formation des radicaux anions du TDPP et du BODIPY. En oxydation, de multiples processus ont été observés. La première vague réversible observée à +0,67 V a une intensité double et peut être expliquée par une superposition des signaux d'oxydation en radicaux cations des modules BODIPY et $TPA(OMe)_2$.

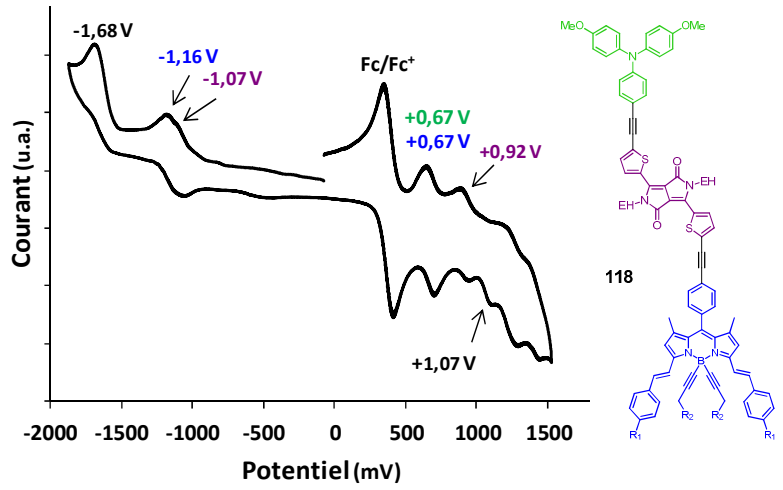


Figure IV-93. Voltampérogramme cyclique de la triade $TPA(OMe)_2$/TDPP/BODIPY (118).
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

Tableau IV-10. Données électrochimiques de la triade TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY (118) et de ses modèles obtenues par voltampérométrie cyclique.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; * processus à 2 électrons; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

Composé		E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
BODIPY/TDPP	**103**	+0,68 (40) ; +0,89 (30) ; +1,22 (80)	-1,13 (40) ; -1,19 (40) ; -1,71 (irr)	-5,46	-3,65
BODIPY/TDPP Br	**104**	+0,67 (40) ; +0,92 (50) ; +1,23 (80)	-1,16*(80) ; -1,78 (irr)	-5,45	-3,62
TPA(OMe)$_2$/BODIPY	**114**	+0,66*(80) ; +1,06 (80) ; +1,20 (80) ; +1,35*(80) ; +1,50 (60)	-1,18 (irr)	-5,44	-3,60
TPA(OMe)$_2$/TDPP Br	**116**	+0,68 (30) ; +0,94 (40) ; +1,28 (40) ; +1,42 (irr)	-1,14 (30)	-5,46	-3,64
(TPA(OMe)$_2$)$_2$/TDPP	**117**	+0,67*(70) ; +0,93 (50) ; +1,28 (60) ; +1,40*(60)	-1,12 (80) ; -1,77 (irr)	-5,45	-3,66
TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY	**118**	+0,67*(60) ; +0,92 (60) ; 1,07 (60) ; +1,23*(100) ; +1,41 (80)	-1,07 (50) ; -1,16 (40) ; -1,68 (irr)	-5,45	-3,71

3.1.4. Triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY (119)

Le voltampérogramme cyclique de la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY (**119**) est présenté dans la Figure IV-94, où la troisième vague de réduction a été omise par souci de clarté.

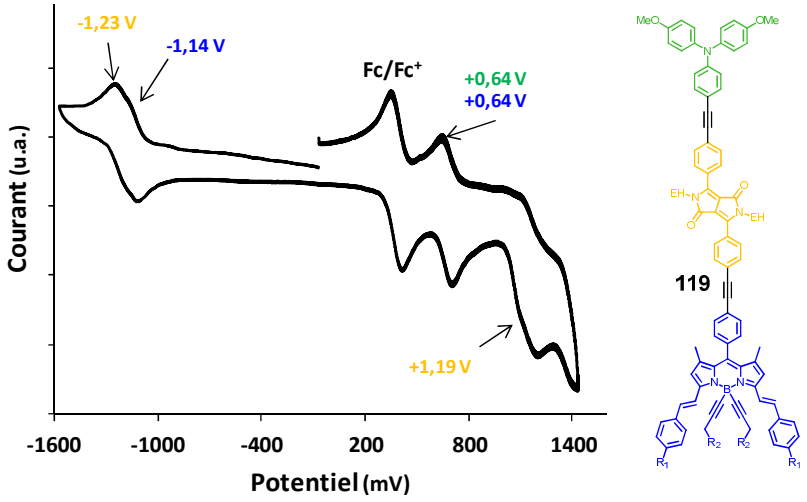


Figure IV-94. Voltampérogramme cyclique de la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY (119).
La 3e vague de réduction a été omise pour des soucis de clarté ; CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

Deux processus réversibles ont été observés en réduction à -1,14 V et -1,23 V, qui ont pu être attribués respectivement à la formation des radiaux anions du BODIPY et du PDPP. En oxydation, quatre vagues ont été observées à +0,64 V, +1,19 V, +1,36 V et +1,50 V. La première vague observée à +0,64 V est réversible et présente une intensité double, qui par analogie à la triade TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY (**119**) correspond à l'oxydation du BODIPY et de la TPA(OMe)$_2$ en radicaux cations.

Les orbitales frontières HOMO et LUMO de cet édifice triadique se retrouvent donc majoritairement localisées sur le module BODIPY.

L'étude des propriétés électrochimiques réalisée par voltampérométrie cyclique a donc permis de mettre en évidence que les potentiels observés pour les édifices triadiques et dyadiques, correspondent globalement à ceux déterminés pour les modules BODIPY, DPPs et triphénylamines isolés. L'assemblage des modules au travers de liaisons acétyléniques résulte donc en une indépendance électronique quasi-parfaite des différents modules au sein d'une même entité. On constate également que l'orbitale frontière LUMO de tous ces matériaux reste strictement supérieure à la LUMO de $PC_{61}BM$ (E = -4,09 eV), déterminée précédemment dans les chapitres II et III. Les édifices triadiques synthétisés présentent donc de caractéristiques énergétiques intéressantes pour une utilisation en cellules photovoltaïques à hétérojonctions volumiques en tant que matériau de type *p*, en présence d'un accepteur de type *n* comme le $PC_{61}BM$ par exemple.

Tableau IV-11. Données électrochimiques de la triade TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY (119) et de ses modèles obtenues par voltampérométrie cyclique.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; * processus à 2 électrons; les potentiels de pic (E_{pa} ou E_{pc}) ont été utilisés pour les processus irréversibles.

Composé		E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
BODIPY/PDPP Br	**109**	+0,67 (50) ; +1,09 (irr)	-1,15 (90) ; -1,25 (50)	-5,45	-3,63
BODIPY/PDPP/BODIPY	**110**	+0,66 (60) ; +1,10 (irr) ; +1,27 (irr)	-1,14* (110)	-5,44	-3,64
TPA(OMe)$_2$/BODIPY	**114**	+0,66*(80) ; +1,06 (80) ; +1,20 (80) ; +1,35*(80) ; +1,50 (60)	-1,18 (irr)	-5,44	-3,60
TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY	**119**	+0,64*(60) ; +1,19 (irr); +1,36 (70) ; +1,50 (irr)	-1,14 (40) ; -1,23 (40) ; -1,75 (irr)	-5,42	-3, 64
TPA(OMe)$_2$/PDPP/TPA(OMe)$_2$	**120**	+0,65*(60) ; +1,13 (80) ; +1,34*(90)	-1,25 (irr)	-5,43	-3, 53

3.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des édifices dyadiques et triadiques ont été déterminées par spectroscopie UV-visible à 25 °C.

3.2.1. Dyades modèles TPA/BODIPY (102) et TPA(OMe)$_2$/BODIPY (114)

Les spectres UV-visibles des dyades **102** et **114**, réalisés dans le toluène sont présentés dans les Figure IV-95 et Figure IV-96. Ces deux composés présentent des spectres d'absorption quasi-identiques avec des maxima à 649 nm et 375 nm. Par analogie à la spectroscopie du module

BODIPY isolé (**92**) (Figure IV-18), la transition observée dans les basses énergies correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du BODIPY, avec un coefficient d'absorption molaire aux alentours de 140 000 $M^{-1}.cm^{-1}$. L'autre bande intense observée dans les hautes énergies correspond à la somme des absorptions de la $S_0 \rightarrow S_2$ du BODIPY, des bras styryles, ainsi que de chaque module triphénylamine.

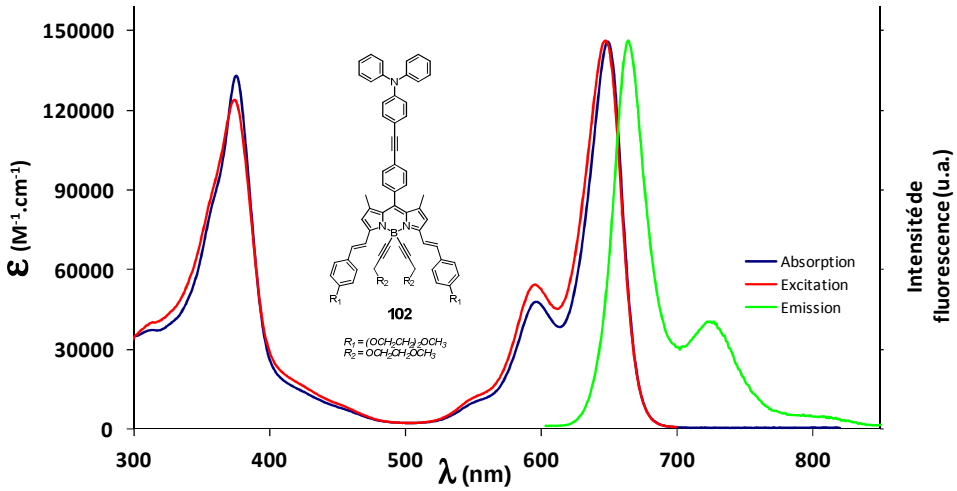


Figure IV-95. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade TPA/BODIPY (102).
25 °C, toluène.

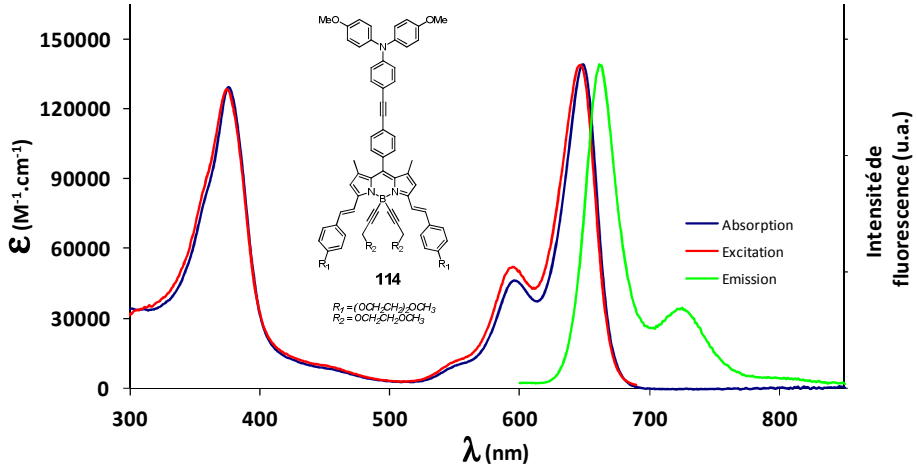


Figure IV-96. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade TPA(OMe)$_2$/BODIPY (114).
25 °C, toluène.

On peut noter que les maxima d'absorption des trois composés (**92**, **102** et **114**) ne varient quasiment pas (< 5 nm), témoignant de l'absence de délocalisation électronique entre les modules BODIPY et triphénylamine au sein des édifices dyadiques ; cette situation étant favorisée par la présence d'un phényle en position *pseudo-méso* (*8*-) et des deux méthyles en positions *1*- et *7*-.

Une émission d'allure structurée a été observée pour chaque composé aux alentours de 660 nm et correspond à l'émission du module BODIPY. Les temps de vie associés à ces processus sont respectivement de 6,25 ns et 4,48 ns pour les dyades **102** et **114**, en accord avec des émissions de type singulet. Les déplacements de Stokes observés sont inférieurs à 400 cm^{-1}, témoignant d'une absence de réorganisation des molécules **102** et **114** dans leur état excité. Les spectres d'excitation réalisés à 720 nm se superposent parfaitement aux spectres d'absorption et mettent en évidence l'absence d'agrégat en solution.

Des rendements quantiques de fluorescence respectifs de 59% et 66% ont été déterminés dans le toluène pour les composés **102** et **114** ; ces RQF étant légèrement supérieurs à ceux observés pour le module BODIPY isolé (**92**). Toutes les mesures ont également été réalisées dans le THF. Les différences observées, inférieures à 10 nm, sur les maxima d'absorption et d'émission ne sont pas significatives et seuls les rendements quantiques de fluorescence sont légèrement diminués de 59% à 44% pour le composé **102** et de 66% à 61% pour le composé **114**. L'utilisation d'un solvant de moment dipolaire plus important (1,75 D pour le THF *vs.* 0,38 D pour le toluène) ne modifie que très peu les propriétés optiques des dyades **102** et **114** et n'a pas permis de mettre en évidence une extinction marquée de la fluorescence des dyades par action des modules triphénylamines insérés.

Les données UV-visibles mesurées pour les dyades modèles **102** et **114** sont collectées dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12. Données spectroscopiques des dyades TPA/BODIPY (102) et $TPA(OMe)_2$/BODIPY(114).

25 °C ; [a)] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 in CH_2Cl_2, excitation λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisé comme référence.

Composé		λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δss (cm^{-1})	Φ	τ (ns)	Solvant
TPA/BODIPY	**102**	375/595/649	720	146 000	664/725	350	0,59 [a)]	6,25	Toluène
		371/593/643	760	132 200	660/719	400	0,44 [a)]	6,20	THF
$TPA(OMe)_2$/ BODIPY	**114**	376/596/649	740	138 900	662/725	300	0,66 [a)]	4,48	Toluène
		374/593/645	730	138 100	658/720	310	0,61 [a)]	4,31	THF

3.2.2. Triades à base de PDPP (113 et 119) et leurs modèles associés

Les données mesurées pour les triades à base de PDPP et leurs modèles associés sont compilées dans le Tableau IV-13.

Les spectres UV-visibles des molécules modèles BODIPY/PDPP Br (**109**), TPA/PDPP Br (**111**) et de la triade TPA/PDPP/BODIPY (**113**) sont présentés dans les Figure IV-97, Figure IV-98, Figure IV-99.

Tableau IV-13. Données spectroscopiques des triades à base de PDPP (113 et 119) et leurs modèles associés.

25 °C [a] Crésyl violet (Φ = 0,51 in EtOH, excitation λ_{ex} = 578 nm)[233] ; [b] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 in CH_2Cl_2, excitation λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisés comme références ; * estimé par une approximation sur la bande d'absorption aux hautes énergies ; ** émission du dérivé "mono-styryle" BODIPY observée.

Composé		λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δss (cm^{-1})	Φ	τ (ns)	Solvant
BODIPY/PDPP Br	**109**	372/489/ 592/645	750	114 600	659/721(**)	330	0,53 [b]	4,59	THF
TPA/PDPP Br	**111**	287/324/491	3900*	49 000	568	2800	0,27 [a]	3,32	THF
TPA/PDPP/TPA	**112**	300/331/ 407/505	4000*	52 000	587	2800	0,47 [a]	2,94	THF
TPA/PDPP/ BODIPY	**113**	323/375/ 504/598/650	720	138 700	665/727(**)	350	0,66 [b]	5,89	Toluène
		334/372/ 503/594/645	780	116 900	660/721(**)	350	0,34 [b]	4,82	THF
$TPA(OMe)_2$/PDPP/ BODIPY	**119**	375/508/ 596/650	770	93 400	662/726	280	0,44 [b]	4,85	Toluène
		372/507/ 593/645	750	107 300	660/723	350	0,39 [b]	4,50	THF
$(TPA(OMe)_2)_2$/PDPP	**120**	340/434/513	4200	53 000	594/645	2660	0,86 [a]	2,61	Toluène
		302/337/ 427/512	4200	51 200	-	-	-	-	THF

3.2.2.1 Propriétés spectroscopiques de la dyade modèle BODIPY/PDPP Br (**109**)

Le spectre d'absorption de la dyade BODIPY/PDPP Br (**109**) présente trois bandes à 372 nm, 489 nm et 645 nm dans le THF à 25 °C (Figure IV-97). La position relative de ces signaux et leurs allures sont similaires aux bandes d'absorption observées pour les molécules isolées BODIPY (**92**, Figure IV-18) et PDPP (**95a**, Figure IV-36). Ces observations suggèrent l'absence de délocalisation électronique entre les deux modules, liés par une liaison acétylénique.

Une émission a été observée à 659 nm, dont l'allure structurée rappelle celle observée pour le BODIPY **92**. Le temps de vie de l'état excité déterminé de 4,59 ns est en accord avec une émission de type singulet. Le rendement quantique de fluorescence déterminé de 53% présente une valeur similaire à celle calculée pour le module BODIPY (**92**, RQF = 48%). L'émission du module BODIPY ne semble donc pas affectée par son assemblage dyadique avec le PDPP, ni par la présence de l'atome de brome.

On peut remarquer que lors d'une irradiation sélective du module BODIPY à 600 nm ou du module PDPP à 500 nm, la même émission singulière a été observée à 659 nm. Un phénomène de transfert d'énergie de type Förster a ainsi été observé du PDPP vers le BODIPY, expliqué par un recouvrement adéquat entre l'émission du PDPP (de 500 nm à 680 nm ; $\lambda_{max\ ém}$ = 538 nm ; Figure IV-36) et l'absorption du BODIPY. Une bonne superposition des spectres d'excitation et d'absorption a été observée lors d'une irradiation à 690 nm, témoignant de la participation effective de chaque module à l'émission de l'édifice dyadique.

La présence de l'impureté rose qui n'avait pu être éliminée lors de la synthèse de la dyade **109** a été visualisée au travers d'un signal très faible d'émission aux alentours de 600 nm (* sur la Figure IV-97). La nature de cette impureté a été déterminée par son spectre d'excitation réalisé à 597 nm, mettant en évidence un maximum à 576 nm, qui correspondrait au spectre d'une espèce "mono-styryle".

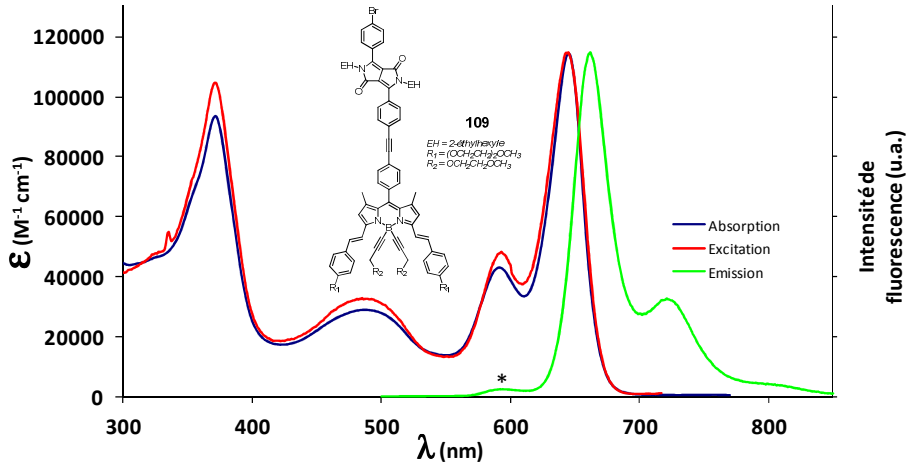


Figure IV-97. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade BODIPY/PDPP Br (109). 25 °C ; THF ; * émission du dérivé "mono-styryle" BODIPY.

3.2.2.2 Propriétés spectroscopiques de la dyade modèle TPA/PDPP Br (111)

La Figure IV-98 présente l'absorption de la dyade TPA/PDPP Br (**111**) dont le signal est relativement large, de 280 à 560 nm, par rapport à celle du PDPP **95a** (Figure IV-36). Un coefficient d'absorption molaire de 49 000 $M^{-1}.cm^{-1}$ a été observé pour le maxima d'absorption à 491 nm. Par analogie avec les différents édifices dyadiques précédemment décrits (**102**, **114** et **109**), ce spectre correspond à une combinaison quasi-linéaire de l'absorption de chaque module. Des maxima respectifs d'absorption sont retrouvés à 324 nm pour TPA et à 287 nm et 491 nm pour le PDPP.

On peut toutefois remarquer l'influence de la substitution des atomes de brome du module PDPP (**95a**), où la mono-substitution par un module TPA acétylène (**99**) entraine un

déplacement bathochrome de 15 nm de l'absorption du PDPP au sein de la dyade **111**, tandis que la bis-substitution entraîne un déplacement double (30 nm) au sein de la dyade **112** (Tableau IV-13).

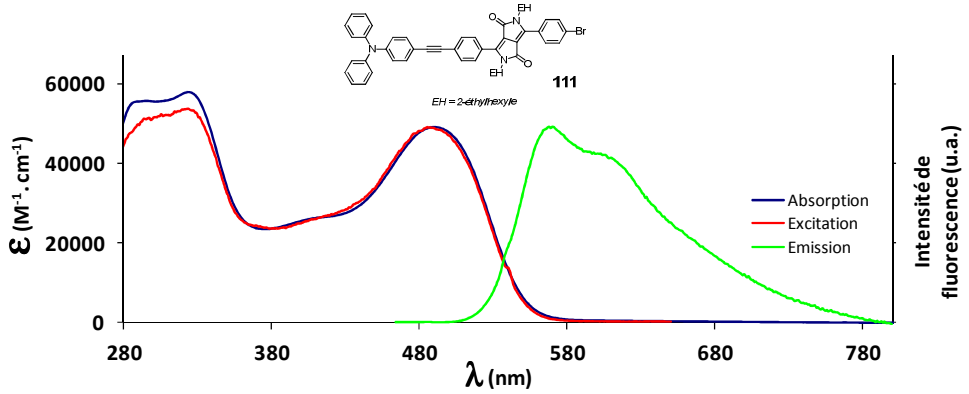


Figure IV-98. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade TPA/PDPP Br (111). 25 °C, THF.

Une estimation de la largeur à mi-hauteur de l'absorption des dyades **111** et **112** a permis d'obtenir une valeur d'environ 4000 cm^{-1}, qui peut être comparée à celle du PDPP (**95a**) de 3600 cm^{-1}. On constate une augmentation notable de la FWHM qui traduit l'existence d'un transfert de charge accru au sein de ces molécules. La largeur du signal d'émission observée pour la dyade **111** est également supérieure à celle observée pour le module PDPP (**95a**), témoignant d'un transfert de charge existant également dans l'état excité. L'important déplacement de Stokes de 2800 cm^{-1}, met en évidence une réorganisation dans l'état excité.

Un temps de vie de 3,32 ns a été déterminé pour l'émission la dyade **111**. Cette valeur est en accord avec une émission de type singulet, dont le rendement quantique de fluorescence n'est que de 27%, par rapport au RQF de 67% du PDPP (**95a**). Néanmoins, une réserve doit être émise sur la raison de la diminution du RQF de la dyade TPA/PDPP Br (**111**), qui peut être expliquée par un croisement inter-système favorisé par la présence du brome. Le composé bis-substitué **112** (TPA/PDPP/TPA) serait donc un meilleur composé modèle pour la compréhension des phénomènes impliqués ici.

Des phénomènes similaires ont été observés pour le composé (**112**) avec une diminution du temps de vie à 2,94 ns et un RQF de 47% (Tableau IV-13). L'insertion de module(s) TPA sur le PDPP (**95a**) résulte donc en une extinction de la fluorescence, qui pourrait être expliquée par un transfert d'électron photoinduit (PET) du/des modules TPA vers le PDPP.

3.2.2.3 Propriétés spectroscopiques de la triade TPA/PDPP/BODIPY (**113**)

La spectroscopie de la triade TPA/PDPP/BODIPY (**113**) réalisée dans le THF est présentée dans la Figure IV-99. Trois zones peuvent être considérées sur son spectre d'absorption : entre 300 et 400 nm, 400 et 560 nm et enfin entre 560 et 700 nm. Par analogie aux composés modèles présentés précédemment, où nous avons vu que le spectre d'absorption correspond à la somme algébrique des modules constitutif de l'édifice moléculaire, il est possible d'affirmer ici que le maxima observé à 645 nm est représentatif du module BODIPY. La bande d'absorption large observée à 503 est quant à elle représentative du module PDPP, enfin l'absorption observée aux hautes énergies correspond à l'absorption du module TPA, ainsi qu'à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ du BODIPY et des fonctions styryles.

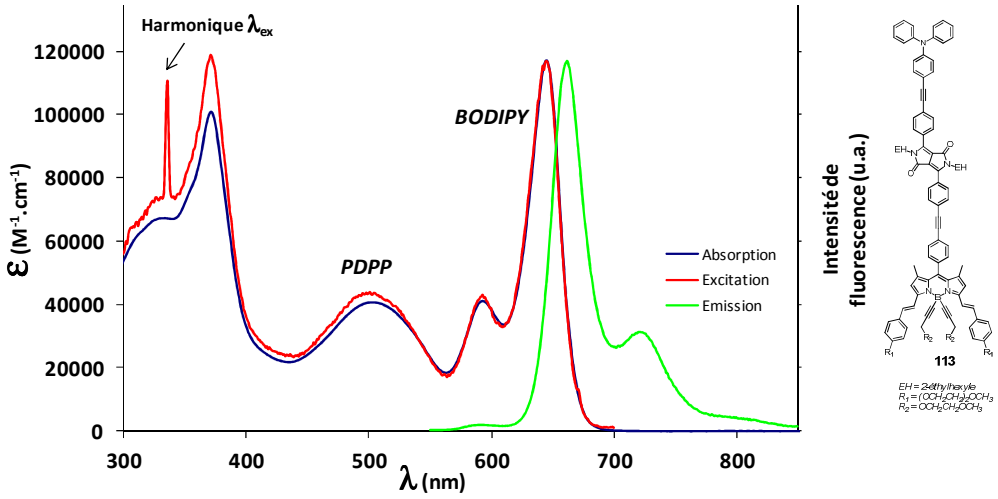


Figure IV-99. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113).
25 °C, THF.

De manière similaire à la dyade BODIPY/PDPP Br (**109**), une émission singulière a été observée à 660 nm, lors de l'irradiation directe du module BODIPY à 620 nm ou lors de l'irradiation sélective du module PDPP. Cette observation met en évidence un transfert d'énergie par résonance de Förster du PDPP vers le BODIPY, déjà observé pour la dyade **109**, qui est favorisé par un recouvrement adéquat entre l'émission du module PDPP et l'absorption du module BODIPY.

En comparant la dyade modèle BODIPY/PDPP Br (**109**) et la triade **113**, on constate une diminution des RQF, respectivement de 53 à 34% après l'insertion d'un module TPA. Les mesures réalisées sur la triade $TPA(OMe)_2$/PDPP/BODIPY (**119**) ont également montré une chute du rendement quantique de fluorescence à 39% dans le THF (Tableau IV-13).

On constate donc que les deux triades TPA/PDPP/BODIPY (**113**) et TPA(OMe)$_2$/PDPP/BODIPY (**119**) présentent des absorptions panchromatiques sur la fenêtre UV-visible (de 300 à 700 nm) et permettent également de concentrer l'énergie lumineuse sur un seul et unique émetteur le BODIPY. L'absorption panchromatique de ces deux édifices triadiques étant en bonne adéquation avec le spectre solaire, il est raisonnable d'envisager la conception de dispositifs photovoltaïques avec ces molécules.

3.3. Triades à base de TDPP (108 et 118) et leurs modèles associés

Les données mesurées pour les triades à base de TDPP et leurs modèles associés sont compilées dans le Tableau IV-14 et le Tableau IV-15 .

Tableau IV-14. Données spectroscopiques de la triade à base de TDPP (108) et ses modèles associés. 25 °C ; [a] Crésyl violet (Φ = 0,51 in EtOH, excitation λ_{ex} = 578 nm)[233] ; [b] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 in CH_2Cl_2, excitation λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisés comme références.

Composé		λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δss (cm^{-1})	Φ	τ (ns)	Solvant
BODIPY/TDPP	**103**	311/374/546/587/645	780	141 700	660/721[(*)]	420	0,43 [b]	4,24	THF
BODIPY /TDPP Br	**104**	315/373/551/592/645	750	133 200	663/722[(*)]	420	0,08 [b]	1,2/3,99	THF
TPA/TDPP	**105**	300/346/423/550/582	3000	52 000	617/664	980	0,30 [a]	2,57	THF
TPA/TDPP Br	**106**	307/339/432/558/591	3000	53 400	624/675	900	0,11 [a]	2,44	THF
$(TPA)_2$/TDPP	**107**	350/446/584/623	3000	83 500	660/717	900	0,32 [b]	2,40	THF
TPA/TDPP/BODIPY	**108**	369/593/641	2420	177 300	662/719	500	0,06 [b]	0,82/3,64	THF
		370/599/648	2285	157 300	666/724	420	0,49 [b]	4,2	Toluène

Tableau IV-15. Données spectroscopiques de la triade à base de TDPP (118) et ses modèles associés. 25 °C ; [a] Crésyl violet (Φ = 0,51 in EtOH, excitation λ_{ex} = 578 nm)[233] ; [b] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 in CH_2Cl_2, excitation λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisés comme références.

Composé		λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δss (cm^{-1})	Φ	τ (ns)	Solvant
BODIPY/TDPP	**103**	311/374/546/587/645	780	141 700	660/721(*)	420	0,43 [b]	4,24	THF
BODIPY /TDPP Br	**104**	315/373/551/592/645	750	133 200	663/722(*)	420	0,08 [b]	1,2/3,99	THF
TPA(OMe)$_2$/TDPP	**115**	301/352/556/585	3120	55 900	642/678/816	1520	*agrégats*	n.d.	THF
		302/356/560/589	3020	54 800	624/677	950	0,29 [a]	2,73	Toluène
TPA(OMe)$_2$/TDPP Br	**116**	310/355/563/595	3030	64 500	-	-	-	-	THF
		311/360/565/600	2870	61 000	632/688	840	0,40 [a]	2,71	Toluène
(TPA(OMe)$_2$)$_2$/TDPP	**117**	353/461/592/633	2974	96 000	671/729	900	0,02 [b]	n.d.	THF
		355/472/593/634	2800	101 200	666/726/808	760	0,33 [b]	2,27	Toluène
TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY	**118**	371/593/644	2160	180 000	661/723	400	0,02 [b]	0,88/4,17	THF
		374/596/647	2135	180 600	663/723	370	0,47 [b]	3,67	Toluène

3.3.1.1 Propriétés spectroscopiques de la dyade modèle BODIPY/TDPP (**103**)

Le spectre d'absorption de la dyade BODIPY/TDPP (**103**) est présenté dans la Figure IV-100. On remarque une bande intense et étroite (ε = 141 700 $M^{-1}.cm^{-1}$; FWHM = 780 nm) à 645 nm et une bande large entre 470 nm et 600 nm, correspondants respectivement à l'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ des modules BODIPY et TDPP, ainsi qu'une bande intense à 370 nm, correspondant aux absorptions $S_0 \rightarrow S_2$ et des motifs styryles du BODIPY et des transitions de plus hautes énergies du TDPP.

Quelque soit la longueur d'onde d'irradiation sélectionnée, un seul signal d'émission est observé à 660 nm, avec un déplacement de Stokes faible (Δss = 420 cm^{-1}), témoignant de l'absence de réorganisation de la dyade **103** dans son état excité. Le temps de vie mesuré de 4,24 ns est en accord avec un émetteur de type singulet, dont le rendement quantique de fluorescence est de 43% dans le THF. La superposition convenable des spectres d'excitation et d'absorption traduit la participation effective de chacun des modules à l'émission de l'édifice dyadique et met ainsi en évidence un transfert d'énergie par résonance du module TDPP vers le BODIPY.

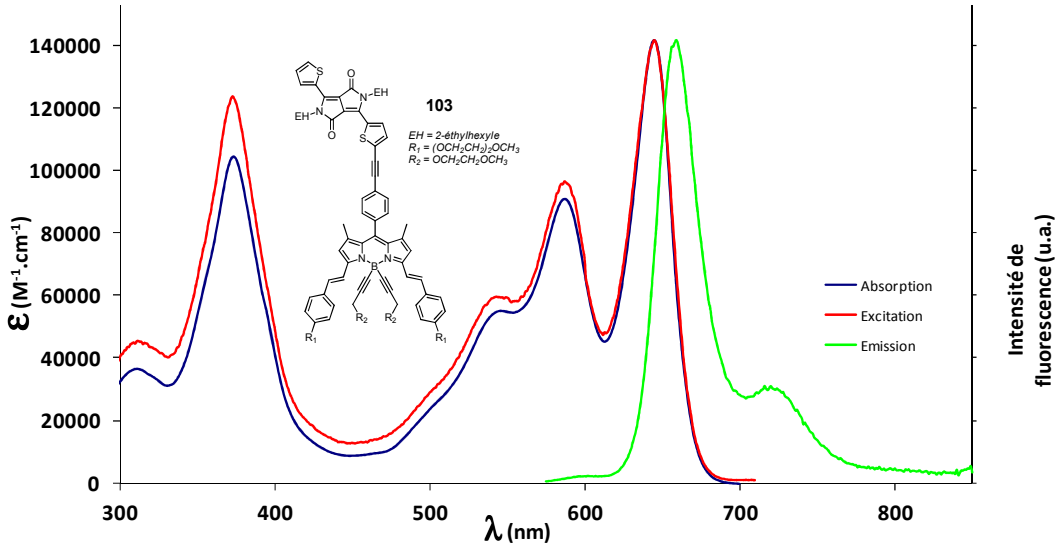


Figure IV-100. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade BODIPY/TDPP (103).
25 °C, THF.

Par comparaison du RQF avec celui du BODIPY (**92**, RQF = 48%), on constate que l'influence de l'insertion du module TDPP sur le BODIPY est négligeable. On peut toutefois noter qu'en présence d'un atome lourd de brome, comme au sein de la dyade BODIPY/TDPP Br (**104**) une chute du RQF a été observée à 8% (Tableau IV-14), probablement expliqué par l'existence d'un croisement inter-système permettant de peupler le niveau triplet.

3.3.1.2 Propriétés spectroscopiques du modèle TPA/TDPP/TPA (**107**)

Au vu de l'extinction de la fluorescence observée pour les dyades mono-bromées (**104**, **106** et **111**), nous avons choisi d'étudier directement la molécule TPA/TDPP/TPA (**107**), dont les propriétés spectroscopiques sont présentées dans la Figure IV-101.

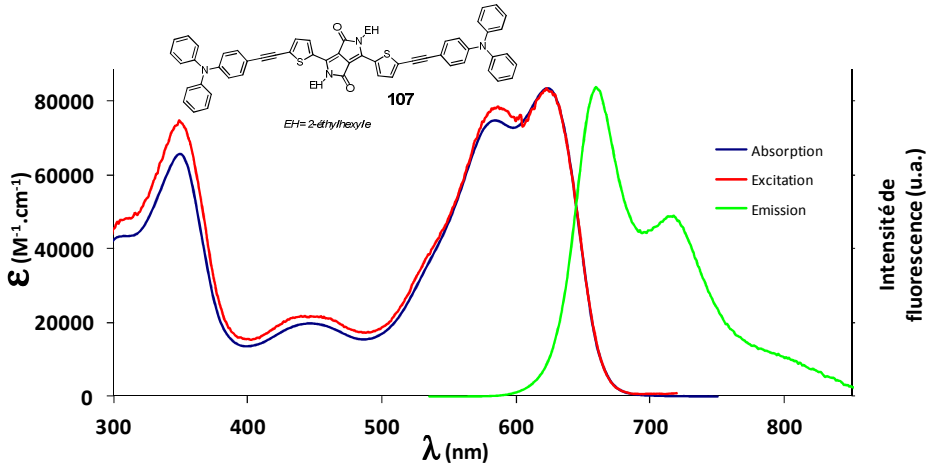


Figure IV-101. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la molécule modèle TPA/TDPP/TPA (107).
25 °C, THF.

Le spectre d'absorption peut être comparé à celui du TDPP **24** (Figure IV-37), où l'on remarque un déplacement bathochrome des longueurs d'onde d'absorption de près de 60 nm après l'insertion de deux modules TPA. L'insertion d'un seul module TPA entrainant seulement un déplacement de 25 nm pour le composé **106** et de 30 nm par module $TPA(OMe)_2$ insérés pour les composés **116** et **117** (Tableau IV-14). On constate un élargissement significatif de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ (entre 500 et 680 nm), caractérisé par une FWHM de 3000 cm^{-1} pour le composé **107** par rapport à 2700 cm^{-1} pour le composé **24**.

Comme observé précédemment pour les composés TDPP, l'émission du composé **107** présente une structure vibronique bien résolue et un maximum d'émission a été observé à 660 nm (Figure IV-101). De manière similaire à l'absorption, un élargissement significatif de la bande d'émission a été observé, traduisant une accentuation du transfert de charge intra-moléculaire. Cette observation est généralisable à l'ensemble des composés de type triphénylamine/TDPP présentés dans le Tableau IV-14.

Un temps de vie de 2,40 ns et un rendement quantique de fluorescence de 32% ont été déterminés pour le composé **107** dans le THF. Des observations similaires ont été vues pour les composés TPA/TDPP (**105**), $TPA(OMe)_2$/TDPP (**115**) et $TPA(OMe)_2$/TDPP/$TPA(OMe)_2$ (**117**). En comparant ces valeurs à celles du module TDPP **24** (RQF = 64%, τ = 5,62 ns), on constate une diminution du RQF et des temps de vie de l'état excité après l'insertion de module(s) triphénylamine. L'hypothèse d'un transfert d'électron photo-induit du module triphényalmine vers le TDPP peut être envisagée pour expliquer les désexcitations non radiatives observées.

3.3.1.3 Propriétés spectroscopiques de la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**)

La spectroscopie UV-visible de la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**), réalisée dans le THF, est présentée dans la Figure IV-102.

Le spectre d'absorption présente deux bandes importantes entre 500 et 700 nm et entre 300 et 440 nm. Un coefficient d'absorption molaire maximal de 177 300 $M^{-1}.cm^{-1}$ a été déterminé à 662 nm pour le composé **108**. En comparant ce spectre d'absorption avec celui de la dyade modèle BODIPY/TDPP (**103**), on constate un déplacement bathochrome d'environ 50 nm de l'absorption du TDPP vers son premier état excité ($S_0 \rightarrow S_1$). La présence des liaisons acétyléniques limitant la conjugaison orbitalaire entre les modules, il a été possible de mettre en évidence que ce déplacement bathochrome est en fait le résultat de la bis-substitution du TDPP par des modules TPA. Concrètement, l'absorption de la triade **108** a été modélisée par la somme

algébrique des composés BODIPY (**92**) et TPA/TDPP/TPA (**107**), comme illustré dans la Figure IV-103.

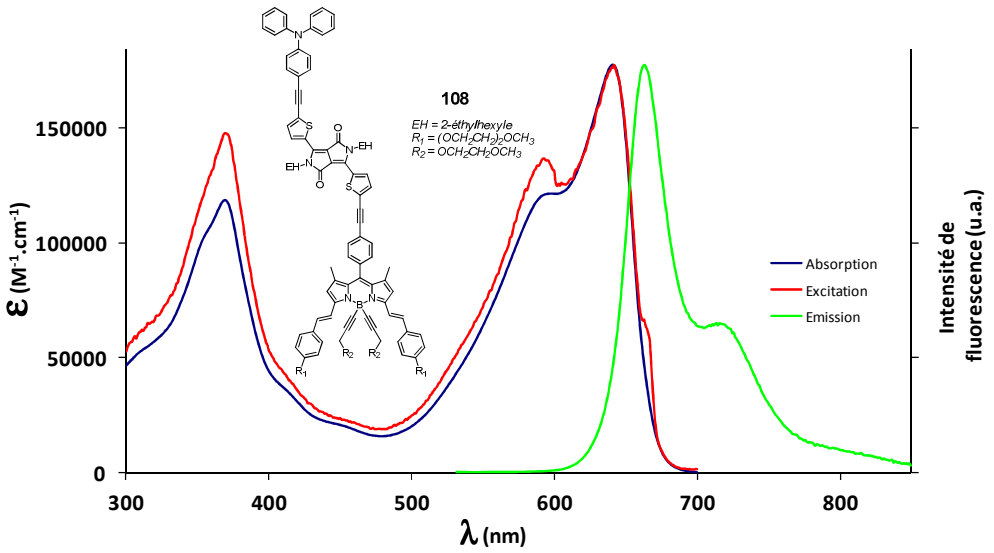


Figure IV-102. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108).
25 °C, THF.

Le signal d'émission observé pour la triade **108** est structuré et présente un maximum à 662 nm dans le THF. Ce signal de faible intensité a été caractérisé par un rendement quantique de fluorescence de 6% dans le THF. Des mesures similaires ont été réalisées dans le toluène, où un RQF de 49% a été obtenu. On constate donc que des processus de désexcitation différents et/ou plus prononcés ont lieu au sein de la triade **108** dans un solvant de moment dipolaire plus important, liés à l'insertion du module TPA.

Il est intéressant de noter que des résultats identiques ont été observés pour la triade TPA(OMe)$_2$/TDPP/BODIPY (**118**), qui présente un RQF de 47% dans le toluène et qui est quasi éteint dans le THF (RQF = 2%).

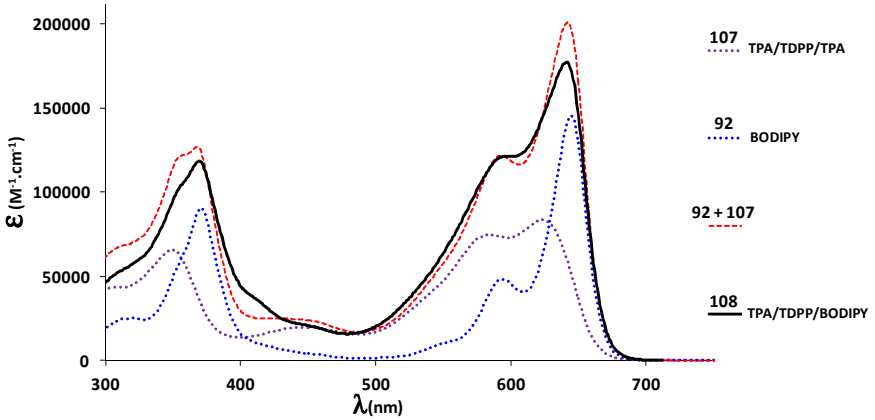


Figure IV-103. Spectres d'absorption des composés 92, 107 et 108.
La somme algébrique (**92**+**107**) correspondant à l'absorption de la triade **108** est également représentée (THF, 25 °C).

Nous avons donc vu que l'assemblage des modules triphénylamines, DPPs et BODIPY en édifices dyadiques et triadiques résulte en un élargissement de la fenêtre d'absorption de ces composés sur le domaine UV-visible. Une absorption panchromatique est essentielle pour des applications en OSC, puisqu'elle permet de maximiser le nombre de photons collectés par les dispositifs photovoltaïques et ainsi d'optimiser la conversion d'énergie solaire en énergie électrique.

La concentration de l'énergie sur le module BODIPY a été mise en évidence par des transferts d'énergie de résonance (RET) quasi-quantitatifs entre les modules DPPs et le BODIPY, expliqués par un recouvrement adéquat de l'émission du donneur DPP et de l'absorption de l'accepteur BODIPY. Les résultats sont moins affirmatifs concernant la concentration d'énergie *via* un transfert PET réducteur des modules triphénylamines vers les accepteurs DPPs ou BODIPY. En effet, que ce soit dans le toluène ou le THF, aucune modification significative des temps de vie de l'état excité ou des RQF n'a été observée pour les dyades triphénylamine/BODIPY (**102** et **114**). En revanche, une chute importante des RQF et des temps de vie a été observée lors de l'insertion du module triphénylamine sur les DPPs ou au sein des triades.

Les expériences réalisées en spectroscopie statique d'absorption et d'émission n'ont pas permis de caractériser la nature des processus impliqués dans ces phénomènes de désexcitation, observés dans le THF. Nous avons donc entrepris d'étudier ces composés par spectroscopies ultra-rapides résolues dans le temps, en collaboration avec l'équipe du Pr S. Haacke de l'IPCMS (Strasbourg, France) pour la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**) et avec le Pr A. Harriman (Newcastle, Grande-Bretagne) pour la triade TPA/PDPP/BODIPY (**113**).

4. Spectroscopies ultra-rapides résolues dans le temps

Les études réalisées par le Pr Harriman sur la triade TPA/PDPP/BODIPY (**113**) sont en cours ; tandis que les résultats de l'équipe du Pr. Haacke sur la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**) sont en cours de finalisation et vont donc être présentés.

4.1. Étude de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108) et de ses molécules modèles (102 et 107)

De manière générale, l'utilisation de techniques de spectroscopie d'absorption transitoire peut être suffisante pour déterminer les processus impliqués au sein d'édifices moléculaires

simples, voire dyadique.[336] Dans le cas de la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**), où l'absorption des modules TDPP et BODIPY sont très proches, l'utilisation de techniques supplémentaires a été nécessaire.

Dans un premier temps, la triade **108** et ses molécules modèles TPA/BODIPY (**102**) et TPA/TDPP/TPA (**107**) ont été étudiées par Camera Streak. Cette technique permet d'avoir une résolution temporelle de la décroissance de la fluorescence, de l'ordre de la picoseconde.[337]

Dans un deuxième temps, des expériences de spectroscopie d'absorption transitoire ont été réalisées par technique pompe-sonde sur les molécules **108**, **107** et **102**. Cette technique est complémentaire à la Camera Streak, puisqu'elle permet d'obtenir les spectres d'absorption différentiels des différentes espèces à un instant *t*, avec une résolution de l'ordre de la femtoseconde.[338] Quatre types de phénomènes peuvent être observés sur les spectres d'absorption transitoire, résultant en des valeurs négatives ($\Delta A<0$) ou positives ($\Delta A>0$). Le dépeuplement du niveau fondamental ("ground state bleaching" (GSB)) correspondant à l'absorption du composé et l'émission stimulée (ES) peuvent être observées avec des valeurs négatives, tandis que l'absorption de l'état excité ("excited state absorption" (ESA)) et les photo-produits formés apparaissent avec des valeurs positives (Figure IV-104).

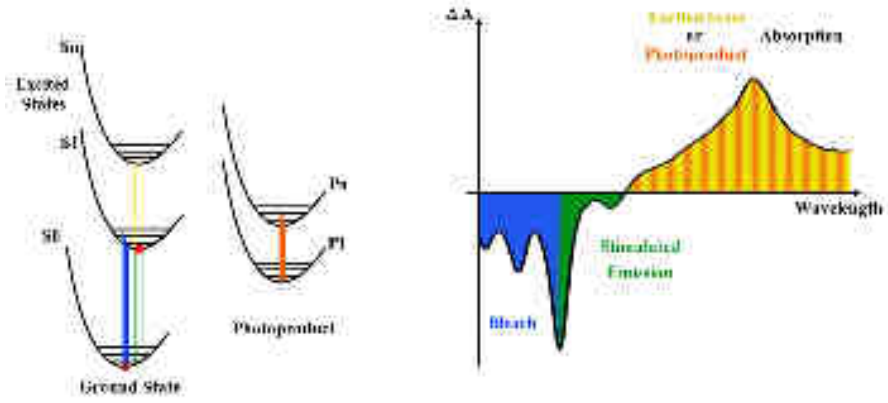


Figure IV-104. Schéma récapitulatif des phénomènes observables en absorption transitoire.
Utilisé avec l'autorisation de l'auteur : T. Roland,[339] IPCMS, Strasbourg.

[336] Stiopkin, I. ; Brixner, T. ; Yang, M.; Fleming, G.R. *J. Phys. Chm. B* **2006**, *110*, 20032-20037.
[337] Zlatanski, M.; Uhring, W.; Le Normand, J.P.; Zint, C.V.; Mathiot, D. *Meas. Sci. Technol.* **2010**, *21*, 115203.
[338] a) Kovalenko, S.A.; Dobryakov, A.L.; Ruthmann, J.; Ernsting, N.P. *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 3¸2369-2384. b) van Stokkum, I.H.M.; Larsen, D.S.; van Grondelle, R. *BBA. Bioenergetics* **2004**, *1657*, 82-104.
[339] Roland, T. *Ultrafast Spectroscopy of New Organic Molecules for Photovoltaic Applications*, PhD dissertation, Université de Strasbourg, France, 2014.

4.1.1. Résolution temporelle de l'émission des composés par Camera Streak

Lors de ces études par camera Streak, les composés **102**, **107** et **108** ont été sélectivement irradiés à 320 nm, où toutes les molécules étudiées présentent une activité spectrale (respectivement Figure IV-95, Figure IV-101, Figure IV-102). L'utilisation d'une seule et unique longueur d'onde d'irradiation est essentielle afin de comparer les phénomènes observés.

Les résultats sont présentés dans la Figure IV-105. La déconvolution de la fluorescence des composés modèles TPA/BODIPY (**102**) et TPA/TDPP/TPA (**107**) a montré une décroissance mono-exponentielle pour ces deux composés, avec des temps de vie de l'état excité respectifs de 4,5 ns et 2,2 ns. Ces valeurs sont globalement en accord avec celles déterminées en spectroscopie statique au laboratoire, respectivement de 6,2 ns et 2,4 ns (Tableau IV-12, Tableau IV-14). Concernant la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**), une déconvolution mono-exponentielle n'a pas été suffisante pour d'expliquer la dynamique de décroissance de la fluorescence (Figure IV-105, courbe bleue). La modélisation de l'émission de la triade **108** a toutefois été satisfaisante lors de l'utilisation d'un système à trois constantes de temps (63 ps, 518 ps et 2,27 ns).

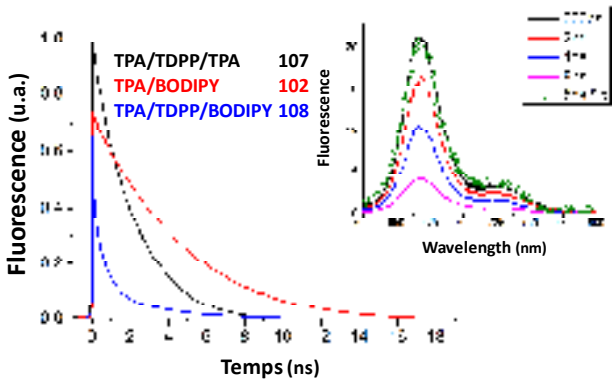


Figure IV-105. Déclins de fluorescence de TPA/TDPP/TPA (107), TPA/BODIPY (102) et TPA/TDPP/BODIPY (108).
En encart : évolution de la fluorescence de TPA/BODIPY (102) à t = 660 ps, 2 ns, 4 ns et 8 ns (25 °C, THF, λ_{ex} = 320 nm).

La Figure IV-106 présente les spectres d'émission de la triade **108** aux trois temps déterminés (courbes en trait plein), ainsi que les spectres d'émission des molécules modèles **102** et **107** (courbes en pointillés). On remarque que l'émission de la triade aux temps courts (63 et 518 ps) correspond relativement bien aux émissions respectives des molécules modèles TPA/TDPP/TPA (**107**) et TPA/BODIPY (**102**), tandis que l'émission observée à 2,27 ns résulterait d'une combinaison linéaire de l'émission de TDPP et BODIPY.

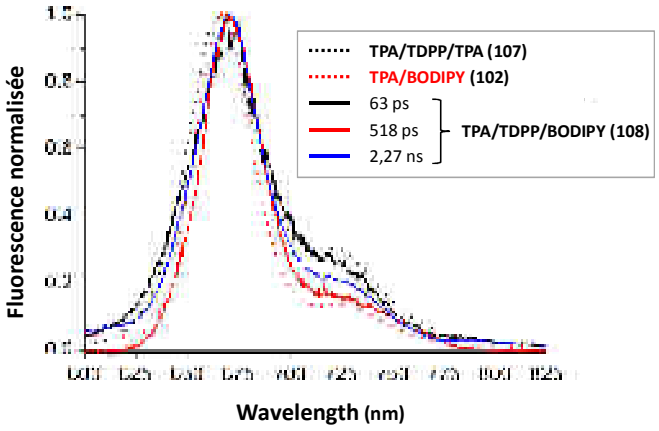


Figure IV-106. Déconvolution de la fluorescence de la triade 108 par un système à trois constantes de temps : 63 ps, 518 ps et 2,27 ns.
25 °C, THF, λ_{ex} = 320 nm.

Au vu de ces observations, on peut affirmer qu'au moins trois chemins de désexcitation radiatifs existent au sein de l'édifice triadique **108** (Figure IV-107). Ceci est en adéquation avec la présence d'une espèce riche en électrons (TPA) et de deux modules fluorescents (TDPP, BODIPY). La résolution temporelle de la Camera Streak étant limitée à la picoseconde, l'utilisation de la technique pompe-sonde a été nécessaire pour la détermination des phénomènes responsables de l'extinction de la fluorescence.

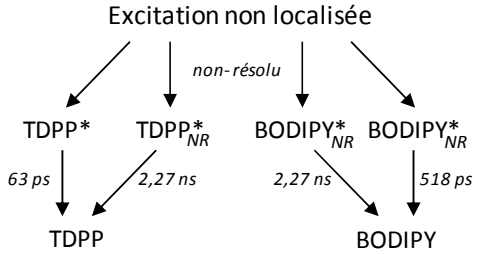


Figure IV-107. Schéma réactionnel déduit de l'étude de la fluorescence résolue dans le temps par Camera Streak.
(NR : espèce non réactive ne donnant pas de photoproduit, mais relaxant à l'état fondamental par un processus radiatif).

4.1.2. Détermination de la nature des mécanismes impliqués dans la décroissance de l'émission de la triade 108

Les expériences d'absorption transitoire ont été réalisées par technique pompe-sonde dans le THF à 25 °C sur la triade **108** et ses composés modèles (**102** et **107**), avec une excitation à 320 nm. Les spectres obtenus présentent l'évolution globale de l'absorption de la molécule étudiée à différents instants *t*.

4.1.2.1 Expériences d'absorption transitoire par pompe-sonde

4.1.2.1.1 Étude du composé modèle TPA/TDPP/TPA (**107**)

Une excitation du composé TPA/TDPP/TPA (**107**) à 320 nm conduit à l'excitation des modules TPA vers le premier état excité S_1 (TPA^*), ainsi qu'à l'excitation du module TDPP vers des niveaux excités plus élevés, notés S_n. Une relaxation vibrationnelle du $TDPP^{**}$ (S_n) vers son premier état excité, explicité par $TDPP^*$, a été observée sur une fenêtre temporelle d'environ 100 fs.

À 320 fs, on observe une absorption négative entre 520 et 760 nm, qui correspond au dépeuplement de l'état fondamental (GSB) et à l'émission stimulée (ES) du TDPP (Figure IV-108). Les contributions positives observées aux alentours de 500 nm et au delà de 760 nm correspondent à l'absorption de l'état excité (ESA). À 25 ps, on peut noter le déplacement du maximum d'absorption négative à 665 nm, correspondant à l'ES du TDPP ; les autres signaux sont légèrement affinés et traduisent une relaxation vibrationnelle des états excités. Une diminution progressive des signaux a été observée entre 1 ns et 2,5 ns, traduisant un retour à l'état fondamental S_0, en accord avec le temps de vie de 2,2 ns observé avec la camera Streak.

La courbe verte, correspondant à une moyenne de l'absorption transitoire à des temps > 25 ps, sera utilisée comme référence ($\Delta A_{TDPP*}(t)$) dans l'analyse globale de la triade **108**.

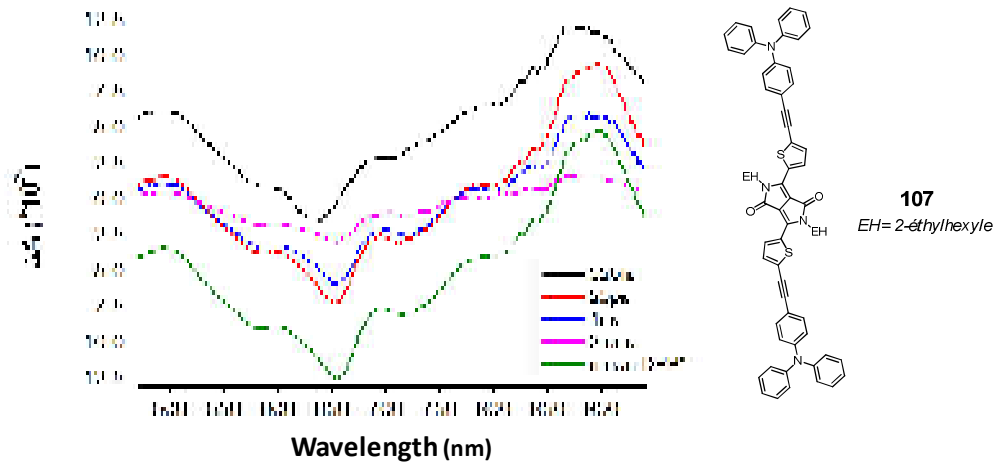


Figure IV-108. Absorption transitoire du composé 107 à 320 fs, 25 ps, 1 ns, 2,5 ns.
La référence spectrale utilisée dans les analyses suivantes correspond à la courbe verte ; 25 °C ; THF.

4.1.2.1.2 Étude du composé modèle TPA/BODIPY (**102**)

Comme observé précédemment pour le composé **107**, une irradiation de la dyade **102** à 320 nm a conduit à l'excitation du module TPA vers son premier état excité, ainsi qu'à l'excitation du module BODIPY vers des états énergétiques élevés, S_n. En 53 fs, on remarque entre 600 et

720 nm le GSB et une faible ES du BODIPY, mais surtout des ESA entre 450 et 570 nm (avec un pic caractéristique à 483 nm) et au-delà de 850 nm, qui correspondent à l'absorption de l'état excité S_1 du BODIPY (Figure IV-109). Ces observations traduisent donc une relaxation vibrationnelle du BODIPY** vers son premier état excité, explicité par BODIPY* en seulement 53 fs ; la relaxation vibrationnelle complète du BODIPY excité vers son niveau S_1 ayant été observé en quelques centaines de fs.

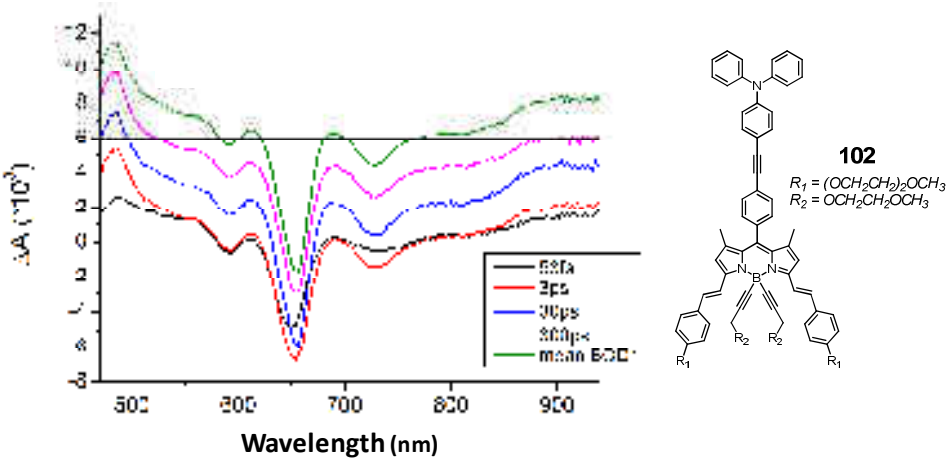


Figure IV-109. Absorption transitoire de la dyade modèle 102 à 53 fs, 3 ps, 30 ps, 300 ps.
La référence spectrale utilisée dans les analyses suivantes correspond à la courbe verte ; 25 °C ; THF.

Aucune modification significative n'a été observée entre 3 ps et 300 ps (Figure IV-109). Une décroissance quasi linéaire des signaux a été observée sur une fenêtre temporelle de quelques ns, conduisant au repeuplement de l'état fondamental. Ces valeurs sont en accord avec la durée de vie de 4,4 ns de l'état excité, déterminé par Camera Streak.

La courbe verte, correspondant à une moyenne de l'absorption transitoire à des temps > 30 ps sera utilisée comme référence $(\Delta A_{BODIPY^*}(t))$ dans l'analyse globale de la triade **108**.

4.1.2.1.3 Étude de la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**)

L'évolution temporelle de l'absorption transitoire de la triade **108** se révèle relativement complexe et est présentée dans la Figure IV-110. Pendant les premières ps, on remarque une augmentation de l'ESA à 483 nm et entre 830 et 950 nm. Par comparaison avec les références des composés **102** et **107** (courbes vertes Figure IV-108, Figure IV-109), il est possible d'affirmer que ces signaux sont respectivement représentatifs du BODIPY* et du TDPP*.

À 10,6 ps, on remarque une faible diminution du signal entre 830 et 950 nm, ainsi que de l'épaulement à 630 nm et une augmentation du signal à 483 nm. Toujours par analogie aux composés **102** et **107**, il semblerait que la population du TDPP* diminue et que celle du BODIPY*

augmente, correspondant à un transfert d'énergie par résonance du module TDPP vers le BODIPY.

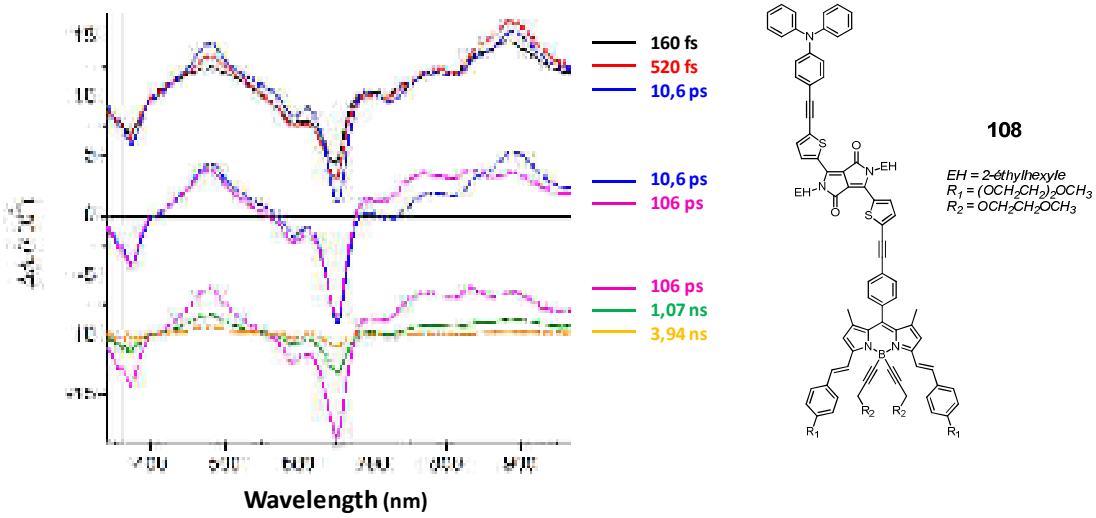


Figure IV-110. Absorption transitoire de la triade 108 à 160 fs, 520 fs, 10,6 ps, 106 ps, 1,07 ns et 3,94 ns. 25 °C, THF.

À 106 ps (courbe magenta de la partie B de la Figure IV-110), on peut noter une diminution de l'ESA aux alentours de 880 nm (TDPP*) et l'augmentation de l'ESA entre 680 nm et 820 nm, indiquant la formation d'une nouvelle espèce. Il est intéressant de remarquer que le signal à 483 nm, assimilé à BODIPY* est invariant, ce qui permet d'affirmer que cette espèce est externe à la formation de cette nouvelle espèce excité entre 680 et 820 nm.

Enfin, à des temps longs de l'ordre de la ns, on assiste à la décroissance des différents signaux, traduisant un retour de la triade à son état fondamental. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Camera Streak, où l'extinction de la triade avait été observée aux temps longs en 2,27 ns.

L'utilisation de la spectroscopie d'absorption transitoire par technique pompe-sonde a donc permis de mettre en évidence des phénomènes ultra-rapides qui n'avaient pus être observés par camera Streak, dont la résolution temporelle est limitée à la picoseconde. De plus, l'analyse des spectres d'absorption transitoire résolus dans le temps des composés **102** et **107** a permis d'obtenir des spectres référence, qui ont été nécessaires quant à la compréhension des phénomènes observés pour la triade **108**.

4.1.2.2 Analyse globale et modélisation

La déconvolution des spectres d'absorption transitoire (DADS) peut être réalisée par une analyse globale utilisant l'équation ci-dessous, permettant ainsi de déterminer la nature des espèces et leur état (fondamental, excité, radicalaire, etc) présentes à un instant t. Il est important

de préciser que lors de la représentation graphique des modélisations, une valeur négative a été attribuée aux espèces disparaissant, tandis qu'une contribution positive à l'absorption a été attribués aux espèces formées.

$$\Delta_A(t,\lambda) = d \times \sum_i DAS_i(\lambda) \times exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right)$$

où Δ_A : absorption à une longueur d'onde à un instant t ; d : épaisseur de l'échantillon ; $DAS_i(\lambda) \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right)$: spectres associés de déclin, proportionnels aux espèces formées et disparaissantes au temps t .

Au vu de la position relative des niveaux énergétiques des différents modules de la triade **108**, déterminés précédemment par voltampérométrie cyclique (Figure IV-91) et sachant que le module TPA est susceptible de générer des espèces chargées par PET, on peut s'attendre à observer la formation du radical cation $TPA^{+\bullet}$ et des radicaux anions $TDPP^{-\bullet}$ ou $BODIPY^{-\bullet}$. Si l'on veut mettre en évidence des espèces à charges localisées ($D^{+\bullet}$ et $A^{-\bullet}$), la détermination préalable des spectres d'absorption des espèces radicalaires relatives à chaque module est indispensable.

4.1.2.2.1 Expériences de spectro-électrochimie

Les signatures spectrales des radicaux anions et cation susceptibles d'être générés au sein de l'édifice triadique (**108**) ont été obtenues par spectro-électrochimie,[340] en collaboration avec l'équipe de S. Ludwigs (Stuttgart, Allemagne). Les données obtenues sont présentées dans la Figure IV-111.

Les mesures réalisées sur le composé TPA (**99**) ont permis de mettre en évidence l'absorption du radical cation $TPA^{+\bullet}$ sous la forme d'une bande large entre 600 et 1000 nm, avec un maximum d'absorption aux alentours de 730 nm. Ces données sont en accord avec celles retrouvées dans la littérature pour des composés similaires.[341] Les profils d'absorption des radicaux anions $BODIPY^{-\bullet}$ et $TPA/TDPP^{-\bullet}/TPA$ ont été déterminés à partir du BODIPY (**92**) et du composé modèle TPA/TDPP/TPA (**107**). Chacun des deux composés présente une bande d'absorption étroite, située respectivement à 595 nm et à 753 nm.

[340] Kaim, W.; Fiedler, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3373-3382.
[341] a) Shida, T.; Hamill, W.H. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2369-2374. b) Yurchenko, O.; Freytag, D.; zur Borg, L.; Zentel, R.; Heinze, J.; Ludwigs, S. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 30-39.

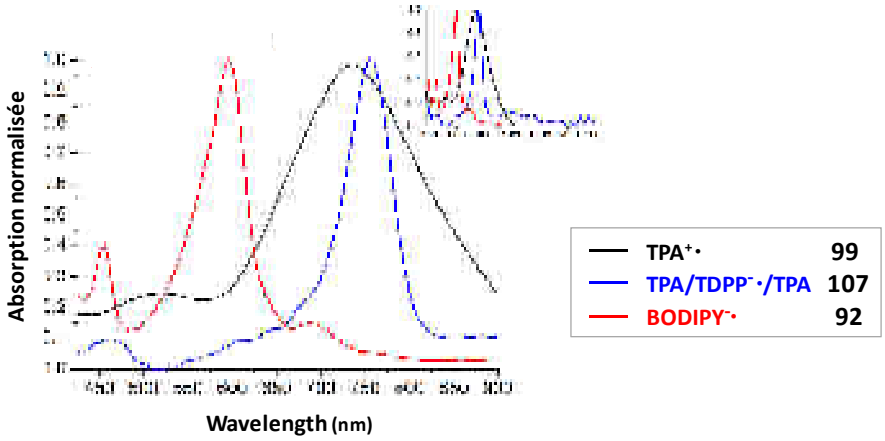


Figure IV-111. Spectres d'absorption normalisés du radical cation $TPA^{+\bullet}$, des radicaux anions $TPA/TDPP^{-\bullet}/TPA$ et $BODIPY^{-\bullet}$.

CH_2Cl_2 ; 20 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; vitesse de balayage 20 $mV.s^{-1}$; concentration en espèces actives ≈ 10^{-4} à 10^{-3} M). En encart : spectre global de 400 à 1600 nm.

4.1.2.2.2 Analyse globale du DADS de la triade **108** à 6,3 ps

Entre 520 fs et 10,6 ps, une diminution de l'ESA attribuée au TDPP* ainsi qu'une augmentation de l'ESA du BODIPY* avaient été observées lors des analyses pompe-sonde, respectivement entre 830 et 950 nm et à 483 nm (respectivement Figure IV-108 et Figure IV-109). La modélisation de l'absorption transitoire de la triade **108** à 6,3 ps est présentée dans la Figure IV-112, $\left(DADS\left(6{,}3\ ps\right) \propto \varepsilon_{BODIPY^*} - \varepsilon_{TDPP^*}\right)$. La contribution de l'ESA du TDPP* diminue entre 830 et 950 nm, témoignant d'une décroissance de l'espèce, tandis que la contribution centrée à 483 nm est globalement positive, témoignant du peuplement de l'état excité de BODIPY*. Les phénomènes observés entre 550 et 750 nm sont relativement complexes, et mettent en évidence un GSB du TDPP (ΔA<0), son ES (ΔA>0). Ces observations confortent l'idée d'un transfert d'énergie rapide de type RET du module TDPP* vers le BODIPY en 6,3 ps.

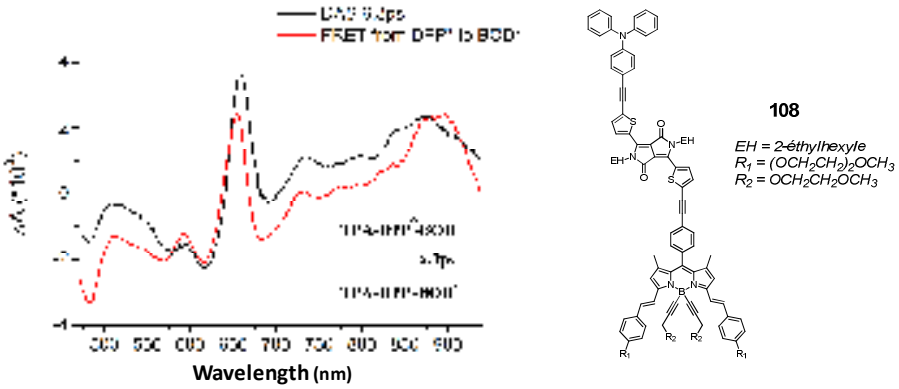


Figure IV-112. DADS de la triade 108 à 6,3 ps et sa modélisation.

La courbe noire correspond à l'expérience, la rouge correspond à la modélisation ; 25 °C ; THF.

4.1.2.2.3 Analyse globale du DADS de la triade **108** à 52 ps

À 52 ps, la DADS de la triade **108** présente une contribution positive entre 500 et 650 nm et au-delà de 850 nm, mettant respectivement en évidence le GSB et de l'ES de TDPP, ainsi que celle de TDPP*. Une contribution négative intense a également été observée entre 650 et 850 nm, témoignant de la formation de nouvelles espèces.

En croisant ces résultats avec les données de spectro-électrochimie, il a été possible de modéliser ce DADS de la triade **108** par la somme du GSB, de l'ES et de l'ESA de TDPP, de l'ES du TDPP* et la formation des radicaux $TDPP^{-\bullet}$ et $TPA^{+\bullet}$. La modélisation du DADS de la triade **108** à 52 ps est présentée dans la Figure IV-113, $\left(DADS\left(52\ ps\right) \propto \varepsilon_{TDPP} + \varepsilon_{TDPP^{-\cdot}} + \varepsilon_{TPA^{+\cdot}} - \varepsilon_{TDPP^{*}}\right)$. Cette expérience a donc permis de mettre en évidence la formation d'un état à transfert de charge (TC) entre TPA et TDPP, noté [$TPA^{+\bullet}$ $TDPP^{-\bullet}$], expliquant les variations importantes observées aux alentours de 680 à 820 nm en absorption transitoire, dans une fenêtre temporelle entre 10,6 ps et 106 ps (zone B de la Figure IV-110).

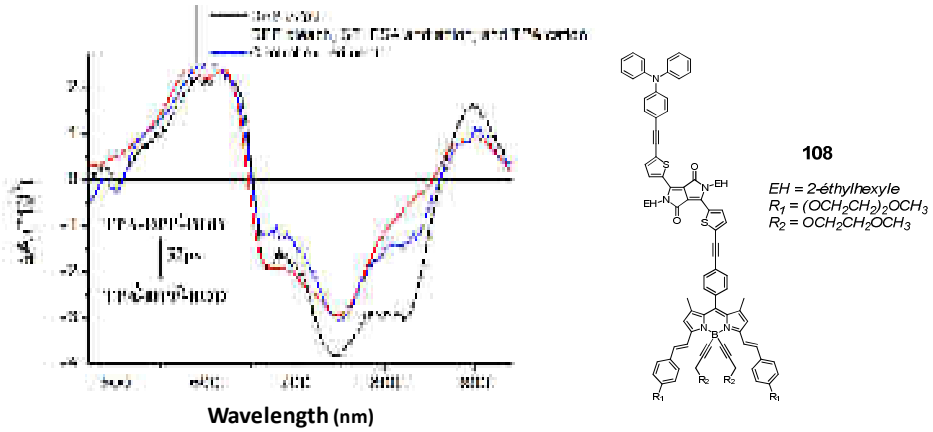


Figure IV-113. DADS de la triade 108 à 52 ps , sa modélisation et une expérience de contrôle.
La courbe noire correspond à l'expérience, la rouge correspond à la modélisation et la bleue à l'expérience de contrôle ; 25 °C ; THF.

4.1.2.2.4 Analyse globale du DADS de la triade **108** à 500 ps

Le DADS de la triade **108** à 500 ps et sa modélisation sont présentées dans la Figure IV-114. Une contribution positive à 483 nm et entre 670 et 950 nm a été observée, mettant en évidence la disparition de BODIPY* et celle de l'état à TC [$TPA^{+\bullet}$ -$TDPP^{-\bullet}$]. De plus, aucune ES du BODIPY ou de TDPP n'a été observée au-delà de 660 nm. Ces observations ont donc montré que deux processus de désexcitation non radiatifs ont lieu conjointement à 500 ps dans l'édifice triadique. Les deux bandes négatives observées entre 550 et 660 nm, confirment cette conclusion, puisqu'il s'agit des GSB du TDPP et du BODIPY. La modélisation du DADS à 500 ps peut donc être exprimée selon : $DADS\left(500\ ps\right) \propto -\varepsilon_{BODIPY^{*}} - \varepsilon_{TDPP^{-\cdot}} - \varepsilon_{TPA^{+\cdot}}$.

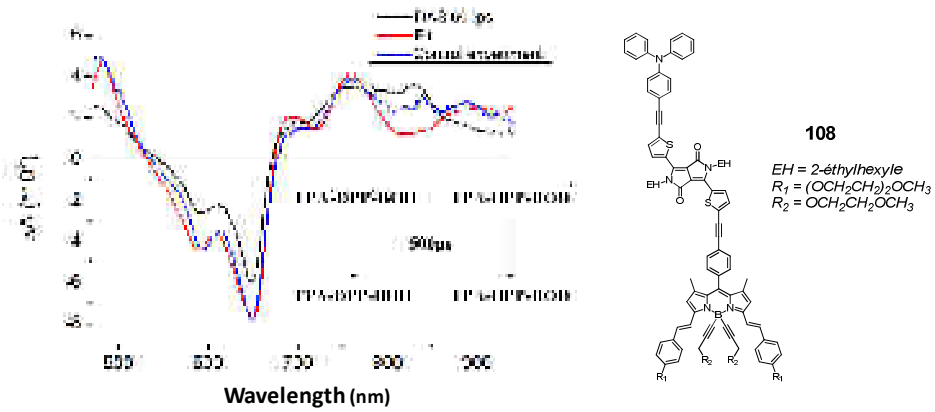


Figure IV-114. DADS de la triade 108 à 500 ps, sa modélisation et une expérience de contrôle.
La courbe noire correspond à l'expérience, la rouge correspond à la modélisation et la bleue à l'expérience de contrôle ; 25 °C ; THF.

Il faut toutefois souligner que la désexcitation non radiative de BODIPY* à 500 ps n'a pas été observée dans la molécule modèle TPA/BODIPY (**102**). L'assemblage des modules TPA, TDPP et BODIPY en édifice triadique résulte donc en la création d'au moins un nouveau chemin de désexcitation du module BODIPY, qui reste à déterminer. Une hypothèse à explorer serait la formation d'une espèce "étendue" à charges séparées de type [$TPA^{+\bullet}$-TDPP-$BODIPY^{-\bullet}$]. En utilisant l'équation de Rehm-Weller appliquée à notre cas (ci-dessous), il est possible de déterminer les énergies libres associées aux transferts d'électron photoinduits de TPA vers BODIPY* ou TDPP*.

$$\Delta G = E^{1/2}(TPA^{+}/TPA) - E^{1/2}(Accepteur/Accepteur^{-}) - \Delta G_{00}$$

en utilisant les potentiels électrochimiques de la triade **108** obtenus par voltampérométrie cyclique (Figure IV-91) $E_{1/2}(TPA^{+}/TPA)$ = -5,75 eV ; $E_{1/2}(BODIPY/BODIPY^{-})$ = -3,61 eV ; $E_{1/2}(TDPP/TDPP^{-})$ = -3,70 eV et ΔG_{00} = -1,91 eV, calculé à partir de la spectroscopie UV-vis de la triade **108** (Figure IV-102).

On remarque donc que l'énergie libre associée au $PET_{TPA/BODIPY*}$ (ΔG = -0,23 eV) est légèrement plus favorable à celle associée au $PET_{TPA/TDPP*}$ (ΔG = -0,14 eV). L'hypothèse formulée est acceptable et nécessite donc d'être considérée ; les résultats expérimentaux et les modélisations de cette hypothèse étant actuellement en attente.

4.1.2.2.5 Analyse globale du DADS de la triade **108** à 2,2 ns

À 2,2 ns, le DADS de la triade **108** présente des contributions positives à l'absorption à 483 nm (BODIPY*) et au-delà de 750 nm (TDPP*+BODIPY*) et des contributions négatives entre 590 nm et 735 nm, qui traduisent une disparition de BODIPY* et de TDPP* par émission

de fluorescence et repeuplement de l'état fondamental (ES+GSB) (Figure IV-115). La modélisation du DADS à 2,2 ns peut être exprimée selon : $DADS\,(2{,}2\,ns) \propto -\varepsilon_{BODIPY^*} - \varepsilon_{TDPP^*}$.

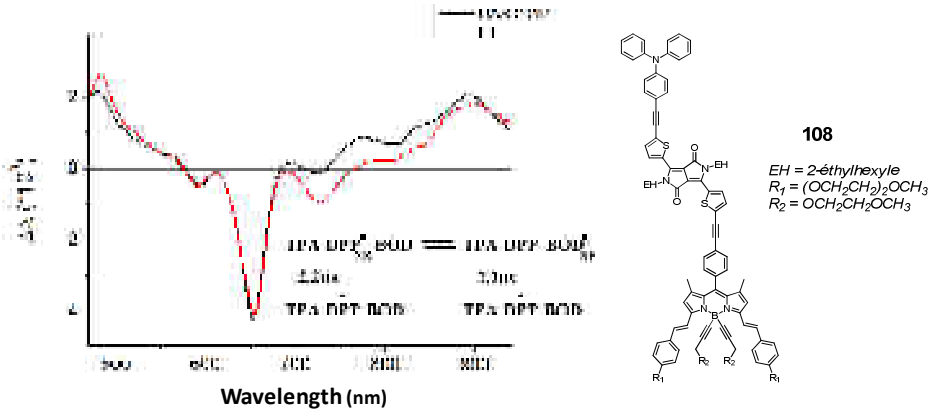


Figure IV-115. DADS de la triade 108 à 2,2 ns et sa modélisation.
La courbe noire correspond à l'expérience, la rouge correspond à la modélisation ; 25 °C ; THF ; NR : espèces non réactives.

L'analyse globale des spectres d'absorption transitoire de la triade **108** dans le THF a ainsi révélé l'existence de cinq chemins de désexcitation, opérant à des fenêtres temporelles différentes. Une représentation schématique est présentée dans la Figure IV-116.

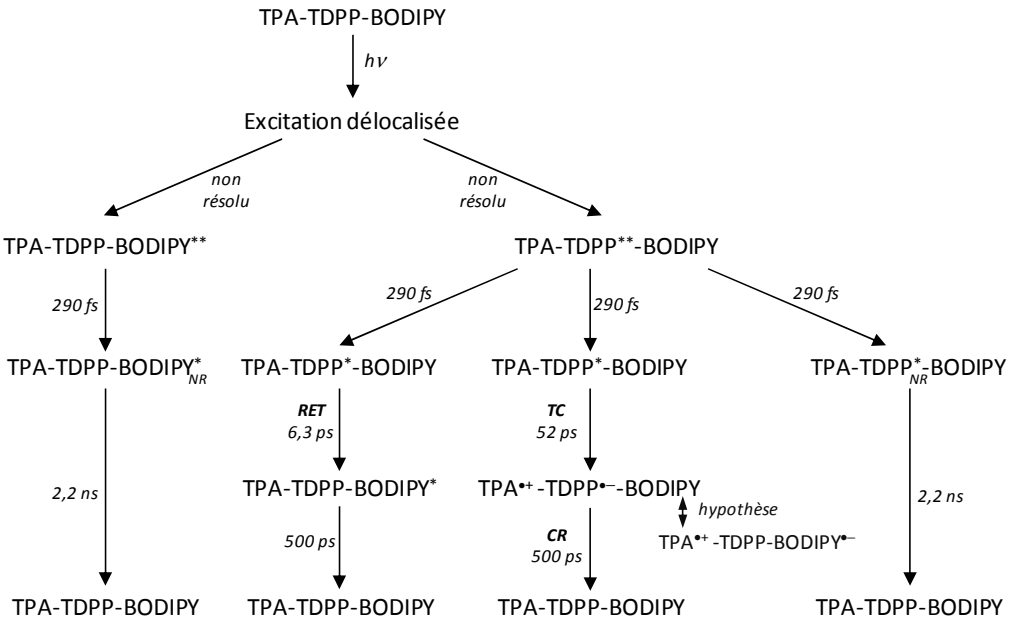


Figure IV-116. Schéma réactionnel illustrant les différents chemins de désexcitation de la triade 108, obtenus par analyse globale des DADS.
RET : transfert d'énergie par résonance ; TC : transfert de charge ; CR : recombinaison des charges.

4.1.3. Quantification du RET observé au sein de la triade 108

Une estimation de l'efficacité du transfert d'énergie, observé du module TDPP vers le BODIPY dans le THF, a été réalisée grâce au logiciel *PhotoChemCAD V2.1*.,[342] développé par l'équipe de J.S. Lindsey.[343]

Des approximations ont été réalisées sur le facteur d'orientation (κ^2) et sur la distance entre les modules BODIPY et TDPP. Une distance de 15 Å entre le module TDPP et le module BODIPY a été utilisée, déterminée par une minimisation de la structure triadique **108** avec le logiciel *Spartan '10 V1.1.0.*.[344] Un facteur d'orientation dipolaire moyen ($\kappa^2 = 2/3$) a été utilisé, justifié par l'anisotropie supposée de l'orientation des dipôles des modules TDPP et BODIPY dans l'état excité au sein de la triade **108**.[345]

Une efficacité de transfert d'énergie du TDPP vers le BODIPY de 99,9% a ainsi pu être déterminée par le logiciel PhotoChemCAD, avec une constante de vitesse de transfert de 1,1 ps et une distance de Förster de 55,4 Å. La vitesse de transfert calculée à l'aide du logiciel est du même ordre de grandeur que celle déterminée expérimentalement (6,3 ps) par technique pompe-sonde ; les résultats théoriques sont donc bien en accord avec les résultats expérimentaux.

4.1.4. Expérience complémentaire d'émission à basse température

N'ayant pas réussi à identifier le chemin de désexcitation opérant à 500 ps dans la triade **108**, nous avons réalisé, avec l'aide du Dr. G. Ulrich, des mesures d'émission à basse température dans le méthyle THF. L'émission observée pour la triade **108** lors d'une excitation à 520 nm est présentée dans la Figure IV-117.

On observe une séquence vibronique ($\bar{\nu} \approx 1320$ cm^{-1}) d'un signal d'émission à 669, 733 et 813 nm, qui ressemble fortement aux spectres d'émission obtenus précédemment à 25 °C dans le THF pour la triade **108** (Figure IV-102). On remarque également deux autres signaux à 1040 nm et 1338 nm, qui correspondent respectivement à l'harmonique du signal d'excitation à 520 nm et à l'harmonique de la première bande de fluorescence, observée à 669 nm.

À priori aucun signal d'une émission de type triplet n'a été observée pour la triade **108**. Cependant, aucune mesure du temps de vie associé à la séquence vibronique observée entre

[342] PhotoChemCAD, logiciel développé par Lindsey, J.S. *et al.* disponible en utilisation libre www.photochemcad.com.
[343] a) Du, H.; Fuh, R.-C.A.; Li, J.; Corkan, L.A.; Lindsey, J.S. *Photochem. Photobiol.* **1998**, *68*, 141-142. b) Dixon, J.M.; Taniguchi, M.; Lindsey, J.S. *Photochem. Photobiol.* **2005**, *81*, 212-213.
[344] Spartan '10, logiciel développé par Wavefunction, Inc. http://www.wavefun.com/index.html et disponible par le biais de l'Université de Strasbourg.
[345] Dale, R.E.; Eisinger, J.; Blumberg, W.E. *Biophys. J.* **1979**, *26*, 161-194.

669 nm et 813 nm n'a été réalisée. Des mesures approfondies, surtout de la deuxième bande d'émission à 733 nm devraient être menées, afin d'affirmer avec certitude qu'il ne s'agit pas de deux signaux émissifs (singulet et triplet) superposés. En effet, plusieurs travaux ont reporté une émission de type triplet de BODIPYs dans la zone de 730 à 780 nm.[346]

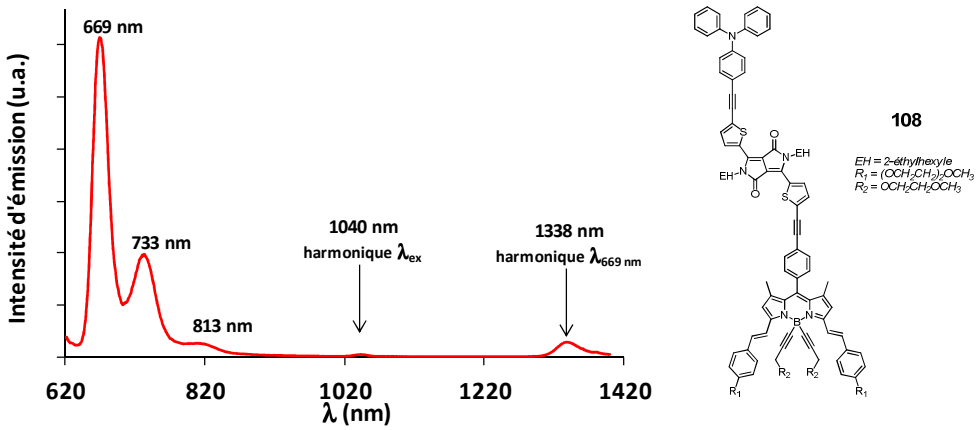


Figure IV-117. Spectre d'émission de la triade 108 à basse température.
77K, méthyl THF dégazé, λ_{ex} = 520 nm.

4.1.5. Études complémentaires à mener

Le concept de concentration d'énergie par transfert d'énergie du module TDPP vers le BODIPY a donc été validé par ces expériences de spectroscopies ultra-rapides. Ce transfert d'énergie par RET est quasi quantitatif (99,9%) et a été observé en quelques picosecondes. L'énergie du système triadique serait donc localisée sur le module BODIPY et favorable à un transfert d'énergie avec un accepteur en OPV. Ces études ont toutefois été menées en solution et l'occurrence d'un RET intramoléculaire nécessiterait d'être étudiée en films.

La formation de l'état à transfert de charge intramoléculaire [$TPA^{+\bullet}$ -$TDPP^{-\bullet}$] en 52 ps, conduisant à une perte de l'énergie absorbée par le système par un retour à l'état fondamental, ne constituerait pas forcément une limitation quant à des applications en OPV. En effet, ce TC intramoléculaire a été mis en évidence par des expériences réalisées sur un matériau pur. En OSC, une deuxième variable doit être intégrée, à savoir les relations intermoléculaires avec le matériau accepteur (PCBM par exemple).[347] Des études spectroscopiques complémentaires devraient être menées sur un mélange donneur/accepteur, en solution, puis en films.

[346] a) Nastasi, F.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Diring, S.; Ziessel, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3982-3986. b) Nastasi, F.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Olivier, J.-H.; Ziessel, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7392-7402.
[347] Zhao, Y. ; Liang, WZ. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1075-1087.

5. Applications des triades TPA/PDPP/BODIPY (113) et TPA/TDPP/BODIPY (108) en cellules solaires à hétérojonctions volumiques

Les performances photovoltaïques de ces assemblages triadiques ont été mesurées en cellules à hétérojonctions volumiques, en collaboration avec le Dr N. Leclerc (ICPEES, Strasbourg) et les Pr P. Lévêque et T. Heiser (ICube, Strasbourg).

5.1. Triade TPA/PDPP/BODIPY (113)

5.1.1. Élaboration des dispositifs et résultats

Des solutions de matériaux donneur/accepteur, à base de triade **113**/$PC_{61}BM$ (4 mg/mL), ont été préparées dans le $CHCl_3$ dans des ratios massiques 1:1 et 1:2. Ces solutions ont été déposées par spin-coating sur des substrats classiques (ITO, PEDOT/PSS). Les conditions utilisées (2200 rpm ; 600 rpm/s ; 180 s puis 2500 rpm ; 600 rpm/s ; 120 s ou 1500 rpm ; 400 rpm/s ; 180 s puis 2000 rpm ; 400 rpm/s ; 120 s ont permis d'obtenir qualitativement des dispositifs d'épaisseurs différentes. Enfin, les contacts en aluminium ont été déposés par évaporation thermique.

La caractérisation de ces dispositifs à mis en évidence des résultats sensiblement meilleurs pour les OSC présentant une couche active plus épaisse (i.e. ratio 1:2, 2^e conditions de dépôt). Différents recuits thermiques ont été effectués à 80 °C, 100 °C et 115 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV-16.

Tableau IV-16. Évolution des caractéristiques photovoltaïques d'une cellule composée de la triade 113/$PC_{61}BM$ en fonction des recuits thermiques effectués.
Ratio 1:2 ; 4 mg/mL $CHCl_3$; conditions de dépôt 1500 rpm ; 400 rpm/s ; 180 s puis 2000 rpm ; 400 rpm/s ; 120 s ; contacts en aluminium.

Recuit thermique	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	Rendement de conversion (%)
sans	315	1,84	30,6	0,32
80 °C, 10 min	590	1,78	31,5	0,33
100 °C, 15 min	610	2,42	30,8	0,46
115 °C, 30 min	560	2,53	30,1	0,43

On constate que les recuits thermiques en dessous de 115 °C permettent d'améliorer sensiblement les V_{oc} et J_{sc}. Ceci peut être principalement expliqué par une réorganisation des molécules et de meilleurs contacts avec les électrodes. Les résultats de conversion photovoltaïques obtenus restent tout de même très faibles (0,46% après un recuit à 100 °C, pendant 15 min).

Des problèmes d'agrégations ont été observés lors de l'élaboration de dispositifs dans des ratios supérieurs (1:3, 1:4) dans le $CHCl_3$, c'est pourquoi l'utilisation d'un mélange $CHCl_3$/chlorobenzène a été employée. Parmi les conditions testées avec ce mélange de solvants, le ratio 1:3 (triade **113**/$PC_{61}BM$) a été le plus efficace, permettant d'obtenir, après recuit, de valeurs de V_{oc} stables (~ 580 mV) et des valeurs de J_{sc} sensiblement plus élevées (~ 3,82 mA/cm²). Les meilleurs résultats obtenus pour la triade **113** sont présentés dans la Figure IV-118, où un rendement de 0,70% a été obtenu.

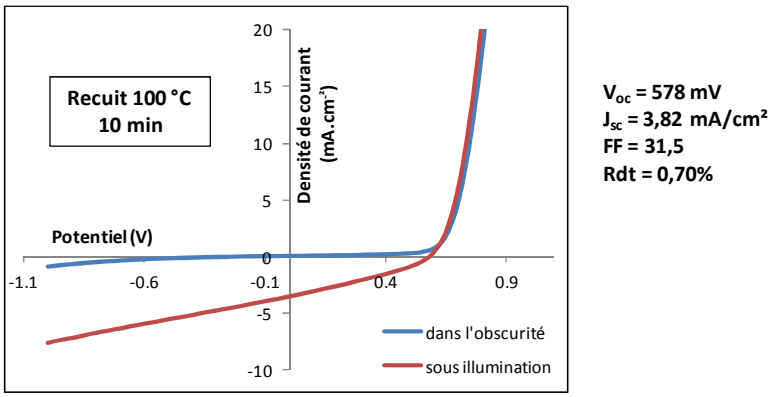


Figure IV-118. Courbes dans l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule photovoltaïque obtenue pour la triade 113.
Ratio triade 29/$PC_{61}BM$ (1:3) ; 4 mg/mL ; $CHCl_3$/chlorobenzène (1/1) ; contacts en aluminium.

Le matériau à base de la triade **113** présente des caractéristiques intéressantes avec un redressement brutal des courbes dans l'obscurité et sous illumination, représentatif de l'effet photovoltaïque créé. Les valeurs de V_{oc} obtenues sont classiques pour des matériaux à base de BODIPY, cependant les valeurs de J_{sc} sont très faibles et reflètent une extraction des charges non efficace. L'utilisation d'un autre accepteur ($PC_{71}BM$) ou la modification des contacts par un mélange Ca/Al n'a pas permis d'augmenter les performances de la triade **113**.

À titre d'indication, des OSC ont également été réalisées à base de l'édifice dyadique BODIPY/PDPP Br (**109**), qui dans des conditions similaires de dépôt ont permis d'obtenir un rendement de conversion maximal de 0,21%.

5.1.2. Mesures de la mobilité des charges au sein de la triade 113

L'élaboration de transistors à base de la triade **113** a été réalisée par le Dr S. Fall (ICube, Strasbourg), afin de déterminer les mobilités de trous. Une valeur de l'ordre de 10^{-8} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ a été obtenue. Cette valeur est très faible (habituellement 10^{-3} pour des matériaux organiques) ; on peut donc noter qu'il existe un écart très important entre la mobilité des trous et la mobilité des électrons (assurée par le $PC_{61}BM$ (μ_{e^-}~10^{-2} à 10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) au sein des matériaux testés. Dans ces

conditions, un transfert et une collecte efficaces des charges ne peuvent avoir lieu convenablement. Ces phénomènes ayant été illustrés par les faibles valeurs de J_{sc} obtenues.

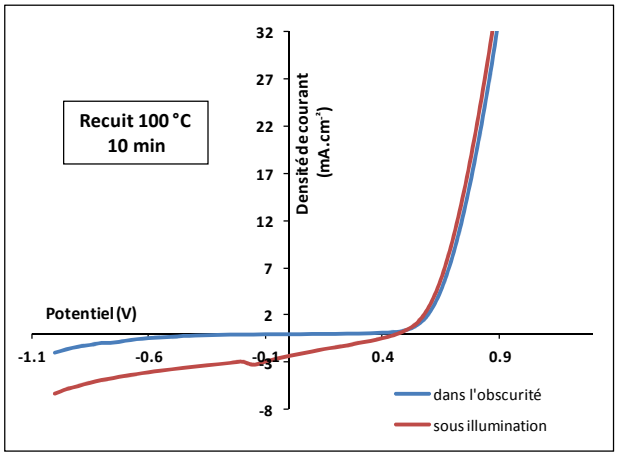
5.2. Triade TPA/TDPP/BODIPY (108)

5.2.1. Élaboration des dispositifs et résultats

Au vu des résultats obtenus pour la triade **113**, nous avons directement décidé de travailler avec un mélange de solvant $CHCl_3$/chlorobenzène (1/1). Les matériaux ont été élaborés selon le même protocole avec des ratios massiques (1:1 ; 1:2 ; 1:3 et 1:4) de triade **108**/$PC_{61}BM$ (4 mg/mL). Des contacts en aluminium ont été déposés par évaporation thermique.

La plupart des cellules photovoltaïques élaborées ont présenté des courts-circuits de manière récurrente et n'ont donc pas été mesurées. Différentes conditions de recuits ont été testées et les conditions optimales ont été obtenues à 100 °C pendant 10 min. Les caractéristiques de la meilleure cellule obtenue sont présentées dans la Figure IV-119.

La Figure IV-119 met en évidence un effet photovoltaïque similaire à celui observé pour la triade **113**, mais révèle une génération de charges moins importante. On peut également noter que la tension de court-circuit est plus faible avec une valeur de V_{oc} = 491 mV. À nouveau, de faibles valeurs de densité de courant ont été mesurées, avec une densité moyenne de 2,5 $mA.cm^{-2}$. Un faible rendement de conversion photovoltaïque de 0,42% a été obtenu pour ces matériaux.



V_{oc} = 491 mV
J_{sc} = 2,68 mA/cm²
FF = 32
Rdt = 0,42%

Figure IV-119. Courbes dans l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule photovoltaïque obtenue pour la triade 108.
Ratio triade 108/$PC_{61}BM$ (1:2) ; 4 mg/mL ; $CHCl_3$/chlorobenzène (1/1) ; contacts en aluminium).

Les résultats photovoltaïques étant assez décevants, aucune amélioration n'a été envisagée pour la triade **108**. Les valeurs de mobilités de trous n'ont pas été communiquées.

À titre d'indication, des OSC ont également été réalisées à base des édifices dyadiques BODIPY/TDPP (**103**) et BODIPY/TDPP Br (**104**), qui dans des conditions similaires de dépôt ont permis d'obtenir des rendements de conversion respectif de 0,43% et de 0,50%, après un recuit à 80 °C pendant 10 min. Ces résultats ont été rationnalisés par l'obtention de tensions de court-circuit légèrement plus élevées, respectivement de 501 mV et 593 mV.

Les autres édifices dyadiques et triadiques synthétisés n'ont pas fait l'objet de tests en OSC.

Conclusion et perspectives

Au cours de ces travaux, nous avons cherché à développer des édifices triadiques capables de concentrer l'énergie lumineuse, de manière analogue à la photosynthèse. Pour cela, deux types de processus ont été envisagés : une concentration d'énergie par transfert d'énergie électronique (EET) et par un enrichissement en densité électronique liée à un transfert d'électron photo-induit (PET).

Afin de capter un maximum de photons sur le spectre UV-visible, deux familles de chromophores ont été ciblées : celle des dicétopyrrolopyrroles et celle des BODIPYs. Les propriétés photophysiques de ces deux familles peuvent être modulées par un choix adéquat des substituants sur le squelette de ces composés. Les composés DPPs présentent classiquement des absorptions larges en dessous de 600 nm ; c'est pourquoi nous avons décidé de travailler avec un BODIPY fonctionnalisé dans les positions *3*- et *5*- par des groupements styryles, qui présentent une absorption jusqu'à 680 nm. La situation considérée étant favorable à l'obtention d'un transfert d'énergie par résonance entre les deux chromophores.

Un enrichissement en densité électronique a été envisagée par l'insertion d'un module triphénylamine, dont les propriétés électro-actives de type PET sont bien documentées dans la littérature, et permettrait donc de favoriser une séparation des charges. Dans un premier temps, la triphénylamine mono-bromée commerciale a été utilisée. Dans un second temps, nous avons procédé à la synthèse d'une triphénylamine enrichie en densité électronique ($TPA(OMe)_2$), par des réactions de couplage d'Ullmann. Cette réaction est généralement utilisée entre des diphénylamines substituées et le *p*-bromoiodobenzène, afin de limiter le nombre de sous produits de réaction. Des conditions optimales de synthèse et de purification ont été développées au laboratoire, afin d'obtenir sélectivement, avec un très bon rendement de 78%, la $TPA(OMe)_2$ mono-bromée **100** par couplage d'Ullmann entre le *p*-iodoanisole et la *p*-bromoaniline commerciaux.

L'assemblage de ces modules en édifices triadiques, de type triphénylamine/DPP/BODIPY, a été réalisé par des réactions successives pallado-catalysées de Sonogashira, généralement obtenus avec de bons rendements. L'insertion de ponts acétyléniques entre ces composés garantissant cependant la conservation de l'intégrité de chaque module. Afin de comprendre les processus intervenant au sein de ces édifices, des molécules dyadiques ou triadiques modèles, de type triphénylamine/DPP ou DPP/BODIPY ont également été synthétisées par couplages croisés de Sonogashira.

L'ensemble de ces molécules a entièrement été caractérisé par des techniques classiques de RMN et d'analyses élémentaires et leurs propriétés photophysiques ont été étudiées par spectroscopie statique UV-visible. Les résultats ont montré qu'au sein de chacun des édifices triadiques et dyadiques composé de deux chromophores DPP/BODIPY, un transfert d'énergie de type RET a été observé par une émission aux alentours de 660 nm, indépendamment du solvant utilisé (THF ou toluène). Le concept de transfert d'énergie a donc été validé, avec une efficacité de 99,9% dans le cas de la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**). On peut également noter que les édifices triadiques synthétisés présentent une absorption panchromatique sur la fenêtre UV-visible, de 300 à 700 nm, avec des coefficients d'absorption molaire élevés. Cette qualité est donc très intéressante pour des applications en cellules solaires organiques, où un maximum de photons peut être capté.

L'insertion du module triphénylamine sur le BODIPY n'a pas entrainé de modifications des propriétés d'émission de ce dernier. En revanche, les édifices dyadiques ou triadiques intégrant les modules triphénylamine et DPP ont montré une diminution importante des RQF et des temps de vie des états excités.

La compréhension des phénomènes associés à ces déclins a été réalisée par des études de spectroscopies ultra-rapides résolues dans le temps, associées à des études de spectro-électrochimie. L'étude de la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**), réalisée en collaboration avec les équipes de S. Haacke (IPCMS, Strasbourg) et S. Ludwigs (Stuttgart, Allemagne) a ainsi révélé cinq chemins de désexcitation au sein de cet édifice triadique, dans une fenêtre temporelle de quelques femtosecondes à 2,27 ns. L'analyse globale des spectres d'absorption transitoire a notamment montré la formation d'un état de charge [$TPA^{+\bullet}$-$TDPP^{-\bullet}$] en 52 ps. Une désexcitation non radiative vers l'état fondamental de ce TC a été observée en 500 ps. Aucune signature spectrale du radical anion du BODIPY, ni de formation d'un état de transfert de charge délocalisé sur l'ensemble de la triade n'a pour l'instant été observée.

L'étude des phénomènes associés au déclin de la fluorescence de la triade **108** a été difficile de part les similitudes spectrales d'émission du DPP et du BODIPY considérés. Ces travaux sont pionniers pour de tels édifices et constituent une référence certaine dans le domaine de la science des matériaux, notamment avec les caractérisations spectro-électrochimiques des radicaux anions et cations des chromophores. Les publications afférentes à ces travaux sont en préparation.

L'étude de la triade TPA/PDPP/BODIPY (**113**) est toujours en cours à ce jour par le Pr. A. Harriman (Newcastle, Grande-Bretagne). Les phénomènes observés au sein de cet édifice devraient être plus facilement identifiables, du fait d'une plus grande différence des longueurs d'onde d'absorption et d'émission des modules PDPP et BODIPY respectifs.

Les triades TPA/TDPP/BODIPY (**108**) et TPA/PDPP/BODIPY (**113**) ont fait l'objet de tests en cellules solaires organiques à hétérojonctions volumiques. Ces dispositifs ont montré un redressement significatif des courbes de courant en fonction du potentiel, correspondant à un effet photovoltaïque marqué. Néanmoins, les résultats respectifs obtenus de 0,42% et 0,70% sont très faibles et peuvent être expliqués par les très faibles mobilités de trous mesurées (10^{-6} à 10^{-8} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$). Les faibles valeurs de densité de courant mesurées sont également représentatives d'une mauvaise extraction des charges générées. À ce jour, aucune étude de morphologie des couches actives n'a été menée. Il pourrait être intéressant d'y observer l'organisation des triades vis-à-vis du $PC_{61}BM$, notamment à l'interface avec les nombreuses chaînes polyoxyéthylènes du BODIPY.

Chapitre V. Synthèse de matériaux de type *p* à base de BODIPY et d'amines tertiaires pour des applications photovoltaïques

Introduction

Depuis plus d'une décennie, les matériaux à base d'amines aromatiques tertiaires suscitent un intérêt croissant en science des matériaux et plus particulièrement en optoélectronique. Ce phénomène peut être expliqué par les propriétés intrinsèques exceptionnelles de transport des trous et d'enrichissement de la densité électronique de ces composés, conférées par l'atome central d'azote.[131,132,348] L'application de ces composés dans des dispositifs photovoltaïques, de type DSSCs ou à hétérojonctions volumiques, est classiquement effectuée par association avec des chromophores, afin d'obtenir des matériaux avec un caractère de type D-A-D (donneur-accepteur-donneur). De tels assemblages sont hautement souhaitables en photovoltaïque organique, puisqu'ils permettent de diminuer considérablement la bande interdite du matériau et de faciliter la séparation des charges par la création d'un gradient de densité électronique (champ électrique interne) dans le matériau structuré.[109] Au sein de ces édifices, deux classes de chromophores ont été étudiées intensivement à savoir les dicétopyrrolopyrroles (DPPs) [128,349] et les BODIPYs.[314,350,351]

En plus des modifications synthétiques, nécessaires pour moduler les propriétés spectroscopiques des molécules, de nombreuses recherches se focalisent sur l'organisation de ces dernières au sein de la couche active. C'est le cas par exemple des performances en photovoltaïque, qui sont en partie gouvernées par l'existence de chemins de percolation bien définis, assurant une bonne extraction des charges générées au sein des matériaux. Des solutions potentielles peuvent être envisagées par l'utilisation de matériaux ayant une tendance naturelle à

348 Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 11, 1719-1730.
349 a) Jeong, B.-S.; Choi, H.; Cho, N.; Ko, H.M.; Lim, W.; Song, K.; Lee, J.K.; Ko, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1731-1740. b) Qu, S.Y.; Wang, B.; Guo, F.L.; Li, J.; Wu, W.J.; Kong, C.; Long, Y.T.; Hua, J.L. *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 3, 1384-1393. c) Ji, C.; Yin, L.; Wang, L.; Jia, T.; Meng, S.; Sun, Y.; Li, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4019-4026.
350 Lin, H.-Y.; Huang, W.-C.; Chen, Y.-C.; Chou, H.-H.; Hsu, C.-Y.; Lin, J.T.; Lin, H.-W. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8913-8915.
351 Kolemen, S.; Cakmak, Y.; Ozdemir, T.; Erten-Ela, S.; Buyuktemiz, M.; Dede, Y.; Akkaya, E.U. *Tetrahedron*, in press, DOI: 10.1016/j.tet.2014.03.049.

s'auto-organiser, il s'agit des cristaux liquides.[352] L'agencement ordonné des molécules mésogènes peut être observé selon trois types de phases : nématique, smectique et colonnaire. Récemment, Geerts *et al.* ont discuté l'utilisation de matériaux discotiques, dont la tendance à l'organisation en phases colonnaires, a prouvé son efficacité dans des dispositifs optoélectroniques.[353]

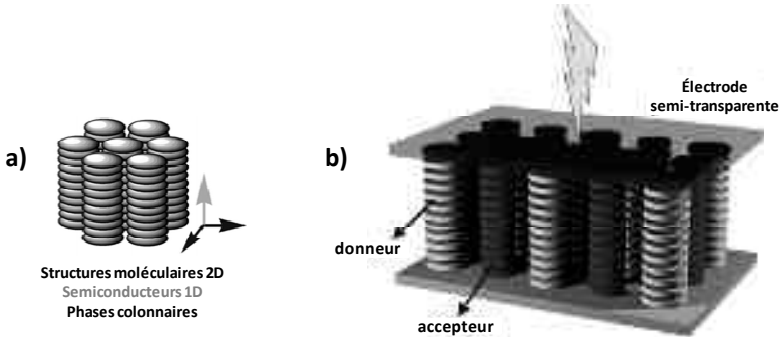


Figure V-1. Schématisation de l'organisation de matériaux discotiques en phases colonnaires.[353]
a : matériau pur, b : matériaux de types *p* et *n* dans une configuration de dispositif photovoltaïque à hétérojonctions volumiques.

Objectif de ce chapitre

Ces travaux ont pour but d'étudier les propriétés photovoltaïques de nouveaux matériaux composés d'un chromophore de type BODIPY, dont les propriétés optiques et électroniques ont été modifiées par l'insertion de dérivés de type triphénylamine. Les composés ainsi obtenus présenteront un caractère de type D-A-D. Une modification supplémentaire a été réalisée en position *pseudo-méso* du BODIPY, à savoir l'insertion d'un groupement gallate, connu pour ses propriétés d'organisation en phase colonnaire,[354] afin d'apporter une structuration dimensionnelle aux matériaux et d'augmenter leurs performances en OSC[355] (Figure V-2).

[352] Gray, G.W. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, Academic Press, London-New York, **1962**.
[353] Sergeyev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y.H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902-1929.
[354] a) Ma, X.-J.; Yang, Y.-L.; Deng, K.; Zeng, Q.-D.; Wang, C.; Zhao, K.-Q.; Hu, P.; Wang, B.Q. *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 2615-2620. b) Pisula, W.; Tomović, Z.; Wegner, M.; Graf, R.; Pouderoijen, M.J.; Meijer, E.W.; Schenning, A.P.H.J. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2968-2977.
[355] Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Häussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etzbach, K.H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature* **1994**, *371*, 141-143.

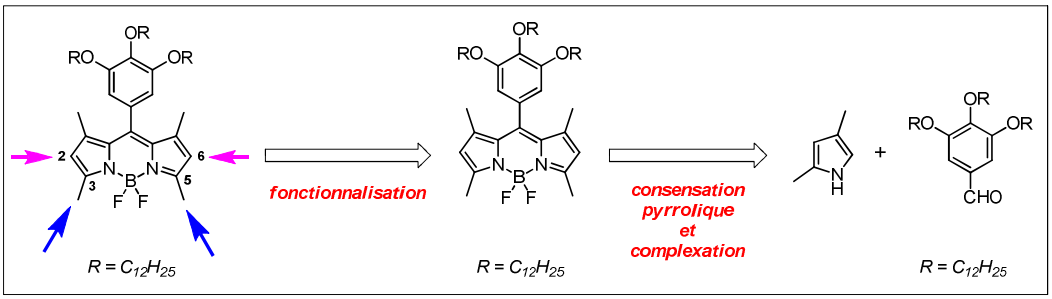


Figure V-2. Schéma rétro-synthétique de la synthèse des matériaux BODIPY/amines tertiaires.

Cette étude a été motivée par l'accès relativement rapide à des matériaux intéressants pour des applications en photovoltaïque, comme l'ont suggérés les récents travaux, issus de la collaboration entre E.U. Akkaya et M. Grätzel en DSSC,[356] ainsi que ceux de Zhao *et al.* en cellules à hétérojonctions volumiques.[357]

Cette étude présentera tout d'abord la synthèse des nouveaux matériaux, puis leurs propriétés optiques et électroniques seront discutées. Enfin, leurs applications en cellules photovoltaïques à hétérojonctions volumiques seront présentées.

1. Synthèse des nouveaux matériaux de type BODIPY-amines aromatiques tertiaires

La synthèse du 8-dodecyloxyphenyl-1,3,5,7-tétraméthyle BODIPY (**22**), abrégé dans la suite du chapitre par BODIPY gal_{12}, va être présentée dans un premier temps. Sa fonctionnalisation dans les positions *3*- et *5*- ou les positions *2*- et *6*- sera ensuite abordée.

1.1. Synthèse du BODIPY

La synthèse du BODIPY gal_{12} (**22**), avait déjà été décrite en 2009 par Liu *et al.* 358 par condensation en milieu acide du 2,4-diméthylpyrrole commercial avec le 3,4,5-tridodécyloxybenzaldéhyde (**121**), synthétisé au préalable (Figure V-3). Le BODIPY (**22**) a été obtenu en une réaction "one-pot" avec un rendement de 30%. Le rendement global de réaction, incluant la synthèse du 3,4,5-tris-*n*-dodécyloxybenzaldéhyde étant de 18% sur quatre étapes.

---

[356] Kolemen, S.; Bozdemir, O.A.; Cakmak, Y.; Barin, G.; Erten-Ela, S.; Marszalek, M.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S.M.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M.; Akkaya, E.U. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 949-954.
[357] Zhao, H.; Wang, B.; Liao, J.; Wang, H.; Tan, G. *Tet. Lett.* **2013**, *54*, 6019-6022.
[358] Donuru, V.R.; Vegesna, G.K.; Velayudham, S.; Meng, G.; Liu, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5354-5366.

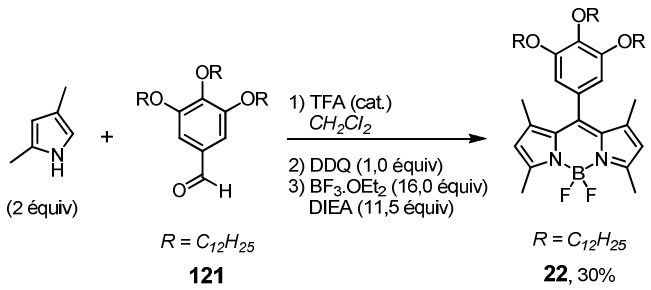


Figure V-3. Synthèse du BODIPY 22 réalisée par Liu *et al.*,[358] par condensation pyrrolique avec le 3,4,5-tridodécyloxybenzaldéhyde (121).

Ce protocole a été retenu et reproduit afin d'obtenir le BODIPY gal_{12} (**22**) (Figure V-4). Dans un premier temps, le 3,4,5-tris-*n*-dodécyloxybenzaldéhyde (**121**) a été synthétisé de manière analogue au 3,4,5-tris-*n*-hexyloxybenzaldéhyde (**46**), dont la synthèse a été présentée dans le chapitre III.[280]

La première étape consiste en l'alkylation du 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle commercial, par un excès de bromure de dodécane en présence de KI et de K_2CO_3 dans le DMF. Le 3,4,5-tris-*n*-dodécylbenzoate de méthyle (**122**) a été obtenu avec un rendement de 92%. La réduction de l'ester **122** a ensuite été réalisée par un excès d'hydrure d'aluminium et de lithium dans le THF à 0 °C, permettant d'obtenir l'alcool benzylique (**123**) quasi quantitativement (99%). Enfin, une oxydation du composé (**123**), dans des conditions douces avec un excès de MnO_2 dans le CH_2Cl_2, a conduit à l'obtention du 3,4,5-tris-*n*-dodécyloxybenzaldéhyde (**121**) avec un rendement de 97% (Figure V-4). On peut noter que les composés **122**, **123** et **121** ont été obtenus avec de très bons rendements et leur purification n'a pas nécessité de colonne de chromatographie.

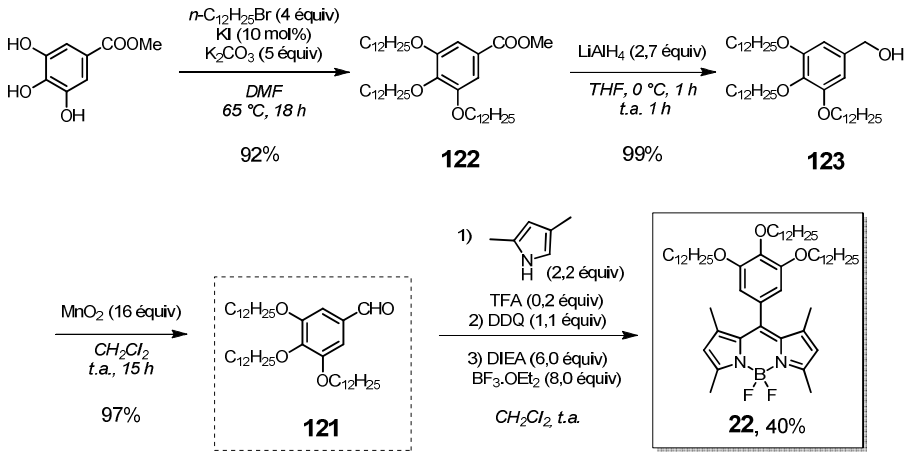


Figure V-4. Synthèse du BODIPY gal_{12} (22) en quatre étapes.

Le BODIPY gal_{12} (**22**) a enfin été synthétisé en trois étapes réalisées en une réaction "one-pot". La condensation entre le 2,4-diméthylpyrrole commercial et le 3,4,5-tris-*n*-dodécyloxybenzaldéhyde (**121**) a tout d'abord conduit à la formation du dipyrrométhane intermédiaire, qui a été oxydé en dipyrrométhène correspondant par l'utilisation de DDQ. Enfin, la complexation de ce second intermédiaire a été réalisée par l'addition de $BF_3.OEt_2$ en présence d'une base. Une purification en deux temps par colonnes de chromatographie successives a conduit en l'obtention du BODIPY (**22**), sous la forme d'un liquide orange visqueux, avec un rendement de 40%, sensiblement supérieur à celui de Liu *et al.*.[358] Un rendement global de synthèse de 35% a été obtenu sur quatre étapes.

La caractérisation RMN ^1H du BODIPY gal_{12} (**22**) est présentée dans la Figure V-5. Les singulets observés à 1,53 ppm et à 2,55 ppm, intégrant chacun pour 6H, correspondent respectivement aux groupements méthyles en positions *1*-, *7*- et *3*-, *5*- du corps BODIPY. Les deux singulets observés à 5,99 et 6,47 ppm, correspondent respectivement aux 2H β-pyrroliques et aux 2H du groupement gallate. Enfin, les signaux des chaines alkyles linéaires en $C_{12}H_{25}$ sont observés sous la forme de multiplets entre 0,85 et 1,83 ppm (69H) et sous la forme de deux triplets à 3,92 et 4,01 ppm (6H). Les intensités de ces signaux permettent d'affirmer qu'il s'agit des CH_2 en α des atomes d'oxygène, respectivement dans les positions *3*-,*5*- (4H, ^3J = 6,6 Hz) et 4-(2H, ^3J = 6,4 Hz) du groupement gallate.

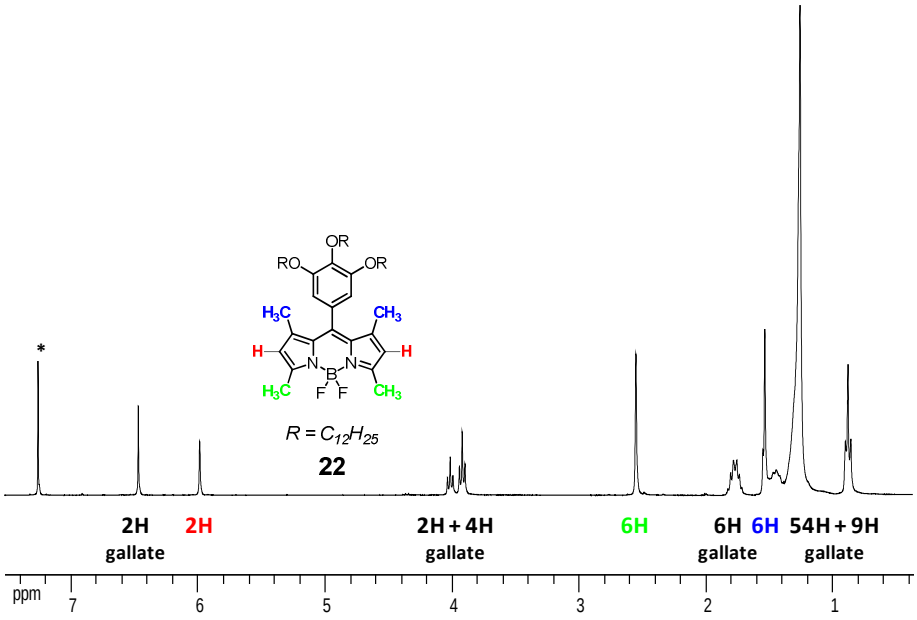


Figure V-5. Caractérisation RMN ^1H du BODIPY (22).
300 MHz, $CDCl_3$.

1.2. Fonctionnalisation du BODIPY gal_{12} (22) par insertion d'amines tertiaires aromatiques

La modulation des propriétés optiques et électroniques du BODIPY gal_{12} (**22**) a été envisagée par fonctionnalisation du corps boradiaza-*s*-indacène avec des dérivés de triphénylamine : dans les positions *3*-,*5*- par la formation de dérivés styryles ou dans les positions *2*-,*6*- par des réactions de couplages croisés.

1.2.1. Fonctionnalisation des positions 3-,5- du BODIPY gal_{12} (22)

Dans un premier temps, la fonctionnalisation des positions *3*-,*5*- a semblé être la plus pertinente, puisqu'il est communément admis que l'insertion de groupements dans ces positions résulte en une augmentation importante du chemin optique, qui se traduit par des déplacements bathochromes significatifs des longueurs d'onde d'absorption et d'émission. Par analogie aux travaux d'Akkaya *et al.*,[351,356] la fonctionnalisation des positions *3*-,*5*- du BODIPY **22** a été envisagée par des réactions de type Knœvenagel avec la triphénylamine mono-aldéhyde commerciale (Figure V-6).

Le BODIPY (**22**) et la triphénylamine mono-aldéhyde ont été portés à reflux dans le toluène et la pipéridine en présence de *p*-TsOH à 140 °C. Ce protocole a été répété consécutivement, afin d'observer la formation de deux produits légèrement plus polaires. Malgré une modification des conditions réactionnelles par l'ajout d'un excès d'aldéhyde ou l'utilisation d'un Dean-Stark, la réaction évoluait vers une faible conversion et la dégradation des produits.

Des purifications ont tout de même été réalisées par colonnes de chromatographie, mais aucune séparation correcte n'a pu être obtenue entre les trois produits de forte apolarité. Une solution aurait pu être apportée par l'utilisation d'une purification à haute pression (HPLC).

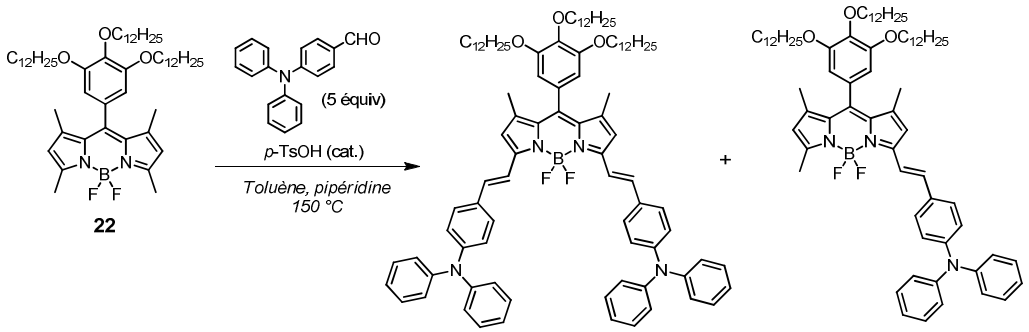


Figure V-6. Fonctionnalisation du BODIPY gal_{12} (22) par condensation de type Knœvenagel avec la triphénylamine mono-aldéhyde.

Au vu de ces difficultés de purification, aucune autre condensation de type Knœvenagel n'a été entreprise en présence d'autres dérivés d'amine tertiaire.

1.2.2. Fonctionnalisation des positions 2-,6- du BODIPY gal_{12} (22)

Nous avons montré précédemment, dans le chapitre III, que la fonctionnalisation des BODIPYs peut être réalisée aisément dans les positions *2-*,*6-* ou β-pyrroliques par des réactions de couplages croisés. La méthodologie employée repose dans un premier temps sur l'halogénation des positions *2-*,*6-*, puis leur substitution par couplages pallado-catalysés.

1.2.2.1 Halogénation des positions 2-,6- du BODIPY gal_{12} (22)

La bromation des positions *2-*,*6-* du BODIPY gal_{12} (**22**) a été réalisée par des substitutions aromatiques électrophiles en présence de NBS en l'absence de lumière (Figure V-7). Un suivi CCM de la réaction a montré l'évolution rapide de la réaction vers la formation d'un seul produit rose moins polaire. Une purification par colonne chromatographique de silice a permis d'isoler le 2,6-dibromo-BODIPY gal_{12} (**124**) sous la forme d'un solide rose, avec un rendement de 81%.

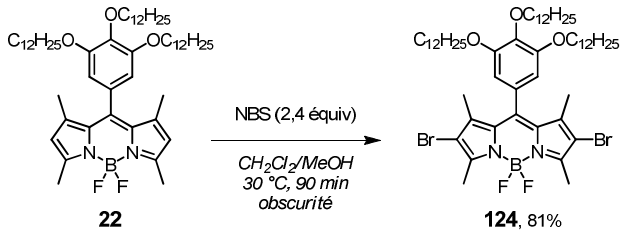


Figure V-7. Synthèse du 2,6-dibromo-BODIPY gal_{12} (124) par substitutions aromatiques électrophiles réalisées à l'aide de NBS.

La caractérisation RMN ^{1}H du composé **124** est présentée dans la Figure V-8. On observe la disparition du singulet à 5,99 ppm des protons β-pyrroliques, témoignant de la bromation effective dans ces positions. D'autre part, on constate que les autres protons du BODIPY gal_{12} sont retrouvés aux mêmes déplacements chimiques et ne sont donc pas affectés par l'halogénation.

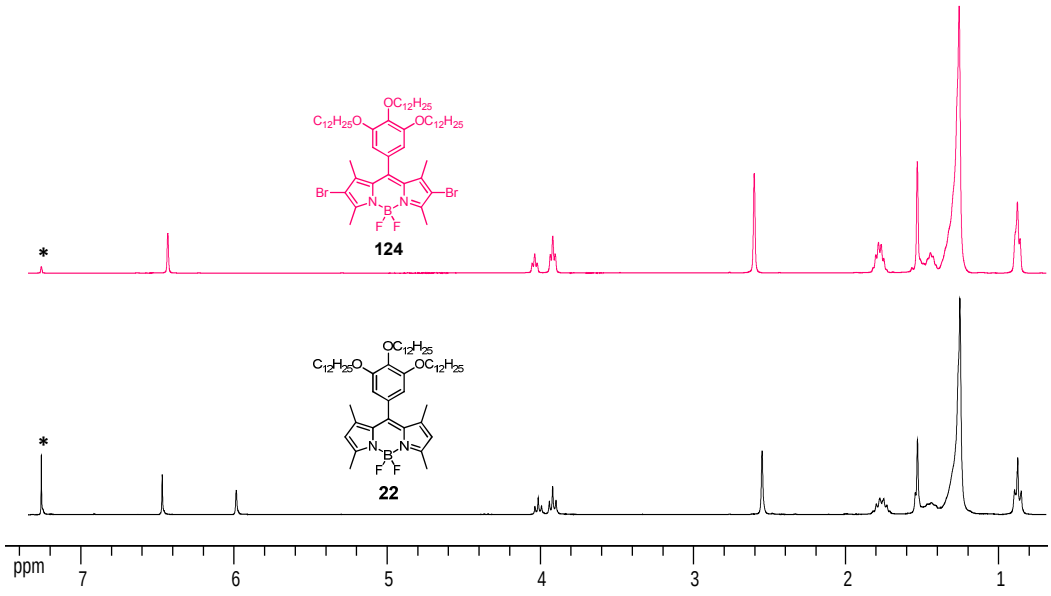


Figure V-8. Caractérisations RMN ^{1}H du BODIPY 22 et du 2,6-dibromo-BODIPY gallate $C_{12}H_{25}$ (124).
300 et 400 MHz, $CDCl_3$.

1.2.2.2 Substitutions pallado-catalysées des positions 2-,6- du BODIPY **124**

La substitution des positions *2-*,*6-* du BODIPY **124** a été envisagée par des couplages de Suzuki avec trois dérivés de triphénylamine : une triphénylamine classique (**125**), une triphénylamine enrichie en densité électronique par la présence de groupements méthoxy (**77**) et enfin un *N*-phénylcarbazole, qui correspond à une triphénylamine rigidifiée (Figure V-9).

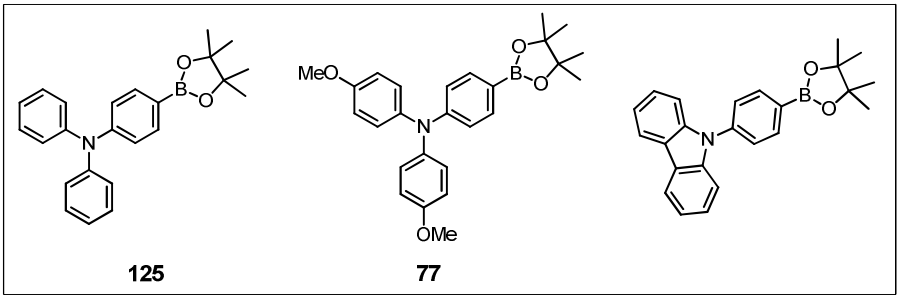


Figure V-9. Dérivés de type triphénylamine sélectionnés pour la fonctionnalisation du BODIPY 124 en positions *β*-pyrroliques.

La synthèse des composés à base de triphénylamine **125** et **77** a été réalisée en deux étapes, avec la synthèse des esters boroniques des triphénylamines dans un premier temps, suivie de couplages pallado-catalysés. Concernant le carbazole, celui ayant été utilisé sous sa forme commerciale, seule l'étape de couplage de Suzuki va être présentée.

1.2.2.2.1 Synthèse de l'édifice TPA/BODIPY/TPA (**126**)

Le schéma réactionnel proposé pour l'obtention de l'édifice TPA/BODIPY/TPA est présenté dans la Figure V-10. L'ester boronique de la triphénylamine a tout d'abord été obtenu par une réaction pallado-catalysée de type Miyaura entre la triphénylamine mono-bromée commerciale et un excès de pinacolborane. Une purification sur colonne de silice neutralisée au préalable avec Et_3N (1% dans l'éluent) a permis d'isoler le composé **125** sous la forme d'un solide ocre avec un rendement de 60%.

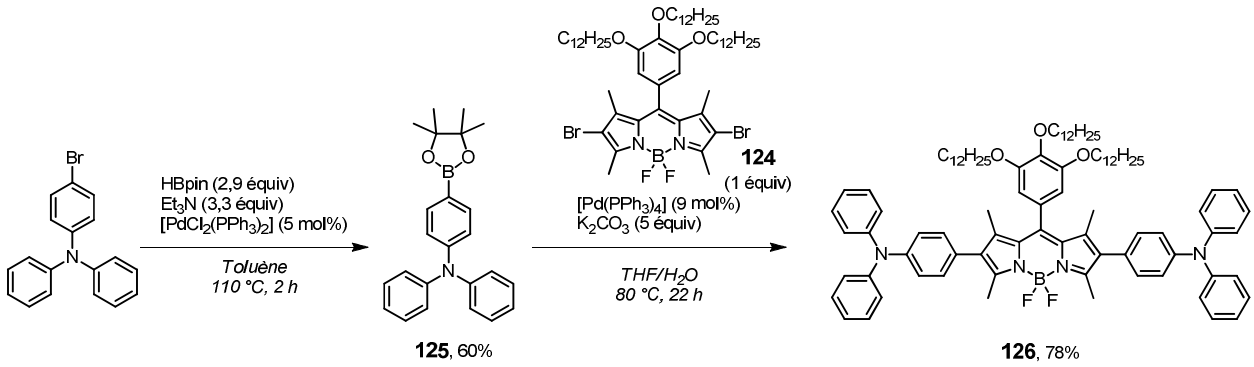


Figure V-10. Synthèse de l'édifice TPA/BODIPY/TPA (126) en deux étapes.

La caractérisation RMN ^{1}H réalisée dans l'acétone deutérée (Figure V-11) est en accord avec les données retrouvées dans la littérature pour ce composé **125**,[128] qui présente les signaux des méthyles des groupements borolane à 1,32 ppm (12H) et les signaux des protons aromatiques entre 6,96 et 7,64 ppm (14H). En RMN ^{11}B, un singulet large a été observé à 30,87 ppm, signal caractéristique d'un ester boronique.

Le couplage de Suzuki entre la triphénylamine **125** (2,3 équiv) et le BODIPY **124** a été réalisé à 80 °C dans un mélange THF/H_2O en présence de [$Pd(PPh_3)_4$] (9 mol%) et de K_2CO_3 (Figure V-10). Une purification sur colonne de chromatographie de silice, suivie d'une précipitation dans un mélange CH_2Cl_2/MeOH a permis d'isoler le composé TPA/BODIPY/TPA (**126**) sous la forme d'un solide violet avec un bon rendement de 78%.

La caractérisation RMN ^{1}H du composé **126** est similaire à celle du BODIPY bis bromé (**124**), avec en plus l'apparition de deux multiplets entre 7,02 et 7,29 ppm, correspondant aux 28H des deux modules triphénylamine insérés (Figure V-11). Un seul signal a été observé à 0,93 ppm sur la RMN ^{11}B du composé **126**, dont la multiplicité triple est en accord avec un couplage scalaire entre le bore et les deux fluors du cœur boradiaza-*s*-indacène.

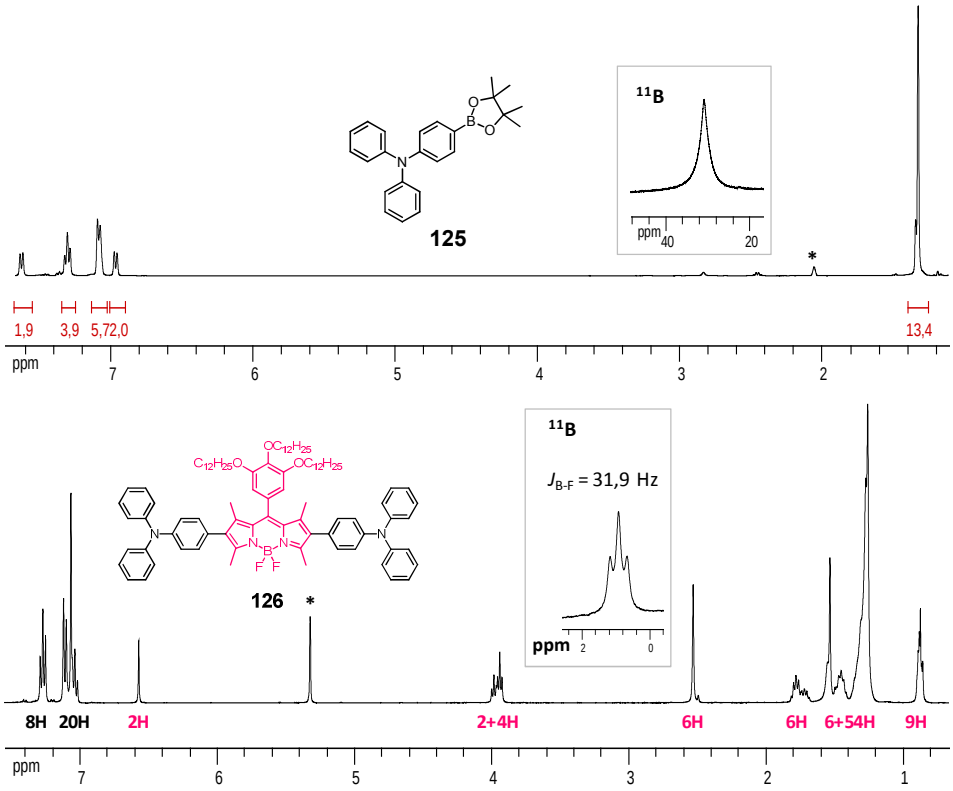


Figure V-11. Caractérisations RMN ^{1}H et ^{11}B de la triphénylamine 125 et du composé TPA/BODIPY/TPA (126).
400 et 128 MHz ; Acétone-d_6, pour le composé **125** et CD_2Cl_2 pour le composé **126**.

1.2.2.2.2 Synthèse de l'édifice $TPA(OMe)_2$/BODIPY/$TPA(OMe)_2$ (127)

Le schéma réactionnel proposé pour l'obtention de l'édifice $TPA(OMe)_2$/BODIPY/$TPA(OMe)_2$ (**127**) est présenté dans la Figure V-12.

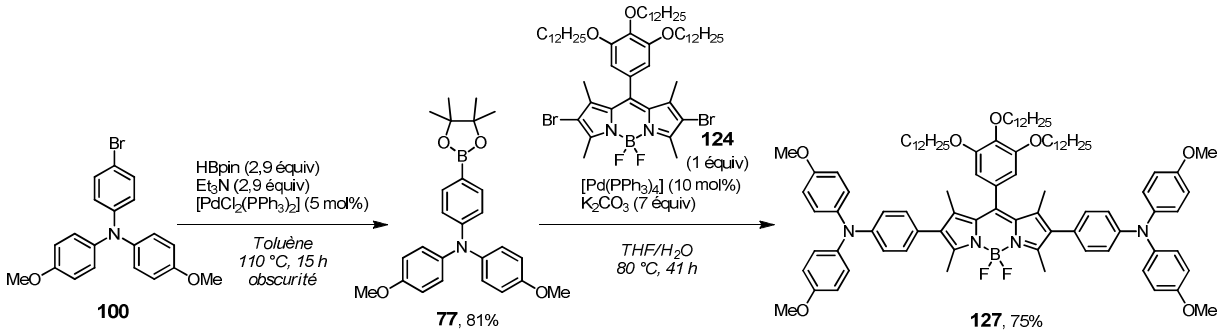


Figure V-12. Synthèse du composé $TPA(OMe)_2$/BODIPY/$TPA(OMe)_2$ (127) en deux étapes.

Un couplage de type Miyaura a tout d'abord été réalisé en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (5 mol%) entre le pinacolborane en excès et la triphénylamine diméthoxy mono-bromée **100**, synthétisée dans le chapitre IV. Une purification sur colonne de chromatographie de silice

neutralisée avec Et_3N a permis d'obtenir l'ester boronique **77** avec un très bon rendement de 81%. On peut noter que l'absence de lumière et la mise au point de conditions efficaces de purification, notamment par répétitions de la réaction ont permis d'augmenter considérablement le rendement de réaction de **77** par rapport à **125**. Les caractérisations RMN ^1H et ^{11}B du composé **127**, en accord avec la littérature,[359] sont présentées dans la Figure V-13.

Le couplage de Suzuki entre l'ester boronique **77** (2,8 équiv) et le BODIPY bis bromé (**124**) a été réalisé dans un mélange THF/H_2O à 80 °C en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 mol%). Une purification sur colonne chromatographique de silice, suivie d'une recristallisation dans un mélange acétate d'éthyle/EtOH a permis d'isoler l'édifice $TPA(OMe)_2/BODIPY/TPA(OMe)_2$ (**127**) sous la forme d'un solide violet foncé avec un rendement de 75%.

Les caractérisations RMN ^1H et ^{11}B du composé **127** sont présentées dans la Figure V-13.

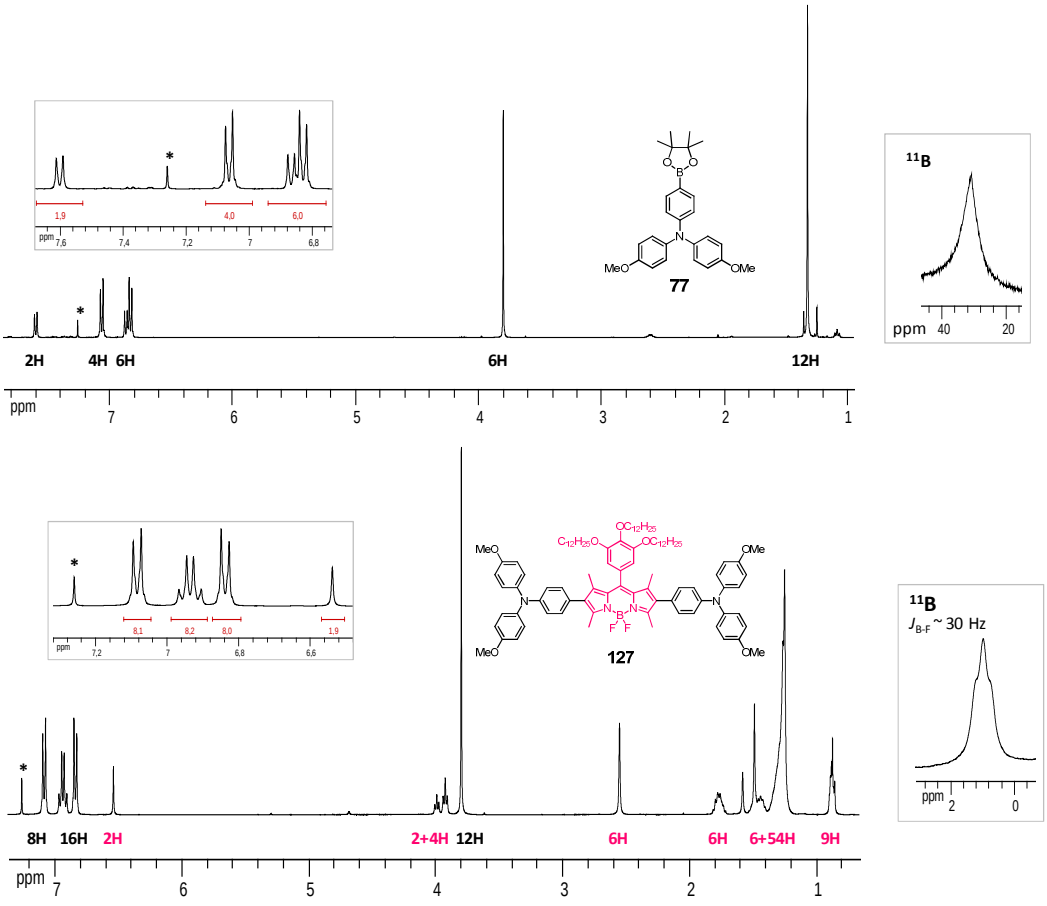


Figure V-13. Caractérisations RMN ^1H et ^{11}B de l'ester boronique 77 et du composé $TPA(OMe)_2/BODIPY/TPA(OMe)_2$ (127).
400 MHz et 128 MHz ; $CDCl_3$

[359] Lu, J.; Guan, Z.Z.; Gao, J.W.; Zhang, Z.H. *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 537-541.

En plus des signaux des chaines alkyles et du singulet à 6,54 ppm (2H) caractéristiques du BODIPY gal_{12}, on remarque l'apparition d'un singulet à 3,80 ppm et de doublets aromatiques entre 6,83 et 7,10 ppm, correspondant respectivement aux 12H des méthoxys et aux 24H aromatiques des triphénylamines. En RMN ^{11}B, un seul signal triplet mal résolu a été observé à 0,97 ppm, en accord avec la présence d'un BODIPY BF_2.

1.2.2.2.3 Synthèse de l'édifice carbazole/BODIPY/carbazole (**128**)

La synthèse du composé **128** a été réalisée par un couplage de Suzuki dans un mélange THF/H_2O à 80 °C, entre le BODIPY bis bromé (**124**) et le borolane du *N*-phénylcarbazole commercial, en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ (12 mol%) (Figure V-14). Une purification sur colonne de chromatographie de silice, suivie d'une recristallisation dans un mélange $CH_2Cl_2/MeOH$ a permis d'isoler le composé **128** sous la forme d'un solide rougeâtre (84%).

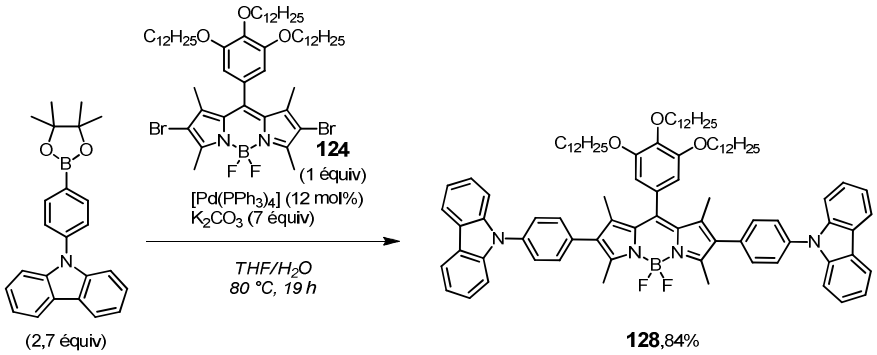


Figure V-14. Synthèse de l'édifice carbazole/BODIPY/carbazole (128) par couplage de Suzuki.

Les caractérisations RMN ^1H et ^{11}B du composé **128** sont présentées dans la Figure V-15. Comme attendu, en plus des signaux classiquement observés pour le BODIPY gal_{12}, on remarque l'apparition de nouveaux signaux dans la zone aromatique entre 7,30 et 8,18 ppm (24H), correspondant aux deux *N*-phénylcarbazoles insérés. En RMN ^{11}B, un seul signal est retrouvé à 1,07 ppm.

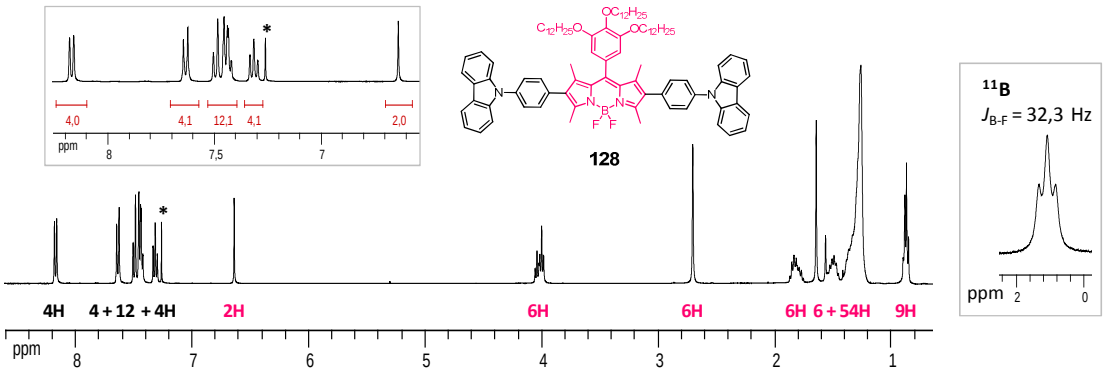


Figure V-15. Caractérisation RMN ^1H et ^{11}B de l'édifice carbazole/BODIPY/carbazole (128). $CDCl_3$, 400 et 128 MHz.

L'obtention de composés BODIPYs gallate $C_{12}H_{25}$, fonctionnalisés par des réactions de condensation de type Knoevenagel n'a pas été possible. Ceci peut être expliqué principalement par les problèmes de purification rencontrés, mais également par le manque de réactivité des protons des méthyles en positions *3*-,*5*-. Néanmoins, la fonctionnalisation des positions β-pyrroliques du BODIPY **22** *via* des couplages de Suzuki a été possible et a permis d'obtenir trois nouveaux matériaux de type BODIPY gal_{12}/amines tertiaires aromatiques (**126**, **127** et **128**). Les propriétés optiques et électroniques de ces matériaux vont maintenant être présentées.

2. Propriétés optiques et électroniques des nouveaux matériaux 126, 127 et 128

Les propriétés optiques des nouveaux matériaux vont être présentées dans un premier temps, puis leurs propriétés électrochimiques seront discutées.

2.1. Propriétés optiques

Les données optiques obtenues pour les BODIPYs **22**, **124**, **126**, **127** et **128** sont regroupées dans le Tableau V-1. Deux solvants de moments dipolaires différents ont été utilisés : le toluène ($\vec{\mu}$ = 0,36 D) et le dichlorométhane ($\vec{\mu}$ = 1,60 D), afin d'observer les éventuels changements spectroscopiques liés à la solvatation de l'état excité.

Tableau V-1. Données spectroscopiques des BODIPYs 22, 124, 126, 127 et 128.
25 °C ; [a)] Rhodamine 6G (Φ = 0,88 in EtOH, λ_{ex} = 488 nm)[233] [b)] Crésyl violet (Φ = 0,51 in EtOH, λ_{ex} = 578 nm)[233], [c)] BODIPY TetraOMe (Φ = 0,49 in CH_2Cl_2, λ_{ex} = 650 nm)[296] utilisés comme références.

BODIPY	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Δss (cm^{-1})	Φ	τ (ns)	Solvant
22	504	700	91 700	512	310	0,80 [a)]	4,74	Toluène
	501	720	86 800	510	350	0,63 [a)]	4,47	CH_2Cl_2
124	531	860	93 600	544	450	0,38 [b)]	1,93	Toluène
	528	450	92 600	541	460	0,09 [b)]	0,85	CH_2Cl_2
126	545	2060	62 600	632	2530	0,37 [b)]	3,52	Toluène
	541	2050	52 900	703	4260	0,03 [c)]	0,90/4,94	CH_2Cl_2
127	558	2530	51 600	661	2800	0,24 [c)]	3,12	Toluène
	554	2620	47 500	-	-	-	-	CH_2Cl_2
128	535	1340	91 100	572	1210	1,00 [b)]	4,24	Toluène
	531	1320	88 700	568	1230	0,98 [b)]	4,57	CH_2Cl_2

Au vu des données collectées dans le Tableau V-1, on remarque que la fonctionnalisation des positions β-pyrroliques du BODIPY **22** peut être analysée en quatre temps : par l'étude du

BODIPY **22**, puis l'étude du BODIPY bis bromé **124**, une analyse croisée des BODIPYs **126** et **127** peut ensuite être effectuée, enfin le composé **128** se démarque.

2.1.1. Propriétés optiques du BODIPY 22

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY **22**, réalisés dans le toluène, sont présentés dans la Figure V-16. De manière classique, une absorption intense est observée à 504 nm (ε = 91 700 $M^{-1}.cm^{-1}$), avec son épaulement caractéristique à 474 nm. On observe également une bande large de faible intensité entre 325 et 400 nm. Comme énoncé dans les chapitres précédent, ces signaux sont caractéristiques des transitions du premier état fondamental S_0 vers les états excités, respectivement S_1 et S_2.

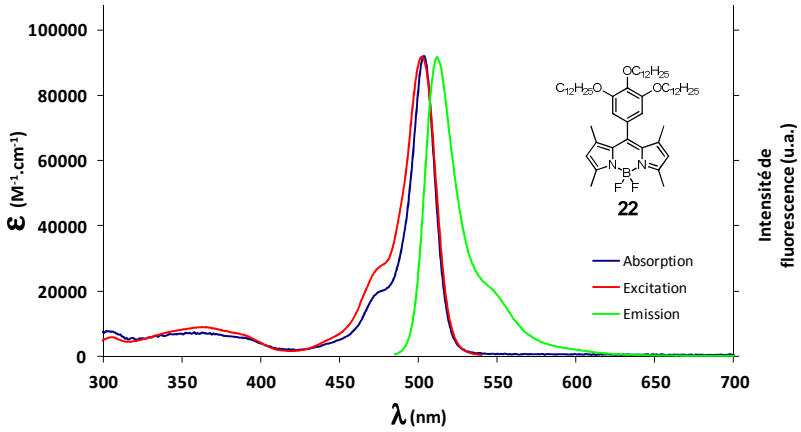


Figure V-16. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY gal_{12} (22).
Toluène, 25 °C.

Lors de l'utilisation de CH_2Cl_2, le maximum d'absorption a été observé à 501 nm (Tableau V-1). Aucune influence liée à la polarité du solvant n'a donc été observée. De plus, par comparaison avec le BODIPY **39**, présenté dans le chapitre IV (λ_{abs} = 503 nm ; ε = 92 300 $M^{-1}.cm^{-1}$), on remarque que les spectres d'absorption de ces deux composés sont quasiment identiques, tant au point de vue des maxima enregistrés que des coefficients d'absorption déterminés dans le CH_2Cl_2. On peut donc noter que l'insertion d'un groupement gallate en position *pseudo-méso* du BODIPY ne perturbe pas les propriétés optiques.

L'émission observée pour le BODIPY présente un maximum à 512 nm dans le toluène et de 510 nm dans le CH_2Cl_2. De faibles déplacements de Stokes de 310 et 350 cm^{-1} ont été déterminés par rapport au maxima d'absorption, respectivement dans le toluène et le CH_2Cl_2. Ces valeurs traduisent une faible réorganisation du composé dans son état excité. Des temps de vie associés à cette émission de plus de 4,5 ns ont été déterminés dans les deux solvants, en accord avec un émetteur de type singulet. Un bon recouvrement spectral a été observé entre l'absorption et l'excitation du BODIPY **22**, témoignant de l'absence d'agrégat.

Des rendements quantiques élevés de 80% et 63% ont été calculés pour le BODIPY **22**, respectivement dans le toluène et le CH_2Cl_2. Ces valeurs peuvent être expliquées par la rigidité du cœur boradiaza-*s*-indacène, ainsi que par la présence des groupements méthyles dans les positions *1*-, *7*-, qui permettent de limiter les processus de désexcitation non radiatifs induits par la rotation du groupement gallate en position *pseudo-méso*.

2.1.2. Propriétés du BODIPY gal_{12} bis bromé (124) dans les positions β-pyrroliques

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY **124**, réalisés dans le toluène, sont présentés dans la Figure V-17. L'allure du spectre d'absorption du BODIPY **124** réalisé dans le toluène est relativement similaire à celle du BODIPY **22**, avec un maximum d'absorption à 531 nm. La fonctionnalisation des positions β-pyrroliques par des atomes de brome entraine donc un déplacement bathochrome d'environ 30 nm.

L'émission du BODIPY **124** a été observée à 544 nm, également décalée de 30 nm vers les basses énergies par rapport au BODIPY **22**. Des rendements quantiques de fluorescence de 38% (1,93 ns) et 9% (0,85 ns) ont été déterminés, respectivement dans le toluène et le CH_2Cl_2 (Tableau V-1). On constate donc une diminution des RQF et des temps de vie par rapport au BODIPY **22**, qui peuvent être expliquées par l'augmentation du croisement inter-système, favorisé par la présence des atomes de brome.

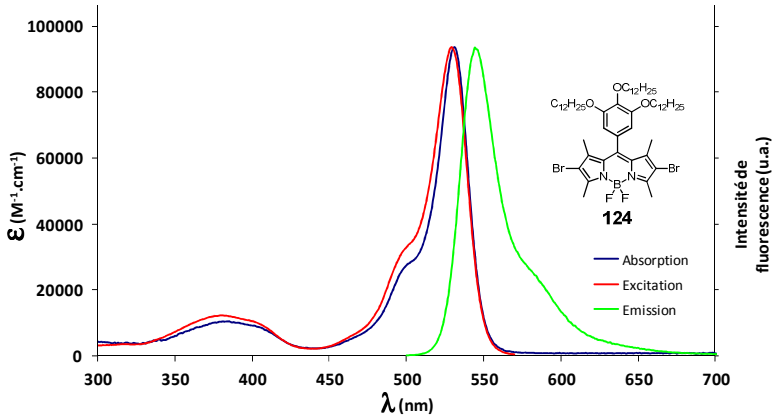


Figure V-17. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY gal_{12} bis bromé en positions β-pyrroliques (124).
Toluène, 25 °C.

2.1.3. Propriétés optiques des BODIPYs 126 et 127

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation des composés **126** et **127** réalisés dans le toluène sont présentés dans les Figure V-18 et Figure V-19.

Les deux composés **126** et **127** présentent des spectres d'absorption relativement similaires, avec des maxima d'absorption respectifs à 545 et 558 nm dans le toluène. On remarque donc que la fonctionnalisation des positions β-pyrroliques par des triphénylamines ou des triphénylamines enrichies en densité électronique, permet d'obtenir des déplacements bathochromes de 41 et 57 nm respectivement. La bande d'absorption observée aux alentours de 450 nm correspond à une bande de transfert de charge ; tandis que la transition vers le deuxième état excité ($S_0 \rightarrow S_2$) est masquée par la contribution des amines aromatiques tertiaires en dessous de 400 nm.

Des coefficients d'absorption molaire inférieurs à 63 000 $M^{-1}.cm^{-1}$ et des largeurs à mi-hauteur de plus de 2000 cm^{-1} ont été observés pour ces deux composés (Tableau V-1), représentatifs des diverses conformations adoptées par ces édifices de type D-A-D, mais également dans une moindre mesure des transferts de charge intramoléculaires existants.

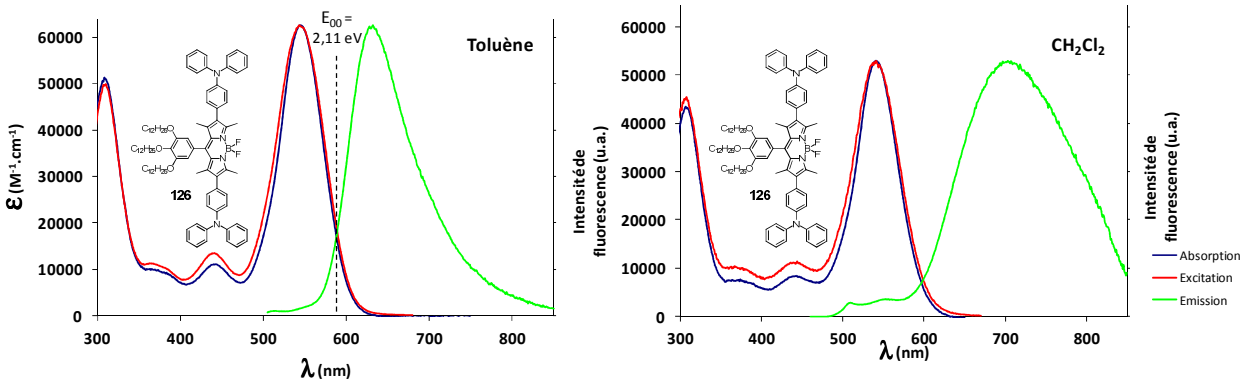


Figure V-18. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé TPA/BODIPY/TPA (126).
À gauche : toluène et à droite : CH_2Cl_2 ; 25 °C.

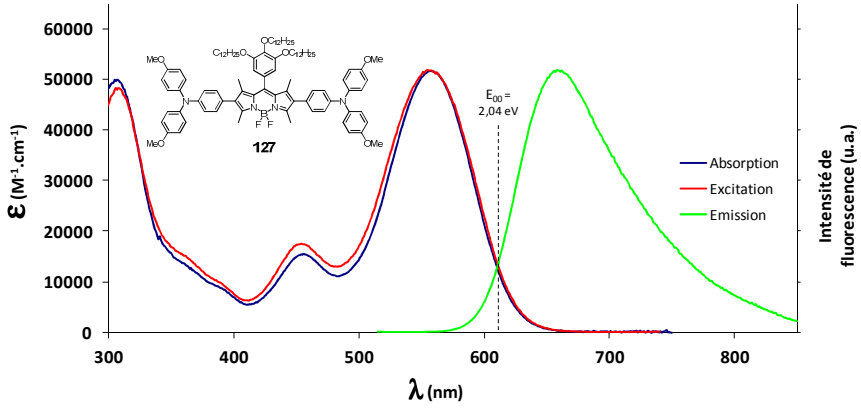


Figure V-19. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé TPA(OMe)$_2$/BODIPY/TPA(OMe)$_2$ (127).
Toluène, 25 °C.

Un signal d'émission a été observé à 632 nm pour le composé **126** et à 661 nm pour le composé **127** dans le toluène, correspondant respectivement à des déplacements bathochromes importants de 120 et 150 nm par rapport au BODIPY **22**. On peut remarquer que ces émissions sont relativement larges et que l'émission du composé **126** dans le CH_2Cl_2 est encore plus décalée, avec un maximum à 703 nm. Des déplacements de Stokes importants de plus de 2500 cm^{-1} ont été observés pour ces deux composés dans le toluène, témoignant d'une réorganisation importante des molécules dans leur premier état excité (S_1). Un bon recouvrement des spectres d'excitation et d'absorption est observé, témoignant à nouveau de l'absence d'agrégat et de la contribution effective de chaque fragment aux émissions des composés **126** et **127**.

Des rendements quantiques de fluorescence de 37% (3,52 ns) et 24% (3,12 ns) ont été déterminés respectivement pour les composés **126** et **127** dans le toluène. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues pour le BODIPY **22** et pourraient être expliquées par des processus de désexcitation non radiatifs, issus de la rotation des phényles des amines aromatiques tertiaires insérées. D'autre part, les mesures effectuées dans le CH_2Cl_2 mettent en évidence une fluorescence très faible pour le composé **126** (3%) et nulle pour le composé **127**. Plusieurs explications pourraient être envisagées telles que : la rotation des groupements phényles des triphénylamines, comme évoqué pour le toluène ou l'occurrence d'un transfert de type PET des triphénylamines vers le BODIPY ou encore un retour à l'état fondamental non radiatif de l'état à transfert de charge, comme observé pour la triade TPA/TDPP/BODIPY (**108**) dans le chapitre IV. Toutefois, les mesures spectroscopiques statiques réalisées au laboratoire ne permettent pas de statuer sur la nature des processus impliqués dans la désexcitation des composés **126** et **127** ; des réponses pourraient être apportées par des études de spectroscopies ultra-rapides résolues dans le temps.

2.1.4. Propriétés optiques du BODIPY 128

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY **128**, réalisés dans le toluène et le CH_2Cl_2, sont présentés dans la Figure V-20.

Le maximum d'absorption observé à 535 nm dans le toluène pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du composé **128** présente une absorption intense (ε = 91 000 $M^{-1}.cm^{-1}$). L'absorption des fragments carbazoles a été observée à 290 nm, par analogie aux BODIPYs **126** et **127** où l'absorption des triphénylamines a été observée à 310 nm. On constate donc que l'insertion de groupements *N*-phénylcarbazole dans les positions *2*-,*6*- du BODIPY **22** entraine un déplacement bathochrome plus faible, de l'ordre de 31 nm, par rapport aux 41 et 57 nm pour les BODIPYs **126** et **127**

substitués par des triphénylamines. D'autre part, on remarque que la largeur à mi-hauteur est plus faible (FWHM = 1300 cm^{-1}) par rapport à celles des composés **126** et **127** (FWHM > 2000 cm^{-1}), témoignant d'un transfert de charge intramoléculaire moins favorable, voire inexistant. On peut ainsi affirmer que la densité électronique apportée par ces groupements carbazoles est amoindrie, *i.e.* le doublet de l'amine tertiaire étant moins conjugué avec le cœur boradiaza-*s*-indacène.

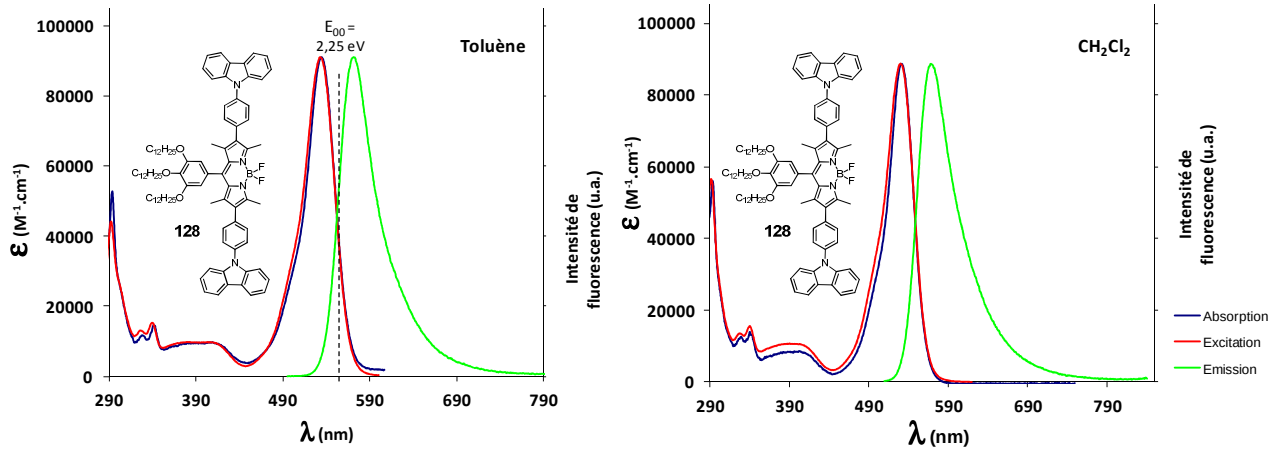


Figure V-20. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé carbazole/BODIPY/carbazole (128).
À gauche : toluène et à droite : CH_2Cl_2 ; 25 °C.

L'émission observée pour le composé **128** est également moins large par rapport aux BODIPYs **126** et **127**, indiquant un transfert de charge moins prononcé dans l'état excité. À nouveau, le bon recouvrement observé entre les spectres d'excitation et d'absorption du composé **128** témoigne de l'absence d'agrégat et de la participation de chaque fragment à l'émission. Un maximum d'émission a été observé à 572 nm dans le toluène et à 568 nm dans le CH_2Cl_2, soulignant une insensibilité au moment dipolaire du solvant. On peut toutefois remarquer des déplacements de Stokes de l'ordre de 1200 cm^{-1}, qui témoignent d'une réorganisation des molécules dans leur état excité (Tableau V-1).

Un rendement quantique de fluorescence quantitatif a été observé pour le composé **128** dans le toluène et quasi-quantitatif (98%) dans le CH_2Cl_2 (Tableau V-1), traduisant l'inexistence de processus de désexcitation non radiatif, malgré la présence des trois chaînes alkyles dodécanes flexibles sur le groupement en position *pseudo-méso* du BODIPY **128**.

La fonctionnalisation des positions β-pyrroliques du BODIPY **22** par des amines aromatiques tertiaires résulte donc globalement en des déplacements bathochromes, variables selon les substituants considérés. Les mesures spectroscopiques ont ainsi mis en avant des

propriétés similaires de transfert de charge pour les édifices D-A-D **126** et **127**, tandis que le composé **128** présente un comportement plus singulier, se rapprochant d'un BODIPY classique, avec des bandes étroites et un rendement quantique élevé. Les fenêtres d'absorption des composés **126** et **127** sont plus larges sur le spectre UV-visible que celle du BODIPY **128**, en faisant dès lors des candidats plus intéressants pour des applications photovoltaïques.

2.2. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des BODIPYs **22**, **124**, **126**, **127**, et **128** ont été déterminées par voltampérométrie cyclique dans le CH_2Cl_2 à 25 °C, selon les procédures classiques du laboratoire et sont collectées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2. Données électrochimiques des BODIPYs 22, 124, 126, 127 et 128, obtenues par voltampérométrie cyclique.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; * processus à deux électrons.

BODIPY	E_{ox} (V), ΔE (mV)	E_{red} (V), ΔE (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
22	+1,12 (90); +1,54 (irr)	-1,31 (80)	-5,90	-3,47
124	+1,29 (80); +1,55 (irr)	-1,06 (70)	-6,07	-3,72
126	+0,82 (70); +0,93 (50); +1,24 (80); +1,52 (irr)	-1,26 (80)	-5,60	-3,52
127	+0,61* (100); +1,15 (70); +1,36 (80); +1,49 (irr)	-1,30 (90)	-5,39	-3,48
128	+1,11 (70); +1,31 (90); +1,51 (90)	-1,21 (70)	-5,89	-3,57

L'électrochimie des BODIPYs **22** et **124** va tout d'abord être présentée, puis le cas des édifices D-A-D **126**, **127** et **128** sera discuté.

2.2.1. Propriétés électrochimiques des BODIPYs 22 et 124

Trois processus électrochimiques ont été observés pour le BODIPY **22** : une vague de réduction réversible à -1,31 V et deux vagues d'oxydation à +1,12 V et +1,54 V (Figure V-21). Une expérience complémentaire de voltampérométrie cyclique a été réalisée en présence du précurseur 3,4,5-trisdodécyloxybenzoate de méthyle (**122**), qui a montré l'augmentation de la deuxième vague de réduction à +1,54 V. Il a ainsi été possible d'attribuer cette vague à l'oxydation du groupement gallate du BODIPY **22** et de déduire que les deux autres signaux, à -1,31 V et +1,12 V, correspondent respectivement aux radicaux anion et cation du cœur boradiaza-*s*-indacène.

Concernant le BODIPY **124**, trois processus électrochimiques ont également été observés : une vague de réduction réversible à -1,06 V et deux vagues d'oxydation à +1,29 V et +1,55 V. Par

analogie avec le BODIPY **22**, il a été possible d'attribuer les processus observés, respectivement aux radicaux anion et cation du BODIPY et à l'oxydation du groupement gallate du BODIPY **124**. On peut remarquer que la réduction du cœur boradiaza-*s*-indacène est plus facile dans le cas du BODIPY **124**, mettant en évidence le caractère mésomère donneur des atomes de brome insérés dans les positions *β*-pyrroliques. D'autre part, on peut noter que la formation du radical cation du BODIPY **124** est plus difficile que pour le BODIPY **22**, illustrant cette fois le caractère inductif attracteur des atomes de brome.

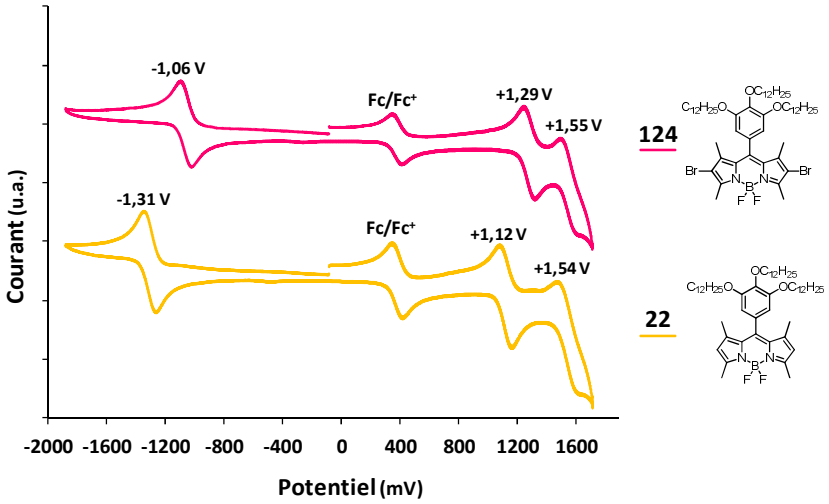


Figure V-21. Superposition des voltampérogrammes cycliques des BODIPYs 22 et 124.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

Des valeurs classiques ont donc été observées pour les processus d'oxydation et de réduction de ces deux BODIPYs **22** et **124**.

2.2.2. Propriétés électrochimiques des édifices D-A-D (126, 127 et 128)

La détermination des potentiels d'oxydation et de réduction des édifices D-A-D a dans un premier temps été réalisée par rapport au couple ferrocène/ferrocénium, utilisé comme référence interne (Tableau V-2). Dans un second temps, le $PC_{61}BM$ a été utilisé comme référence interne.

2.2.2.1 Propriétés électrochimiques du composé TPA/BODIPY/TPA (126)

La Figure V-22 présente les voltampérogrammes cycliques, réalisés dans le CH_2Cl_2 à 25 °C, du mélange BODIPY **126**/$PC_{61}BM$ et la référence triphénylamine mono-bromée.

L'édifice D-A-D **126** présente une vague de réduction réversible à -1,26 V et quatre processus d'oxydation à +0,82 V, +0,93 V, +1,24 V et +1,52 V. Par analogie avec les BODIPYs **22** et **124**, la vague de réduction et les troisième et quatrième vagues d'oxydation ont pu être attribuées respectivement aux radicaux anion et cation du cœur boradiaza-*s*-indacène et à

l'oxydation du groupement gallate. Par comparaison avec l'électrochimie du fragment triphénylamine mono-bromée, présentant une vague d'oxydation à +0,98 V, les deux oxydations réversibles observées à +0,82 V et +0,93 V peuvent être attribuées aux oxydations mono-électroniques des fragments triphénylamines en radical cation. On peut remarquer que l'assemblage des triphénylamines au sein de l'édifice **126** résulte en une communication électronique entre les modules, qui facilite le premier processus d'oxydation au détriment du deuxième processus.

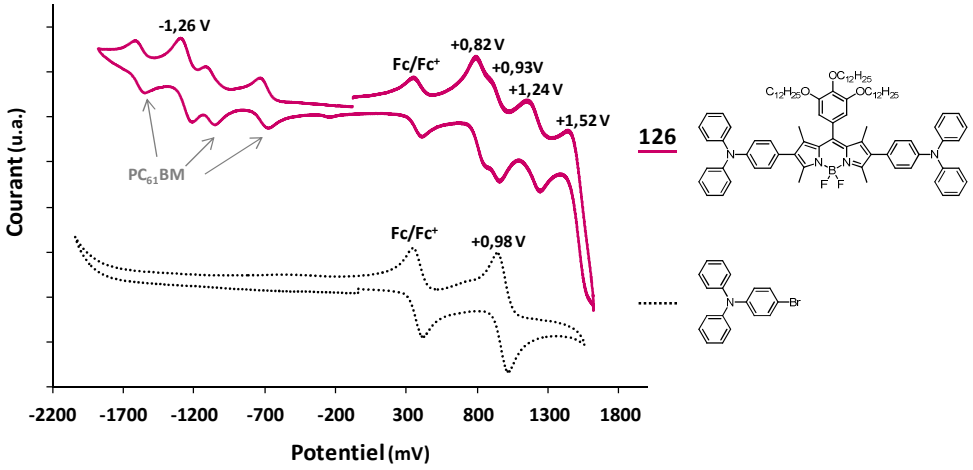


Figure V-22. Voltampérogrammes cycliques du mélange TPA/BODIPY/TPA (126) + $PC_{61}BM$ et de la triphénylamine mono-bromée.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; $PC_{61}BM$ (-0,69 V ; -1,08 V ; -1,58 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif pour **126** et dans le sens positif pour la triphénylamine référence.

On peut noter que l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie de cet édifice est portée par un groupement triphénylamine et que le niveau LUMO du matériau est strictement supérieur à celui du $PC_{61}BM$ (Tableau V-2). Ce composé présente donc de bonnes caractéristiques pour des applications en OSC.

2.2.2.2 Propriétés électrochimiques du composé TPA(OMe)2/BODIPY/TPA(OMe)2 (127)

La Figure V-23 présente les voltampérogrammes cycliques, réalisés dans le CH_2Cl_2 à 25 °C, du mélange BODIPY **8**/$PC_{61}BM$ et la référence $TPA(OMe)_2$ Br (**100**).

De manière similaire au composé **7**, une seule vague de réduction a été observée à -1,30 V pour l'édifice **8** et correspond au radical anion formé sur le cœur boradiaza-*s*-indacène. Quatre vagues d'oxydation ont été observées à +0,61 V, +1,15 V, +1,36 V et 1,49 V. Par comparaison avec le voltampérogramme cyclique de $TPA(OMe)_2$ Br (**100**), les vagues d'oxydations observées à +0,61 V et +1,36 V ont été attribuées respectivement aux radicaux cation et dication des amines

aromatiques tertiaires. On peut remarquer que ces potentiels d'oxydation sont peu affectés lors de l'insertion des $TPA(OMe)_2$ au sein de l'édifice D-A-D **127**. D'un point de vue global, on peut également noter que les potentiels d'oxydation des radicaux cations du cœur boradiaza-*s*-indacène (+1,15 V) et gallate (+1,49 V) sont plus accessibles par rapport à ceux observés pour le composé **126**, soulignant l'enrichissement électronique de ce composé après fonctionnalisation par des modules $TPA(OMe)_2$.

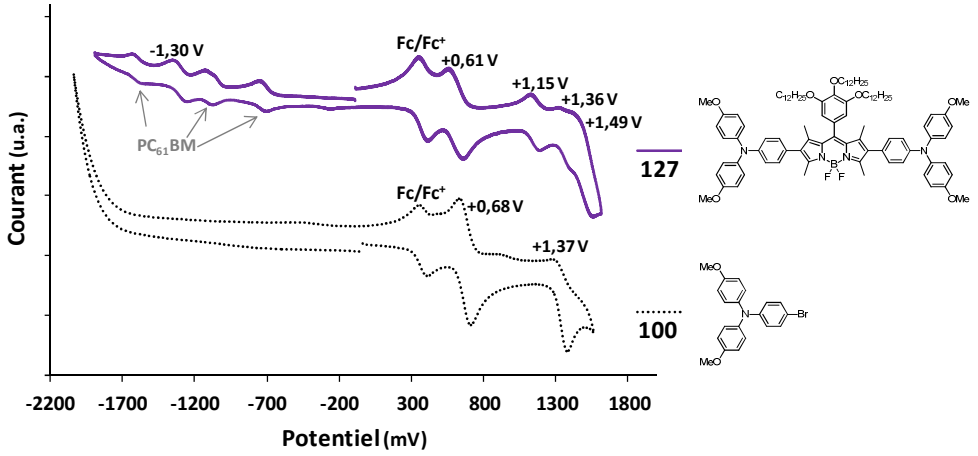


Figure V-23. Voltampérogramme cyclique du mélange $TPA(OMe)_2$/BODIPY/$TPA(OMe)_2$ (127) + $PC_{61}BM$ et de $TPA(OMe)_2$ (100).
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; $PC_{61}BM$ (-0,69 V ; -1,08 V ; -1,58 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif pour **127** et dans le sens positif pour **100**.

Ce matériau présente à nouveau une orbitale LUMO strictement supérieure au $PC_{61}BM$ et dont l'orbitale HOMO est portée par un groupement $TPA(OMe)_2$. Ces niveaux énergétiques sont en accord avec une utilisation en OSC en tant que matériau de type *p* (Tableau V-2).

2.2.2.3 Propriétés électrochimiques du composé carbazole/BODIPY/carbazole (**128**)

La Figure V-24 présente le voltampérogramme cyclique, réalisé dans le CH_2Cl_2 à 25 °C, du mélange BODIPY **128**/$PC_{61}BM$.

Une vague réversible de réduction a été observée à -1,21 V, qui par analogie aux composés précédents correspond au radical anion du cœur boradiaza-*s*-indacène. En oxydation, trois vagues ont été observées à +1,11 V, +1,31 V et +1,51 V. Une expérience complémentaire réalisée en présence de l'ester boronique *N*-phénylcarbazole a montré l'augmentation du signal d'oxydation à +1,31 V, ainsi que du signal cathodique observé à +0,84 V. La formation du radical cation du *N*-phénylcarbazole a donc été mise en évidence à +1,31 V, tandis que l'autre signal correspond à un produit résultant du processus d'oxydation du carbazole. Le potentiel d'oxydation en radical

cation du cœur boradiaza-*s*-indacène (+1,11 V) est relativement similaire à celui observé pour l'édifice **127** ; l'oxydation du groupement gallate étant inchangée à +1,51 V.

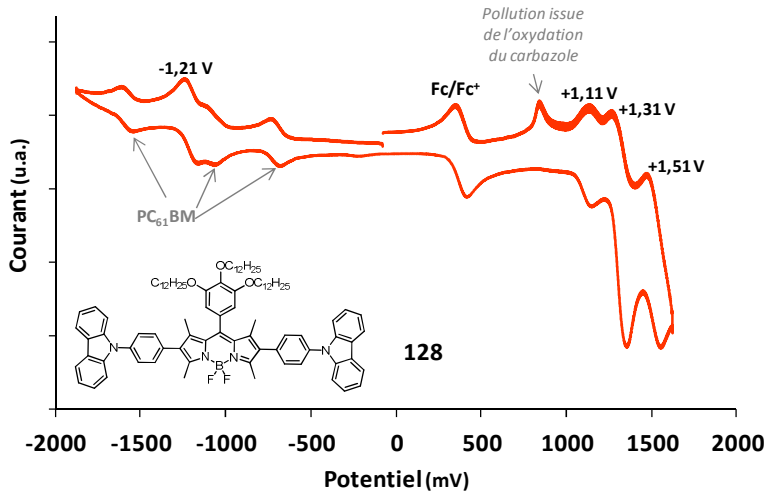


Figure V-24. Voltampérogramme cyclique du mélange carbazole/BODIPY/carbazole (128) + $PC_{61}BM$.
CH_2Cl_2 ; 25 °C ; Pt ; $TBAPF_6$ 0,1 M ; Fc/Fc^+ (+0,38 V *vs.* ECS) ; $PC_{61}BM$ (-0,69 V ; -1,08 V ; -1,58 V *vs.* ECS) ; balayage dans le sens négatif.

L'orbitale LUMO de ce composé **128** est toujours strictement supérieure à celle du $PC_{61}BM$, cette configuration étant en accord avec une utilisation de l'édifice **128** en OSC. Cependant, on peut noter qu'au sein de ce matériau, l'orbitale HOMO est majoritairement portée par le cœur BODIPY. Les matériaux **126**, **127** et **128** présentent donc de bonnes propriétés optiques et leurs orbitales frontières sont en accord avec une utilisation en OSC en tant que matériaux donneurs.

2.3. Étude et quantification des processus de transferts d'électron photoinduit au sein des édifices D-A-D

Les potentiels redox des modules des édifices D-A-D et les énergies libres associées aux transitions $S_0 \rightarrow S_1$ de chaque édifice (ΔG_{00}) ayant été déterminés, respectivement par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie UV-Visible, il est possible de déterminer les énergies associées à de potentiels transferts d'électron photoinduit au moyen de l'équation de Rehm-Weller. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-3.

On remarque que les valeurs de ΔG sont positives pour les composés **126** et **127**, ce qui traduit l'impossibilité d'un transfert PET des triphénylamines vers le BODIPY. Au vu de ces résultats, on peut donc exclure une inhibition de la fluorescence par des mécanismes de PET au sein des composés **126** et **127**. Il est toutefois important de souligner qu'un PET pourrait avoir lieu au sein de l'édifice **128** ($\Delta G<0$), mais n'a pas été observé dans les conditions présentes.

Tableau V-3. Calculs des énergies associées à un transfert d'électron photoinduit des modules amines aromatiques tertiaires vers le BODIPY.

(a) : potentiels d'oxydation des amines aromatiques tertiaires (donneur) au sein des édifices D-A-D ; b) : potentiels de réduction du BODIPY (accepteur) au sein des édifices D-A-D ; c) : énergies libres associées à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du BODIPY, déterminées en utilisant l'équation $\Delta G_{00} = 1240/E_{00}$, où E_{00} a été obtenu à partir des spectres UV-visibles de chaque édifice ; d) : énergies associées au transfert PET de chaque édifice, déterminés par l'équation de Rehm-Weller : $\Delta G_{00} = E_{(D+/D)} - E_{(A/A-)} - \Delta G_{00}$).

BODIPY	$E_{OX}^{1/2}$ donneur (eV)[a]	$E_{RED}^{1/2}$ accepteur (eV)[b]	ΔG_{00} [c] (eV)	ΔG [d] (eV)
126	-5,60	-3,52	-2,11	+0,03
127	-5,39	-3,48	-2,04	+0,13
128	-6,09	-3,57	-2,25	-0,27

3. Applications de ces matériaux en photovoltaïque

Avant de tester ces matériaux dans des dispositifs photovoltaïques, nous avons vérifié leur compatibilité avec d'éventuels traitements thermiques, qui sont souvent réalisés pendant la caractérisation dans le but d'homogénéiser et de réorganiser la couche active des dispositifs. Dans cette optique, les températures de fusion de ces composés ont été déterminées : >115 °C pour le composé **126** et >57 °C pour le composé **127**. Le composé **128** étant à la base sous la forme d'un solide collant, aucune mesure n'a pu être effectuée pour des raisons techniques. Les valeurs obtenues pour les composés **126** et **127** ne sont pas absolues, dans la mesure où la fusion de ces composés a été progressive, essentiellement dirigée par le groupement gallate en $C_{12}H_{25}$. On remarque une grande différence entre les composés **126** et **127**, alors qu'au niveau structural, seules quatre fonctions méthoxy les différencient.

Au vu de ces valeurs, seuls les composés **126** et **127** ont été testés en cellules solaires, où des températures de recuit relativement basses (< 100 °C) pourront être effectuées.

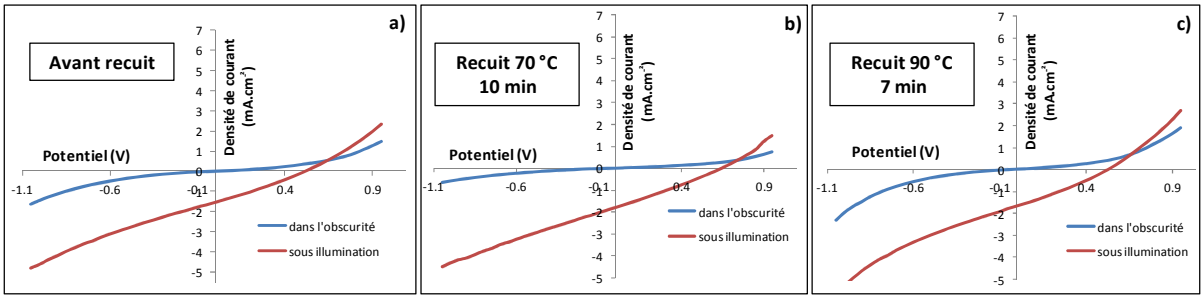
3.1. Cellules à hétérojonctions volumiques à base de TPA/BODIPY/TPA (126)

Dans un premier temps, des dispositifs photovoltaïques en configuration classique (ITO ; PEDOT/PSS ; BODIPY **126**/$PC_{61}BM$; Al) ont été réalisés avec des mélanges de ratios massiques 1:1 ; 1:2 ; 1:3 et 1:4 du BODIPY **126**/$PC_{61}BM$ à 3,5 mg/mL de chlorobenzène. Les mélanges donneur/accepteur ont été déposés par induction centrifuge (1250 rpm, 200 rpm/s, 60 s ; 2000 rpm, 200 rpm/s, 120 s).

Avant recuit thermique, de très faibles courants de court-circuit (J_{sc}) et tensions de court-circuit (V_{oc}) ont été globalement enregistrés pour les ratios 1:1 à 1:3. Une exception a été observée

pour le ratio 1:4, qui a montré une J_{sc} de 1,29 mA.cm^{-2} et une V_{oc} de 523 mV. Les substrats ont ensuite été recuits à 70 °C pendant 10 min, où des valeurs plus harmonisées de V_{oc} et J_{sc}, respectivement autour de 300 mV et 1 mA.cm^{-2} ont été obtenues ; le ratio 1:4 se démarquant à nouveau avec une V_{oc} de 609 mV et J_{sc} de 1,41 mA.cm^{-2}. Un recuit supplémentaire pendant 7 min à 90 °C a montré une chute globale de performances.

L'évolution des caractéristiques de la meilleure cellule obtenue en fonction des recuits thermiques est présentée dans la Figure V-25. Un rendement maximum de 0,22% a été obtenu pour le ratio 1:4 après un recuit à 70 °C pendant 10 min.



V_{oc} = 523 mV
J_{sc} = 1,29 mA/cm²
FF = 29
Rdt = 0,19%

V_{oc} = 609 mV
J_{sc} = 1,41 mA/cm²
FF = 26
Rdt = 0,22%

V_{oc} = 541 mV
J_{sc} = 1,47 mA/cm²
FF = 26
Rdt = 0,21%

Figure V-25. Courbes dans l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule à base du BODIPY 126 et de $PC_{61}BM$.
a) avant recuit, b) recuit 70 °C pendant 10 min, c) recuit 90 °C pendant 7 min (ratio 1:4 ; 3,5 mg/mL chlorobenzène).

Les performances des dispositifs photovoltaïques à base du matériau **126** sont modestes et avec notamment de faibles valeurs de courant de court-circuit mesurées. Une observation qualitative a montré que les conditions de dépôt et de concentrations des solutions utilisées ont conduit à l'élaboration de dispositifs dont les couches actives étaient relativement minces.

Dans un second temps, nous avons donc fait varier l'épaisseur des couches actives en augmentant la concentration des solutions à 10 mg/mL de chlorobenzène pour des ratios massiques BODIPY **126**/$PC_{61}BM$ de 1:4 et 1:5. Les mélanges donneur/accepteur ont été déposés par induction centrifuge (2000 rpm, 600 rpm/s, 60 s ; 2500 rpm, 600 rpm/s, 120 s).

Avant recuit, les performances enregistrées étaient similaires aux premiers dispositifs réalisés. Un recuit réalisé à 70 °C pendant 10 min a montré une harmonisation des valeurs de V_{oc} et J_{sc}, respectivement autour de 480 mV et 1 mA.cm^{-2}. D'autres recuits à 80 °C ou 90 °C n'ont pas permis d'obtenir d'évolution significative des caractéristiques des cellules solaires réalisées. Le

meilleur rendement de conversion obtenu est de 0,13% après un recuit à 70 °C pendant 10 min (Figure V-26).

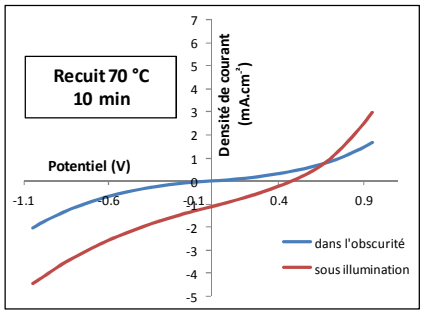


Figure V-26. Courbes dans l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule à base du BODIPY 126 et de $PC_{61}BM$, après un recuit à 70 °C pendant 10 min.
Ratio 1:5 ; 10 mg/mL chlorobenzène.

L'utilisation de $PC_{71}BM$ dans les mêmes conditions n'a pas permis d'obtenir de meilleurs résultats. Les facteurs de forme de ces dispositifs sont relativement faibles et témoignent d'une faible réponse photovoltaïque du système dans les conditions utilisées. Des transistors en configuration inverse, réalisés sur le composé **126** pur, par le Pr. P. Lévêque (ICube, Strasbourg) n'ont pas permis de déterminer de mobilité des charges de ce matériau pour des raisons techniques.

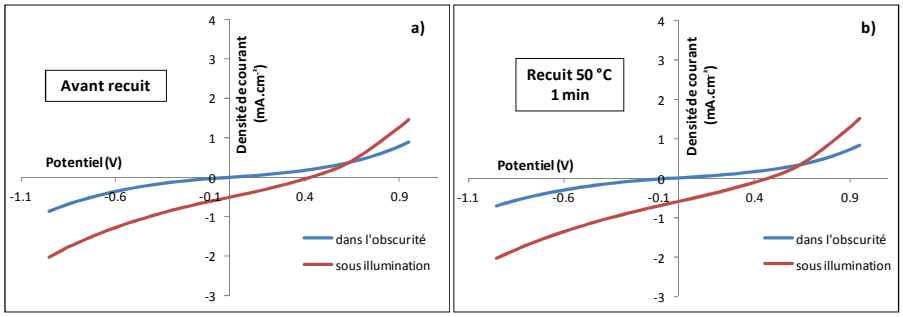
3.2. Cellules à hétérojonctions volumiques à base de $TPA(OMe)_2$/BODIPY/$TPA(OMe)_2$ (127)

Des dispositifs en configuration classique (ITO ; PEDOT/PSS ; BODIPY **8**/$PC_{61}BM$; Al) ont été réalisés à base du BODIPY **127** et de $PC_{61}BM$. Des solutions de ratios massiques 1:3 et 1:4 à 3,5 mg/mL et 7 mg/mL dans le chlorobenzène ont été préparées et déposées par induction centrifuge (1250 rpm, 200 rpm/s, 60 s ; 2000 rpm, 200 rpm/s, 120 s).

Les cellules réalisées à partir des solutions à 3,5 mg/mL ont montré des valeurs très faibles de V_{oc} et de J_{sc} avant recuit, respectivement de 200 mV et 0,80 $mA.cm^{-2}$. Un recuit de 5 min à 50 °C, n'a pas amélioré ces résultats. Concernant les cellules, de couches actives plus épaisses à 7 mg/mL, des V_{oc} de l'ordre de 450 mV et des J_{sc} de 0,40 $mA.cm^{-2}$ ont été mesurées avant recuit. Un recuit thermique de 5 min à 50 °C réalisé sur quelques échantillons a entrainé la dégradation des cellules. Dans un second temps, un recuit de 1 min à 50 °C a été réalisé et a montré une très légère augmentation des performances des dispositifs.

Le meilleur rendement de conversion obtenu est de 0,07% avec une V_{oc} maximale de 485 mV et une J_{sc} de 0,52 $mA.cm^{-2}$. Les courbes sous illumination et dans l'obscurité présentées

dans la Figure V-27 mettent en avant la faible génération de charges au sein de ce matériau, ainsi qu'un effet photovoltaïque très faible.



V_{oc} = 441 mV
J_{sc} = 0,41 mA/cm²
FF = 28
Rdt = 0,05%

V_{oc} = 485 mV
J_{sc} = 0,52 mA/cm²
FF = 26
Rdt = 0,07%

Figure V-27. Courbes dans l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule à base du BODIPY 127 et de $PC_{61}BM$.
a) avant recuit, b) recuit 50 °C pendant 1 min (ratio 1:4 ; 7,0 mg/mL chlorobenzène).

La mobilité des trous mesurée pour ce matériau **127**, en transistors en configuration inverse sont de l'ordre de 10^{-6} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ avant recuit et de l'ordre de 10^{-7} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ après un recuit à 80 °C pendant 10 min. Ces données mettent en évidence la dégradation des cellules après un recuit thermique trop intense pour ce matériau, et qu'une différence importante entre la mobilité des trous au sein de ce matériau et celle des électrons (communément admise de 10^{-2} à 10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) n'est pas compatible avec des applications de ce matériau en OSC.

De manière récurrente, les tensions de court-circuit mesurées pour les composés **126** et **127** sont irrégulières et bien plus basses que celles généralement observées pour des BODIPYs (aux alentours de 600-700 mV). On peut également noter que les courants de court-circuit obtenus, de l'ordre de 1 à 1,5 $mA.cm^{-2}$, sont très faibles. Dans les conditions testées, aucun de ces deux matériaux **126**, ni **127** n'a montré de propriétés réellement intéressantes en photovoltaïque. On peut toutefois noter une tendance des matériaux **126** et **127** en accord avec les travaux de Zhao *et al.*[357] sur des molécules similaires, où l'utilisation de ratios massiques élevés de 1:3 à 1:5 de donneur/accepteur a montré les meilleurs résultats.

Conclusion et Perspectives

La synthèse d'un BODIPY intégrant un groupement trisdodécyloxybenzène en position *pseudo-méso* a été réalisée avec succès en quatre étapes avec un rendement global de 35% sur quatre étapes, selon des protocoles de synthèse classiques.[358] La synthèse de matériaux à base de ce BODIPY (**22**) a été souhaitée pour des applications en cellules solaires organiques à

hétérojonctions volumiques. Dans cette optique, la modulation de la fenêtre d'absorption de ce composé a été envisagée par l'augmentation de sa délocalisation électronique *via* la substitution des positions pyrroliques du cœur boradiaza-*s*-indacène. Des groupements amines aromatiques tertiaires ont été retenus pour l'enrichissement de la densité électronique, mais également pour leurs propriétés de transport des trous *in fine* au sein du matériau.

La fonctionnalisation du BODIPY **22** a tout d'abord été envisagée dans les positions *3*-,*5*-pyrroliques par des condensations de type Knoevenagel avec l'aldéhyde de la triphénylamine. Une faible réactivité a été observée lors de ces expériences, où les deux produits bleu et vert formés, respectivement le BODIPY mono- et bis-styryles n'ont pas pu être isolés par des techniques classiques de chromatographie.

La fonctionnalisation du BODIPY **22** a ensuite été envisagée dans les positions *2*-, *6*-pyrroliques. Deux étapes ont été nécessaires afin d'insérer les modules souhaités, à savoir l'insertion d'atomes de brome par des réactions de substitution aromatique électrophile avec NBS, puis des réactions de couplage pallado-catalysée de type Suzuki. La bromation a conduit à l'obtention du BODIPY **124** avec un bon rendement de 81%. Les couplages de Suzuki ont ensuite été réalisés avec les esters boroniques de la triphénylamine et de la triphénylamine diméthoxy, synthétisées préalablement *via* des couplages de Miyaura sur leurs précurseurs mono-bromé, ainsi que sur l'ester boronique du *N*-phénylcarbazole commercial. Trois édifices moléculaires de type D-A-D ont ainsi été obtenus avec de bons rendements de 75 à 84%.

Les propriétés spectroscopiques et électrochimiques des BODIPYs **126**, **127** et **128** ont ensuite été déterminées par spectroscopie UV-visible et voltampérométrie cyclique. La fonctionnalisation des positions *2*-,*6*- pyrroliques par des amines aromatiques tertiaires résulte en l'apparition d'une bande d'absorption intense aux hautes énergies, inhérentes aux amines, ainsi qu'en un déplacement bathochrome des longueurs d'onde d'absorption et d'émission, relativement faible pour le BODIPY **128**, par rapport aux BODIPYs **126** et **127**, pour lesquels des émissions respectives ont été observées à 632 et 661 nm dans le toluène. L'augmentation de la fenêtre spectrale d'absorption de ces composés étant favorable à des applications en OSC.

Les études spectroscopiques réalisées dans le toluène et le CH_2Cl_2 ont montré l'existence d'un transfert de charge prononcé au sein des composés **126** et **127**, illustré par la largeur des signaux d'absorption et d'émission, mais surtout par une chute du rendement quantique de fluorescence et des temps de vie de l'état excité avec l'augmentation du moment dipolaire du solvant. Une désexcitation non radiative selon des processus de transferts d'électron photo-induit

a été exclue pour les composés **126** et **127**, puisque les énergies associées à d'éventuels PET des modules amines aromatiques tertiaires vers le BODIPY sont strictement positives.

Un comportement singulier a été observé pour le composé **128**, avec des signaux d'allure similaire aux BODIPYs classiques et un rendement quantique de fluorescence quasi-quantitatif dans le toluène et le CH_2Cl_2. Ces phénomènes peuvent être rationnalisés par la disponibilité du doublet de l'amine aromatique couplée, qui est moins délocalisable dans le cas du carbazole étant plus déficient électroniquement.

La voltampérométrie cyclique réalisée sur ces composés **126**, **127** et **128** a indiqué que la LUMO de ces matériaux est strictement supérieure à celle du matériau accepteur considéré, ici le $PC_{61}BM$, le positionnement des orbitales frontières étant donc bien en accord avec des applications photovoltaïques.

La mesure des points de fusion des composés **126**, **127** et **128** a montré de grandes disparités pour des composés relativement similaires, et seuls les BODIPYs **126** et **127** ont été retenus pour l'élaboration de dispositifs photovoltaïques. Ces matériaux ont été testés en cellules à hétérojonctions volumiques comme matériaux donneurs en présence de $PC_{61}BM$ comme accepteur. Le ratio massique de 1:4 de BODIPY **126**/$PC_{61}BM$ en configuration classique ITO/PEDOT/PSS/mélange donneur:accepteur/Al a présenté le meilleur résultat de conversion photovoltaïque de 0,22% avec une V_{oc} de 609 mV et une J_{sc} de 1,41 $mA.cm^{-2}$ après un recuit à 70 °C pendant 10 min. Un très faible effet photovoltaïque a été observé pour le matériau **127**, pour lequel un rendement de 0,07% a été obtenu. Ces faibles résultats témoignent de l'inefficacité de ces nouveaux matériaux à générer un photo-courant dans les conditions utilisées.

L'introduction d'un groupement gallate en $C_{12}H_{25}$ en position *pseudo-méso* du BODIPY ne serait donc pas favorable à une organisation intermoléculaire au sein des couches actives comme espéré. Des expériences de calorimétrie différentielle à balayage sont envisagées, afin d'étudier les éventuelles propriétés mésogènes de ces composés. Si ces études se révèlent concluantes, la modification de la longueur des chaînes alkoxys pourrait être réalisée, permettant ainsi de moduler les propriétés intrinsèques de fusion et d'organisation des matériaux.

Des études complémentaires de fluorescence à l'état solide seraient également à considérer dans la mesure où les trois composés ont montré une luminescence sous une irradiation à 356 nm. Ces composés présentent peu d'intérêt en cellules solaires, néanmoins au vu des propriétés spectroscopiques de l'édifice carbazole/BODIPY/carbazole (**128**), il est possible d'envisager des applications potentielles dans des diodes électroluminescentes (OLED).

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur l'élaboration d'édifices multi-chromophoriques à base de dicétopyrrolopyrroles (DPPs) et de boradiaza-*s*-indacènes (BODIPYs) pour la concentration d'énergie et plus particulièrement pour des applications en photovoltaïque organique à hétérojonctions volumiques. Dans cette optique, des matériaux ont été synthétisés selon trois principes : (i) une approche organisationnelle des matériaux avec l'augmentation de la planéité, apportant une structuration intermoléculaire ; (ii) un élargissement de la fenêtre d'absorption avec une extension du chemin optique et/ou la synthèse d'édifices multi-chromophoriques ; (iii) un enrichissement en densité électronique et une amélioration des propriétés de transport des trous par l'insertion d'amines aromatiques tertiaires ou de thiophènes.

Nous avons tout d'abord envisagé d'apporter une structuration aux matériaux par l'insertion de modules polycycliques aromatiques mono-fonctionnalisés. Dans une première partie, la synthèse de dérivés du 2-dibenzo[*g,p*]chrysène a été réalisée. Pour cela, nous avons tout d'abord synthétisé le 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène par deux réactions de Scholl intramoléculaires en une seule étape, réalisées à l'aide d'un oxydant à base d'iode hypervalent. L'activation *in-situ* de l'oxydant, le bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène (PIFA), par un acide de Brønsted ou de Lewis a conduit à l'obtention du composé souhaité. La dérivatisation du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène a été réalisée par la mise au point d'une méthodologie permettant d'obtenir les dérivés acétylénique, nitrile, et formyle utilisables comme briques de construction de nouveaux matériaux ; l'ester boronique, non isolable, ayant été utilisé comme intermédiaire réactionnel dans un couplage de Suzuki. Une variété de réactions a été réalisée à partir de ces dérivés (échange de ligands sur un centre métallique, couplages de Sonogashira et de Suzuki, condensations pyrroliques ou de type Knœvenagel ou en présence de diéthylsuccinate), résultant en la synthèse de six nouveaux composés.

La spectroscopie UV-visible des dyades 2-dibenzo[*g,p*]chrysène/BODIPY et 2-dibenzo[*g,p*]chrysène/DPP a montré l'existence de transferts d'énergie par résonance du module 2-dibenzo[*g,p*]chrysène vers les chromophores respectifs, expliqués par un recouvrement adéquat des spectres d'émission du donneur et d'absorption des accepteurs. L'absorption en solution de ces composés couvre une grande partie du spectre UV-visible, de 250 à 530 nm pour les dyades à base de BODIPYs et surtout de 250 à 650 nm pour celles à base de TDPP, et la position des niveaux énergétiques est adéquate à leur utilisation en cellules solaires à hétérojonctions

volumiques. Des cellules photovoltaïques réalisées à base d'une des dyades comme matériau de type *p* ont présenté un rendement de conversion très faible de 0,1%, après un recuit thermique.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse de BODIPYs à planéité et conjugaison électronique étendues, obtenus par cyclisation intramoléculaire de substituants dithényles latéraux. Contrairement aux synthèses linéaires couramment retrouvées, reposant sur la fonctionnalisation du motif pyrrolique en amont, une synthèse de type convergente a été envisagée pour assembler les BODIPYs et les fragments dithiényles, puis des cyclisations intramoléculaires par couplage oxydant ont été réalisées à l'aide de chlorure ferrique. La méthodologie développée a permis d'obtenir cinq composés mono- ou bis-fusionnés, avec de bons rendements. Les caractérisations RMN des composés obtenus n'ont pas permis de définir la/les positions pyrrolique(s) de cyclisation ; cependant, la preuve a été apportée par la diffraction aux rayons X de monocristaux, révélant une cyclisation effective en position α-pyrrolique.

Les cyclisations intramoléculaires ont permis d'observer d'importants déplacements hyperchromes et bathochromes des longueurs d'absorption de ces composés en solution, dont l'allure étroite et structurée, classiquement observée pour les BODIPYs, est représentative de structures rigides. Ces composés sont peu émissifs et des études spectroscopiques à basse température ont permis d'observer des émissions d'états triplets pour les composés bis-fusionnés, démontrant l'existence de chemins de désexcitation non-radiatifs, liés à un croisement inter-système efficace. La quantification et l'exploitation de ces émissions de phosphorescence sont en cours.

L'étude des propriétés électrochimiques de ces composés a permis de corréler le déplacement bathochrome observé en spectroscopie d'absorption à un abaissement de la position respective de l'orbitale LUMO. La position de cette dernière n'étant pas propice à une utilisation directe de ces composés en tant que matériaux de type *p* dans des dispositifs solaires à hétérojonctions volumiques, la modulation de la position des orbitales moléculaires frontières de ces composés a été réalisée par l'insertion de groupements riches en densité électronique sur les composés bis-fusionnés ou par synthèse d'un édifice dyadique à partir d'un composé mono-fusionné et d'un second BODIPY. La première solution a montré ses limitations, puisque la position de l'orbitale LUMO est proche de celle du composé de référence. Dans le deuxième cas, des niveaux énergétiques et une absorption panchromatique en adéquation avec des applications en cellules solaires ont été obtenus, néanmoins l'élaboration de tels colorants fait appel à une synthèse relativement longue, ce qui est peu compatible avec des études en photovoltaïque qui nécessitent

des quantités importantes de matériau. À l'heure actuelle, aucun dispositif solaire à base de BODIPYs α-fusionnés n'a encore été réalisé, mais deux possibilités sont envisagées : l'utilisation de ces matériaux comme accepteur d'électrons associé par exemple à une tétrabenzoporphyrine ou l'utilisation en tant que donneur avec des accepteurs autres que des fullerènes.

Les perspectives envisageables pour ces matériaux sont : (i) l'exploitation de l'état excité triplet pour la génération d'oxygène singulet et/ou en conversion d'énergie ascendante; (ii) la modulation des potentiels électrochimiques et des propriétés optiques par le remplacement des groupements thiényles latéraux, par différents hétérocycles (furanes, pyrroles, etc) ; (iii) leur utilisation potentielle comme cristaux liquides fluorescents en modifiant la nature et la longueur des chaînes du groupement gallate en position *pseudo-méso*.

La concentration d'énergie lumineuse a ensuite fait l'objet de travaux plus approfondis et systématiques sur des triades à base de colorants (DPP et BODIPY) et d'un fragment ayant une forte densité électronique (triphénylamine). Le concept recherché étant similaire à la photosynthèse, où l'énergie converge vers un point avant d'être transmise. Quatre triades et leurs modèles moléculaires respectifs ont ainsi été synthétisés par des réactions de couplage croisé de Sonogashira.

Le concept de concentration d'énergie par transfert d'électron photo-induit entre le DPP et le BODIPY a été validé, lors de l'étude de ces composés en spectroscopie statique, où l'émission singulière du BODIPY a été observée. De plus après l'introduction du module triphénylamine, une importante variation des rendements quantiques de fluorescence a été notée lors de l'étude de ces composés dans des solvants de moments dipolaires différents. L'hypothèse d'un transfert d'électron photo-induit de la triphénylamine vers l'un des deux chromophores a été envisagée et sa faisabilité a été vérifiée par la détermination des énergies associées à de tels mécanismes.

Afin de mettre en évidence la nature des processus impliqués dans cette inhibition de la fluorescence, des études par spectroscopies ultrarapides résolues dans le temps et de spectro-électrochimie ont été menées sur une triade et ses modèles. En 2,2 ns, au moins cinq voies de désexcitation ont été déterminées au sein de l'édifice : une relaxation vibrationnelle des états excités supérieurs du DPP et du BODIPY vers leur premier état excité respectif en 290 fs ; un transfert d'énergie par résonance quasi quantitatif du DPP vers le BODIPY en 6,3 ps ; la formation d'un état à charges séparées en 52 ps et sa recombinaison en 500 ps ; enfin, l'émission des deux chromophores en 2,2 ns. Bien qu'un transfert d'électron photo-induit soit favorable dans ce cas de la triphénylamine vers le BODIPY ou le DPP, il n'a pas été observé. À l'heure

actuelle, certains doutes subsistent sur le devenir de l'espèce à charges séparées, qui peut hypothétiquement être délocalisée jusqu'au BODIPY. Une autre triade est en cours d'étude et devrait apporter de plus amples informations sur ces phénomènes.

Les applications en cellules solaires à hétérojonctions volumiques de deux de ces triades ont montré un rendement de conversion de 0,7%. Ces résultats sont relativement faibles par comparaison avec les records actuels et par rapport aux performances obtenues pour le BODIPY seul, mais correspondent aux premières applications de concentrateurs d'énergie dans des dispositifs photovoltaïques. Dans l'avenir, il est certain que d'autres composés de ce type seront conçus, mais dont le design nécessite d'inclure plus de paramètres liés à une structuration des matériaux.

Enfin, le dernier projet présenté a consisté en la synthèse d'édifices de type donneur-accepteur-donneur, à base de BODIPY et d'amines tertiaires aromatiques. Ce micro-projet été motivé par la volonté d'obtenir des composés capables d'observer une organisation intermoléculaire, initiée par un groupement gallate en position *pseudo-méso* du BODIPY, et dont les propriétés intrinsèques peuvent être facilement modulables par l'insertion de substituants dans les positions pyrroliques. De part leur forte apolarité, les BODIPYs substitués dans les positions *3*-, *5*- n'ont pu être isolés. L'introduction de deux types de triphénylamines et d'un carbazole a cependant été réalisée dans les positions *2*-, *6*-, permettant d'isoler trois édifices linéaires.

Des signaux d'absorption et d'émission relativement larges ont été observés pour les édifices à base de triphénylamines, accompagnés d'une extinction de la fluorescence lors de l'augmentation du moment dipolaire du solvant, reflétant un transfert de charge intramoléculaire prononcé. L'hypothèse d'une inhibition de la fluorescence par transfert d'électron photo-induit a été exclue, par la détermination des énergies associées à ces processus. L'édifice à base de carbazoles a quant à lui montré des signaux structurés et un rendement quantique de fluorescence quantitatif, quel que soit le solvant utilisé.

Au vu des propriétés électroniques et thermiques des édifices, seuls ceux à base de triphénylamines ont été testés en cellules solaires. Les études ont montré une génération de charges, mais quasiment aucun photo-courant n'a été observé. Les meilleurs rendements de conversion obtenus ont été de 0,22%. La structuration attendue des couches actives n'a pas été observée et pourrait être expliquée par des conditions de dépôt par induction centrifuge inadéquates avec ces composés. Des études complémentaires de calorimétrie différentielle à

balayage sont envisagées et devrait permettre d'établir si ces édifices présentent un caractère mésogène, dans quel cas d'autres techniques de dépôt seraient à considérer. De plus, ces trois composés ont présenté une luminescence à l'état solide et pourraient trouver d'autres domaines d'application, par exemple dans les diodes électroluminescentes.

Durant ces travaux de thèse, une multitude de composés a été synthétisée pour des applications photovoltaïques, utilisant des colorants reconnus dans le domaine. Les performances déterminées jusqu'à présent n'ont pas eu le résultat escompté ; cependant, des résultats intéressants pourraient encore être obtenus avec les matériaux à base de benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène et des BODIPYs α-fusionnés. En plus des applications en cellules solaires, le projet présentant le plus grand potentiel est sans doute celui des BODIPYs fusionnés, qui permet d'accéder rapidement à de nouveaux colorants fonctionnalisés et fonctionnalisables, tout en contournant la chimie contraignante du pyrrole.

Experimental Part

Instrumentation

NMR Spectroscopy

^{1}H NMR, ^{13}C NMR and ^{11}B NMR spectra were recorded on BRUCKER Spectrometers (200, 300 and 400 MHz). ^{1}H and ^{13}C Chemical shifts were reported to the delta scale in ppm relative to the residual peak of the perdeuterated used solvent: acetone-d_6 [δ = 2.05 ppm (^{1}H); δ = 29.80 ppm (^{13}C)], benzene-d_6 [δ = 7.16 ppm (^{1}H); δ = 128.00 ppm (^{13}C)], chloroform-d_1 [δ = 7.26 ppm (^{1}H); δ = 77.16 ppm (^{13}C)], dimethylsulfoxide-d_6 [δ = 2.50 ppm (^{1}H); δ = 39.70 ppm (^{13}C)], methanol-d_4 [δ = 3.31 ppm (^{1}H); δ = 49.00 ppm (^{13}C)], methylene chloride-d_2 [δ = 5.32 ppm (^{1}H); δ = 54.00 ppm (^{13}C)]. The ^{11}B NMR were calibrated with the borosilicate of the NMR tubes.

UV-Visible Spectroscopy and Luminescence Spectroscopy

UV-visible spectra were recorded using a Schimadzu UV-3600 dual-beam grating spectrophotometer with a 1 cm quartz cell or when needed, in a 1 cm quartz cell equipped with a rubber joint and a screw cap to deaerate the solution with bubbling argon (30 min at least).

Steady-state emission and excitation spectra were recorded at 25 °C on a HORIBA Jobin-Yvon FluoroMax 4P spectrofluorimeter. All fluorescence spectra were corrected. The fluorescence quantum yield (Φ_{cmpd}) was calculated from the following equation:

$$\Phi_{cmpd} = \Phi_{ref} \frac{I_{cmpd}\left[1 - exp\left(-A_{cmpd} ln10\right)\right] n^{2}}{I_{ref}\left[1 - exp\left(-A_{ref}\ ln10\right)\right] n_{ref}^{2}}$$

where, I denotes the integral of the corrected fluorescence spectrum, A is the absorbance at the excitation wavelength and n is the refractive index of the medium. The reference systems used to determine the quantum yields were Quinine sulfate (Φ = 0.55 in 1M H_2SO_4, λ_{ex} = 366 nm), Rhodamin 6G (Φ = 0.88 in EtOH, λ_{ex} = 488 nm), Cresyl Violet (Φ = 0.50 in EtOH, λ_{ex} = 546 nm) or a reported BODIPY dye (Φ = 0.49 in CH_2Cl_2, λ_{ex} = 650 nm) in regards to the emission wavelengths of the studied compounds.[296]

Low temperature emission and excitation spectra were recorded at 77K in methyl THF, on a FL 920 Edinburgh instrument, equipped with a Hamamastu R928 photomultiplier. Vials equipped with a septum and a screw lid were used, in order to deaerate the solutions by bubbling argon for 30 min at least.

Luminescence lifetimes were measured on a FL 920 Edimburgh Instruments spectrofluorimeter equipped with a R928 photomultiplier and a PicoQuant PDL 800-D pulsed diode connected to a GwInstect GFG-8015G delay generator. Emission wavelengths were selected by a monochromator. Lifetimes were deconvoluted with FS-900 software using a light-scattering solution (LUDOX) for instrument response.

IR-Spectroscopy

FT-IR spectra were recorded using a Perkin-Elmer spectrum one equipped with an ATR diamond apparatus on thin solid layer.

Melting points

Melting points were determined using a Büchi Melting point B-540 apparatus.

Electrochemical measurements

Oxydation and reduction potentials were determined by cyclic voltammetry with a conventional 3-electrode system using a voltammetric analyser equipped with a platinum micro disk (2 mm^2) working electrode and a platinum wire counter electrode. Potentials were calibrated *versus* the saturated calomel electrode (SCE), using the ferrocene/ferricinium couple as an internal reference (+ 0.38 V *vs.* SCE) and a conventional scan rate of 200 mV/s. Recristallized tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) was used as the supporting electrolyte (0.1 M) in distilled and anhydrous CH_2Cl_2. The couple ferrocene/ferricinium was used as an internal reference.

Photovoltaics measurements

Current versus Voltage (J-V) characteristics were measured under darkness and under AM1.5 (100 mW/cm^2) illumination using an Oriel 150 W solar simulator, in a glove box with a nitrogen atmosphere.

General Methods and Reagents

When needed, reactions were performed under a dry atmosphere of argon using standard Schlenk tube techniques.

Anhydrous solvents

CH_2Cl_2, 1,2-dichloroethane and CH_3CN were distilled from P_2O_5 under an argon atmosphere. Et_2O and THF were distilled over sodium/benzophenone under an argon atmosphere. Toluene was distilled over sodium under an argon atmosphere. $CHCl_3$ was neutralized on basic alumina prior to use. DMF was distilled over KOH under reduced pressure.

Materials

Thin layer chromatographies (TLC) were performed on silica or alumina gel plates precoated with a fluorescent indicator. Standardized silica gel 60 (0.063-0.200 mm) or deactivated neutral aluminium oxide (Activity 3) were used for column chromatography purifications. Mixtures of eluent are given in v/v ratio.

Reagents

$[Pd(PPh_3)_4]$,[360] $[PdCl_2(PPh_3)_2]$,[361] $[Pd(dppf)Cl_2]$ [362] were synthesized according to the indicated literature procedures. For the preparation of the special catalyst described in chapter II, distillated THF was dearated by repeating freeze-pump cycles and acetone was dried over activated molecular sieves and degassed by bubbling argon. Purification of Et_3N, iPr_2NH, *n*-bromohexane, *N*-Bromosuccinimide (NBS), Bu_4NPF_6, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol and *p*-TsCl were performed according to the reported literature.[363] Elementary magnesium was treated with 1M HCl, washed with water and intensively dried prior to use. All other reagents were used directly as obtained commercially.

General procedures for cross-coupling reactions

General Procedure N°1:

Sonogashira cross coupling reactions were performed in schlenk flasks and under and argon or nitrogen atmosphere. All the reagents/reactants were solubilized in the indicated solvent and base system and degassed for 30 min, before $[Pd(PPh_3)_4]$ was added in one portion. Temperature and time indications are given in the synthetic procedures.

General Procedure N°2:

Sonogashira cross coupling reactions were performed in schlenk flasks and under and argon or nitrogen atmosphere. Reagents/reactants were solubilized in the indicated solvent and base system, including the catalyst ($[PdCl_2(PPh_3)_2]$ or $[PdCl_2(dppf)]$) and degassed for 30 min, before CuI was added in one portion. Temperature and time indications are given in the synthetic procedures. Please note, that volatile reagents (*e.g.* ethynyltrimethylsilane) were added at the last minute.

General Procedure N°3:

General procedure for Suzuki coupling reactions on BODIPY **22**: to a degassed solution of BODIPY **124** and the borolane moitie in THF/H_2O at rt were added $[Pd(PPh_3)_4]$ and K_2CO_3. The reaction medium was stirred at 80 °C under an argon atmosphere for the indicated time, was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification was performed on a column chromatography, followed by recristallization in the indicated solvents.

Elaboration of OPV devices

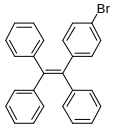
OFET devices were elaborated according to the reported reference.[364]

---

[360] Coulson, D. R. *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.
[361] Dangles, O.; Guibe, F.; Balavoine, G.; Lavielle, S.; Manquet, A. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4984-4993.
[362] Housecroft, C. E.; Owen, S. M.; Raithby, P. R., Shaykh, B. A. M. *Organometallics* **1990**, *9*, 1617-1623.
[363] Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of laboratory chemicals fourth edition*, Oxford, Butterworth Heinemann, **2000**.
[364] Fall, S. *Étude du transport de charges dans les polymères semi-conducteurs à faible bande interdite et de son impact sur les performances photovoltaïques*, PhD Dissertation, Université de Strasbourg, **2013**.

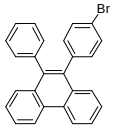
A general procedure was followed for the elaboration of the OSC devices. Glass substrates (20×20 mm) precoated with ITO, with a surface resistance lower than 20 Ω/sq, were cleaned in successive ultrasonic baths (15 min at 45 °C; acetone, *i*-PrOH, H_2O). The substrates were dried with a nitrogen flow and subjected to ozonolyse for 30 min, in order to reveal hydroxy groups on the surface. A thin layer of PEDOT/PSS (1500 rpm; ca. 40 nm) was deposited by spin-coating and the electrode areas were cleared. Substrates were dried under vacuum during transfer into the glove box. Annealing at 140 °C was performed for 30 min just ahead of deposition of the active layer by spin coating. Once again the electrode areas were cleared and deposition of the metallic electrodes was performed by thermal evaporation (ca. 120 nm). Four independent diodes were obtained on each glass substrate.

Synthetic Procedures



Compound **1** [189]

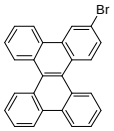
n-BuLi (16.80 mmol, 1.1 equiv) was slowly added at 0°C to a solution of diphenylmethane (3 mL, 17.94 mmol, 1.2 equiv) in 50 mL THF, resulting in a deep orange medium. The solution was stirred at 0°C for 1 h and then cooled to -78 °C. A solution of 4-bromobenzophenone (4.009 g, 15.35 mmol, 1 equiv) in 50 mL distilled THF was added to the first one at -78 °C. The yellow solution was stirred for 3 h at this temperature and slowly allowed to warm up to rt overnight. The reaction medium was quenched with a saturated solution of NH_4Cl, extracted with CH_2Cl_2, washed with water and brine, dried over Na_2SO_4. Dehydratation of the off white solid was achieved by refluxing a solution of the compound in 160 mL toluene with *p*-TsOH (515.8 mg, 2.71 mmol, 0.2 equiv) in a round bottom flask equipped with a Dean-Stark trap. The yellow solution was refluxed for 3 h and then neutralized with a saturated solution of $NaHCO_3$. The product was extracted with Et_2O, washed with water and brine, dried over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using a gradient of CH_2Cl_2/petroleum ether (5/95 to 10/90) afforded the pure compound as a white powder (4.675 g, 74%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.91-6.96 (m, 2H), 7.03-7.18 (m, 15H), 7.23-7.28 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 120.6, 126.7, 126.8, 126.8, 127.8, 127.9, 128.0, 131.0, 131.4, 131.4, 133.1, 139.8, 141.7, 142.8, 143.3, 143.4, 143.5.



Compound **2** [189]

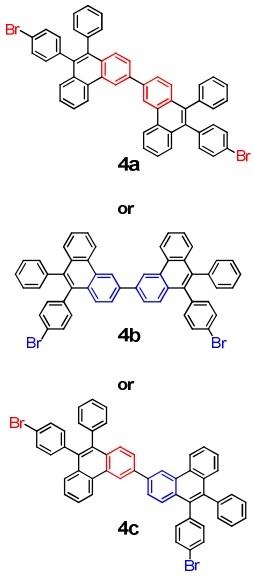
A solution of 1-(4-Bromophenyl)-1,2,2-triphenylethylene (101.2mg, 0.246 mmol, 1 eq.) in 18 mL CH_2Cl_2 was cooled to 0 °C. A large excess of methanesulfonic acid was added, followed by the addition of DDQ (61.0 mg, 0.268 mmol, 1 equiv.). The color of the solution turned from yellow to deep purple, and few minutes later to black. After completion of the reaction followed by TLC, the reaction medium was quenched with a saturated solution of $NaHCO_3$, extracted with CH_2Cl_2, washed with water

and brine, dried over Na_2SO_4. Purification of silica column chromatography using EtOAc/petroleum ether (10/90) followed by recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH gave the desired 9-(4-bromophenyl)-10-phenylphenanthrene (**2**) (57.9 mg, 0.141 mmol, 58%) as a beige powder. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.02-7.07 (m, 2H), 7.13-7.16 (m, 2H), 7.24-7.30 (m, 3H), 7.36-7.40 (m, 2H), 7.47-7.58 (m, 4H), 7.66-7.71 (m, 2H), 8.82 (d, 2H, ^3J = 8.4 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 120.8, 122.6, 122.7, 126.7, 126.8, 126.9, 127.6, 128.0, 128.0, 130.2, 130.2, 131.0, 131.0, 131.7, 131.9, 132.9, 136.0, 137.5, 138.7, 139.4.



2-bromodibenzo[*g*,*p*]chrysene (**3a**)

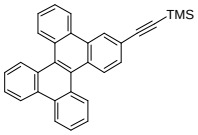
Methanesulfonic acid (8.4 mL, 129.44 mmol, 50 equiv) was added to a solution of 1-(4-bromophenyl)-1,2,2-triphenylethylene (1.052 g, 2.56 mmol) and PIFA (3.085 g, 7.17 mmol, 2.8 equiv) in 160 mL distilled CH_2Cl_2 at 0 °C. The solution color changed instantly from colorless to deep purple. After reaction completion followed by TLC, the reaction was quenched with water. The crude was extracted with CH_2Cl_2, washed several times with water, brine and dried over Na_2SO_4. Purification on column chromatography (SiO_2; CH_2Cl_2/petroleum ether (15/85)) afforded 2-bromodibenzo[*g*,*p*]chrysene as a white solid (341.1 mg, 33%). Mp = 201-202 °C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.62-7.70 (m, 7H), 8.56-8.69 (m, 7H), 8.80 (d, 1H, ^4J = 2.0 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 120.93, 123.7, 123.8, 123.8, 126.5, 126.8, 126.8, 126.9, 126.9, 126.9, 127.0, 127.3, 127.8, 128.0, 128.7, 129.0, 129.0, 129.2, 129.6, 129.8, 130.6, 131.0, 132.5. UV-Vis (degassed cyclohexane) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 352 (18 500), 340 (18 900), 300 (64 500), 289 (52 700), 269 (54 600), 248 (38 000). EI (m/z, relative intensity): theoretical mass 406.04 (100.0), 408.03 (97.3); found 406.00 (100), 408.0 (95). Anal. calcd for $C_{26}H_{15}Br$ (M_r = 406.04): C, 76.67; H, 3.71. Anal. found: C, 76.52; H, 3.54.



Compound **4**

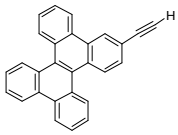
To a solution of **1** (990.0 mg, 2.41 mmol, 1 equiv) in CH_2Cl_2 (100 mL) at 0 °C were successively added PIFA (2.705 g, 6.29 mmol, 2.6 equiv), then $BF_3.OEt_2$ (0.77 mL, 6.26 mmol, 2.6 equiv). The solution immediately turned burgundy and after a few minutes turned deep purple. The reaction was monitored by TLC and after 20 min, no starting material was observed. The reaction medium was evaporated and the crude product was purified on silica column chromatography using a gradient of CH_2Cl_2/petroleum ether as eluent (5/95 to 50/50). Compound **3a** was isolated first (205.8 mg, 21%), then **4** was obtained as a beige powder (216.1 mg, 11%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.09 (t, 4H, ^3J = 6.9 Hz), 7.19 (t, 4H; ^3J = 7.2 Hz), 7.26-7.34 (m, 6H),

7.40-7.43 (m, 4H), 7.52-7.76 (m, 8H), 7.93 (dd, 2H, ^3J = 8.6 Hz, ^4J = 1.2 Hz), 8.96 (d, 2H, ^3J = 8.0 Hz), 9.19 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 323 K): δ (ppm) = 121.0, 121.0, 121.6, 121.7, 122.8, 122.9, 126.6, 126.9, 126.9, 127.0, 127.1, 127.2, 127.2, 127.9, 128.0, 128.1, 128.3, 128.4, 128.8, 130.5, 130.5, 130.8, 130.8, 131.1, 131.1, 131.2, 131.4, 132.2, 132.5, 133.0, 135.9, 136.3, 137.5, 137.9, 138.8, 139.5, 139.7, 139.7, 139.7, 139.8. EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass: 816.09 (100.0), 817.09 (52.4), 814.09 (47.6), 818.08 (45.0), 815.09 (26.9), 819.09 (25.5), 818.09 (14.6), 820.09 (7.1), 819.10 (2.7), 817.10 (1.4), 821.09 (1.3); found 816.3 (100), 817.5 (71), 814.4 (45), 818.5 (48), 819.5 (24), 327.1 (35), 326.1 (32). Anal. calcd for $C_{52}H_{32}Br_2$ (M_r = 814.08): C, 76.48; H, 3.95. Anal. found: C, 76.31; H, 3.66.



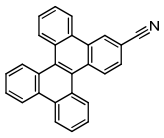
Compound **5**

According to general procedure N°1, [$Pd(PPh_3)_4$] (6 mol%), ethynyltrimethylsilane (0.12 mL, 0.788 mmol, 1.9 equiv) and 2-bromodibenzo[g,p]chrysene (**3a**) (164.9 mg, 0.405 mmol) were stirred at 80 °C overnight in a mixture of toluene (15 mL) and Et_3N (6 mL). The crude product was concentrated and purified on column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/petroleum ether (gradient from 5/95 to 10/90)). Precipitation in CH_2Cl_2/MeOH afforded a yellow powder (135.7 mg, 79%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.49 (s, 9H), 7.53-7.71 (m, 7H), 8.50-8.65 (m, 7H), 8.84 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.30, 95.2, 105.9, 120.9, 123.59, 123.64, 126.58, 126.61, 126.65, 126.78, 126.81, 127.1, 127.6, 128.2, 128.65, 128.72, 128.90, 128.94, 129.0, 129.3, 129.5, 130.2, 130.5, 130.8, 131.0. IR: $\bar{\nu}$ = 2154, 2106, 1247, 835 cm^{-1}. UV-Vis (degassed cyclohexane) λ nm (ε, M^{-1}.cm^{-1}): 362 (26 700), 347 (25 300), 307 (72 700), 295 (50 600), 272 (51 200), 247 (42 800). EI (m/z, relative intensity): theoretical mass 424.16 (100); found 424.5 (100). Anal. calcd for $C_{31}H_{24}Si$ (M_r = 424.61): C, 87.69; H, 5.70. Anal. found: C, 87.44; H, 5.59.



Compound **6**

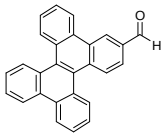
Deprotection of cmpd **5** (185.10 mg, 0.436 mmol) was achieved with K_2CO_3 (492.0 mg, 3.560 mmol, 8 equiv) in a THF/MeOH solution overnight. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with water and brine, dried over Na_2SO_4. Purification on column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/petroleum ether (gradient from 8/92 to 15/85)), followed by precipitation in CH_2Cl_2/EtOAc gave a yellowish solid (139.5 mg, 91%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.27 (s, 1H), 7.57-7.70 (m, 7H), 8.54-8.68 (m, 7H), 8.83 (d, 1H, ^4J = 1.5 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 78.0, 84.3, 120.0, 123.7, 123.7, 126.7, 126.8, 126.8, 126.9, 126.9, 127.0, 127.1, 127.9, 128.4, 128.7, 128.9, 129.0, 129.1, 129.3, 129.5, 129.6, 130.2, 130.6, 131.0, 131.1. IR: $\bar{\nu}$ = 3285, 2105 cm^{-1}. EI (m/z, relative intensity): theoretical mass 352.13 (100); found 352.2(100). Anal. calcd for $C_{28}H_{16}$ (M_r = 352.43): C, 95.42; H, 4.58. Anal. found: C, 95.02; H, 4.32.



Compound **7**

Synthesis of the catalyst [216]: THF was distilled over sodium/benzophenone, acetone was lightly dried over molecular sieves. Both solvents were freezed/pumped 3 times at least. In a glove box, [Pd_2dba_3] (73.8 mg, 0.081 mmol), acetone (60 µL, 0.001 mmol), (*t*-Bu_3)P (80 µL, 0.08 mmol), and THF (4 mL) were charged in a sealed vial. The purple suspension was stirred overnight.

In a flamed dried schlenk flask, 2-bromodibenzo[g,p]chrysene (**3a**) (993.9 mg, 2.44 mmol), finely ground NaCN (131.8 mg, 2.69 mmol, 1.1 equiv) and Zn (86.0 mg, 1.32 mmol, 0.5 equiv) were solubilized in 17 mL THF. The medium was degassed with argon for 30 min, before 3 mL of the solution catalyst was added. The solution was stirred at 70 °C for 2 days, resulting in a color change from purple to green. The crude was filtrated on celite, concentrated and purified on column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/petroleum ether gradient from 10/90 to 60/40). A yellowish solid was obtained in 72% (622 mg) and 10% of the starting material (105.1 mg) was recovered. Precipitation in CH_2Cl_2/*n*-pentane afforded a yellowish powder. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.51-7.71 (m, 7H), 8.34 (dd, 1H, ^3J = 8.3 Hz, ^4J = 0.8 Hz), 8.48-8.55 (m, 4H), 8.63 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 8.84 (d, 1H, ^4J = 1.7 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 109.4, 119.5, 123.5, 123.7, 123.8, 126.3, 126.9, 127.0, 127.1, 127.3, 127.6, 127.7, 128.0, 128.3, 128.6, 128.6, 129.1, 129.4, 129.5, 129.7, 130.4, 130.9, 131.4, 131.6. IR: $\bar{\nu}$ = 2225 cm^{-1}. UV-Vis (degassed cyclohexane) λ nm (ε, M^{-1}.cm^{-1}): 362 (18 800), 348 (18 700), 306 (67 200), 294 (46 100), 267 (58 100), 249 (45 400). EI (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 353.12 (100); found 353.1 (100). Anal. calcd for $C_{27}H_{15}N$ (M_r = 353.12): C, 91.76; H, 4.28; N, 3.96. Anal. found: C, 91.54; H, 3.92; N, 3.72.

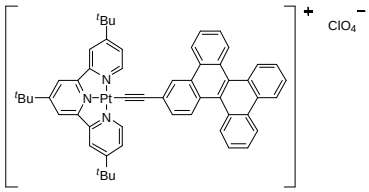


Compound **8**

Carboformylation: In a two neck round bottom flask, 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysene (**3a**) (105.1 mg, 0.258 mmol) and [$PdCl_2(PPh_3)_2$] (9 mol%) were solubilized in 6 mL anhydrous DMF and degassed with CO gaz for 15 min. Sodium formate (106.8 mg, 1.570 mmol, 6 equiv) was added in one portion and the reaction medium was heated at 100 °C for 4 h, with a continuous CO flow. The solution was filtered on celite, extracted with ethyl acetate, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on silica column chromatography using a gradient of CH_2Cl_2/petroleum ether (50/50 to 60/40) gave the formylated 2-dibenzo[*g,p*]chrysene as a yellowish powder (69.7 mg, 76%).

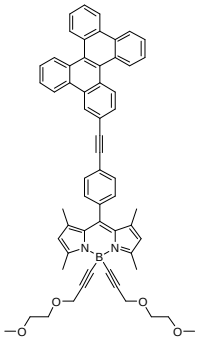
Metallation: To a solution of 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysene (49.1 mg, 0.121 mmol) in 4 mL THF at -60 °C was slowly added *n*-BuLi (0.125 mmol, 1.04 equiv). The yellow solution was further stirred for 45 min at -60 °C before methyl formate (3 drops, excess) was added. The solution immediately turned slightly yellow but was stirred for 2 h at -60°C. The solution was extracted with ethyl acetate, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on silica column chromatography using a gradient of

CH_2Cl_2/petroleum ether (40/60 to 70/30) gave the formylated dibenzo*[g,p]*chrysene as a yellowish powder (25.9 mg, 60%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.56-7.72 (m, 6H), 8.01 (dd, 1H, ^3J = 8.6 Hz, ^4J = 1.7 Hz), 8.50 (dd, 1H, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 1.0 Hz), 8.58-8.72 (m, 6H), 9.10 (d, 1H, ^4J = 1.7 Hz), 10.24 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 123.7, 123.8, 125.5, 126.86, 126.91, 126.97, 127.1, 127.2, 127.4, 127.5, 128.7, 128.9, 129.0, 129.16, 129.22, 129.5, 129.6, 129.9, 130.7, 131.0, 131.5, 133.4, 133.8, 192.2. IR: $\bar{\nu}$ = 1679 cm^{-1}. UV-Vis (degassed cyclohexane) λ nm (ε, M^{-1}.cm^{-1}): 393 (11 400), 375 (20 300), 363 (24 000), 348 (20 000), 313 (60 500), 300 (45 800), 269 (61 400), 251 (54 300). EI neat mater (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 356.12 (100), 357.12 (29.2); found 356.1 (100). Anal. calcd for $C_{27}H_{16}O$ (M_r = 356.42): C, 90.99; H, 4.52. Anal. found: C, 90.63; H, 4.28.



Compound **11**

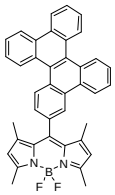
Copper iodide (1 mg, 5 mol%) was added to a degassed solution of [Pt(^{t}Bu$_3$tpy)Cl]BF_4 (85.7 mg, 0.119 mmol, 1.1 equiv) and **6** (38.2 mg, 0.108 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) and Et_3N (1 mL). The reaction medium was stirred for 20 h at rt, resulting in the formation of a deep orange precipitate. No sign of residual chrysene starting material was observed by TLC. The solution was evaporated to dryness and redissolved into DMF (1 mL), before an aqueous solution of lithium perchlorate (c = 0.18 M) was added dropwise. The orange precipitate was filtered and washed several times with water. Purification on a neutralized alumina column chromatography using a gradient of CH_2Cl_2/MeOH (100/0 to 99.8/0.2) afforded the desired product (100 mg, 88%). Recrystallization using acetonitrile/Et_2O afforded tiny orange crystals. ^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ (ppm) = 1.51 (s, 18H), 7.72-7.81 (m, 6H), 7.84 (dd, 1H, ^3J = 8.6 Hz, ^4J = 1.6 Hz), 8.04 (dd, 2H, ^3J = 5.9 Hz, ^4J = 2.1 Hz), 8.69 (d, 1H, ^3J = 8.6 Hz), 8.72-8.79 (m, 6H), 8.82 (s, 2H), 8.86-8.91 (m, 3H), 8.96 (d, 1H, ^4J = 1.6 Hz), 9.43 (d, 1H, ^3J = 5.9 Hz). UV-Vis (acetonitrile) λ nm (ε, M^{-1}.cm^{-1}): 465 (7 900), 367 (27 600), 340 (33 300), 310 (87 000), 303 (61 700).



Compound **12**

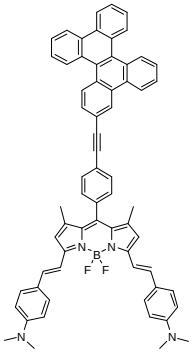
To a degassed solution of **6** (15.7 mg, 0.045 mmol) and **20** [237] (26 mg, 0.041 mmol, 0.9 equiv) in toluene (4 mL) and Et_3N (2 mL) was added [$Pd(PPh_3)_4$] (5 mol%). The reaction mixture was heated at 65 °C for 15 h, then extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on silica column chromatography using a gradient of CH_2Cl_2/EtOH (100/0 to 95/5) afforded an orange powder (35.0 mg, 99%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.46 (s, 6H), 2.76 (s, 6H), 3.38 (s, 6H), 3.55-3.58 (m, 4H), 3.68-3.71 (m, 4H), 4.24 (s, 4H), 6.04 (s, 2H), 7.35 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 7.61-7.72 (m, 7H), 7.75 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 8.61-8.73 (m, 7H), 8.90 (d, 1H, ^4J = 1.5 Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 15.2, 16.4, 59.1, 59.9, 69.4, 72.3, 90.2, 91.5, 91.9, 121.4, 122.2, 124.17, 124.20, 124.5, 127.3, 127.36, 127.43, 127.50, 127.55, 127.6, 127.7, 128.9, 129.0, 129.1, 129.2, 129.3, 129.49, 129.52, 129.6, 129.7, 129.8, 130.0, 130.7, 131.3, 131.5, 131.6, 132.5, 132.6, 132.9, 136.0, 141.7, 142.0, 156.1. UV-Vis (degassed cyclohexane) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 501 (93 300), 470 (16 100), 364 (39 900), 313 (79 900), 271 (53 400). HRMS: theoretical 862.3942, analyzed 863.3949 for $C_{59}H_{51}BN_2O_4$.



Compound **13**

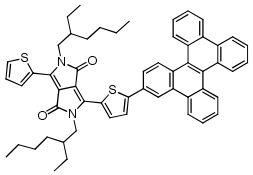
2,4-Dimethylpyrrole (0.15 mL, 1.457 mmol, 3.1 equiv.) was added to a degassed solution of **8** (169.0 mg, 0.474 mmol) in dry CH_2Cl_2. The solution was protected from light and TFA (0.04 mL, 0.522 mmol, 1.1 equiv.) was slowly added. The reaction medium was stirred at 30 °C for 14 days and followed by TLC, until total consumption of the aldehyde occurred. DDQ (111.6 mg, 0.492 mmol, 1 equiv.) was then added and instantly changed the medium color from pale red to light burgundy. After 15 min, distilled Et_3N (0.40 mL, 2.870 mmol, 6equiv.), then $BF_3.OEt_2$ (0.47 mL, 3.808 mmol, 8 equiv.) were added and the mixture was further stirred for 5 h. A saturated solution of $NaHCO_3$ (2 mL) was added and the organic layer was extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and Na_2SO_4. Purification on silica gel chromatography column using ethyl acetate/petroleum ether (5/95 then 10/90), followed by pure CH_2Cl_2 gave an orange powder (86.9 mg, 32%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.42 (s, 6H), 2.63 (s, 6H), 6.02 (s, 2H), 7.55 (dd, 1H, ^3J= 8.4 Hz, ^4J= 1.7 Hz), 7.65-7.76 (m, 6H), 8.63-8.76 (m, 7H), 8.85 (d, 1H, ^3J = 8.6 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.8, 15.0, 121.5, 123.4, 123.7, 123.87, 123.9, 125.4, 126.2, 126.9, 127.01, 127.08, 127.15, 127.28, 128.37, 128.4, 128.9, 129.1, 129.2, 129.5, 129.6, 129.9, 130.5, 131.1, 131.2, 131.4, 131.8, 133.1, 141.8, 143.4, 155.8, 219.2. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.92 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 33.1 Hz). UV-Vis (degassed cyclohexane) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 503 (95 700), 474 (18 600), 386 (7 100), 351 (19 500), 336 (19 800), 298 (5 200), 290 (47 400), 269 (51 400). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 574.24 (100); found 574.2 (100), 555.2 (35). Anal. calcd for $C_{39}H_{29}BF_2N_2$ (M_r = 574.24): C, 81.54; H, 5.09; N, 4.88. Anal. found: C, 81.37; H, 4.88; N, 4.69.



Compound **14**

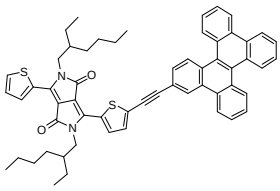
According to general procedure N°1, **3a** (45.2 mg, 0.128 mmol, 1.06 equiv), **21** [237] (86.3 mg, 0.121 mmol) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (7 mol%) were stirred in toluene (23 mL) and Et_3N (5 mL) at 90 °C for 16 h. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography, neutralized with Et_3N (1.5%) using a gradient of CH_2Cl_2/PE/Et_3N (40/58.5/1.5 to 98.5/1.5) then CH_2Cl_2/EtOH (99/1), followed by recristallization from

THF/*n*-pentane afforded a deep green solid. (69.8 mg, "62%"). ^{1}H NMR was attempted in hot DMSO (80 °C), where signals corresponding to the dibenzo[*g,p*]chrysene unit were observed (d, 9.09 ppm, ^{4}J = 1.4 Hz ; and multiplets), but the global resolution was not good enough for characterization. ^{11}B NMR (128 MHz, DMSO-d_6 (80 °C)): δ (ppm) = 1.2 (t, *rough resolution*). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 936.42 (100); found 937.1 (100), 918.1 (35). Anal. calcd for $C_{65}H_{51}BF_2N_4$ (M_r = 936.94): C, 83.32; H, 5.49; N, 4.06. Anal. found: C, 82.84; H, 4.92; N, 5.62.



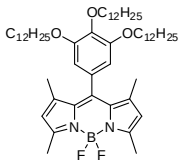
Compound **17**

n-BuLi (0.157 mmol, 1.1 equiv) was added slowly to a solution of 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysene (**3a**) (58.6 mg, 0.144 mmol) in THF (5mL) at -65 °C. The bluish fluorescent yellow solution was stirred at 65 °C for 5 min. A solution of 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (35 µL, 0.172 mmol, 1.2 equiv) in THF (3mL) at -78 °C was added slowly to the lithiated compound. The reaction medium was stirred at -65 °C for 5 min then warm up to rt and stirred for 15 min. In the aim of an one pot reaction, TDPP **23** (80.3 mg, 0.133 mmol, 0.9 equiv), K_2CO_3 (50 mg, 0.362 mmol, 2.5 equiv) and H_2O (1 mL) were added, the solution was then degassed before [$Pd(PPh_3)_4$] (12 mol%) was added. The solution was stirred at 80 °C for 130 h. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on SiO_2 column chromatography using ethyl acetate/petroleum ether (5/95) then ethyl acetate/CH_2Cl_2/petroleum ether (5/5/90) gave the coupled product as a purple solid (18.5 mg, 16%) and recovery of the **23** (42.3 mg). The product was recrystallized from CH_2Cl_2/EtOH by evaporation under low pressure. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.85-0.92 (m, 9H), 0.97 (t, 3H, ^{3}J = 7.4 Hz), 1.25-1.48 (m, 16H), 1.86-1.91 (m, 1H), 1.99-2.06 (m, 1H), 4.05-4.08 (m, 2H), 4.13-4.17 (m, 2H), 7.28 (dd, 1H, ^{3}J = 4.1 Hz, ^{3}J = 3.9 Hz), 7.62-7.76 (m, 7H), 7.93 (dd, 1H, ^{3}J = 8.6 Hz, ^{4}J = 1.8 Hz), 8.66 (dd, 1H, ^{3}J = 8.0 Hz, ^{4}J = 0.8 Hz), 8.70-8.76 (m, 7H), 8.92 (d, 1H, ^{3}J = 3.5 Hz), 8.97 (d, 1H, ^{4}J = 1.0 Hz), 9.09 (d, 1H, ^{3}J = 3.9 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.7, 10.8, 14.2, 14.3, 23.2, 23.3, 23.7, 23.9, 28.5, 28.7, 30.4, 30.6, 39.3, 39.5, 46.1, 46.1, 108.28, 108.32, 121.1, 123.7, 123.8, 123.9, 124.0, 124.5, 125.1, 126.9, 127.0, 127.0, 127.1, 127.2, 127.4, 128.35, 128.36, 128.6, 128.9, 129.07, 129.14, 129.21, 129.24, 129.6, 129.8, 129.9, 130.1, 130.6, 131.1, 131.17, 131.24, 131.4, 135.4, 137.3, 140.2, 140.4, 149.9, 161.9, 162.0. UV-Vis (degassed cyclohexane) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 581 (34 000), 552 (33 800), 396 (17 800), 337 (21 200), 296 (45 400), 270 (46 100). HRMS: theoretical 851.1846, found 850.3619.



Compound **18**

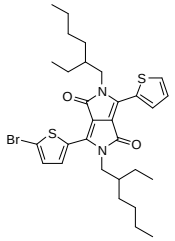
To a degassed solution of TDPP **23** (70.3 mg, 0.116 mmol, 0.9 equiv) and **6** (47.2 mg, 0.134 mmol) in toluene (23 mL) and Et_3N (7 mL) was added $[Pd(PPh_3)_4]$ (7 mol%). The reaction medium wad stirred at 80 °C for 15 h, then evaporated, extracted in CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on silica column chromatography using ethyl acetate/petroleum ether (10/90) then ethyl acetate/CH_2Cl_2/petroleum ether (5/5/90) as eluent gave a deep purple solid. Recrystallization from THF/*n*-pentane afforded a bluish purple powder (70.3 mg, 69%). Mp = 135 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.85-0.95 (m, 12H), 1.25-1.44 (m, 16H), 1.86-1.98 (m, 2H), 4.03-4.07 (m, 4H), 7.27-7.29 (m, 1H), 7.48 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz, ^4J = 0.8 Hz), 7.63-7.77 (m, 8H), 8.63 (d, 1H, ^3J= 7.9 Hz), 8.68-8.73 (m, 6H), 8.89-8.90 (m, 1H), 8.92-8.93 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.65, 10.68, 14.2, 14.2, 23.2, 23.74, 23.76, 28.5, 30.37, 30.40, 39.26, 39.34, 46.1, 46.3, 83.4, 98.4, 108.3, 108.9, 120.2, 123.8, 126.86, 126.91, 126.97, 127.0, 127.1, 127.21, 127.27, 127.3, 128.5, 128.65, 128.68, 128.85, 128.92, 129.0, 129.1, 129.5, 129.6, 130.0, 130.3, 130.8, 130.9, 131.1, 131.2, 133.2, 135.5, 135.7, 139.5, 140.8, 161.80, 161.84. UV-Vis (degassed cyclohexane) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 582 (52 800), 547 (49 000), 401 (31 800), 348 (26 700), 301 (66 000), 268 (56 500). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 874.36 (100); found 875.1 (100). Anal. calcd for $C_{58}H_{54}N_2O_2S_2$ (M_r = 875.19): C, 79.60; H, 6.22; N, 3.20. Anal. found: C, 79.45; H, 5.92; N, 2.84.



Compound **22** [358]

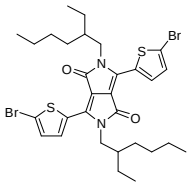
Cpmd **121** (3.136 g, 4.758 mmol) was solubilized in 180 mL distilled CH_2Cl_2. The solution was degassed for 30 min and protected from light. 2,4-Dimethylpyrrole (1.1 mL, 10.683 mmol, 2.2 equiv) and TFA (0.08 mL, 119.12 mmol, 0.2 equiv) were slowly added. The reaction medium was stirred at rt for 3 days resulting in an orange colored solution. DDQ (1.202 g, 5.295 mmol, 1.1 equiv) was added to the solution and stirred for 40 min at rt. DIEA (4.7 mL, 28.529 mmol, 6 equiv) and $BF_3.Et_2O$ (4.7 mL, 38.082 mmol, 8 equiv) were then successively added to the medium. After 1 h, the medium was poured in saturated $NaHCO_3$, extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification was achieved in two steps: in a first time by filtration of the residue on a silica pad, using ethyl acetate/petroleum ether (5/95) as eluent, then in a second time by purification on a silica column chromatography using a gradient of CH_2Cl_2/petroleum ether (35/65 to 50/50) as eluent. The desired BODIPY was obtained as a greenish orange oil with metallic reflects (1.677 g, 40%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.85-0.90 (m, 9H), 1.26-1.54 (m, 54H), 1.53 (s, 6H), 1.71-1.83 (m, 6H), 2.55 (s, 6H), 3.92 (t, 4H, ^3J = 6.6 Hz), 4.01 (t, 2H, ^3J = 6.4 Hz), 5.99 (s, 2H), 6.47 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.3, 14.4, 14.7, 22.8, 26.2, 26.3, 29.48, 29.52, 29.55, 29.77, 29.81, 29.84, 29.9, 30.4, 32.1, 69.6, 73.8, 106.6, 121.2, 129.7, 131.6, 138.8, 142.0, 143.3,

154.2, 155.6. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 504 (91 800), 474 (19 400), 364 (7 000). UV-Vis (degassed cyclohexane) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 502 (96 600), 472 (19 900), 361 (7 200), 304 (6 600). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 501 (86 800), 472 (19 700), 367 (6 300).



3-(5-bromothiophen-2-yl)-6-(thiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)-pyrrolo[*3,4-c*]pyrrole-1,4-dione (**23**) [240]

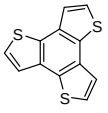
NBS (230.5 mg, 1.295 mmol, 1.2 equiv) was added to a degassed solution of cmpd **97** (555.0 mg, 1.058 mmol) in deacidified $CHCl_3$. The reaction medium was stirred in the dark under an argon flow at rt for 30 min. The solution was evaporated and the residue was taken up in CH_2Cl_2, washed with water, brine and dried over Na_2SO_4. Purification on silica gel column chromatography using a gradient of CH_2Cl_2/toluene/PE (5/55/40, 13/50/37, 100/0/0) afforded the mono-brominated cmpd (**23**) in 53% as a fushia-purple solid. The bis-brominated product (**24**) was also isolated in 26 % as a dark purple solid and 19 % of the starting material was recovered. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.83-0.92 (m, 12H), 1.16-1.39 (m, 16H), 1.76-1.90 (m, 2H), 3.92-4.04 (m, 4H), 7.22 (d, ^3J = 4.2 Hz, 1H), 7.25-7.29 (m, 1H), 7.63-7.66 (m, 1H), 8.64 (d, ^3J = 4.2 Hz, 1H), 8.90-8.92 (m, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 14.2, 23.2, 23.7, 28.5, 30.3, 39.2, 39.3, 46.1, 107.9, 108.3, 118.8, 128.6, 129.9, 131.0, 131.4, 131.5, 135.2, 135.7, 139.1, 141.0, 161.6, 162.0, 219.3. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 557 (33 3000), 518 (27 800), 347 (13 100), 294 (23 500). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 604.16 (100), 602.16 (93.8); found 602.1 (100), 604.1 (98). Anal. calcd for $C_{30}H_{39}BrN_2O_2S_2$ (M_r = 603.68): C, 59.69; H, 6.51, N, 4.64. Anal. found: C, 59.52; H, 6.38; N, 4.32.



3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[*3,4-c*]pyrrole-1,4-dione (**24**) [241]

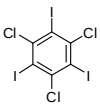
Cmpd **97** (857.1 mg, 1.633 mmol) was solubilized in 60 mL $CHCl_3$ previously deacidified on basic alumina. The solution was stirred in the dark, degassed and an argon flow was maintained during the entire reaction. NBS (467.5 mg, 2.627 mmol, 1.6 equiv) was added in one portion. The reaction medium was evaporated, taken up in CH_2Cl_2, washed with water and brine, dried over Na_2SO_4. Bis- and mono-brominated products were separated by repetitive chromatography columns on silica gel using at first a gradient of toluene/petroleum ether (50/50 to 100/0) as eluent, then a gradient of CH_2Cl_2/PE (70/30 to 100/0). The bis-brominated product (**24**) was obtained as a deep purple solid (73%, 815.1 mg) and the mono brominated (**23**) as a fushia-purple solid (107.0 mg, 11%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.86-0.90 (m, 12H), 1.23-1.39 (m, 16H), 1.76-1.87 (m, 2H), 3.85-3.97 (m, 4H), 7.21 (d, 2H, ^3J = 4.1 Hz), 8.63 (d, 2H, ^3J = 4.1 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ (ppm) = 10.6, 14.1, 23.2, 23.7, 28.5, 29.8, 30.3, 39.2, 46.2, 108.1, 119.1, 131.3, 131.6, 135.5, 139.5, 161.5. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 566 (36 100), 526 (30 400), 355 (13 900), 302 (25 200). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 682.07 (100), 684.07 (56), 680.07 (49.1); found 682.0 (100), 684.0 (56), 680.0 (50). Anal. calcd for $C_{30}H_{38}Br_2N_2O_2S_2$ (M_r = 682.57): C, 52.79; H, 5.61; N, 4.10. Anal. found: C, 52.54; H, 5.37; N, 3.72.



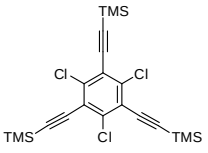
Compound **25** [250]

In a round bottom flask, **27a** (756.1g, 1.61 mmol) was dissolved in 26 mL NMP at rt. The reaction medium was degassed, equipped with a reflux condenser and refluxed at 185 °C for 12 h. The crude product was poured into a NH_4Cl saturated solution (100 mL) and filtered on a Büchner flask. The brown precipitate was dissolved in CH_2Cl_2, washed several times with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using pure PE as eluent afforded the desired product (176.2 mg, 44%) as an off white solid. Recrystallization from CH_2Cl_2/MeOH afforded off-white macro crystals. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.53 (d, 3H, ^3J = 5.4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 30.6 Hz), 7.63 (d, 3H, ^3J = 5.4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 30.6 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 122.4, 125.1, 131.6, 132.0.



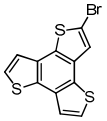
1,3,5-Triiodo-2,4,6-trichlorobenzene (**26**) [252a]

In a round bottom flask, periodic acid (3.873 g, 17.0 mmol, 1.5 equiv) was dissolved at rt in 90 mL H_2SO_4 and protected from light. Finely ground iodine (15.650 g, 61.7 mmol, 5.4 equiv) was added to the reaction mixture and stirred for 20 min before 1,3,5-trichlorobenzene (2.052 g, 11.3 mmol) was added in one portion. The reaction medium was further stirred at rt for 2 d. The resulting viscous brown solution was poured onto crushed ice, then filtered on a Büchner vacuum flask. The resulting black precipitate was taken up in a $Na_2S_2O_3$ saturated solution to afford a white powder. The latter was collected by filtration, washed twice with water, twice with MeOH and finally with Et_2O to pre-dry the collected solid. Two successive recrystallizations in hot 1,4-dioxane/EtOH afforded the desired product as white crystals or needles (4.616 g, 73%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = no signal. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 98.1, 145.1.

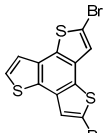


Compound **27a** [365]

According to general procedure N°1, 1,3,5-triiodo-2,4,6-trichlorobenzene (**26**) (1.925 g, 3.44 mmol), $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 mol%), CuI (20 mol%) and ethynyltrimethylsilane (4.8 mL, 33.96 mmol, 10 equiv) were stirred at 65 °C for 18 h in a dry and degassed solution of THF (30 mL) and iPr_2NH (3 mL). The brown solution was then diluted with water, extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Repetitive purifications on silica column chromatography using pure PE afforded the desired product as a yellow solid (1.262 g, 78%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.29 (s, 27H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -0.17, 97.4, 108.9, 122.7, 139.1.



28

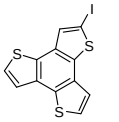


29

Compounds **28** & **29**

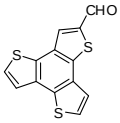
Three electrophilic bromination reactions were performed simultaneously in three round bottom flasks. NBS (1.3 equiv.) was added in one portion to solutions of **25** in deacidified $CHCl_3$ (5 mL per batch). The reaction media were stirred in the dark, at 20 °C for 4 h. The resulting yellowish solutions were gathered and washed several times with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Repetitive purifications on silica column chromatographies using pure petroleum ether afforded the mono- and the bis-brominated products as off white solids, respectively in 70% and 6% yield. Compound **28**: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.49 (d, 1H, ^3J = 5.4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 9.0 Hz), 7.53 (d, 1H, ^3J = 5.4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 9.0 Hz), 7.54 (d, 1H, ^3J = 5.3 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 22.0 Hz), 7.59 (s, 1H), 7.595 (d, 1H, ^3J = 5.4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 22.0 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 113.7, 122.0, 122.4, 125.3, 125.5, 130.6, 130.8, 131.3, 131.9, 132.2, 132.8. EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 323.9 (100), 325.9 (97.3); found 326.0 (100), 324.0 (90), 245.0 (35). Anal. calcd for $C_{12}H_5BrS_3$ (M_r = 325.275): C, 44.31; H, 1.55. Anal. found: C, 44.17; H, 1.37. Compound 29: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.47 (s, 1H), 7.48 (d, 1H, ^3J = 5.4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 22.2 Hz), 7.54 (d, 1H, ^3J = 5.4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 22.2 Hz), 7.58 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 114.2, 122.0, 124.8, 125.2, 126.0, 130.3, 130.97, 131.00, 131.56, 131.62, 133.0. EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 403.8 (100), 401.8 (51.4), 405.8 (48.6); found 403.6 (100), 405.5 (50), 401.6 (50). Anal. calcd for $C_{12}H_4Br_2S_3$ (M_r = 325.275): C, 35.66; H, 1.00. Anal. found: C, 35.43; H, 0.40.

[365] Tobe, Y.; Nakagawa, N.; Kishi, J.-Y.; Sonoda, M.; Naemura, K.; Wakabayashi, T.; Shida, T.; Achiba, Y. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3629-3636.



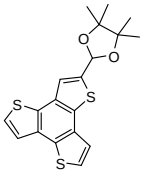
Compound **30**

A methanolic solution of ICl (0.11 mmol, 1 equiv) was added to a reaction medium of **25** (27.5 mg, 0.11 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) at 0 °C. The solution was stirred at 0°C for 20 min, then was allowed to reach rt and further stirred for 20 h. Since no significant reaction occurred even after the addition of DMF (1 mL), the reaction medium was stirred at 30 °C. Additional ICl (2 × 0.06 mmol, 2 × 0.5 equiv) were successively added. The reaction medium was quenched with a saturated solution of $Na_2S_2O_3$, extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using petroleum ether afforded the mono-iodinated BTT (**30**) as an off-white solid (31%) and extra recovery of the starting material (**25**) (39%). ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.55 (d, 1H, ^3J = 5.3 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 10 Hz), 7.575 (d, 1H, ^3J = 5.3 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 10.0 Hz), 7.581 (d, 1H, ^3J = 5.3 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 19.6 Hz), 7.63 (d, 1H, ^3J = 5.3 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 19.6 Hz), 7.82 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) =76.0, 122.6, 122.7, 126.2, 130.8, 131.0, 132.2, 132.7, 132.8, 133.1, 137.1. EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 371.9 (100); found 372.0 (100). Anal. calcd for $C_{12}H_5IS_3$ (M_r = 372.27): C, 38.72; H, 1.35. Anal. found: C, 38.54; H, 1.17.



Compound **32**

n-BuLi (0.30 mL, 0.450 mmol, 1.3 equiv) was slowly added at -78 °C to a solution of **25** (87.6 mg, 0.356 mmol) in THF (12 mL). The solution was stirred at 0 °C for 1 h, then cooled again to -78 °C, before ethylformate (0.05 mL, 0.619 mmol, 1.7 equiv) was added dropwise. The reaction medium was stirred at -78 °C for 3 h and allowed to reach rt overnight. Neutralization of the reaction medium was achieved by using a saturated NH_4Cl solution (0.5 mL), then extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using a gradient of toluene/CH_2Cl_2 (90/10 to 0/100) afforded an off white solid (32.5 mg, 33%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.53-7.60 (m, 4H), 8.19 (s, 1H), 10.10 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 122.6, 122.7, 125.96, 125.05, 131.0, 131.5, 132.0, 132.4, 132.7, 135.6, 136.7, 142.1, 184.0. EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 274.0 (100); found 274.2 (100). Anal. calcd for $C_{13}H_6OS_3$ (M_r = 273.96): C, 56.91; H, 2.20. Anal. found: C, 56.74; H, 1.92.



Compound **33**

A round bottom flask containing a solution of **32** (24.9 mg, 9.0×10^{-2} mmol), pinacol (35.5 mg, 0.30 mmol, 3.3 equiv) and *p*-TsOH (11.1 mg, 0.584, 0.6 equiv) in benzene (20 mL) was equipped with a Dean Stark apparatus and refluxed for 2 h. Neutralization of the reaction medium was achieved by an addition of 1M NaOH, it was then extracted with CH_2Cl_2, washed with water

and dried over $MgSO_4$. Purification on a basic alumina column chromatography using a gradient of PE/CH_2Cl_2 (90/10 to 50/50) afforded the desired product as an off white solid (30.9 mg, 91%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.36 (s, 6H), 1.39 (s, 6H), 6.38 (s, 1H), 7.51 (dd, 2H, ^3J = 5.4 Hz, ^4J = 1.3 Hz), 7.61 (d, 2H, ^3J = 5.4 Hz), 7.68 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 22.3, 24.4, 83.5, 97.0, 121.0, 122.3, 122.4, 125.1, 131.1, 131.57, 131.61, 132.0, 132.17, 132.18, 143.6. EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 374.05 (100), 376.04 (13.6); found 374.2 (100). Anal. calcd for $C_{19}H_{18}O_2S_3$ (M_r = 374.05): C, 60.93; H, 4.84. Anal. found: C, 60.76; H, 4.80.

Compound **34** [366]

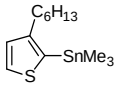
The *n*-hexyl Grignard reagent was generated in THF (12 mL) by addition of *n*-hexylbromide (7.1 mL, 50.58 mmol, 1.7 equiv.) onto magnesium turnings (948.3 mg, 39.00 mmol, 1.3 equiv.). The reaction medium was refluxed for 2 h, then allowed to cool to rt. The solution was then slowly transferred via cannula into a suspension of 3-bromothiophene (2.8 mL, 29.88 mmol) and Ni(dppp)Cl_2 (316 mg, 1.9 mol%) in THF (20 mL). The resulting mixture was further stirred at 60 °C overnight. An acidic work up was performed using 1M HCl (5 mL), followed by extractions with CH_2Cl_2, washed with water and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification was achieved with a Kugelrohr distillation apparatus ($bp^{10\ mBar}$ = 85-87 °C), affording a colorless oil (3.156 g, 63%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, ^3J = 7.1 Hz), 1.25-1.39 (m, 6H), 1.62 (qt, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 2.63 (t, 2H, ^3J = 7.4 Hz), 6.91 (m, 2H), 7.24 (dd, 1H, ^3J = 4.8 Hz, ^4J = 2.8 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 22.8, 29.2, 30.4, 30.7, 31.8, 119.9, 125.2, 128.4, 143.4.

Compound **35** [367]

NBS (1.516 g, 8.52 mmol, 0.9 equiv) was added by portions to a solution of **34** (1.7 mL, 9.46 mmol) in $CHCl_3$/AcOH (1:1, 12 mL:12 mL). The reaction medium was stirred at rt in the dark for 45 min. The reaction medium was quenched with NaOH 4M, extracted with CH_2Cl_2, washed with water and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification was achieved with a Kugelrohr distillation apparatus (bp^{10mBar} = 105 °C), affording a yellowish oil (2.043 g, 97%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, ^3J = 6.9 Hz), 1.28-1.36 (m, 6H), 1.52-1.62 (m, 2H), 2.56 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 6.80 (d, 1H, ^3J = 5.6 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 114.0 Hz), 7.18 (d, 1H, ^3J = 5.6 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 114.0 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 22.7, 29.0, 29.6, 31.8, 32.1, 108.9, 125.3, 128.4, 142.1.

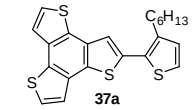
[366] Lee, E.; Hammer, B.; Kim, J.-H.; Page, Z.; Emrick, T.; Hayward, R.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 27, 10390-10393.

[367] Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233-244.

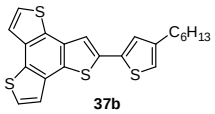


Compound **36** [368]

n-BuLi (4.1 mL, 6.56 mmol, 1.09 equiv) was added dropwise at -78 °C to a solution of 2-bromo-3-*n*-hexylthiophene (1.20 mL, 6.02 mmol) in THF (12.5 mL). The solution was protected from light and stirred for 2 h at -78 °C before addition of trimethyltin chloride (7.8 mL, 7.80 mmol, 1.3 equiv). After 15 min at -78 °C, the reaction medium was allowed to reach rt and was further stirred for 44 h. The reaction was quenched with water, extracted with Et_2O, washed several times with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification with a Kugelrohr distillation apparatus ($bp^{10\ mBar}$ = 100 °C), afforded a brown oil (1.622 g, 81%). ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.37 (s, 12H), 0.88 (t, 3H, ^3J = 6.4 Hz), 1.26-1.37 (m, 6H), 1.53-1.64 (m, 2H), 2.62 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 7.09 (d, 1H, ^3J = 4.6 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 132.0 Hz), 7.53 (d, 1H, ^3J = 4.6 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 132.0 Hz).



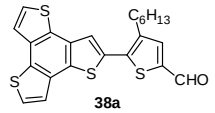
37a



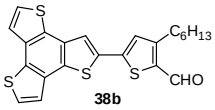
37b

Compounds **37a** & **37b**

LiCl (17.6 mg, 0.415 mmol, 1.3 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 mol%) were added to a degassed solution of **28** (105.6 mg, 0.325 mmol) and 3-*n*-hexyl-2-stannylthiophene (217.8 mg, 0.658 mmol, 2 equiv) in toluene (17 mL). The reaction medium was stirred at 90 °C for 10 h, then 100 °C for 15 h to observe the complete consumption of the SM. The solution was extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using a gradient of PE/CH_2Cl_2 (100/0 to 50/50) afforded a yellow oil (78.0 mg, 58%). A ratio of 83/17 was determined by ^1H NMR analysis for **37a** *vs* **37b**. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.88-0.94 (m, 3H), 1.31-1.38 (m, 6H), 1.65-1.75 (m, 2H), 2.88-2.92 (m, 2H), 7.01 (d, 1H, ^3J = 5.1 Hz), 7.27 (d, 1H, ^3J = 5.1 Hz), 7.52-7.55 (m, 2H), 7.58-7.63 (m, 3H). N*o ^{13}C, nor EI-MS spectra, nor elementary analysis was recorded due to the presence of the regioisomer side product.*



38a



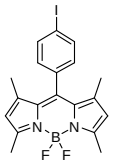
38b

Compounds **38a** & **38b**

$POCl_3$ (0.17 mL, 1.824 mmol, 10 equiv) was added at 0 °C in DMF (1 mL) and stirred for 45 min at rt. A solution of **37a/37b** (mixture) (77.2 mg, 0187 mmol) in 1,2-dichloroethane (1 mL) was then transferred via cannula to the first solution. The reaction medium was stirred at 60 °C for 15 h. The resulting deep yellow solution was neutralized with H_2O, extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using a gradient of PE/CH_2Cl_2 (90/10 to 40/60) afforded a brownish solid (48.4 mg, 59%). A ratio of 77/23 was determined by ^1H NMR analysis in favour of **38a** *vs* **38b**. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.87-0.93 (m, 3H), 1.29-1.37 (m, 6H), 1.68-1.75 (m, 2H), 2.86-2.90 (m, 2H), 7.52-7.61 (m, 5H), 7.70 (s, 1H), 9.85 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 22.7,

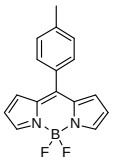
[368] Woo, C.H.; Thompson, B.C.; Kim, B.J.; Toney, M.F.; Fréchet, J.M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16324-16329.

28.7, 29.3, 29.6, 30.4, 31.7, 122.2, 122.3, 122.5, 125.5, 125.6, 182.7 *other signals could not be assigned due to the regioisomers mixture.*



Compound **39** [261]

To a dry and degassed solution of *p*-iodobenzoyl chloride (3.04 g, 11.41 mmol) in CH_2Cl_2 (150 mL) was added 2,4-dimethyl-*1H*-pyrrole (2.35 mL, 22.82 mmol, 2 equiv). The solution was stirred in the dark for a week at room temperature. Triethylamine (9.50 mL, 68.16 mmol, 6 equiv) and $BF_3.OEt_2$ (11.50 mL, 93.18 mmol, 8 equiv) were successively added in one portion. After a day, the reaction medium was neutralized while stirring with 30 mL of a saturated solution of $NaHCO_3$. The solution was extracted with CH_2Cl_2, washed several times with water and brine and dried over Na_2SO_4. The crude was first passed through a short silica pad using CH_2Cl_2/petroleum ether (70/30) as eluent and then purified by column chromatography on silica gel using EtOAc/petroleum ether (10/90) as eluent. Recrystallisation from CH_2Cl_2/EtOH afforded the product as red/green crystals (1.967 g, 38%). ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.41 (s, 6H), 2.55 (s, 6H), 5.99 (s, 2H), 7.05 (d, 2H, ^3J = 8.2 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 160.3 Hz), 7.85 (d, 2H), ^3J = 8.2 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 160.3 Hz). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 502 (85 000), 471 (20 000), 421 (5 000), 332 (7 000).

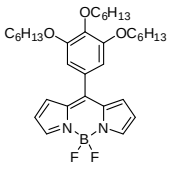


Compound **42** [278,369]

1*H*-Pyrrole (3.55 mL, 51.16 mmol, 3 equiv) was added to 100 mL of a degassed 0.18 M aqueous HCl solution (1.5/98.5). The medium was protected from light and vigorously stirred at rt while 4-methylbenzaldehyde (2 mL, 16.92 mmol) was slowly added. The resulting formed dipyrromethane appears as a sticky pinkish solid, that often hampers stirring. Sonication helped to solve this problem and the reaction medium was stirred for 15 h, protected from light. The sticky solid was then collected by filtration, washed with H_2O and petroleum ether. The collected waxy solid was taken up in CH_2Cl_2, washed with water and dried over Na_2SO_4. The brown oily solid was dried under vacuum for 3 h, then solubilized in 200 mL of distilled CH_2Cl_2 and *p*-chloranil (4.17 g, 16.97 mmol, 1 equiv) was added in one portion under argon. The reaction medium was stirred for 2 h at rt, before Et_3N (14.1 mL, 101.16 mmol, 6 equiv) and $BF_3.OEt_2$ (16.7 mL, 135.31 mmol, 8 equiv) were added in a one pot manner reaction. After stirring overnight, 100 mL of a $NaHCO_3$ saturated solution were added. The mixture was filtrated to remove the tetrachlorohydroquinone, extracted with CH_2Cl_2, washed several times with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification first on silica column chromatography using CH_2Cl_2/petroleum ether (50/50) as eluent was performed, followed by a basic alumina column chromatography using CH_2Cl_2/petroleum ether (10/90 then 20/80) afforded the desired BODIPY as a

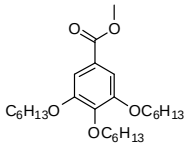
[369] Yu, C.; Jiao, L.; Yin, H.; Zhou; J.; Pang, W.; Wu, Y.; Wang, Z.; Yang, G.; Hao, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *28*, 5460-5468.

dark powder (1.51 g, 32%). Recristallization form CH_2Cl_2/EtOH afforded blue metallic crystals. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.48 (s, 3H), 6.55 (d, 2H, ^3J = 4.0 Hz), 6.96 (d, 2H, ^3J = 4.0 Hz), 7.35 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 7.8 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 55.5 Hz), 7.48 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 7.8 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 55.5 Hz), 7.93 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 21.6, 118.5, 129.3, 130.8, 131.2, 131.7, 135.1, 141.5, 143.9, 147.9. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 502 (68 500), 480 (26 600), 360 (16 600). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 499 (62 200), 476 (24 900), 360 (16 900). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 283.12 (100), found 283.1 (100). Anal. calcd for $C_{16}H_{14}BF_2$ (M_r = 283.10): C, 67.88; H, 4.98; N, 9.90. Anal. found: C, 67.67; H, 4.72; N, 9.72.



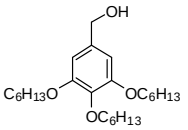
Compound **43**

1H-Pyrrole (1.7 mL, 24.503 mmol, 5 equiv) was added to dry and degassed CH_2Cl_2 (100 mL), protected from the sun light. 3,4,5-Tri(n-hexyl)benzaldehyde (1 mL, 2.376 mmol, 0.5 equiv) and TFA (0.85 mL, 2.351 mmol, 0.5 equiv) were simultaneously slowly added to the reaction medium. The solution was stirred at rt for 3 h and the second half of 3,4,5-Tri(n-hexyl)benzaldehyde (1 mL, 2.376 mmol, 0.5 equiv) and TFA (0.85 mL, 2.351 mmol, 0.5 equiv) were added following the same procedure. The solution was stirred for 48 h at rt, then chloranil (1.158 g, 4.710 mmol, 1 equiv) was added in one portion and the reaction medium was further stirred for 1 h. Et_3N (4 mL, 28.698 mmol, 6 equiv) and $BF_3.OEt_2$ (6.3 mL, 38.041 mmol, 8 equiv) were successively added and the solution was stirred for 48 h. The solution was filtered and extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification in two times, on silica column chromatographies using EtOAc/petroleum ether (10/90) as a first filtration, then petroleum ether/CH_2Cl_2 (gradient from 75/25 to 50/50) afforded an orange oil (306.3 mg, 11%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.89-0.94 (m, 9H), 1.33-1.37 (m, 12H), 1.45-1.55 (m, 6H), 1.77-1.86 (m, 6H), 4.00 (t, 4H, ^3J = 6.5 Hz), 4.08 (t, 2H, ^3J = 6.5 Hz), 6.55 (d, 2H, ^3J = 4.3 Hz), 6.78 (s, 2H), 7.03 (d, 2H, ^3J = 4.2 Hz), 7.92 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 25.9, 29.4, 30.5, 30.5, 31.7, 31.9, 69.5, 73.8, 109.6, 118.5, 128.8, 131.6, 134.9, 140.8, 143.8, 147.8, 153.0. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.27 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 28.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 503 (64 081), 480 (24 607), 370 (8 022). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 500 (63 700), 477 (26 400), 364 (8 200). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 568.36 (100), 549.37 (36.6); found 568.2 (100), 549.2 (35). Anal. calcd for $C_{33}H_{47}BF_2N_2O_3$ (M_r = 568.55): C, 69.71; H, 8.33; N, 4.93. Anal. found: C, 69.94; H, 8.62; N, 5.18.



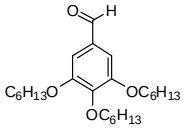
Compound **44** [370]

To a solution of methyl-3,4,5-trihydroxybenzoate (5.127 g, 27.84 mmol) in DMF (65 mL) were added K_2CO_3 (18.978 g, 137.21 mmol, 5 equiv) and KI (454.6 mg, 2.74 mmol, 10 mol%). The solution was stirred at 70 °C for 10 min, then 1-bromohexane (15 mL, 17.64 mmol, 3.4 equiv) was added in one portion. The reaction medium was further stirred at 70 °C for 17 h. The brownish solution was filtered and rinsed with CH_2Cl_2. The solution was extracted several times with EtOAc, intensively washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Evaporation to dryness afforded a yellowish oil (12.264 g, 100%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.88-0.93 (m, 9H), 1.29-1.37 (m, 12H), 1.43-1.53 (m, 6H), 1.69-1.86 (m, 6H), 3.89 (s, 3H), 3.99-4.04 (m, 6H), 7.25 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.17, 14.22, 22.77, 22.82, 25.85, 25.89, 29.4, 30.4, 31.7, 31.9, 52.2, 69.3, 73.6, 108.2, 124.8, 142.5, 153.0, 167.1.



Compound **45** [370]

A solution of methyl-3,4,5-tri(n-hexyl)benzoate (**44**) (11.885 g, 27.22 mmol) in THF (100 mL) was slowly added at 0 °C to a suspension of $LiAlH_4$ (2.514g, 66.25 mmol, 2.4 equiv) in THF (60 mL). The reaction medium was stirred at 0 °C for 1 h, then stirred overnight to reach rt. The reaction was quenched by careful addition of H_2O at 0 °C. The solution was filtered, extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Evaporation under vacuum afforded the desired compound (10.349 g, 93%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.88-0.92 (m, 9H), 1.30-1.37 (m, 12H), 1.43-1.51 (m, 6H), 1.70-1.83 (m, 6H), 3.92-3.98 (m, 6H), 4.58 (s, 2H), 6.55 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.16, 14.23, 22.77, 22.83, 25.9, 29.5, 30.4, 31.7, 31.9, 65.8, 69.2, 73.6, 105.5, 136.2, 137.7, 153.4. EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 408.32 (100); found 408.2 (100). Anal. calcd for $C_{25}H_{44}O_4$ (M_r = 408.61): C, 73.48; H, 10.85. Anal. found: C, 73.62; H, 11.04.

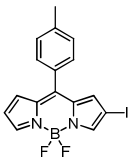


Compound **46**

MnO_2 (33.2 g, 381.6 mmol, 15 equiv) was added at rt to a solution of **45** (10.3 g, 25.3 mmol) in CH_2Cl_2 (60 mL). The reaction medium was stirred in the dark for 15 h. Filtration on celite and evaporation afforded a yellow oil (9.9 g, 97%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.88-0.92 (m, 9H), 1.30-1.36 (m, 12H), 1.45-1.52 (m, 6H), 1.71-1.78 (m, 2H), 1.79-1.86 (m, 4H), 4.03 (t, 4H, ^3J = 6.5 Hz), 4.06 (t, 2H, ^3J = 6.5 Hz), 7.08 (s, 2H), 9.82 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) =

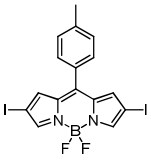
[370] Perec, V.; Peterca, M.; Tsuda, Y.; Rosen, B.M.; Uchida, S.; Imam, M.R.; Ungar, G.; Heiney, P.A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *15*, 8994-9004.

14.15, 14.20, 22.7, 22.8, 25.8, 25.9, 29.4, 30.4, 31.7, 31.8, 69.4, 73.8, 108.0, 131.6, 144.0, 153.7, 191.4. EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 406.31 (100); found 406.2 (100). Anal. calcd for $C_{25}H_{42}O_4$ (M_r = 406.60): C, 73.85; H, 10.41. Anal. found: C, 73.99; H, 10.97.



Compound **47** [371]

A methanolic solution of ICl (3.294 mmol, 2.9 equiv) was added to **42** (321.7 mg, 1.140 mmol) previously dissolved in 50 mL CH_2Cl_2 and 50 mL MeOH. The reaction medium was refluxed (55 °C) for 5 h. A saturated solution of sodium thiosulfate was added, followed by extractions with CH_2Cl_2. The organic layer was washed with H_2O and brine and dried over Na_2SO_4. Purification on silica column chromatography using a gradient of toluene/petroleum ether (30/70 to 50/50), then a gradient of CH_2Cl_2/petroleum ether (30/70 to 90/10), afforded the mono iodinated product **47** as a green metallic solid (274.7 mg, 59%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.48 (s, 3H), 6.60 (d, 1H, ^3J = 4.4 Hz), 7.02-7.04 (m (d+s), 2H), 7.34 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.1 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 31.0 Hz), 7.45 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.1 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 31.0 Hz), 7.83 (s, 1H), 7.98 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 21.6, 70.8, 119.6, 129.5, 130.7, 133.2, 135.2, 135.9, 136.1, 142.0, 145.7, 146.4, 147.0. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -0.02 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 28.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 525 (63 000), 497 (29 300), 376 (22 800). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 520 (64 900), 495 (33 200), 377 (24 800).

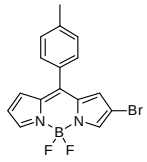


Compound **48** [371]

With ICl: a methanolic solution of ICl (4.998 mmol, 3.4 equiv) was added to **42** (412.7 mg, 1.463 mmol) previously dissolved in 30 mL CH_2Cl_2 and 30 mL MeOH. The reaction medium was refluxed (65 °C) and followed by TLC monitoring until complete consumption of the starting material. A saturated solution of sodium thiosulfate was added, followed by extractions with CH_2Cl_2. The organic layer was washed with H_2O and brine and dried over Na_2SO_4. Purification on silica column chromatography using a gradient of toluene/petroleum ether (30/70 to 50/50), followed by precipitation in CH_2Cl_2/EtOH under reduced pressure afforded the bis iodinated BODIPY **48** as a green metallic powder (400.3 mg, 51%). The mono iodinated BODIPY **47** was obtained as a byproduct (187 mg, 31%). With I_2/HIO_3: finely ground iodine (766.3 mg, 3.019 mmol, 25 equiv) and an aqueous solution of iodic acid (424.2 mg, 2.411 mmol, 2 equiv) were added to a solution of **42** (340.5 mg, 1.207 mmol) in EtOH (300 mL). The reaction mixture was heated at 60 °C in the dark and TLC monitored. After 5 h, the reaction medium was washed several times with a saturated solution of sodium

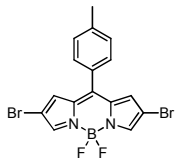
[371] Ortiz, M.J.; Agarrabeitia, A.R.; Duran-Sampredo, G.; Bañuelos Prieto, J.; Arbeloa Lopez, T.; Massad, W.A.; Montejano, H.A.; García, N.A.; Lopez Arbeloa, I. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4, 1153-1162.

thiosulfate, then extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O and brine and dried over Na_2SO_4. Purification on silica gel column chromatography using a gradient of toluene/petroleum ether (30/70 to 40/60) followed by precipitation in CH_2Cl_2/EtOH under reduced pressure afforded the bis iodinated BODIPY **48** as a green metallic powder (328.0 mg, 51%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.48 (s, 3H), 7.12 (s, 2H), 7.36 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.1 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 35.2 Hz), 7.45 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.1 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 35.2 Hz), 7.87 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 21.7, 72.25, 72.28, 129.7, 130.4, 130.7, 136.1, 137.8, 142.5, 146.3, 148.3. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -0.31 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 28.0 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 550 (60 900), 521 (28 100), 397 (17 200). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 546 (58 000), 518 (29 100), 397 (19 700).



Compound **50**

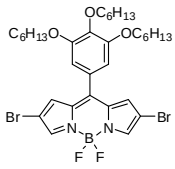
Compound **50** was obtained as a side-product from bromination of compound **51**. Recrystallization from CH_2Cl_2/MeOH afforded a green metallic powder. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.48 (s, 3H), 6.98 (d, 1H, ^3J = 4.4 Hz), 6.91 (s, 1H), 7.03 (d, 1H, ^3J = 4.4 Hz), 7.35 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 43.6 Hz), 7.46 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 43.6 Hz), 7.77 (s, 1H), 7.99 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 21.6, 105.9, 119.5, 129.5, 130.4, 130.7, 133.2, 134.4, 135.5, 142.0, 142.1, 145.9, 147.7. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.01 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 28.4 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 521 (59 300), 492 (25 300), 370 (19 600). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 517 (62 100), 491 (28 700), 376 (20 500). EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass 360.02 (100), 362.02 (97.6); found 362.0 (100), 360.0 (100). Anal. calcd for $C_{16}H_{12}BBrF_2N_2$ (M_r = 360.99): C, 53.23; H, 3.35; N, 7.76. Anal. found: C, 53.04; H, 3.11; N, 7.51.



Compound **51**

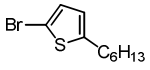
Compound **42** (150.7 mg, 0.534 mmol) was solubilized in CH_2Cl_2 (12 mL) and DMF (12 mL) and protected from light. A solution of NBS (223.4 mg, 1.256 mmol, 2.35 equiv) in CH_2Cl_2 (10 mL) was then added, and the solution was stirred at 25 °C for 3 h. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O and brine, dried over Na_2SO_4. Purification silica column chromatography using a gradient of toluene/petroleum ether (30/70 to 50/50) followed by precipitation under reduced pressure in CH_2Cl_2/EtOH, afforded the bis brominated BODIPY **51** as a greenmetallic powder (167.5 mg, 71%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.48 (s, 3H), 6.98 (s, 2H), 7.36 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 33.8 Hz), 7.44 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 33.8 Hz), 7.83 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 21.7, 107.2, 129.7, 130.3, 130.7, 131.8, 134.3,

142.6, 144.0, 147.6. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -0.26 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 28.0 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 542 (58 600), 511 (25 800), 389 (19 300). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 538 (56 000), 510 (27 700), 390 (21 600). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 439.93 (100); found 440.0 (100), 438.0 (50), 361.0 (50), 359.0 (50). Anal. calcd for $C_{16}H_{11}BBr_2F_2N_2$ (M_r = 439.89): C, 49.69; H, 2.52; N, 6.37. Anal. found: C, 43.42; H, 2.21; N, 6.04.



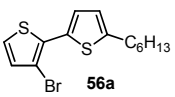
Compound **53**

A solution of NBS (229.3 mg, 1.288 mmol, 2.4 equiv) in CH_2Cl_2 (10 mL) was added to a solution of **43** (303.2 mg, 0.533 mmol) in CH_2Cl_2/DMF (10 mL/10 mL). The reaction medium was stirred for 4 h at 30 °C. H_2O was added and the solution was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification was achieved on a silica column chromatography using a gradient of toluene/petroleum ether (30/70 to 50/50), then CH_2Cl_2/petroleum ether (60/40) as eluent, to obtain the bis (β,β) brominated compound (**53**) (168.2 mg, 43%) as a purple red oil. Tris (β,β, gallate) brominated (**54**) (82.5 mg, 19%) and mono (β) brominated (**52**) (65.9 mg, 19%) compounds were also obtained, respectively as a purple oil and as an orange solid. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.88-0.95 (m, 9H), 1.30-1.41 (m, 12H), 1.45-1.57 (m, 6H), 1.75-1.88 (m, 6H), 4.01 (t, 4H, ^3J = 6.6 Hz), 4.09 (t, 2H, ^3J = 6.6 Hz), 6.73 (s, 2H), 7.03 (s, 2H), 7.82 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 25.9, 29.5, 30.5, 31.7, 31.9, 69.8, 74.0, 107.1, 109.9, 127.8, 131.7, 134.7, 141.9, 143.9, 147.5, 153.4. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -0.3 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 28.0 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 540 (52 500), 515 (26 900), 388 (9 000). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 536 (54 100), 507 (28 500), 386 (10 200). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 726.18 (100); found 726.2 (100), 724.2 (100), 647.2 (50), 645.2 (50). Anal. calcd for $C_{33}H_{45}BBr_2F_2N_2O_3$ (M_r = 724.19): C, 54.57; H, 6.24; N, 3.86. Anal. found: C, 54.38; H, 6.07; N, 3.72.

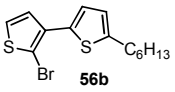


2-Bromo-5-*n*-hexylthiophene (**55**) [284]

To a solution of 2-*n*-hexylthiophene (1.1 mL, 6.09 mmol) in DMF (7 mL) at 0 °C, protected from light was added dropwise a solution of NBS (1.30 g, 7.33 mmol, 1.2 equiv) in DMF (7 mL). The reaction medium was stirred at 0 °C for 3 h, then quenched with 120 mL water, extracted with EtOAc until the aqueous layer was colorless, washed with water several times, dried with brine and over Na_2SO_4. Filtration on silica using petroleum ether afforded a slightly yellowish oil (1.49 g, 99%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, ^3J = 6.8 Hz), 1.26-1.39 (m, 6H), 1.63 (qt, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 2.74 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 6.53 (d, 1H, ^3J = 3.6 Hz), 6.84 (d, 1H, ^3J = 3.7 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 22.7, 28.8, 30.5, 31.57, 31.66, 108.7, 124.5, 129.5, 147.8.



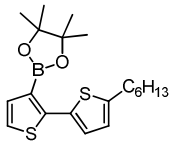
56a



56b

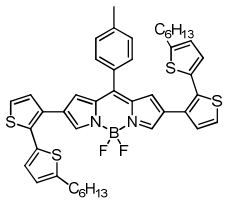
Compounds **56a** & **56b**

In a two neck round bottom flask charged with elementary magnesium (236.1 mg, 9.71 mmol, 1.8 equiv) in degassed Et_2O (7 mL) was slowly added 2-bromo-5-*n*-hexylthiophene (**55**) (1.49 g, 6.04 mmol, 1.2 equiv) in (2.5 mL degassed Et_2O) to reach reflux temperature. Further stirring at reflux temperature was performed for 1 h. The Grignard reagent was then slowly transferred at rt into in a second two neck round bottom flask cooled at 0 °C, containing [Pd(dppf)Cl_2] (36.1 mg, 0.05 mmol, 1 mol%) and 2,3-dibromothiophene (0.58 mL, 5.12 mmol) in degassed Et_2O (7 mL). After 45 min at 0 °C, TLC monitoring showed absence of starting material. The reaction medium was quenched with H_2O, extracted with EtOAc, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on silica column chromatography using petroleum ether afforded a yellowish oil (1.30 g, 77%); (ratio **56a**/**56b**: 84/16). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.89-0.92 (m, 3H), 1.30-1.43 (m, 6H), 1.71 (qt, 2H, ^3J = 7.5 Hz), 2.82 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 6.75 (d, 1H, ^3J = 3.7 Hz), 6.99 (d, 1H, ^3J = 5.4 Hz), 7.14 (d, 1H, ^3J = 5.4 Hz), 7.24 (d, 1H, ^3J = 3.7 Hz). *Signals from isomer **56b** are not described here.* ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 22.7, 29.0, 30.3, 31.69, 31.70, 107.2, 123.9, 124.4, 124.7, 126.7, 131.9, 147.3. EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 330.0 (100), 328.0 (92.9); found 330.0 (100), 328.0 (95). Anal. calcd for $C_{14}H_{17}BrS_2$ (M_r = 329.32): C, 51.06; H, 5.20. Anal. found: C, 50.72; H, 4.95.



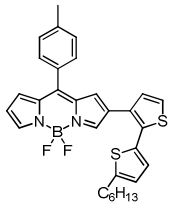
Compound **57a**

Pinacolborane (1.5 mL, 4 equiv) was added to a degassed solution of a mixture of **56a**/**56b** (839.5 mg, 2.549 mmol), [$PdCl_2(PPh_3)_2$] (8 mol%) in toluene (40 mL) and Et_3N (2.2 mL, 6 equiv). The reaction medium was stirred at 110 °C for 13 h, then H_2O was carefully added and the solution was filtrated through celite, extracted with EtOAc, washed with H_2O and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using a gradient of CH_2Cl_2/petroleum ether (30/70 to 50/50) afforded **57a** as a sticky yellowish oil (704.9 mg, 73%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.92 (t, 3H, ^3J = 6.7 Hz), 1.29-1.46 (m, 6H), 1.71 (qt, 2H, ^3J = 7.2 Hz), 2.82 (t, ^3J = 7.5 Hz), 6.72 (d, 1H, ^3J = 3.7 Hz), 7.16 (d, 1H, ^3J = 5.1 Hz), 7.31 (d, 1H, ^3J = 3.6 Hz), 7.32 (d, 1H, ^3J = 5.1 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 22.7, 24.9, 28.9, 30.2, 31.64, 31.67, 83.7, 123.6, 124.6, 126.9, 134.4, 134.7, 146.6, 147.0. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 29.49. EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 376.17 (100); found 376.1 (100). Anal. calcd for $C_{20}H_{29}BO_2S_2$ (M_r = 376.17): C, 63.82; H, 7.77. Anal. found: C, 63.44; H, 7.49.



Compound **58**

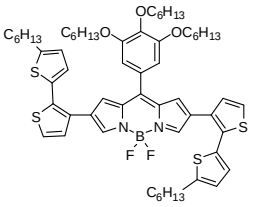
From BODIPY **48** (bis iodinated): to a degassed solution of **48** (63.2 mg, 0.118 mmol), **57a** (105.7 mg, 0.281 mmol, 2.4 equiv) in distilled THF (7 mL) was added [Pd_2dba_3] (11.2 mg, 10 mol%), Cs_2CO_3 (162.0 mg, 0.497 mmol, 4.2 equiv) and P(*t*-Bu)$_3$ (0.05 mL, 40 mol%). The reaction medium was stirred at 30 °C for 15 h. The reaction was quenched with H_2O, extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using CH_2Cl_2/petroleum ether (30/70) as eluent, followed by recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH afforded the desired product **58** (56.7 mg, 62%) as red metallic needles. From BODIPY **51** (bis brominated): to a degassed solution of **51** (160.1 mg, 0.364 mmol), **57a** (301.0 mg, 0.800 mmol, 2.1 equiv) in distilled THF (20 mL) was added [Pd_2dba_3] (33.6 mg, 10 mol%), Cs_2CO_3 (483.3 mg, 1.483 mmol, 4.0 equiv) and P(*t*-Bu)$_3$ (0.15 mL, 40 mol%). The reaction medium was stirred at 40 °C for 12 h. The reaction was quenched with H_2O, extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using CH_2Cl_2/petroleum ether (30/70) as eluent, followed by recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH afforded the desired product **58** (220.5 mg, 77%) as red metallic needles. ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 0.90 (t, 6H, ^3J = 7.0 Hz), 1.30-1.43 (m, 12H), 1.67 (qt, 4H, ^3J = 7.7 Hz), 2.47 (s, 3H), 2.81 (t, 4H, ^3J = 7.6 Hz), 6.75 (d, 2H, ^3J = 3.6 Hz), 6.89 (s, 2H), 6.94 (d, 2H, ^3J = 3.5 Hz), 7.12 (d, 2H, ^3J = 5.3 Hz), 7.286 (d, 2H, ^3J = 5.2 Hz), 7.293 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 7.43 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 7.88 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 14.4, 21.8, 23.2, 29.4, 30.8, 32.1, 32.3, 125.0, 125.5, 128.3, 128.6, 128.97, 129.07, 129.12, 129.7, 131.3, 131.4, 131.5, 132.3, 132.8, 135.5, 142.2, 143.7, 147.0, 148.6. ^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 0.03 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 28.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 604 (36 100), 418 (13 400), 373 (15 200), 293 (21 800). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 600 (34 700), 411 (14 400) 377 (16 800), 294 (21 100). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 778.25 (100); found 778.1 (100), 759.1 (35). Anal. calcd for $C_{44}H_{45}BF_2N_2S_4$ (M_r = 778.25): C, 67.85; H, 5.82; N, 3.60. Anal. found: C, 67.62; H, 5.64; N, 3.42.



Compound **59**

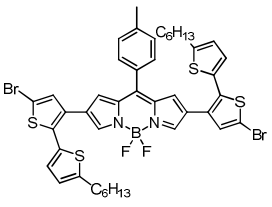
To a degassed solution of **47** (306.6 mg, 0.751 mmol), **57a** (336.4 mg, 0.894 mmol, 1.2 equiv) in distilled THF (60 mL) was added [Pd_2dba_3] (70.0 mg, 10 mol%), Cs_2CO_3 (500.3 mg, 1.536 mmol, 2.0 equiv) and P(*t*-Bu)$_3$ (0.30 mL, 40 mol%). The reaction medium was stirred at 35 °C for 18 h. The reaction was quenched with H_2O, extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using CH_2Cl_2/petroleum ether (30/70) as eluent afforded the desired mono coupled product **59** (323.1 mg, 81%). Recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH afforded red metallic needles. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.91 (t, 3H, ^3J = 6.9 Hz), 1.31-1.42 (m, 6H), 1.68 (qt, 2H, ^3J = 7.6 Hz),

2.48 (s, 3H), 2.80 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 6.53 (dd, 1H, ^3J = 4.3 Hz, ^3J = 4.3 Hz), 6.72 (d, 1H, ^3J = 3.6 Hz), 6.90 (s, 1H), 6.92-6.94 (m (d+dd), 2H), 7.07 (d, 1H ^3J = 5.2 Hz), 7.23 (d, 1H, ^3J = 5.2 Hz), 7.30 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 57.4 Hz), 7.45 ($d_{AB\ syst}$, 2H ^3J = 8.1 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 57.4 Hz), 7.90 (s, 1H), 7.95 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 21.6, 22.7, 29.0, 30.4, 31.66, 31.73, 118.2, 124.5, 124.9, 127.7, 128.57, 128.62, 128.9, 129.3, 130.7, 130.8, 131.1, 132.0, 132.3, 135.0, 135.1, 141.5, 143.4, 143.9, 147.0, 147.9. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.21 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 28.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 547 (28 400), 424 (8 600), 365 (15 000). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 544 (29 100), 426 (9 800), 368 (17 500). EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass 530.18 (100); found 530.1 (100), 511.1 (15). Anal. calcd for $C_{30}H_{29}BF_2N_2S_2$ (M_r = 530.50): C, 67.97; H, 5.51; N, 5.28. Anal. found: C, 67.72; H, 5.42; N, 5.09.



Compound **60**

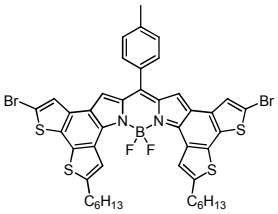
$[Pd_2dba_3]$ (18.4 mg, 9 mol %), Cs_2CO_3 (290 mg, 0.890mmol, 4 equiv) and P(*t*Bu)$_3$ (0.09 mL, 41 mol%) were added to a dry and degassed solution of **53** (161.0 mg, 0.222 mmol) and **57a** (190 mg, 0.505 mmol, 2.3 equiv) in THF (20 mL). The solution was stirred for 16 h at 40°C. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with brine and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using CH_2Cl_2/petroleum ether as eluent (gradient from 15/85 to 50/50), followed by precipitation in CH_2Cl_2/MeOH gave a greenish blue powder (137.7 mg, 58%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.89-0.94 (m, 15H), 1.26-1.55 (m, 30H), 1.61-1.68 (qt, 4H, ^3J = 7.2 Hz), 1.77-1.85 (m, 6H), 2.76 (t, 4H, ^3J = 7.6 Hz), 3.94 (t, 4H, ^3J = 6.3 Hz), 4.06 (t, 2H, ^3J = 6.6 Hz), 6.67 (d, 2H, ^3J = 3.6 Hz), 6.74 (s, 2H), 6.92 (d, 2H, ^3J = 3.5 Hz), 6.95 (s, 2H), 7.05 (d, 2H, ^3J = 5.3 Hz), 7.23 (d, 2H, ^3J = 5.2 Hz), 7.86 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 22.9, 25.9, 26.0, 29.0, 29.6, 30.4, 30.6, 31.68, 31.70, 31.8, 31.9, 69.7, 73.9, 109.8, 124.5, 124.8, 127.5, 128.1, 128.9, 130.8, 132.2, 132.5, 135.1, 141.1, 143.6, 146.2, 148.0, 153.1. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.04 ($J_{B\text{-}F}$ = 28.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 606 (40 000), 425 (17 000), 297 (17 000). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 597 (38 400), 426 (18 800), 294 (24 000). EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass 1064.50 (100); found 1064.3 (100), 1045.3 (30). Anal. calcd for $C_{61}H_{79}BF_2N_2O_3S_4$ (M_r = 1064.50): C, 68.77; H, 7.47; N, 2.63. Anal. found: C, 68.60; H, 7.24; N, 2.54.



Compound **62**

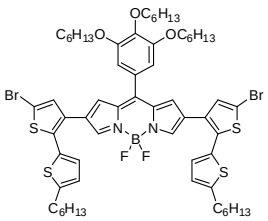
To cmpd **58** (265.4 mg, 0.341 mmol) in $CHCl_3$ (30 mL, neutralized on basic alumina) at 0 °C and in the dark was added a solution of NBS (127.6 mg,

0.717 mmol, 2.1 equiv) in $CHCl_3$ (10 mL+ 8 mL, neutralized on basic alumina). The medium was stirred at 0 °C for 3 h and monitored by TLC. The reaction medium was quenched with H_2O, extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Filtration on a silica pad using CH_2Cl_2/petroleum ether (25/75) afforded the bis brominated product **62** (313.0 mg, 98%). Recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH gave a dark blue powder. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.90 (t, 6H, ^3J = 6.9 Hz), 1.29-1.43 (m, 12H), 1.61-1.71 (m, 4H), 2.47 (s, 3H), 2.78 (t, 4H, ^3J = 7.6 Hz), 6.70 (d, 2H, ^3J = 3.6 Hz), 6.83 (s, 2H), 6.89 (d, 2H, ^3J = 3.6 Hz), 7.03 (s, 2H), 7.28 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 7.40 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 7.82 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 21.7, 22.7, 29.0, 30.4, 31.67, 31.72, 111.7, 124.6, 127.7 (t, J_{C-F} = 3.8 Hz), 128.2, 128.3, 129.4, 130.8, 131.0, 131.2, 131.3, 133.1, 135.0, 141.7, 143.4, 146.6, 148.6. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.01 (t, J_{B-F} = 28.8 Hz). UV-Vis (solvent) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 604 (32 700), 423 (12 600), 342 (16 400), 295 (19 200). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 598 (41 300), 413 (17 600), 376 (21 300), 295 (25 900). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 936.07 (100); found 938.0 (70), 936.0 (100), 857.0 (50), 855.0 (50). Anal. calcd for $C_{44}H_{43}BBr_2F_2N_2S_4$ (M_r = 934.07): C, 56.42; H, 4.63; N, 2.99. Anal. found: C, 56.24; H, 4.42; N, 2.77.



Compound **63-α**

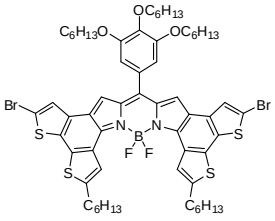
To a solution of cmpd **62** (148.9 mg, 0.159 mmol) in distilled CH_2Cl_2 (80 mL) at 0 °C was added anhydrous $FeCl_3$ (150 mg, 0.925 mmol, 5.8 equiv) in one portion. The reaction medium was stirred for 20 min at 0 °C, then 20 min at rt. The intense green solution was quenched with H_2O, extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O and brine, dried over Na_2SO_4. Purification on basic alumina column chromatography using CH_2Cl_2/petroleum ether as eluent (gradient from 20/80 to 40/60) gave a green metallic powder (145.2 mg, 98%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) =0.94 (t, 6H, ^3J = 7.0 Hz), 1.36-1.46 and 1.49-1.56 (m, 12H), 1.88 (qt, 4H, ^3J = 7.6 Hz), 2.51 (s, 3H), 3.02 (t, 4H, ^3J = 7.7 Hz), 7.23 (s, 2H), 7.35 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz), 7.43 (s, 2H), 7.55 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz), 8.23 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.3, 21.7, 22.8, 29.1, 31.0, 31.2, 31.8, 113.5, 123 .0, 123.6 (t, J_{C-F} = 8.4 Hz), 125.9, 126.3, 126.9, 129.3, 130.4, 131.3, 131.6, 132.0, 137.8, 138.4, 141.2, 144.4, 145.6, 147.3. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.99 (t, J_{B-F} = 33.4 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 665 (163 100), 610 (43 700), 437 (24 700), 308 (37 500). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 658 (149 900), 603 (42 900), 438 (30 200), 306 (40 500). HRMS (EI-neat): calc. 930.0424; found 930.0405.



Compound **64**

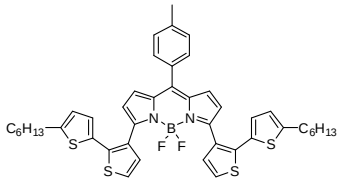
NBS (17 mg, 0.100 mmol, 2.3 equiv) was added in the dark at 0°C to a solution of cmpd **60** (46.1 mg, 0.043 mmol) in deacidified $CHCl_3$ (8 mL). The solution

was stirred at 0 °C for 3 h, then quenched with water, extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using CH_2Cl_2/petroleum ether (gradient from 20/80 to 60/40) followed by recristallization from CH_2Cl_2/EtOH afforded red metallic needles (50.4 mg, 95%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.87-0.95 (m, 15H), 1.28-1.39 (m, 24H), 1.46-1.55 (m, 6H), 1.64 (qt, 4H, ^3J = 7.5 Hz), 1.78-1.86 (m, 6H), 2.75 (t, 4H, ^3J = 7.6 Hz), 3.96 (t, 4H, ^3J = 6.4 Hz), 4.08 (t, 2H, ^3J = 6.5 Hz), 6.68 (d, 2H, ^3J = 3.5 Hz), 6.72 (s, 2H), 6.89-6.91 (m, 4H), 7.02 (s, 2H), 7.79 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.17, 14.22, 22.70, 22.78, 22.86, 25.9, 26.0, 29.0, 29.5, 30.3, 30.5, 31.6, 31.7, 31.8, 31.9, 69.6, 73.9, 109.5, 111.6, 124.6, 127.7, 128.0, 128.1, 128.5, 131.1, 131.3, 133.3, 135.0, 141.0, 143.4, 146.6, 148.7, 153.1. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -0.02 ($J_{B\text{-}F}$ = 28.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 603 (41 100), 427 (18 000). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 596 (39 300), 427 (18 100), 340 (18 500). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1222.32 (100); found 1222.2 (100), 1203.2 (50), 1184.2 (25). Anal. calcd for $C_{61}H_{77}BBr_2F_2N_2O_3S_4$ (M_r = 1220.32): C, 59.90; H, 6.35; N, 2.29. Anal. found: C, 59.64; H, 6.24; N, 2.19.



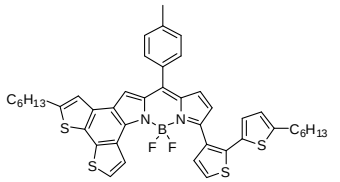
Compound **65-α**

Anhydrous $FeCl_3$ (76 mg, 0.469 mmol, 6 equiv) was added at rt to a solution of **64** (93.1 mg, 0.0761 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL). The blue solution immediately turned greenish and was stirred for 15 min at rt, then quenched with H_2O. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using a gradient of petroleum ether/CH_2Cl_2 (80/20 to 60/40) afforded a dark green solid (44.5 mg, 48%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.88-0.98 (m, 15H), 1.28-1.60 (m, 30H), 1.83-1.93 (m, 10H), 3.03 (t, 4H, ^3J = 7.6 Hz), 4.06 (t, 4H, ^3J = 6.4 Hz), 4.17 (t, 2H, ^3J = 6.5Hz), 6.90 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.51 (s, 2H), 8.28 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.19, 14.25, 14.29, 22.8, 22.9, 25.9, 29.1, 29.5, 30.6, 31.0, 31.2, 31.79, 31.83, 32.0, 69.7, 74.0, 110.5, 113.5, 122.9, 123.5, 123.56, 123.64, 126.0, 126.1, 126.3, 126.9, 129.6, 130.4, 131.4, 137.8, 138.3, 140.7, 144.5, 145.7, 147.2, 153.0. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.05 ($J_{B\text{-}F}$ = 32.3 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 667 (179 900), 612 (49 300), 471 (14 200), 310 (40 800). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 660 (147 400), 605 (44 500), 479 (15 100), 309 (39 500). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1218.29 (100), 1219.29 (84.2); found 1218.1 (100), 1069.2 (35), 1050.3 (25). Anal. calcd for $C_{61}H_{73}BBr2F_2N_2O_3S_4$ (M_r = 1216.29): C, 60.10; H, 6.04; N, 2.30. Anal. found: C, 59.72; H, 5.82; N, 2.17.



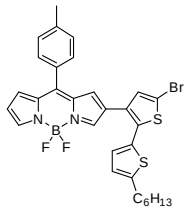
Compound **68**

K_2CO_3 (140 mg, 1.013 mmol, 5.3 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (11 mol%) were added to a degassed solution of cmpd **67** [290] (83.4 mg, 0.190 mmol) and **57a** (175.0 mg, 0.465 mmol, 2.5 equiv) in toluene (10 mL) and H_2O (1.5 mL). The reaction medium was stirred (in an already hot bath) at 110 °C for 3 h. The purple solution was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using a gradient of PE/CH_2Cl_2 (80/20 to 60/40) afforded cmpd **68** as a deep purple solide (89.6 mg, 61%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.85-0.88 (m, 6H), 1.25-1.37 (m, 12H), 1.62 (qt, 4H, ^3J = 7.2 Hz), 2.46 (s, 3H), 2.73 (t, 4H, ^3J = 7.5 Hz), 6.31 (d, 2H, ^3J = 4.3 Hz), 6.61 (d, 2H, ^3J = 3.7 Hz), 6.78 (d, 2H, ^3J = 4.3 Hz), 6.85 (d, 2H, ^3J = 3.6 Hz), 7.21 (d, 2H, ^3J = 5.3 Hz), 7.31 (d, 2H, ^3J = 8.0 Hz), 7.52 (d, 2H, ^3J = 8.0 Hz), 7.59 (d, 2H, ^3J = 5.2 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 21.6, 22.7, 28.9, 30.3, 31.62, 31.68, 122.2, 123.5, 124.6, 127.4, 129.1, 129.6, 129.8, 130.9, 131.58, 131.64, 131.7, 132.8, 136.0, 137.6, 140.6, 143.3, 14738, 153.0. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.17 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 31.5 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 588 (56 900), 444 (8 400), 361 (23 900). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 578 (48 300), 437 (6 100), 363 (19 900), 300 (26 800). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 778.25 (100); found 778.2 (100), 759.2 (20). Anal. calcd for $C_{44}H_{45}BF_2N_2S_4$ (M_r = 778.91): C, 67.85; H, 5.82; N, 3.60. Anal. found: C, 67.62; H, 5.72; N, 3.35.



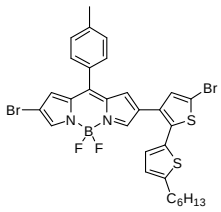
Compound **70**

Anhydrous $FeCl_3$ (5.8 mg, 0.036 mmol, 3 equiv) was added in one portion to a solution of BODIPY **68** (9.4 mg, 0.012 mmol) in distilled CH_2Cl_2 (6 mL) at 0 °C. The reaction medium was stirred for 30 min, then quenched with H_2O, extracted with CH_2Cl_2, washed with water and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a long silica column chromatography using PE/CH_2Cl_2 gave a turquoise blue product (5.8 mg, 62%). ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 0.83-0.91 (m, 6H), 1.24-1.45 (m, 12H), 1.62 (qt, 2H, ^3J = 7.5 Hz), 1.77 (qt, 2H, ^3J = 7.3 Hz), 2.52 (s, 3H), 2.74 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 2.94 (t, 2H, ^3J = 7.4 Hz), 6.44 (d, 1H, ^3J = 4.5 Hz), 6.67 (d, 1H, ^3J = 3.6 Hz), 6.90 (d, 1H, ^3J = 3.6 Hz), 6.94 (d, 1H, ^3J = 4.5 Hz), 7.27 (sl, 1H), 7.33 (d, 1H, ^3J = 5.5 Hz), 7.35 (s, 1H), 7.42 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz), 7.62 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz), 7.74 (d, 1H, ^3J = 5.3 Hz), 8.29 (d, 1H, ^3J = 5.4 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 14.36, 14.40, 21.8, 23.11, 23.13, 29.2, 29.3, 30.3, 30.6, 31.9, 32.06, 32.13, 120.5, 121.7, 122.8, 124.2, 125.0, 125.3, 126.4, 127.1 (t, $J_{C\text{-}F}$ = 8.4 Hz), 128.2, 128.3, 129.7, 129.8, 131.7, 132.0, 132.1, 132.7, 136.8, 138.7, 138.8, 139.2, 141.6, 144.1, 145.7, 147.5, 149.1, 156.8. ^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.64 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 31.9 Hz). *No elementary analysis were performed, nor HRMS.*



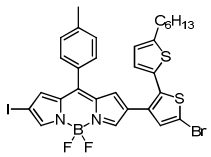
Compound **71**

NBS (72.7 mg, 0.408 mmol, 1.5 equiv) was added to a solution of **59** (146.9 mg, 0.277 mmol) in neutralized $CHCl_3$ (40 mL) at 0 °C. The reaction was followed by TLC, until total consumption of the starting material. The reaction medium was quenched with H_2O, extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on silica column chromatography, using petroleum ether/CH_2Cl_2 as eluent (gradient from 70/30 to 50/50) afforded the desired product **71** (139.7 mg, 83%). Recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH gave red metallic needles. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, ^3J = 6.7 Hz), 1.26-1.40 (m, 6H), 1.66 (qt, 2H, ^3J = 6.9 Hz), 2.48 (s, 3H), 2.78 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 6.55 (dd, 1H, ^3J = 4.2 Hz, ^3J = 4.2 Hz), 6.71 (d, 1H, ^3J = 3.4 Hz), 6.84 (s, 1H), 6.90 (d, 1H, ^3J = 3.6 Hz), 6.96 (d, 1H, ^3J = 4.2 Hz), 7.04 (s, 1H), 7.31 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 7.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 52.2 Hz), 7.44 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 7.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 52.2 Hz), 7.85 (s, 1H), 7.91 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 21.6, 22.7, 29.0, 30.4, 31.67, 31.72, 111.6, 118.6, 124.6, 127.6, 128.1, 128.5, 129.3, 130.8, 131.07, 131.15, 131.20, 131.3, 131.6, 133.1, 134.9, 135.2, 141.6, 143.2, 144.0, 147.3, 148.6. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.15 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 28.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 548 (29 400), 428 (8 800), 361 (16 400). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 543 (29 900), 423 (11 200), 365 (19 900), 293 (15 800). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 610.1 (100); found 610.1 (100), 608.1(100), 529.1 (20). Anal. calcd for $C_{30}H_{28}BBrF_2N_2S_2$ (M_r = 609.40): C, 59.13; H, 4.63; N, 4.60. Anal. found: C, 58.84; H, 4.42; N, 4.27.



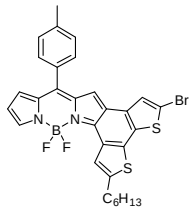
Compound **72**

Compound **72** (a purple solid) was obtained as a side-product from the reaction affording BODIPY **71**. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, ^3J = 6.8 Hz), 1.29-1.42 (m, 6H), 1.66 (qt, 2H, ^3J = 7.5 Hz), 2.48 (s, 3H), 2.79 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 6.71 (d, 1H, ^3J = 3.6 Hz), 6.88-6.89 (m, 3H), 7.04 (s, 1H), 7.32 (d, 2H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 41.0 Hz), 7.42 (d, 2H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 41.0 Hz), 7.75 (s, 1H), 7.89 (s, 1H). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 566 (26 500), 439 (7 300), 379 (15 200). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 562 (36 000), 439 (11 300), 381 (22 800), 290 (13 700). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 688.0 (100); found 688.0 (100), 609.0 (20), 607.0(20). Anal. calcd for $C_{30}H_{27}BBr_2F_2N_2S_2$ (M_r = 688.29): C, 52.35; H, 3.95; N, 4.07. Anal. found: C, 52.08; H, 3.77; N, 3.82.



Compound **73**

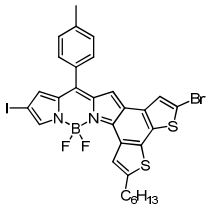
With ICl: a methanolic solution of ICl (66.7 mg, 0.412 mmol, 1.8 equiv) was added to **71** (138.6 mg, 0.227 mmol) previously dissolved in MeOH (5 mL)/CH_2Cl_2 (10 mL). The reaction medium was refluxed at 60 °C for 18 h. A saturated solution of $Na_2S_2O_3$ was added in order to quench the reaction, followed by extractions in CH_2Cl_2. The organic layer was washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography, using petroleum ether/CH_2Cl_2 (gradient from 80/20 to 60/40) afforded a purple product **73** (141.2 mg, 85%). Recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH afforded red crystals. Or with I_2/HIO_3: HIO_3 (15.5 mg, 0.088 mmol, 1.6 equiv) and finely ground I_2 (13.9 mg, 0.055 mmol, 1 equiv) were added to a solution of **71** (33.0 mg, 0.054 mmol) in EtOH (20 mL)/CH_2Cl_2 (10 mL). The solution was stirred in the dark, at 60 °C for 15 h. A saturated solution of $Na_2S_2O_3$ was added in order to quench the reaction, followed by extractions in CH_2Cl_2. The organic layer was washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography, using petroleum ether/CH_2Cl_2 (gradient from 80/20 to 60/40) afforded a purple product (24.6 mg, 62%). Recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH afforded red crystals. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, ^3J = 6.7 Hz), 1.26-1.41 (m, 6H), 1.66 (qt, 2H, ^3J = 7.5 Hz), 2.48 (s, 3H), 2.78 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 6.71 (d, 1H, ^3J = 3.4 Hz), 6.88-6.90 (m (d+s), 2H), 7.03 (s, 1H), 7.04 (s, 1H), 7.32 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 31.2 Hz), 7.43 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 31.2 Hz), 7.80 (s, 1H), 7.88 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 21.7, 22.7, 29.0, 30.4, 31.66, 31.71, 70.9, 11.9, 124.7, 128.3, 128.7, 129.5, 130.7, 130.9, 131.0, 133.6, 135.1, 136.0, 142.1, 146.3, 146.5, 148.9. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -0.16 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 28.4 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 573 (33 800), 442 (8 300), 383 (17 400). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 570 (31 900), 443 (8 700), 384 (19 500). EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass 735.99 (100); found 736.0 (100), 734.0 (100), 655.0 (20), 529.1 (20). Anal. calcd for $C_{30}H_{27}BBrF_2IN_2S_4$ (M_r = 735.30): C, 49.00; H, 3.70; N, 3.81. Anal. found: C, 48.82; H, 3.48; N, 3.49.



Compound **74-α**

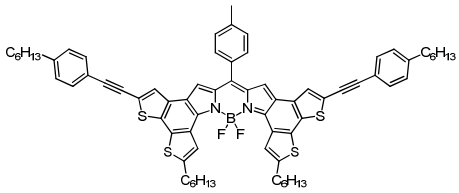
Cmpd **71** (53.6 mg, 0.088 mmol) was solubilized at rt and under argon in distilled CH_2Cl_2 (15 mL). The solution was cooled to 0 °C and anhydrous $FeCl_3$ (29.4 mg, 0.181 mmol, 2 equiv) was added in one portion. The reaction was followed by TLC and when no further evolution was noticed, the reaction was quenched with H_2O, extracted with CH_2Cl_2, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromathography using petroleum ether/CH_2Cl_2 (gradient from 80/20 to 60/40) gave a blue solid with metallic reflects (35.9 mg, 67%). Recristallization from CH_2Cl_2/*n*-pentane afforded orange metallic sheets. ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 0.91-0.94 (m,

3H), 1.34-1.40 (m, 4H), 1.44-1.52 (m, 2H), 1.81 (qt, 2H, ^3J = 7.7 Hz), 2.51 (s, 3H), 2.99 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 6.70 (dd, 1H, ^3J = 4.3 Hz, ^4J = 1.5 Hz), 7.06 (d, 1H, ^3J = 4.3 Hz), 7.36 (s, 1H), 7.40 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 60.8 Hz), 7.49 (s, 1H), 7.56 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 60.8 Hz), 8.05 (s, 1H), 8.09 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 14.4, 21.8, 23.2, 29.5, 31.3, 32.0, 32.2, 113.6, 120.8, 123.3 (t, $J_{C\text{-}F}$ = 8.8 Hz), 123.8, 125.7, 126.2, 126.7, 129.8, 131.0, 131.1, 131.7, 131.8, 132.5, 137.0, 137.1, 137.3, 142.2, 144.4, 145.3, 146.3, 148.7. ^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.1 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 30.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 574 (33 800), 392 (16 500), 315 (11 300). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 568 (31 800), 392 (18 800), 312 (10 200). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 608.08 (100), 606.08 (89.6); found 608.0 (100), 606.0 (100), 589.0 (30), 587.0 (30). Anal. calcd for $C_{30}H_{26}BBrF_2N_2S_2$ (M_r = 606.08): C, 59.32; H, 4.31; N, 4.61. Anal. found: C, 58.99; H, 4.04; N, 4.28.



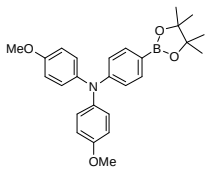
Compound **75-α**

To a solution of **73** (54.6 mg, 0.074 mmol) in distilled CH_2Cl_2 (15 mL) at 0 °C was added anhydrous $FeCl_3$ (30.3 mg, 0.187 mmol, 2.5 equiv) in one portion. The reaction medium was stirred for 30 min at 0 °C. The intense purple-bluish solution was quenched with H_2O, extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O and brine, dried over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using CH_2Cl_2/petroleum ether as eluent (gradient from 15/85 to 20/80) afforded **75-α** as a blue product (42.4 mg, 78%). Monocristals were obtained by recristallisation in CH_2Cl_2/*n*-pentane. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.92 (t, 3H, ^3J = 6.8 Hz), 1.33-1.38 (m, 4H), 1.43-1.50 (m, 2H), 1.80 (qt, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 2.52 (s, 3H), 2.97 (t, 2H, ^3J = 7.7 Hz), 7.09 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.38 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 7.8 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 44.4 Hz), 7.42 (s, 1H), 7.49 ($d_{AB\ syst}$, 2H, ^3J = 7.8 Hz$\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 44.4 Hz), 7.94 (s, 1H), 8.02 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 21.7, 22.7, 29.0, 30.9, 31.4, 31.7, 73.0, 113.6, 123.0 (t, $J_{C\text{-}F}$ = 8.8 Hz), 125.0, 125.6, 126.1, 129.5, 130.3, 131.1, 131.2, 136.0, 136.7, 137.6, 138.1, 141.9, 145.0, 145.5, 146.7, 147.9. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.82 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 30.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 598 (106 600), 414 (18 300), 414 (20 800).UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 592 (105 700), 418 (20 300), 303 (20 700). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 733.97 (100); found 734.0 (100), 732.0 (100). Anal. calcd for $C_{30}H_{25}BBrF_2IN_2S_2$ (M_r = 733.28): C, 49.14; H, 3.44; N, 3.82. Anal. found: C, 48.79; H, 3.04; N, 3.58.



Compound **76**

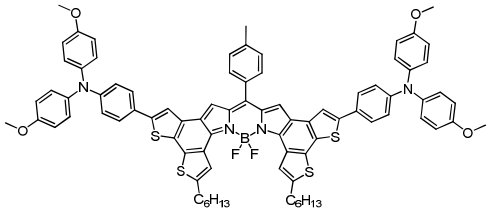
According to general procedure N°2, cmpd **63-α** (99.6 mg, 0.107 mmol), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (0.11 mL, 0.526 mmol, 4.9 equiv), [$PdCl_2$(dppf)] (6.0 mg, 0.008 mmol, 8 mol%) and CuI (2.1 mg, 0.011 mmol, 10 mol%) were stirred at 70 °C for 3 h a in degassed solution of toluene (25 mL) and iPr_2NEt (1.5 mL). The reaction medium was evaporated to dryness and purified on a silica column chromatography, using a gradient of petroleum ether/CH_2Cl_2 (10/90 to 50/50). Recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH afforded the desired coupled product (89.9 mg, 73%) as a black powder with red metallic reflects. Mp = 190 °C (dec.). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.89 (t, 6H, ^3J = 6.9 Hz), 0.93 (t, 6H, ^3J = 6.7 Hz, 1.28-1.43 (m, 20H), 1.49-1.55 (m, 4H), 1.58-1.65 (4H), 1.90 (qt, 4H, ^3J = 7.5 Hz), 2.49 (s, 3H), 2.62 (t, 4H, ^3J = 7.7 Hz), 3.05 (t, 4H, ^3J = 7.7 Hz), 7.17 (d, 4H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 106.5 Hz), 7.29 (s, 2H), 7.31 (d, 2H, ^3J = 7.6 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 90.7 Hz), 7.43 (d, 4H, ^3J = 7.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 106.5 Hz), 7.54 (d, 2H, ^3J = 7.6 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 90.7 Hz), 7.58 (s, 2H), 8.27 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.26, 14.27, 21.6, 22.76, 22.83, 29.1, 29.2, 31.1, 31.2, 31.3, 31.9, 36.1, 82.5, 95.9, 119.9, 122.8, 123.0, 123.6, 126.5, 127.4, 127.7, 128.7, 129.2, 130.2, 130.8, 131.5, 131.6, 132.0, 138.1, 138.3, 141.1, 144.2, 144.7, 145.8, 146.8. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.03 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 31.9 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 671 (177 100), 619 (56 500), 442 (21 700), 357 (69 100). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 671 (181 800), 616 (58 100), 442 (27 400), 356 (79 200). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 1142.47 (100); found 1142.2 (100), 1123.2 (30), 1104.1 (15). Anal. calcd for $C_{72}H_{73}BF_2N_2S_4$ (M_r = 1142.47): C, 75.63; H, 6.43; N, 2.45. Anal. found: C, 75.48; H, 6.22; N, 2.28.



Compound **77** [374]

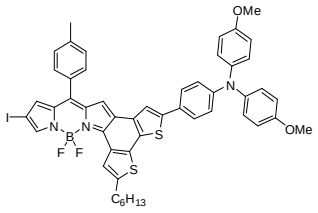
Pinacolborane (2.0 mL, 13.783 mmol, 2.9 equiv) was added to an anhydrous and degassed solution of compound **100** (1.8 g, 4.684 mmol), [$PdCl_2(PPh_3)_2$] (5 mol%) and Et_3N (1.9 mL, 13.632 mmol, 2.9 equiv) in toluene (50 mL). The reaction medium was stirred in the dark, at 110 °C for 15 h. Neutralization of the pinacolborane excess was performed by a slow addition of water. Extractions were performed with Et_2O, the organics layers were washed with H_2O and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography (neutralized prior to use with the eluent) using PE/AE (92/08) + 3% Et_3N, then PE/AE (90/10) + 3% Et_3N afforded an off white solid (1.63 g, 81%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.32 (s, 12H), 3.80 (s, 6H), 6.83 (d, 4H, ^3J = 8.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 93.8 Hz), 6.87 (d, 2H, ^3J = 8.5 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 293.3 Hz), 7.05 (d, 4H, ^3J = 8.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 93.8 Hz), 7.69 (d, 2H,

^3J = 8.5 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 293.3 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 25.0, 55.6, 83.5, 114.8, 118.8, 127.2, 135.9, 140.5, 151.5, 156.3. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 31.11.



Compound **78**

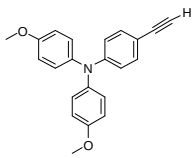
To a degassed solution of **63-α** (167.6 mg, 0.180 mmol), cmpd **77** (0.213.6 mg, 0.495 mmol, 2.8 equiv) in THF (30 mL)/H_2O (3 mL) was added K_2CO_3 (176.0 mg, 1.273 mmol, 7 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (21.4 mg, 0.019 mmol, 10 mol%). The solution was stirred in the dark, at 80 °C for 12 h. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification was achieved on a silica column chromatography (packed with 1% Et_3N in petroleum ether/CH_2Cl_2 (80/20) and using a solid deposition on basic alumina), using a gradient of petroleum ether/CH_2Cl_2 (80/20 to 0/100). Recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH afforded the desired coupled product (208.1 mg, 84%) as a greenish dark powder. Mp = 204 °C (dec.). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.93 (t, 6H, ^3J = 6.9 Hz), 1.36-1.46 (m, 8H), 1.50-1.56 (m, 4H), 1.90 (qt, 4H, ^3J = 7.3 Hz), 2.53 (s, 3H), 3.03 (t, 4H, ^3J = 7.5 Hz), 3.81 (s, 12H), 6.86 (d, 8H, ^3J = 8.7 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 93.1 Hz), 6.92 (d, 4H, ^3J = 8.2 Hz), 7.09 (d, 8H, ^3J = 8.8 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 93.1 Hz), 7.33 (s, 2H), 7.40 (d, 2H, ^3J = 7.7 Hz), 7.47 (d, 4H, ^3J = 8.0 Hz), 7.54 (s, 2H), 7.60 (d, 2H, ^3J = 7.4 Hz), 8.28 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.3, 21.7, 22.8, 29.1, 31.1, 31.2, 31.9, 55.7, 114.9, 117.4, 120.2, 122.7, 125.5, 125.9, 126.8, 126.9, 127.0, 127.8, 128.6, 129.2, 131.7, 131.9, 132.3, 138.4, 139.1, 140.5, 140.6, 140.8, 143.5, 144.2, 145.8, 148.9, 156.3. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.10 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 30.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 662 (93 500), 386 (60 900), 295 (40 700). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 664 (129 300), 388 (85 900), 300 (65 100). EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass 1381.5 (100); found 1381.3 (100), 1380.3 (98), 1362.3 (30), 1361.3 (25). Anal. calcd for $C_{84}H_{75}BF_2N_4O_4S_4$ (M_r = 1380.47): C, 73.02; H, 5.47; N, 4.06. Anal. found: C, 72.84; H, 5.28; N, 3.84.



Compound **79**

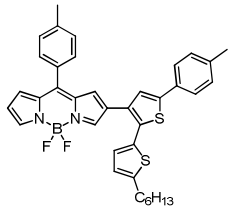
$[Pd_2dba_3]$ (1.2 mg, 6 mol%) and Cs_2CO_3 (13.3 mg, 0.041 mmol, 1.8 equiv) were added to a degassed solution of BODIPY **75** (16.5 mg, 0.023 mmol) and **77** (9.0 mg, 0.021 mmol, 0.92 equiv) in dry THF (5 mL). The reaction medium was stirred at 45 °C for 15 h, then extracted with CH_2Cl_2, washed with water and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a basified silica column chromatography (1% Et_3N) using PE/CH_2Cl_2 (70/30) + 1%

Et_3N as eluent afforded a purple product (7.0 mg, "32%"). ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.88-0.94 (m, 3H), 1.22-1.50 (m, 6H), 1.82 (qt, 2H, ^3J = 7.5 Hz), 2.53 (s, 3H), 2.99 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 3.81 (s, 6H), 6.85 (d, 4H, ^3J = 9.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 90.5 Hz), 6.92 (d, 2H, ^3J = 8.7 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 174.9 Hz), 7.02 (s, 1H), 7.07 (d, 4H, ^3J = 8.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 90.5 Hz), 7.25 (s, 1H), 7.36 (d, 2H, ^3J = 8.7 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 174.9 Hz), 7.40 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 66.1 Hz), 7.49 (s, 1H), 7.57 (d, 2H, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 66.1 Hz), 8.10 (s, 1H), 8.40 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.3, 21.7, 22.8, 29.0, 31.0, 31.5, 31.7, 55.6, 68.3, 113.0, 114.9, 120.4, 122.2, 122.9 (t, $J_{C\text{-}F}$ = 8.8 Hz), 123.5, 124.1, 125.1, 125.9, 126.1, 126.4, 126.9, 128.9, 129.4, 130.4, 130.6, 131.0, 131.1, 131.6, 132.6, 136.3, 136.8, 137.9, 140.6, 141.3, 143.7, 144.7, 144.8, 146.1, 148.8, 156.3. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.11 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 30.8 Hz).



Compound **80** [325]

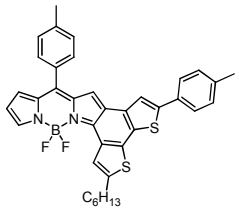
K_2CO_3 (962.9 mg, 6.970 mmol, 5.5 equiv) was added to a solution of cmpd **101** (506.6 mg, 1.262 mmol) in THF (30 mL)/MeOH (20 mL)/H_2O (3 mL). The reaction was protected from light and stirred at rt for 15 h, then extracted with CH_2Cl_2, washed with water and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography, using a gradient of toluene/PE (50/50 to 80/20) afforded a yellow oil (276.5 mg, 67%). ^1H NMR (400 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 3.45 (s, 1H), 3.80 (s, 6H), 6.74 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz), 6.93 (d, 4H, (d, 2H, ^3J = 9.0 Hz), 7.09 (d, 4H, (d, 2H, ^3J = 9.0 Hz), 7.26 (d, 2H, (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 55.7, 77.3, 84.8, 113.4, 115.8, 119.0, 128.4, 133.6, 140.7, 150.3, 157.8. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 322 (21 500), 295 (20 200).



Compound **81**

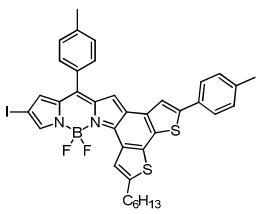
p-Phenylboronic acid (49.1 mg, 0.361 mmol, 2.1 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (12.0 mg, 6 mol%) were added to a degassed solution of **71** (103.1 mg, 0.169 mmol) and K_2CO_3 (105.3 mg, 0.762 mmol, 4.5 equiv) in THF (15 mL) and H_2O (3 mL). The reaction medium was stirred at 80 °C for 15 h, then extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using petroleum ether/CH_2Cl_2 (70/30) afforded a burgundy product (82.6 mg, 79%). Recrystallisation from DCM/EtOH afforded a deep purple solid. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.90 (t, 3H, ^3J = 7.0 Hz), 1.30-1.43 (m, 6H), 1.68 (qt, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 2.37 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.79 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 6.54 (dd, 1H, ^3J = 1.9 Hz, ^3J = 1.9 Hz), 6.72 (d, 1H, ^3J = 3.6 Hz), 6.95 (m, 3H), 7.19 (d, $2H_{AB\ syst}$, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 114.7 Hz), 7.22 (s, 1H), 7.32 (d, $2H_{AB\ syst}$, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 62.2 Hz), 7.47 (d, $4H_{AB\ syst}$, ^3J = 8.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 62.2 and 114.7 Hz), 7.90

(s, 1H), 7.97 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 21.4, 22.7, 29.0, 30.4, 31.70, 31.77, 118.3, 124.1, 124.6, 125.7, 127.5, 128.7, 129.0, 129.3, 129.8, 130.8, 130.9, 131.0, 131.19, 131.22, 131.3, 132.5, 135.1, 138.0, 141.5, 143.2, 143.5, 144.1, 147.0, 147.9. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.20 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 29.2 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 558 (23 200), 473 (12 700), 360 (25 800), 288 (17 100). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 553 (23 900), 469 (12 800), 362 (27 900). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 620.23 (100); found 620.1 (100), 601.2 (20). Anal. calcd for $C_{37}H_{35}BF_2N_2S_2$ (M_r = 620.23): C, 71.60; H, 5.68; N, 4.51. Anal. found: C, 71.44; H, 5.54; N, 4.35.



Compound **83**

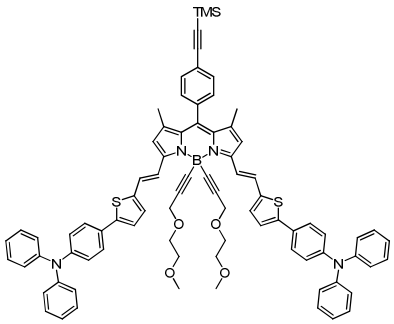
Cmpd **81** (32.0 mg, $5.16.10^{-2}$ mmol) was dissolved at rt and under argon in 7 mL distilled CH_2Cl_2. The solution was cooled to 0 °C and anhydrous $FeCl_3$ (17.0 mg, 0.105 mmol, 2 equiv) was added in one portion. The reaction was followed by TLC and quenched with H_2O when no further reaction was observed. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using a gradient of petroleum ether/CH_2Cl_2 as eluent (80/20 to 60/40) gave a purple solid with metallic reflects (16.7 mg, 52%). Recrystallization from CH_2Cl_2/*n*-pentane afforded green metallic crystals. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.92 (t, 3H, ^3J = 6.8 Hz), 1.35-1.39 (m, 4H), 1.44-1.52 (m, 2H), 1.83 (qt, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 2.37 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.99 (t, 2H, ^3J = 7.6 Hz), 6.62-6.63 (m, 1H), 6.98 (d, 1H, ^3J = 4.2 Hz), 7.20 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz), 7.38-7.40 (m, 3H), 7.54-7.58 (m, 4H), 7.64 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 8.11 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.2, 21.4, 21.7, 22.8, 29.1, 31.0, 31.6, 31.8, 118.3, 119.8, 123.2 (t, $J_{C\text{-}F}$ = 8.1 Hz), 123.7, 125.6, 126.0, 126.6, 129.0, 129.3, 129.8, 131.1, 131.2, 131.3, 131.6, 131.7, 136.6, 136.8, 138.3, 138.4, 141.3, 143.9, 144.2, 144.9, 145.2, 147.4. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.18 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 31.1 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 579 (102 200), 392 (22 300), 349 (34 700). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 573 (95 500), 294 (22 100), 345 (32 800). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 618.21 (100); found 618.3 (100), 599.3 (25). Anal. calcd for $C_{37}H_{33}BF_2N_2S_2$ (M_r = 618.61): C, 71.84; H, 5.38; N, 4.53. Anal. found: C, 71.72; H, 5.14; N, 4.34.



Compound **84***

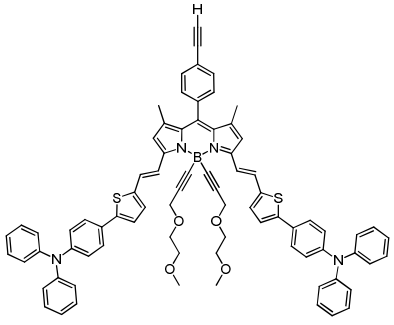
A methanolic solution of ICl (1.2 mL, 0.247 mmol, 4.2 equiv) was added in portions to a solution of **83** (36.7 mg, $5.93.10^{-2}$ mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) and MeOH (10 mL). The reaction medium was protected from light, stirred at 40 °C for 28 h and

followed by TLC. After total consumption of **83**, the reaction was quenched with $Na_2S_2O_3$, extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using a gradient of petroleum ether/CH_2Cl_2 (80/20 to 75/25) afforded a deep blue product (20.6 mg, 47%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.90-0.94 (m, 3H), 1.33-1.38 (m, 4H), 1.43-1.50 (m, 2H), 1.80 (qt, 2H, ^3J = 7.7 Hz), 2.38 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.94 (t, ^3J = 7.6 Hz), 7.05 (s, 1H), 7.20 (d, $2H_{AB\ syst}$, ^3J = 8.0 Hz), 7.38-7.41 (m, 3H), 7.52 (d, $2H_{AB\ syst}$, ^3J = 8.0 Hz), 7.56 (d, $2H_{AB\ syst}$, ^3J = 8.0 Hz), 7.60 (s, 1H), 7.92 (s, 1H), 8.04 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.3, 21.4, 21.7, 22.8, 29, 0, 30.9, 31.5, 31.7, 72.4, 118.4, 123.2 (t, J_{C-F} = 8.8 Hz), 125.3, 125.4, 126.1, 127.4, 129.4, 129.5, 129.9, 131.1, 131.2, 131.4, 131.6, 135.4, 137.0, 137.4, 138.5, 139.8, 141.6, 144.4, 144.6, 146.2, 146.4, 147.2. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.86 (t, J_{B-F} = 30.8 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 603 (89 300), 416 (16 300), 345 (25 900). HRMS (EI-neat): calculated 744.5057; found 744.5061 and 871.4103 (in a ratio about 75/25).



Compound **86**

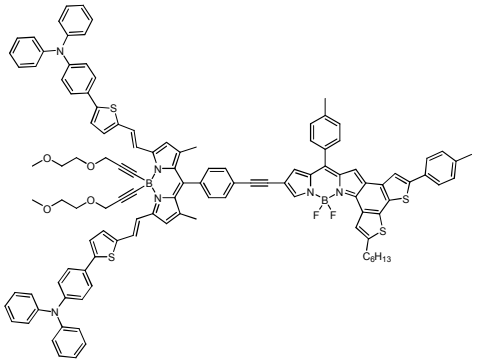
According to general procedure N°2, CuI (2.0 mg, 30 mol%), ethynyltrimethylsilane (0.05 mL, 10 equiv), cmpd **7** [262] (46.3 mg, $3.3.10^{-2}$ mmol) and $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (2.2 mg, 9 mol%) were stirred in the dark at 60 °C for 15 h in a degassed solution of THF (6 mL) and Et_3N (3 mL). The reaction medium was cooled to rt and filtrated on a silica pad using neutralized CH_2Cl_2, affording a green powder (37.4 mg, 83%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.25 (s, 9H), 1.40 (s, 6H), 3.12 (s, 6H), 3.27-3.29 (m, 4H), 3.63-3.66 (m, 4H), 4.20 (s, 4H), 6.57 (s, 2H), 6.98-7.28 (m, 32H), 7.48 (d, 4H, ^3J = 8.7 Hz), 7.57 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 7.98 (d, 2H, ^3J = 15.9 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.1, 15.2, 58.9, 59.6, 68.4, 71.8, 91.9, 95.8, 104.5, 118.5, 119.9, 123.4, 123.5, 123.8, 124.8, 126.8, 127.3, 128.0, 129.0, 129.5, 131.9, 132.7, 136.0, 137.0, 140.1, 141.6, 145.9, 147.4, 147.9, 151.5. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -12.9 (s).



Compound **87**

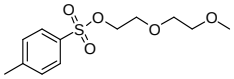
K_2CO_3 (44.3 mg, 0.321 mmol, 11 equiv) was added to a solution of compound **86** (37.4 mg, $2.91.10^{-2}$ mmol) in THF (10 mL), MeOH (5 mL) and H_2O (1 mL). The suspension was stirred in the dark for 20 h at rt. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on silica column

chromatography using CH_2Cl_2 as eluent, followed by recrystallization from THF/*n*-pentane gave a green powder (31.6 mg, 90%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.43 (s, 6H), 3.15 (s, 6H), 3.18 (s, 1H), 3.30-3.32 (m, 4H), 3.66-3.69 (m, 4H), 4.23 (s, 4H), 6.60 (s, 2H), 7.03 (t, 4H, ^3J = 7.3 Hz), 7.07 (d, 4H, ^3J = 8.7 Hz), 7.13 (d, 8H, ^3J = 7.5 Hz), 7.18-7.28 (m, 14H), 7.32 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 7.51 (d, 4H, ^3J = 8.7 Hz), 7.62 (d, 2H, ^3J = 8.2 Hz), 8.01 (d, 2H, ^3J = 15.8 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 15.2, 58.9, 59.6, 68.4, 71.8, 78.6, 83.2, 92.0, 118.5, 119.9, 122.9, 123.4, 123.5, 124.8, 126.8, 127.3, 128.0, 129.1, 129.5, 131.9, 132.8, 136.4, 136.8, 140.0, 141.6, 146.0, 147.4, 147.9, 151.6. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -13.0 (s). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 727 (92 600), 668 (49 900), 474 (59 400), 395 (72 900), 304 (41 600). HRMS (EI-neat): calculated 1211.3427; found 1211.3575.



Compound **88**

According to general procedure N°1, $[Pd(PPh_3)_4]$ (3.8 mg, 14 mol%), **84*** (17.7 mg, $2.38.10^{-2}$ mmol, 1.02 equiv) and **87** (28.3 mg, $2.34.10^{-2}$ mmol, 1 equiv) were stirred at 75 °C for 22 h in a solution of toluene (20 mL) and Et_3N (5 mL). Purification on silica column chromatography using CH_2Cl_2/EtOH (100/0 to 99/1) gave a greenish blue solid (15.6 mg, 36%). ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 0.94 (t, 3H, ^3J = 6.7 Hz), 1.39-1.56 (m, 12H), 1.82-1.90 (qt, 2H, ^3J = 7.2 Hz), 2.38 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 3.04 (t, 2H, ^3J = 7.3 Hz), 3.12 (s, 6H), 3.28-3.30 (m, 4H), 3.59-3.61 (m, 4H), 4.17 (s, 4H), 6.69 (s, 2H), 7.04-7.63 (m, 49H), 7.77 (s, 1H), 7.97 (d, 2H, ^3J = 15.7 Hz), 8.09 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 14.5, 14.7, 15.4, 21.5, 21.7, 23.2, 29.5, 31.4, 31.9, 32.2, 47.8, 59.0, 59.7, 69.1, 72.2, 85.2, 92.8, 95.9, 112.4, 112.5, 118.7, 118.9, 119.8, 123.7, 123.9, 124.0, 125.1, 125.3, 126.3, 126.4, 127.1, 127.7, 128.2, 129.56, 129.64, 129.9, 130.2, 130.6, 131.5, 132.0, 132.1, 132.2, 132.3, 132.7, 132.8, 132.9, 135.6, 136.2, 136.5, 137.4, 138.3, 138.5, 140.2, 140.4, 140.9, 141.9, 142.7, 143.5, 146.5, 147.9, 148.5, 152.0. ^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -13.2 (s), 2.1 (s). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 730 (77 900), 634 (109 900), 586 (65 900), 477 (48 300), 397 (71 500). HRMS (EI-neat): calculated 1827.9548; found 1827.9536.

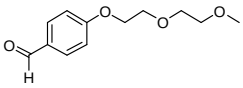


2-(2-methoxyethoxy)ethyl tosylate [372]

Et_3N (13.0 mL, 93.27 mmol, 1.2 equiv) was added to a schlenk round bottom flask

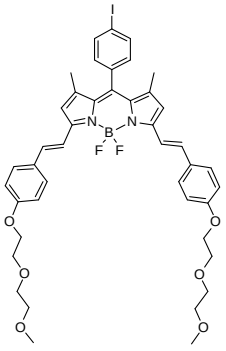
[372] Ziessel, R.; Bonardi, L.; Retailleau, P.; Ulrich, G. ; J. Org. Chem. 2006, 71, 3093-3102.

containing a solution of *p*-TsCl (17.8 g, 93.37 mmol, 1.2 equiv) and 2-(2-methoxyethoxy)ethanol (9.5 mL, 79.85 mmol) in anhydrous DMF (150 mL). The reaction medium was stirred at rt overnight, then filtered on a glass fritted funnel and washed with cold CH_2Cl_2. Purification on a silica column chromatography using EtOAc/PE (5/95 to 100/0) afforded an off white solid (21.8 g, 100%). ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.44 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.45-3.50 (m, 2H), 3.56-3.60 (m, 2H), 3.66-3.71 (m, 2H), 4.14-4.19 (m, 2H), 7.34 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 92.3 Hz), 7.80 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 92.3 Hz).



Compound **89** [372]

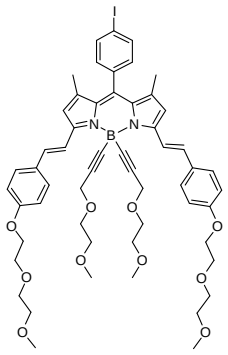
A solution of 4-hydroxybenzaldehyde (11.62 g, 95.15 mmol, 1.2 equiv) in anhydrous THF (20 mL) was added in a dropwise manner at 0 °C to a suspension of NaH (4.46 g, 111.43 mmol, 1.4 equiv) in DMF (180 mL). A solution of 2-(2-methoxyethoxy)ethyl tosylate (21.83 g, 79.6 mmol) was added then added and the reaction mixture was stirred at 60 °C for 20 h. A small amount of water was added to quench the reaction and extractions were performed using CH_2Cl_2. The organic layer was washed several times with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using a gradient of EtOAc/PE (20/80 to 50/50) gave an oily solid (14.38 g, 67%). Drying under vacuum afforded a waxy solid. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.39 (s, 3H), 3.56-3.60 (m, 2H), 3.71-3.75 (m, 2H), 3.87-3.92 (m, 2H), 4.20-4.25 (m, 2H), 7.02 (d, 2H, ^3J = 8.6 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 161.9 Hz), 7.83 (d, 2H, ^3J = 8.6 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 161.9 Hz), 9.88 (s, 1H).



Compound **90** [311]

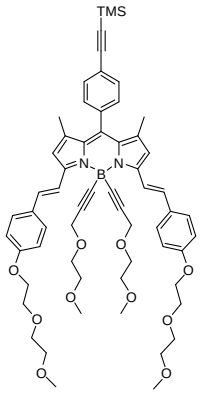
A solution of cmpd **39** (1.498 g, 3.33 mmol), cmpd **89** (1.102 g, 4.91 mmol, 1.5 equiv) and a catalytic amount of *p*-TsOH in toluene (20 mL) and piperidine (10 mL) was refluxed to dryness. The same procedure was repeated with another amount of cmpd **89** (453.6 mg, 2.02 mmol, 0.6 equiv) with a catalytic amount of *p*-TsOH in toluene (20 mL) and piperidine (10mL). The dark residue was taken in CH_2Cl_2, washed several times with water, dried with brine, then over Na_2SO_4. Purification on column chromatography (SiO_2) with first CH_2Cl_2 then a gradient of EtOAc/petroleum ether (40/60 to 100/0), followed by recrystallization from THF/*n*-pentane afforded the desired product as a dark blue/purple powder (2.086 g, 63%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.47 (s, 6H), 3.40 (s, 6H), 3.58-3.61 (m, 4H), 3.72-3.75 (m, 4H), 3.87-3.90 (m, 4H), 4.17-4.20 (m, 4H), 6.61 (s, 2H), 6.95 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.08 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 7.20 (d, 2H, ^3J = 16.3 Hz), 7.56 (d, 4H, ^3J = 8.6 Hz), 7.60 (d, 2H, ^3J = 16.3 Hz), 7.85 (d, 2H,

^{3}J = 8.3 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 15.0, 59.2, 67.6, 69.8, 70.9, 72.1, 94.8, 115.1, 117.3, 117.9, 129.2, 129.8, 130.7, 133.0, 135.0, 136.2, 136.5, 138.3, 141.6, 153.1, 159.8. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.19 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 32.1 Hz).



Compound **91** [311]

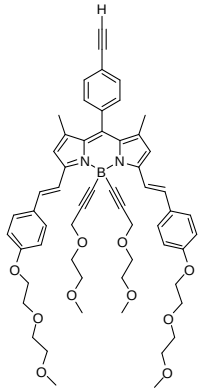
Ethylmagnesium bromide (3.98 mmol, 3 equiv) was added to a solution of 3-(2-methoxyethoxy)prop-1-yne (0.60 mL, 5.01 mmol, 3.8 equiv) in THF (30 mL). The yellowish solution was heated at 60 °C for 2 h, then cooled to rt and added to a solution of cmpd **90** (1.128 g, 1.31 mmol) in THF (30 mL). The reaction medium was stirred for 19 h at rt and then evaporated. The residue was taken in Et_2O, washed with water and brine and dried over Na_2SO_4. Purification on column chromatography (SiO_2) using a gradient of CH_2Cl_2/EtOAc (40/60 to 0/100) followed by recrystallization from THF/*n*-pentane afforded the product as metallic red crystals in 83% yield. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.46 (s, 6H), 3.15-3.18 (m, 4H), 3.19 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), 3.50-3.53 (m, 4H), 3.58-3.61 (m, 4H), 3.73-3.76 (m, 4H), 3.88-3.91 (m, 4H), 4.15 (s, 4H), 4.17-4.21 (m, 4H), 6.62 (s, 2H), 6.97 (d, 4H, ^{3}J = 8.8 Hz), 7.11 (d, 2H, ^{3}J = 8.3 Hz), 7.12 (d, 2H, ^{3}J = 16.2 Hz), 7.58 (d, 4H, ^{3}J = 8.8 Hz), 7.84 (d, 2H, ^{3}J = 8.3 Hz), 8.09 (d, 2H, ^{3}J = 16.3 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) =15.2, 58.9, 59.2, 59.5, 67.7, 68.3, 69.8, 70.9, 71.6, 72.1, 91.7, 94.6, 115.2, 118.2, 119.2, 128.9, 130.3, 130.8, 131.4, 134.2, 135.4, 136.8, 138.3, 140.1, 152.3, 159.6. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -13.0 (s). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1050.37 (100); found 1050.2 (100). Anal. calcd for $C_{55}H_{64}BIN_2O_{10}$ (M_r = 1050.82): C, 62.86; H, 6.14, N, 2.67. Anal. found: C, 62.74; H, 5.87; N, 2.44.



Compound **92**

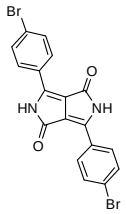
To a degassed solution of cmpd **91** (1.116g, 1.06 mmol) and [$PdCl_2(PPh_3)$] (6 mol%) in benzene (50 mL) and triethylamine (12 mL) was added CuI (6 mol%) and ethynyltrimethylsilane (0.3 mL, 2.12 mmol, 2 equiv). The reaction medium was stirred at 70 °C overnight. The solution was then evaporated, taken up in CH_2Cl_2, washed with water twice, with brine and dried over Na_2SO_4. Purification on column chromatography (SiO_2) using EtOAc/CH_2Cl_2 as eluent (gradient from 90/10 to 100/0) afforded the desired product in 94% yield. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.28 (s, 9H), 1.43 (s, 6H), 3.15-3.16 (m, 4H), 3.19 (s, 6H), 3.40 (s, 6H), 3.50-3.52 (m, 4H), 3.58-3.60 (m, 4H), 3.73-3.75 (m, 4H),

3.88-3.90 (m, 4H), 4.15 (s, 4H), 4.18-4.20 (m, 4H), 6.61 (s, 2H), 6.97 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.11 (d, 2H, ^3J = 16.4 Hz), 7.30 (d, 2H, ^3J = 8.2 Hz), 7.57 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.60 (d, 2H, ^3J = 8.4 Hz), 8.09 (d, 2H, ^3J = 16.4 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.0, 15.2, 58.9, 59.2, 59.5, 67.6, 68.3, 69.8, 70.9, 71.6, 72.1, 91.6, 95.7, 104.5, 115.2, 118.1, 119.2, 123.8, 128.9, 130.3, 131.3, 132.6, 134.0, 136.1, 137.5, 140.1, 152.2, 159.6. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -13.0 (s). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 645 (145 500), 594 (48 300), 371 (90 700), 320 (25 100).



Compound **93**

A solution of cmpd **92** (981.7 mg, 0.961 mmol) and K_2CO_3 (2.799 g, 20.25 mmol, 21 equiv) in THF/MeOH was stirred at rt overnight. The reaction medium was extracted with EtOAc, washed with water and brine, dried over Na_2SO_4. Purification on column chromatography (SiO_2) using EtOAc/CH_2Cl_2 (90/10) as eluent, followed by recristallisation in THF/*n*-pentane afforded metallic red needles (889.7 mg, 98%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.44 (s, 6H), 3.15-3.17 (m, 4H), 3.18 (s, 1H), 3.20 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), 3.50-3.53 (m, 4H), 3.58-3.61 (m, 4H), 3.73-3.76 (m, 4H), 3.88-3.91 (m, 4H), 4.16 (s, 4H), 4.18-4.21 (m, 4H), 6.62 (s, 2H), 6.98 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.12 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz), 7.34 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 7.58 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.63 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 8.09 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 15.2, 58.9, 59.2, 59.5, 67.7, 68.3, 69.8, 70.9, 71.7, 72.1, 78.5, 83.2, 91.7, 115.2, 118.1, 119.2, 122.8, 128.9, 129.1, 130.3, 131.4, 132.8, 134.1, 136.5, 137.4, 140.1, 152.3, 159.6. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -13.0 (s).

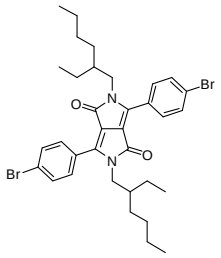


3,6-bis(4-bromophenyl)pyrrolo[*3,4-c*]pyrrole-1,4-(2H,5H)-dione (**94**) [373]

Under an argon atmosphere, elementary sodium (2.956 g, 128.52 mmol, 9 equiv) was added to 130 mL of 2-methylbutan-2-ol. The mixture was heated up to 110 °C and after complete dissolution of the sodium, cooled down to 60 °C. 4-Bromobenzonitrile (7.788 g, 42.79 mmol, 3 equiv) was then added in one portion and the solution was heated again to 110 °C. A solution of diethyl succinate (2.5 mL, 14.92 mmol, 1 equiv) in 16 mL of 2-methylbutan-2-ol was then added dropwise to the first solution and further stirred overnight. The solution is cooled to 65 °C, 70 mL of MeOH and 16 mL of acetic acid are added and stirred for an hour at 110 °C. The solution was centrifuged, washed with MeOH and *n*-pentane. After drying, 3,6-bis(4-bromophenyl)pyrrolo[*3,4-c*]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione was obtained as a red

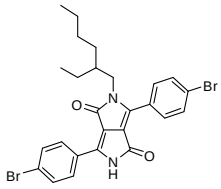
[373] Pecher, J.; Huber, J.; Winterhalder, M.; Zumbusch, A.; Mecking, S. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2776-2780.

powder (5.875 g, 88%) and used without further purification. IR: $\bar{\nu}$ = 3145, 1637, 1600, 1586, 1493, 1440, 1324, 1192, 1138, 1071, 1009, 841, 826, 817, 748, 694 cm^{-1}.



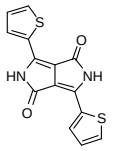
2,5-bis(2-ethylhexyl)-3,6-bis(4-bromophenyl)pyrrolo[*3,4-c*]pyrrole-1,4-dione (**95a**) [373]

K_2CO_3 (3.10 g, 22.40 mmol, 10 equiv) and cmpd **94** (1.00 g, 2.25 mmol) were solubilized in DMF (190 mL) and stirred at 120 °C for one hour. 2-Ethylhexylbromide (10 mL, 56.23 mmol, 25 equiv) was added and the reaction mixture was further stirred at 120 °C for 64 h. The supernageant was extracted with CH_2Cl_2, washed with water, concentrated and purified by chromatography column (SiO_2, CH_2Cl_2/PE: gradient from 60/40 to 100/0). The amount of starting material left in the schlenk flask was re-runned with flamed K_2CO_3 (1.15 g, 8.34 mmol, 3.7 equiv), DMF (120 mL) and 2-ethylhexylbromide (5 mL, 28.12 mmol, 12.5 equiv) at 120 °C for 96 h. The same work-up procedure was observed for the second fraction. Cmpd **95a** was obtained in 25% yield (376.9 mg) as a yellowish-orange powder after recrystallization from CH_2Cl_2/EtOH. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.69 (t, 6H, ^3J = 7.4 Hz), 0.78 (t, 6H, ^3J = 7.1 Hz), 1.06-1.18 (m, 16H), 1.35-1.44 (m, 2H), 3.67 (d, 4H, ^3J = 7.3 Hz), 7.58 (sl, 8H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.7, 14.3, 23.2, 24.1, 28.6, 30.7, 38.8, 45.2, 110.0, 125.9, 127.5, 130.4, 132.4, 148.0, 162.7. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 476 (17 400), 274 (26 900).



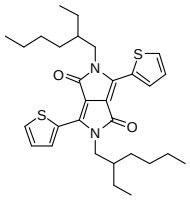
2-(2-ethylhexyl)-3,6-bis(4-bromophenyl)pyrrolo[*3,4-c*]pyrrole-1,4-(5H)-dione (**95b**)

The mono alkylated PDPP (**95b**) was obtained as a byproduct (3 %, 39.5 mg) from the synthesis of cmpd **95a**. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.72 (t, 3H, ^3J = 7.4 Hz), 0.77-0.82 (m, 3H), 1.09-1.21 (m, 8H), 1.43-1.52 (m, 1H), 3.79 (d, 1H, ^3J = 7.3 Hz), 3.80 (d, 1H, ^3J = 7.6 Hz), 7.53 (d, 2H, ^3J = 8.6 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 190.7 Hz), 7.62 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz), 7.67 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz), 8.16 (d, 2H, ^3J = 8.6 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 190.7 Hz), 10.59 (sl, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.5, 14.1, 23.0, 23.8, 28.4, 30.4, 38.7, 45.4, 109.7, 111.5, 126.0, 126.6, 126.9, 127.1, 129.6, 130.4, 132.1, 132.4, 144.6, 147.5, 162.5, 163.7. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 502 (19 500), 475 (19 100), 300 (14 720), 271 (30 300). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 558.0 (100) ; found 857.3 (100), 859.3 (98). Anal. calcd for $C_{26}H_{26}Br_2N_2O_2$ (M_r = 558.30): C, 55.93; H, 4.69; N, 5.02. Anal. found: C, 55.70; H, 4.24; N, 4.82.



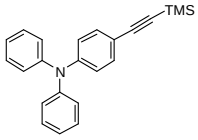
3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[*3,4-c*]pyrrole-1,4-(2H,5H)-dione (**96**) [241]

In a dried flammed schlenk round bottom flask, elementary sodium (3.180 g, 138.26 mmol, 5 equiv) was added to 2-methylbutan-2-ol (75 mL), the mixture was stirred at 110 °C until complete dissolution. The temperature was then decreased to 90 °C and 2-thiophenecarbonitrile (8 mL, 85.83 mmol, 3 equiv) was added in one portion, affording a brown medium. A solution of diethylsuccinate (4.8 mL, 28.66 mmol, 1 equiv) in 2-methylbutan-2-ol (18 mL) was added dropwise and the solution was stirred at 110 °C overnight. A solution of acetic acid (20 mL) in methanol (100 mL) was added to the medium, resulting in the precipitation of a deep purple solid, collected by centrifugation. Several washes with hot methanol were carried out until getting a colorless filtrate. The crude product was dried to give a purple powder (7.916 g, 92% yield) and used without further purification. IR: $\bar{\nu}$ = 2988, 2797, 1639, 1600, 1430, 1413, 1183, 1129, 852, 778, 699, 538 cm^{-1}.



2,5-bis(2-ethylhexyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[*3,4-c*]pyrrole-1,4-dione (**97**)[241]

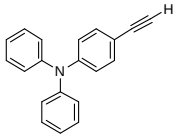
3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[*3,4-c*]pyrrole-1,4-(2H,5H)-dione (**96**)(3.922 g, 13.06 mmol) and potassium carbonate (7.226 g, 52.28 mmol, 4 equiv) were dried under vacuum. DMF (65 mL) was added and the medium was stirred at 145 °C for 10 min resulting in a deeper purple color medium. 2-Ethylhexylbromide (11.6 mL, 65.23 mmol, 5 equiv) was added slowly at 100 °C. The medium was stirred further at 145 °C overnight, then cooled to rt. The reaction medium was quenched with an ice/water solution (150 mL), then extracted with CH_2Cl_2 and washed with water, finally dried with brine and over Na_2SO_4. Purification by column chromatography on silica using a gradient of CH_2Cl_2/petroleum ether as eluent (50/50 to 100/0) afforded cmpd **97** as a purple solid (4.336 g, 63%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.82-0.90 (m, 12H), 1.20-1.40 (m, 16H), 1.79-1.90 (m, 2H), 4.01 (d, 2H, ^3J = 7.4 Hz), 4.03 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 7.25-7.28 (m, 2H), 7.62 (dd, 2H, ^3J = 5.0 Hz, ^4J = 1.0 Hz), 8.88 (dd, 2H, ^3J = 4.0 Hz, ^4J = 1.2 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 23.2, 23.7, 28.5, 30.4, 39.2, 46.0, 108.1, 128.5, 130.0, 130.6, 135.4, 140.6, 161.9. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 547 (33 400), 510 (27 800), 340 (12 300), 289 (26 200).



Compound **98** [325]

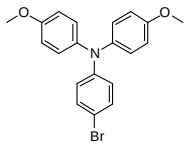
According to general procedure N°2, 4-bromotriphenylamine (962.5 mg, 2.969 mmol), $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (311.7 mg, 6 mol%), ethynyltrimethylsilane (1.68 mL, 11.888 mmol, 4.4 equiv) and CuI (30 mg, 6 mol%) were stirred at 60 °C for 17 h in a solution of Et_3N (8 mL) and benzene

(50 mL). The crude product was filtrated on celite and evaporated. The residue was taken up in CH_2Cl_2, washed with water and brine, and evaporated. Purification on a silica column chromatography using a gradient of PE/CH_2Cl_2 (100/0 to 80/20) afforded a yellowish solid (595.2 mg, 59%). ^{1}H NMR (200 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ (ppm) = 0.20 (s, 9H), 6.92 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz), 7.08-7.12 (m, 3+3H), 7.31-7.38 (m, 4+2H).



N,N-diphenyl-4-ethynylaniline (**99**) [325]

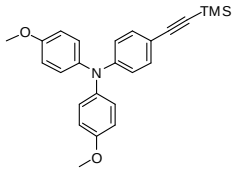
Deprotection of the trimethylsilyl group was achieved at rt and in the dark, by stirring a solution of compound **98** (595.2 mg, 1.74 mmol) and K_2CO_3 (5.98 g, 43.2 mmol, 25 equiv) in THF (60 mL) and MeOH (50 mL). The medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with water and brine, dried over Na_2SO_4. No further purification was performed. The desired compound was obtained as a yellowish oil (470.5 mg, 100%). ^{1}H NMR (200 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ (ppm) = 3.53 (s, 1H), 6.94 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz), 7.08-7.15 (m, 3+3H), 7.30-7.38 (m, 2+4H). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 322 (22 500).



Compound **100** [374]

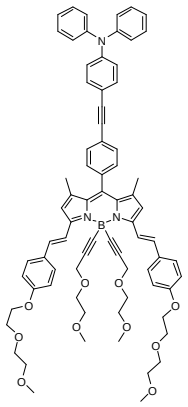
The Ullmann type condensation reaction was performed under an argon atmosphere, in a large round bottom flask (250 mL) equipped with a condenser protected from light. *p*-Bromoaniline (4.9 g, 28.6 mmol, 1 equiv), CuCl (280.1 mg, 10 mol%), 1,10-phenanthroline.H_2O (557.0 mg, 10 mol%) and KOH (8.0 g, 143.0 mmol, 2.5 equiv) were successively added to a degassed solution of *p*-iodoanisole (16.0 g, 68.4 mmol, 2.4 equiv) in *p*-xylene (75 mL). The reaction medium was stirred at 160 °C for 40 h. Water was then added at rt and a solution of concentrated HCl was used to neutralize the black reaction medium. Extractions with CH_2Cl_2 were performed. The organic layers were combined and washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on an alumina column chromatography using PE/CH_2Cl_2 (90/10) as eluent afforded a brownish ochre solid. ^{1}H NMR (300 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 3.79 (s, 6H), 6.76 (d, 2H, ^3J = 8.9 Hz), 6.92 (d, 4H, ^3J = 9.1 Hz), 7.07 (d, 4H, ^3J = 9.1 Hz), 7.30 (d, 2H, ^3J = 8.9 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 55.7, 112.2, 115.8, 122.0, 127.9, 132.5, 141.1, 149.3, 157.5. EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass 383.05 (100), 385.05 (97.4); found 385.0 (100), 387.0 (100). Anal. calcd for $C_{20}H_{18}BrNO_2$ (M_r = 384.27): C, 62.51; H, 4.72, N, 3.65. Anal. found: C, 62.35; H, 4.44; N, 3.48.

[374] Mengel, A.K.C.; He, B.; Wenger, O.S. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6545-6552.



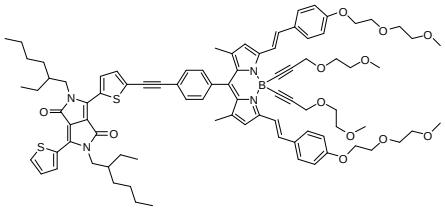
Compound **101** [325]

[$PdCl_2$(dppf)] (61.4 mg, 6 mol%) and ethynyltrimethylsilane (0.60 mL, 4.246 mmol, 3 equiv) were added at rt to a degassed solution of cmpd **100** (538.6 mg, 1.401 mmol), KI (173.7 mg, 75 mol%) and CuI (16.4 mg, 6 mol%) in THF (8 mL) and Et_3N (8 mL). The solution was stirred in a closed schlenk tube at 90 °C for 60 h in the dark. The reaction medium was filtered on celite, then extracted with CH_2Cl_2, washed with water and dried with brine and over Na_2SO_4. Filtration on a silica pad using a gradient of CH_2Cl_2/PE (40/60 to 50/50) gave yellow oil (506.6 mg, 90%). ^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 0.20 (s, 9H), 3.80 (s, 6H), 6.72 (d, 2H, ^3J = 9.0 Hz), 6.94 (d, 4H, ^3J = 9.0 Hz), 7.09 (d, 4H, ^3J = 9.0 Hz), 7.23 (d, 2H, ^3J = 9.0 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 0.2, 55.8, 92.3, 106.9, 114.2, 115.8, 118.9, 128.4, 133.5, 140.7, 150.3, 157.8.



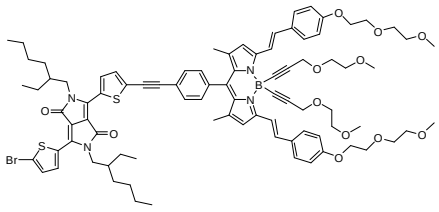
Compound **102**

According to general procedure N°2, cmpd **91** (179.5 mg, 0.170 mmol, 1 equiv), 4-ethynyl-*N,N*-diphenylaniline (70.3 mg, 0.261 mmol, 1.5 equiv), [$PdCl_2(PPh_3)_2$] (6 mol%) and CuI (6 mol%) were stirred at 65 °C for 72 h in a solution of benzene (13 mL) and Et_3N (9 mL). Solvents were removed under vacuum and the residue was taken up in EtOAc, washed twice with water and brine, dried over Na_2SO_4. Purification on silica gel using EtOAc as eluent followed by recrystalliszation from THF/*n*-pentane gave a greenish-blue powder (161.8 mg, 89%). ^{1}H NMR (300 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 1.43 (s, 6H), 3.10 (s, 6H), 3.17-3.20 (m, 4H), 3.27 (s, 6H), 3.46-3.51 (m, 8H), 3.61-3.64 (m, 4H), 3.78-3.81 (m, 4H), 4.03 (s, 4H), 4.14-4.17 (m, 4H), 6.76 (s, 2H), 6.94 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz), 7.02 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.06-7.10 (m, 6H), 7.28-7.33 (m, 8H), 7.40 (d, 2H, ^3J = 8.6 Hz), 7.60-7.66 (m, 6H), 8.20 (d, 2H, ^3J = 16.3 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 15.3, 58.7, 58.8, 59.6, 68.5, 69.1, 70.2, 71.3, 72.3, 72.7, 88.9, 91.8, 92.9, 116.0, 116.2, 119.0, 119.8, 122.5, 124.8, 125.1, 126.0, 129.7, 130.0, 130.5, 131.0, 132.0, 132.8, 133.5, 135.2, 136.1, 138.6, 140.8, 147.9, 149.2, 153.1, 160.8. ^{11}B NMR (128 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = -12,9. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 649 (146 000), 569 (15 500), 375 (133 100). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 643 (132 200), 593 (43 900), 372 (119 800). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 1191.58 (100); found 1191.3 (100). Anal. calcd for $C_{75}H_{78}BN_3O_{10}$ (M_r = 1192.25): C, 75.56; H, 6.59; N, 3.52. Anal. found: C, 75.27; H, 6.37; N, 3.22.



Compound **103**

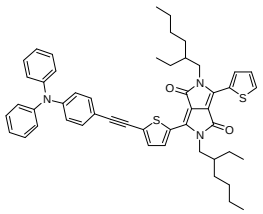
According to general procedure N°1, cmpd **93** (63.1 mg, 0.067 mmol, 0.9 equiv), TDPP **23** (44.6 mg, 0.074 mmol, 1 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 mol%) were stirred in benzene (25 mL) and Et_3N (5 mL) at 60 °C for 48 h. The solvent was removed under vacuum; the crude product was then extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on an alumina column chromatography using a gradient of CH_2Cl_2/petroleum ether (60/40 to 100/0 + 2% EtOH) followed by recrystallisation in THF/*n*-pentane gave a blue/black powder (63.1 mg, 64%). Mp = 141 °C (starts to melt before). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.86-0.94 (m, 12H), 1.25-1.42 (m, 16H), 1.48 (s, 6H), 1.84-1.96 (m, 2H), 3.15-3.18 (m, 4H), 3.20 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), 3.51-3.54 (m, 4H), 3.59-3.62 (m, 4H), 3.73-3.76 (m, 4H), 3.88-3.91 (m, 4H), 4.02-4.06 (m, 4H), 4.17 (s, 4H), 4.18-4.21 (m, 4H), 6.63 (s, 2H), 6.98 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.13 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz), 7.28 (t, 1H, ^3J = 4.1 Hz), 7.40 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 7.43 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz), 7.59 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.69 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz), 8.09 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz), 8.90 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz), 8.93 (dd, 1H, ^3J = 4.0 Hz, ^4J = 1.0 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 23.2, 23.7, 28.5, 28.5, 30.3, 30.4, 39.2, 46.1, 46.2, 81.9, 98.5, 108.6, 114.7, 121.8, 124.1, 125.5, 128.6, 129.3, 129.6, 130.0, 130.2, 130.8, 132.5, 132.7, 135.5, 135.6, 139.7, 140.5, 147.1, 148.8, 161.8, 161.8. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -12.9. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 645 (141 700), 587 (90 800), 546 (54 900), 374 (104 300), 311 (36 300). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1470.7 (100), 1471.7 (99.5); found 1471.6 (95), 1470.3 (30). Anal. calcd for $C_{87}H_{103}BN_4O_{12}S_2$ (M_r = 1471.71): C, 71.00; H, 7.05; N, 3.81. Anal. found: C, 70.52; H, 6.60; N, 3.09.



Compound **104**

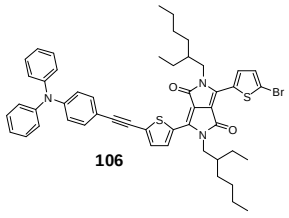
According to general procedure N°1, TDPP **24** (116.7 mg, 0.171 mmol, 1 equiv), BODIPY **93** (146.0 mg, 0.154 mmol, 0.9 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (5 mol%) were stirred in benzene (60 mL) and Et_3N (10 mL) at 60 °C for 72 h. Purification on an alumina chromatographic column using a gradient of EtOAc/PE (40/60 to 100/0), followed by recristallization from THF/*n*-pentane afforded the desired compound as a black bluish powder (103.0 mg, 43%). Mp = 144 °C (starts to melt before). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.85-0.93 (m, 12H), 1.26-1.39 (m, 16H), 1.47 (s, 6H), 1.81-1.05 (m, 2H), 3.15-3.18 (m, 4H), 3.20 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), 3.51-3.54 (m, 4H), 3.58-3.62 (m, 4H), 3.73-3.76 (m, 4H), 3.88-3.91 (m, 4H), 3.94-4.03 (m, 4H), 4.17 (s, 4H), 4.18-4.21 (m, 4H), 6.63 (s, 2H), 6.98 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.13 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz), 7.23 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz), 7.41 (d, 2H, ^3J = 8.6 Hz), 7.43 (d, 1H, ^3J = 4.3 Hz), 7.59 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.69 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 8.10 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz), 8.68 (d, 1H, ^3J = 4.3 Hz), 8.90 (d, 1H,

^3J = 4.1 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 15.2, 23.2, 23.7, 28.4, 30.3, 30.3, 39.3, 46.2, 46.3, 58.9, 59.2, 59.6, 67.7, 68.3, 69.8, 71.0, 71.7, 72.1, 83.6, 91.7, 97.1, 108.4, 108.9, 115.2, 118.2, 119.2, 119.2, 123.0, 128.2, 128.9, 129.3, 130.3, 131.0, 131.3, 131.4, 131.6, 132.2, 133.4, 134.2, 135.6, 136.7, 137.2, 139.5, 139.8, 140.1, 152.3, 159.7, 161.6, 161.6. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -12.8. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 645 (133 200), 592 (96 200), 551 (57 000), 373 (96 200), 315 (43 900). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 1549.62 (100), 1550.62 (90.8); found 1548.2 (100), 1550.5 (95). Anal. calcd for $C_{87}H_{102}BBrN_4O_{12}S_2$ (M_r = 1550.61): C, 67.39; H, 6.63; N, 3.61. Anal. found: C, 67.11; H, 6.47; N, 3.49.

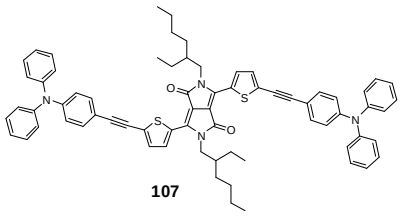


Compound **105**

According to general procedure N°1, TDPP **23** (41.4 mg, 0.069 mmol, 0.9 equiv), *N,N*-diphenyl-4-ethynylaniline (20.7 mg, 0.077 mmol, 1 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (6 mol %) were stirred in Et_3N (2.5 mL) and benzene (5 mL) at 60 °C for 15 h. The reaction medium was evaporated, extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on alumina column chromatography using a gradient of CH_2Cl_2/PE (15/85 to 30/70) afforded the desired compound as a purple solid (50.6 mg, 93%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.83-0.92 (m, 12H), 1.23-1.41 (m, 16H), 1.83-1.93 (m, 2H), 3.99-4.05 (m, 4H), 7.01 (d, 2H, ^3J = 8.6 Hz), 7.07-7.14 (m, 6H), 7.27-7.37 (m, 6H), 7.39 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz), 7.63 (dd, 1H, ^3J = 5.1 Hz, ^4J = 1.2 Hz), 8.89 (d, 1H, ^3J = 4.3 Hz), 8.91 (dd, 1H, ^3J = 4.0 Hz, ^4J = 1.0 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 23.2, 23.7, 28.5, 30.3, 30.4, 39.2, 46.1, 46.2, 81.9, 98.5, 108.6, 114.7, 121.8, 124.1, 125.5, 128.6, 129.3, 129.6, 130.0, 130.2, 130.8, 132.5, 132.7, 135.5, 135.6, 139.7, 140.5, 147.1, 148.8, 161.8, 161.8. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 582 (52 000), 550 (47 000), 423 (8 300), 346 (23 300), 300 (23 000). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 791.4 (100); found 791.2 (100). Anal. calcd for $C_{50}H_{53}N_3O_2S_2$ (M_r = 792.10): C, 75.82; H, 6.74; N, 5.30. Anal. found: C, 75.67; H, 6.55; N, 5.04.



106

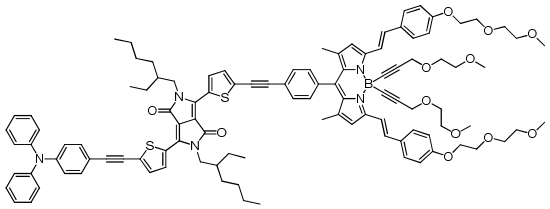


107

Compounds **106** & **107**

According to general procedure N°1, TDPP **24** (282.4 mg, 0.414 mmol, 1 equiv), *N,N*-diphenyl-4-ethynylaniline (101.2 mg, 0.376 mmol, 0.9 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (11 mol%) were stirred in Et_3N (10 mL) and benzene (75 mL) at 70 °C for 35 h. The solution was evaporated, extracted with CH_2Cl_2, washed with water and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on column chromatography (alumina, eluent:

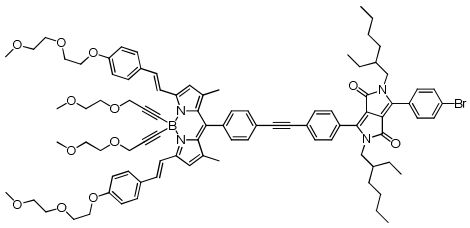
CH_2Cl_2/PE, gradient from 20/80 to 50/50), followed by recristallization in THF/MeOH or CH_2Cl_2/MeOH afforded the mono-coupled product as a purple solid (138.5 mg, 42%) and the bis-coupled product as a blue solid (103.3 mg, 26%). Compound **106** : ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.84-0.92 (m, 12H), 1.21-1.40 (m, 16H), 1.80-1.93 (m, 2H), 3.93-4.01 (m, 4H), 7.01 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz), 7.09 (t, 2H, ^3J = 7.5 Hz), 7.13 (d, 4H, ^3J = 7.6 Hz), 7.22 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz), 7.30 (dd, 4H, ^3J = 7.5 Hz, ^3J = 7.6 Hz), 7.33 (d, 1H, ^3J = 4.3 Hz), 7.38 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz), 8.65 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz), 8.90 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 23.2, 23.7, 28.5, 30.3, 30.3, 39.2, 46.2, 46.2, 81.9, 98.8, 108.4, 114.5, 118.9, 121.7, 124.1, 125.5, 129.6, 130.0, 131.4, 131.6, 132.5, 132.7, 135.4, 136.0, 139.0, 140.1, 147.0, 148.8, 161.5, 161.7. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 591 (53 400), 558 (47 400), 432 (8 300), 339 (25 500), 300 (23 600). EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass 869.27 (100), 871.27 (99.2); found 869.2 (100), 871.2 (98). Anal. calcd for $C_{50}H_{52}BrN_3O_2S_2$ (M_r = 871.00): C, 68.95; H, 6.02; N, 4.82. Anal. found: C, 68.78; H, 5.84; N, 4.77. Compound **107**: ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.85-0.93 (m, 12H), 1.23-1.44 (m, 16H), 1.87-1.96 (m, 2H), 4.02 (d, 2H, ^3J = 7.4 Hz), 4.03 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz), 7.01 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.09 (t, 4H, ^3J = 7.3 Hz), 7.13 (d, 8H, ^3J = 8.1 Hz), 7.30 (dd, 8H, ^3J = 7.3 Hz, ^3J = 8.1 Hz), 7.33 (d, 2H, ^3J = 4.1 Hz), 7.38 (d, 4H, ^3J = 8.6 Hz), 8.91 (d, 2H, ^3J = 4.3 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 23.2, 23.7, 28.5, 30.3, 39.3, 46.3, 81.9, 98.7, 108.8, 114.6, 121.8, 124.1, 125.5, 129.4, 129.6, 130.2, 132.5, 132.7, 135.8, 139.6, 147.1, 148.8, 161.7. UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 625 (76 900), 588 (70 400), 451 (17 800), 351 (62 300). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 623 (83 500), 584 (74 800), 446 (19 800), 350 (65 700). EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass 1058.46 (100), 1059.47 (76.5); found 1058.3 (100), 1059.3 (70). Anal. calcd for $C_{70}H_{66}N_4O_2S_2$ (M_r = 1059.43): C, 79.36; H, 6.28; N, 5.29. Anal. found: C, 79.00; H, 5.84; N, 4.92.



Compound **108**

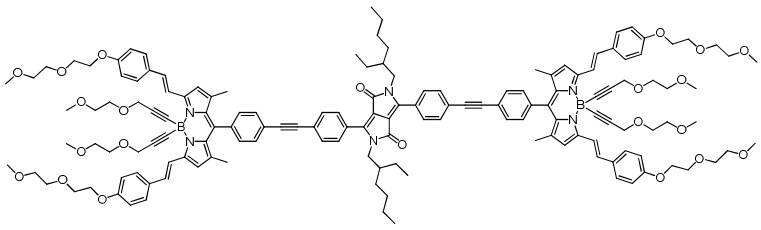
According to general procedure N°1, cmpd **106** (96.7 mg, 0.111 mmol, 1.1 equiv), BODIPY (**93**) (95.0 mg, 0.100 mmol, 1 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (7 mol %) were stirred in benzene (20 mL) and Et_3N (4 mL) at 70 °C for 48 h. The solution was evaporated, extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and Na_2SO_4. Purification on an alumina chromatographic column using CH_2Cl_2/PE (gradient from 80/20 to 100/0 + 1% MeOH) followed by recristallization in THF/MeOH gave the desired product as iridescent blue/black powder (114.8 mg, 66%). Mp = 160 °C (starts to melt at 110°C). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.86-0.93 (m, 12H), 1.26-1.42 (m, 16H), 1.48 (s, 6H), 1.87-1.94 (m, 2H), 3.15-3.18 (m, 4H), 3.20 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), 3.51-3.54 (m, 4H), 3.59-3.62 (m, 4H), 3.73-3.76 (m, 4H), 3.88-3.92 (m, 4H), 4.03 (d, 4H, ^3J = 6.8 Hz), 4.17 (s, 4H), 4.18-4.21 (m, 4H), 6.64 (s, 2H),

6.96-7.02 (m, 6H), 7.07-7.16 (m, 8H), 7.27-7.43 (m, 10H), 7.59 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.69 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 8.10 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz), 8.91 (d, 1H, ^3J = 4.3 Hz), 8.94 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 15.2, 23.2, 23.7, 28.5, 30.3, 39.3, 46.3, 58.9, 59.2, 59.6, 67.7, 68.3, 69.9, 71.0, 71.7, 72.1, 81.9, 83.7, 91.7, 97.0, 98.9, 108.7, 109.2, 114.5, 115.2, 118.2, 119.2, 121.7, 123.0, 124.1, 125.5, 128.0, 128.9, 129.3, 129.6, 129.7, 130.0, 130.3, 131.1, 131.4, 132.2, 132.6, 132.7, 133.4, 134.2, 135.5, 136.1, 136.7, 137.3, 139.2, 140.1, 147.0, 148.8, 152.3, 159.6, 161.6, 161.8. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -12.8. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 641 (177 300), 593 (120 800), 369 (118 400). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 648 (157 200), 599 (102 000), 374 (98 500). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1737.8 (100), 1738.8 (91.8); found 1738.5 (100), 1737.5 (80). Anal. calcd for $C_{107}H_{116}BN_5O_{12}S_2$ (M_r = 1739.03): C, 73.90; H, 6.72; N, 4.03. Anal. found: C, 73.64; H, 6.52; N, 3.62.



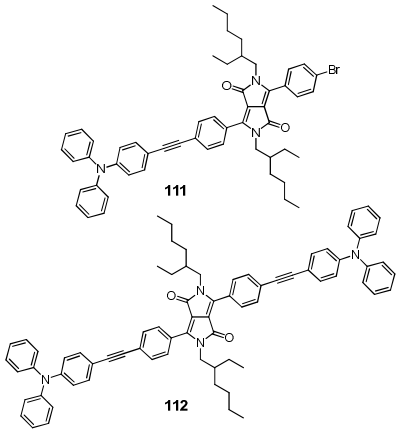
Compound **109**

According to general procedure N°1, PDPP **95a** (96.4 mg, 0.144 mmol), BODIPY **93** (121.1 mg, 0.128 mmol, 0.9 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (7 mol %) were stirred in benzene (50 mL) and Et_3N (6 mL) at 50 °C for 60 h. The reaction medium was evaporated to dryness and purified by column chromatography on silica gel using PE/EtOAc/EtOH (gradient from 10/90/0 to 0/96/4) as eluent. The desired monocoupled product was obtained in 54% yield (106.9 mg). Recrystallization from THF/*n*-pentane gave a dark green powder. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.69-0.74 (m, 6H), 0.78-0.83 (m, 6H), 1.09-1.29 (m, 16H), 1.48 (s_l+m, 6+2H), 3.15-3.18 (m, 4H), 3.20 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), 3.51-3.54 (m, 4H), 3.58-3.62 (m, 4H), 3.71-3.76 (m, 8H), 3.88-3.91 (m, 4H), 4.17 (s, 4H), 4.18-4.21 (m, 4H), 6.63 (s, 2H), 6.98 (d, 4H, ^3J = 8.9 Hz), 7.13 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz), 7.39 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 7.58 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.65 (s, 4H), 7.67 (d, 2H, ^3J = 8.4 Hz), 7.70 (d, 2H, ^3J = 8.3 Hz), 7.81 (d, 2H, ^3J = 8.4 Hz), 8.10 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.5, 10.6, 14.1, 15.2, 23.0, 23.8, 23.9, 28.4, 30.4, 38.7, 45.1, 45.2, 58.9, 59.2, 59.5, 67.7, 68.3, 69.8, 70.9, 71.6, 72.1, 90.2, 91.6, 110.2, 110.2, 115.2, 118.1, 119.2, 123.5, 125.7, 125.7, 127.4, 128.4, 128.8, 128.9, 129.2, 130.2, 130.3, 131.4, 132.1, 132.3, 132.4, 134.1, 136.3, 137.4, 140.1, 147.7, 148.2, 152.2, 159.6, 162.6, 162.7. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = - 12.9. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 645 (114 600), 592 (43 100), 489 (29 000), 372 (93 700). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1537.71 (100), 1538.71 (99.5); found 1536.3 (100), 1537.3 (98). Anal. calcd for $C_{91}H_{106}BBrN_4O_{12}$ (M_r = 1538.55): C, 71.04; H, 6.94; N, 3.64. Anal. found: C, 70.71; H, 6.72; N, 3.38.



Compound **110**

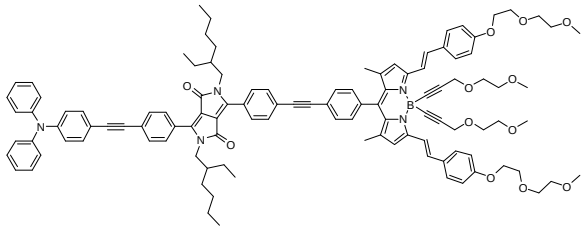
Compound **110** was obtained as a side product from the synthesis of compound **109**, in 18% yield (54.5 mg) and recrystallized from THF/*n*-pentane. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.73 (t, 6H, ^{3}J = 7.4 Hz), 0.82 (t, 6H, ^{3}J = 6.8 Hz), 1.12-1.25 (m, 16H), 1.46-1.49 (s_l+m, 12H+2H), 3.15-3.18 (m, 8H), 3.20 (s, 12H), 3.51-3.54 (m, 8H), 3.59-3.62 (m, 8H), 3.73-3.81 (m, 8H+4H), 3.88-3.91 (m, 8H), 4.17-4.21 (s+m, 16H), 6.64 (s, 4H), 6.98 (d, 8H, ^{3}J = 8.6 Hz), 7.13 (d, 4H, ^{3}J = 16.0 Hz), 7.36-7.41 (m, 4H), 7.59 (d, 8H, ^{3}J = 8.6 Hz), 7.67-7.72 (m, 8H), 7.85 (d, 4H, ^{3}J = 8.3 Hz), 8.10 (d, 4H, ^{3}J = 16.2 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.4, 14.0, 15.1, 22.9, 23.7, 28.3, 30.3, 38.6, 45.2, 58.8, 59.1, 59.4, 67.6, 68.2, 69.7, 70.8, 71.5, 72.0, 90.1, 91.5, 110.4, 115.1, 118.0, 119.1, 123.4, 125.7, 128.3, 128.7, 128.8, 129.1, 130.2, 131.2, 131.3, 132.0, 132.3, 133.1, 134.0, 136.2, 137.3, 139.9, 140.0, 148.0, 152.1, 159.5, 162.7. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) =- 12.7. UV-visible spectroscopy was not performed for this compound. EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 2393.25 (100), 2392.24 (97.4); found 2406.1 (100), 2407.1 (80). Anal. calcd for $C_{147}H_{168}B_2N_6O_{22}$ (M_r = 2392.56): C, 73.79; H, 7.08; N, 3.51. Anal. found: C, 73.54; H, 6.77; N, 3.17.



Compounds **111** & **112**

According to general procedure N°1, $[Pd(PPh_3)_4]$ (5 mol%), *N,N*-diphenyl-4-ethynylaniline (17.6 mg, 0.065 mmol, 0.9 equiv) and PDPP **95a** (48.6 mg, 0.073 mmol, 1 equiv) were stirred in benzene (6 mL) and Et_3N (5 mL) at 70 °C for 15 h. The solution was concentrated, extracted with CH_2Cl_2, washed with water and brine, and dried over Na_2SO_4. Purification by column chromatography (SiO_2, EtOAc/petroleum ether: gradient from 4/96 to 20/80), followed by recrystallization in Et_2O/MeOH gave the desired mono coupled product (38.2 mg, 68%) as an orange-red powder. The bis coupled product was also obtained, recrystallized from CH_2Cl_2/MeOH to give a red powder (9.9 mg, 14%). Compound **111**: ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.72 (t, 6H, ^{3}J = 7.6 Hz), 0.80 (t, 6H, ^{3}J = 7.1 Hz), 1.09-1.24 (m, 16H), 1.48 (s_l, 2H),3.74 (t, 4H, ^{3}J = 8.1 Hz), 7.01 (d, 2H, ^{3}J = 8.8 Hz), 7.06-7.14 (m, 6H), 7.29 (t, 4H, ^{3}J = 8.4 Hz), 7.39 (d, 2H, ^{3}J = 8.8 Hz), 7.61 (d, 2H, ^{3}J = 8.4 Hz), 7.65 (s, 4H), 7.77 (d, 2H, ^{3}J = 8.6 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.1, 23.0, 23.9, 28.4, 30.5, 38.7, 38.7, 45.2, 45.3, 77.4, 89.0, 92.9, 110.1, 110.3, 115.5, 122.2, 123.9, 125.3,

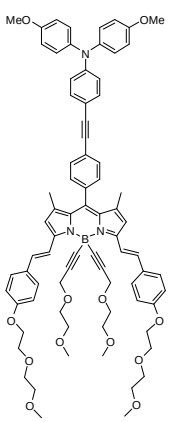
125.6, 126.7, 127.5, 127.7, 128.7, 129.6, 130.2, 131.8, 132.3, 132.9, 147.2, 147.5, 148.5, 162.7, 162.8. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 491 (49 000), 324 (57 800), 287 (55 300). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 857.4 (100), 859.4 (97.3); found 857.3 (100), 859.3 (98). Anal. calcd for $C_{54}H_{56}BrN_3O_2$ (M_r = 858.95): C, 75.51; H, 6.57; N, 4.89. Anal. found: C, 75.37; H, 6.42; N, 4.52. Compound **112**: ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 0.72 (t, 6H, ^3J =7.4 Hz), 0.78-0.82 (m, 6H), 1.10-1.20 (m, 16H), 1.47-1.56 (m, 2H), 3.74-3.78 (m, 4H), 7.02 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.05-7.14 (m, 10 H), 7.26-7.32 (m, 10H), 7.40 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.63 (d, 4H, ^3J = 8.4 Hz), 7.79 (d, 4H, ^3J = 8.6 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.1, 23.0, 23.9, 28.4, 30.5, 38.7, 45.3, 88.5, 92.9, 110.3, 115.5, 122.2, 123.7, 125.3, 126.6, 127.8, 128.7, 129.6, 131.8, 132.9, 147.2, 148.1, 148.5, 162.9. UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 505 (51 900), 407 (32 700), 331 (77 400). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 1046.55 (100), 1047.55 (81.6); found 1046.3 (100), 1047.3 (80). Anal. calcd for $C_{74}H_{70}N_4O_2$ (M_r = 1047.37): C, 84.86; H, 6.74; N, 5.35. Anal. found: C, 84.57; H, 6.42; N, 5.17.



Compound **113**

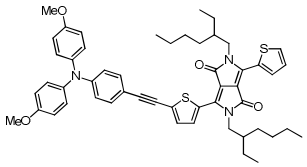
According to general procedure N°1, $[Pd(PPh_3)_4]$ (8 mol%), PDPP **95a** (27.1 mg, 0.032 mmol) and BODIPY **93** (30.8 mg, 0.032 mmol) were stirred in benzene (3 mL) and Et_3N (2 mL) at 60 °C for 20 h. The reaction medium was evaporated to dryness and purified on an alumina column chromatography using a gradient of EtOAc/PE/EtOH (80/20/0 to 99/0/1), followed by recrystallization from THF/*n*-pentane afforded a black powder (53.7 mg, 97%). Mp = 129-131 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.73 (t, 6H, ^3J = 7.4 Hz), 0.79-0.83 (m, 6H), 1.11-1.30 (m, 16H), 1.49 (s+m_l, 8H), 3.16-3.19 (m, 4H), 3.21 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), 3.52-3.54 (m, 4H), 3.59-3.62 (m, 4H), 3.74-3.80 (m, 8H), 3.89-3.91 (m, 4H), 4.17 (s, 4H), 4.19-4.21 (m, 4H), 6.64 (s, 2H), 6.97-7.15 (m, 14H), 7.27-7.32 (m, 2H), 7.38-7.41 (m, 4H), 7.57-7.71 (m, 12H), 7.79-7.84 (m, 4H), 8.11 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.1, 15.2, 23.0, 23.9, 28.4, 30.5, 39.0, 38.7, 45.3, 45.4, 58.9, 59.3, 59.6, 67.7, 68.3, 69.9, 71.0, 71.7, 72.1, 76.8, 77.1, 77.5, 77.9, 88.5, 90.3, 91.6, 91.7, 92.9, 110.3, 110.6, 115.3, 115.5, 118.2, 119.3, 122.2, 123.6, 123.9, 125.3, 125.7, 126.7, 127.7, 128.6, 128.8, 128.8, 128.9, 129.2, 129.6, 130.3, 131.4, 131.9, 132.1, 132.4, 132.9, 134.1, 136.3, 137.5, 140.2, 147.2, 147.8, 148.4, 148.5, 152.3, 159.7, 162.8, 162.9. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -13.1. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 650 (138 700), 598 (46 100), 504 (42 800), 375 (111 400), 323 (69 600). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 645 (116 900), 594 (41 000), 503 (40 600), 372 (100 700), 334 (67 2000). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 1726.90 (100), 1725.90 (71.3); found 1727.0 (100), 1726.0 (80).

Anal. calcd for $C_{111}H_{120}BN_5O_{12}$ (M_r = 1726.98): C, 77.20; H, 7.00; N, 4.06. Anal. found: C, 76.89; H, 6.61; N, 3.89.



Compound **114**

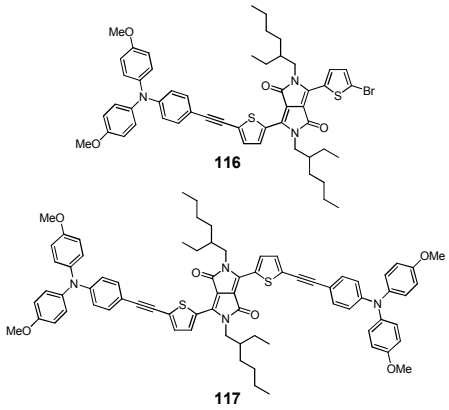
According to general procedure N°2, BODIPY **91** (73.2 mg, 0.070 mmol), compound **80** (33.5 mg, 0.102 mmol, 1.5 equiv), [$PdCl_2(PPh_3)_2$] (5 mol%) and CuI (cat.) were stirred in a solution of benzene (10 mL) and Et_3N (6 mL), at 65 °C for 15 h. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on an alumina column chromatography, using EtOAc/Et_3N (99/1), afforded compound **114** in 82% yield. Recrystallization from THF/*n*-pentane gave red metallic needles (61.5 mg, 70%). ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.52 (s, 6H), 3.17 (s, 6H), 3.17-3.20 (m, 4H), 3.36 (s, 6H), 3.46-3.48 (m, 4H), 3.54-3.56 (m, 4H), 3.67-3.70 (m, 4H), 3.80 (s, 6H), 3.83-3.86 (m, 4H), 4.11 (s, 4H), 4.16-4.19 (m, 4H), 6.70 (s, 2H), 6.83 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 193.3 Hz), 6.88 (d, 4H, ^3J = 9.0 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 88.5 Hz), 6.99 (d, 4H, ^3J = 8.7 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 246.0 Hz), 7.10 (d, 4H, ^3J = 8.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 88.5 Hz), 7.20 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz), 7.34 (d, 2H, ^3J = 8.8 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 193.3 Hz), 7.36 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 112.4 Hz), 7.60 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 246.0 Hz), 7.64 (d, 2H, ^3J = 8.2 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 112.4 Hz), 8.08 (d, 2H, ^3J = 16.2 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 15.4, 56.0, 59.0, 59.2, 59.7, 68.2, 68.9, 70.1, 71.2, 72.1, 72.5, 88.0, 91.8, 92.5, 113.6, 115.3, 115.4, 115.5, 118.4, 119.1, 119.4, 125.1, 127.9, 129.4, 129.5, 130.7, 131.8, 132.4, 132.9, 134.8, 135.4, 138.6, 140.5, 141.2, 149.8, 152.6, 157.2, 160.2. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -13.2 (s). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 649 (138 800), 596 (46 000), 376 (129 100). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 645 (138 000), 593 (45 700), 374 (128 300). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1251.60 (100); found 1251.4 (100). Anal. calcd for $C_{77}H_{82}BN_3O_{12}$ (M_r = 1251.60): C, 73.85; H, 6.60; N, 3.36. Anal. found: C, 73.62; H, 6.32; N, 3.04.



Compound **115**

According to general procedure N°2, cmpd **80** (50 mg, 0.152 mmol 1.3 equiv), TDPP **23** (72.1 mg, 0.119 mmol), [$PdCl_2(PPh_3)_2$] (6 mol%) and CuI (6 mol%) were stirred in a solution of benzene (3 mL) and Et_3N (3 mL) at 60 °C for 4 h. The reaction medium was extracted with Et_2O, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on silica column chromatography using EtOAc/PE (10/90) afforded the desired compound (88.4 mg, 87%) as a black solid. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.83-0.93 (m, 12H), 1.14-1.40 (m, 16H), 1.83-1.95 (m, 2H), 3.81 (s,

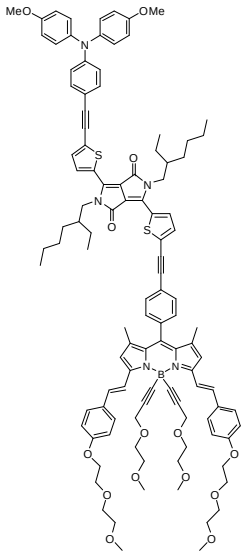
6H), 3.99-4.05 (m, 4H), 6.83-6.85 (m, 2H), 6.87 (d, 4H, ^3J = 8.9 Hz), 7.10 (d, 4H; ^3J = 8.9 Hz),7.25-7.28 (m, 2H), 7.31 (d, 1H, ^3J = 6.8 Hz), 7.31 (d, 1H, ^3J = 6.3 Hz), 7.62 (dd, 1H, ^3J = 5.1 Hz, ^4J = 0.8 Hz), 8.90 (d, 1H, ^3J = 4.3 Hz), 8.91 (d, 1H, ^3J = 4.0Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 23.2, 23.7, 28.5, 30.3, 30.4, 39.2, 46.1, 46.2, 55.6, 81.5, 99.1, 108.3, 108.5, 112.5, 115.0, 118.8, 127.5, 128.6, 129.6, 129.9, 130.0, 130.7, 132.2, 132.6, 135.5, 135.7, 139.8, 140.0, 140.3, 149.6, 156.7, 161.8, 161.9. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 589 (54 800), 560 (49 700), 356 (31 500), 302 (33 400). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 585 (55 900), 556 (50 500), 352 (33 800), 301 (36 500). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 851.4 (100); found 851.2 (100), 820.2 (15). Anal. calcd for $C_{52}H_{57}N_3O_4S_2$ (M_r = 852.16): C, 73.29; H, 6,74; N, 4.93. Anal. found: C,73.04; H, 6.50; N, 4.72.



Compounds **116** & **117**

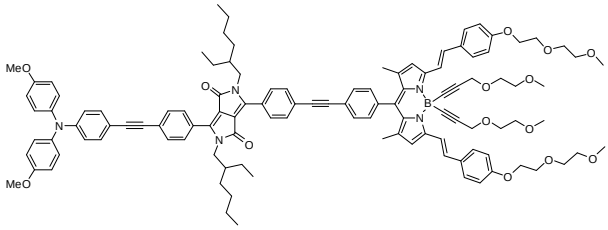
According to general procedure N°1, TDPP **24** (183.3 mg, 0.269 mmol, 1 equiv), cmpd **80** (69.9 mg, 0.212 mmol, 0.8 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (5 mol%) were stirred in a solution of toluene (50 mL) and Et_3N (10 mL), at 60 °C for 15 h. The reaction medium was evaporated to dryness, then purified on a silica column chromatography, using a gradient of AE/PE (10/90 to 30/70). Recrystallization from CH_2Cl_2/MeOH afforded the mono (**116**) and bis (**117**) coupled products, respectively in 51% and 9%. Compound **116**: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.85-0.93 (m, 12H), 1.24-1.38 (m, 16H), 1.82-1.92 (m, 2H), 3.81 (s, 6H), 3.93-4.01 (m, 4H), 6.83-6.87 (m, 6H), 7.09 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.22 (d, 1H, ^3J = 4.2 Hz), 7.30-7.32 (m, 3H), 8.64 (d, 1H, ^3J = 4.2 Hz), 8.91 (d, 2H, ^3J = 4.2 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 23.2, 23.68, 23.71, 28.5, 30.28, 30.32, 39.2, 39.3, 46.17, 46.23, 56.6, 81.5, 99.4, 108.4, 108.5, 112.4, 115.0, 118.7, 118.8, 127.5, 129.8, 130.0, 131.4, 131.6, 132.3, 132.6, 135.3, 136.1, 138.8, 139.9, 140.3, 149.7, 156.7, 161.5, 161.8. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 600 (60 900), 565 (53 000), 360 (30 900), 311 (32 600). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 595 (64 500), 563 (57 000), 355 (35 900), 310 (40 100). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 931.29 (100), 929.29 (92); found 931.1 (100), 929.1 (100). Anal. calcd for $C_{52}H_{56}BrN_3O_4S_2$ (M_r = 931.05): C, 67.08; H, 6.06; N, 4.51. Anal. found: C, 66.78; H, 5.67; N, 4.12. Compound **117**: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.85-0.92 (m, 12H), 1.24-1.42 (m, 16H), 1.86-1.96 (m, 2H), 3.81 (s, 12H), 4.01 (d, 2H, ^3J = 7.4 Hz), 4.02 (d, 2H, ^3J = 7.8 Hz), 6.84 (d, 4H, ^3J = 8.0 Hz), 6.84-6.88 (m, 8H), 7.07-7.11 (m, 8H), 7.31 (d, 4H, ^3J = 8.4 Hz), 7.31 (d, 2H, ^3J = 4.1 Hz), 8.91 (d, 2H, ^3J = 4.3 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.6, 14.2, 23.2, 23.7, 28.5, 30.3, 39.2, 46.2, 55.6, 81.5, 99.2, 108.7, 112.5, 115.0, 118.8, 127.5, 129.7, 129.9, 132.3, 132.6, 135.8, 139.5, 139.9, 149.6, 156.7, 161.7. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 634 (101 200), 593

(86 000), 472 (19 700), 355 (71 300). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 633 (96 000), 592 (83 900), 461 (21 100), 353 (72 900). EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass 1178.50 (100); found 1178.4 (100). Anal. calcd for $C_{74}H_{74}N_4O_6S_2$ (M_r = 1179.53): C, 75.35; H, 6.32; N, 4.75. Anal. found: C, 75.17; H, 6.18; N, 4.52.



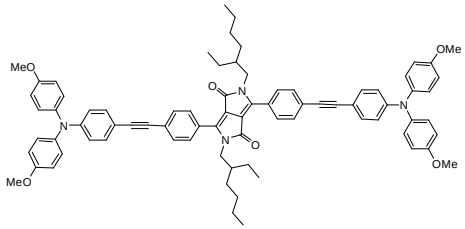
Compound **118**

According to general procedure N°1, dyad **116** (64.4 mg, 0.069 mmol, 1 equiv), BODIPY **93** (67.0 mg, 0.071 mmol, 1 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (9 mol%) were stirred in a solution of toluene (10 mL) and Et_3N (4 mL) at 100 °C for 16 h. The reaction medium was evaporated to dryness, then purified on a basified silica column chromatography (0.2% Et_3N in the eluent EtOAc/CH_2Cl_2 (80/20)), using a gradient of EtOAc/CH_2Cl_2 (80/20 to 100/0). A black solid was obtained in 54% yield (67.7 mg). Recrystallization from THF/EtOH afforded a black powder (47.6 mg, 38%). ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 0.86-0.93 (m, 12H), 1.23-1.42 (m, 16H), 1.52 (s, 6H), 1.86-1.94 (m, 2H), 3.18 (s, 6H), 3.18-3.21 (m, 4H), 3.37 (s, 6H), 3.47-3.49 (m, 4H), 3.54-3.57 (m, 4H), 3.68-3.70 (m, 4H), 3.80 (s, 6H), 3.84-3.86 (m, 4H), 3.99-4.04 (m, 4H), 4.12 (s, 4H), 4.17-4.19 (m, 4H), 6.71 (s, 2H), 6.82 (d, 2H, ^3J = 8.7 Hz), 6.89 (d, 4H, ^3J = 8.9 Hz), 6.99 (d, 4H, ^3J = 8.7 Hz), 7.10 (d, 4H, ^3J = 8.9 Hz), 7.21 (d, 2H, ^3J = 16.1 Hz), 7.31-7.34 (m, 3H), 7.43-7.50 (m, 3H), 7.55-7.67 (m, 4H), 7.72 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 8.09 (d, 2H, ^3J = 16.1 Hz), 8.89 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz), 8.93 (d, 1H, ^3J = 4.1 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 10.8, 14.4, 15.4, 23.6, 24.1, 28.9, 30.7, 39.75, 39.80, 46.5, 56.0, 59.0, 59.2, 59.7, 68.3, 69.0, 70.1, 71.3, 72.1, 72.5, 81.7, 83.9, 92.6, 97.3, 99.7, 109.2, 109.7, 112.5, 115.4, 115.6, 118.5, 118.7, 119.4, 123.6, 128.1, 129.0, 129.1, 129.4, 129.8, 130.2, 130.5, 130.7, 131.7, 131.8, 132.4, 132.5, 132.6, 132.7, 132.9, 133.8, 134.0, 134.9, 135.6, 136.3, 136.9, 138.1, 139.3, 140.2, 140.3, 141.1, 150.3, 152.7, 157.5, 160.3, 161.9, 162.0. ^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -13.1. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 647 (180 600), 596 (110 100), 374 (112 900). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 644 (179 900), 593 (112 200), 371 (112 300). EI-MS (m/z, relative intensity): theoretical mass 1798.84 (100), 1797.84 (85), 1799.84 (58); found 1799.2 (100), 1358.3 (35), 1005.4 (15). Anal. calcd for $C_{109}H_{120}BN_5O_{14}S_2$ (M_r = 1799.09): C, 72.77; H, 6.72; N, 3.89. Anal. found: C, 72.93; H, 7.02; N, 4.08.



Compound **119**

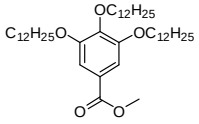
According to general procedure N°1, dyad **109** (71.6 mg, 0.047 mmol, 1 equiv), cmpd **80** (32.8 mg, 0.145 mmol, 2.1 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (7 mol%) were stirred in a solution of benzene (10 mL) and Et_3N (5 mL), at 60 °C for 72 h. The reaction medium was evaporated to dryness, then purified on a silica column chromatography, using a gradient of EtOAc/EtOH (100/0 to 90/10) + 1% Et_3N (during the entire purification). The desired product **119** was obtained as a greenish-black solid (53.9 mg, 65%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.72 (t, 6H, ^3J = 7.4 Hz), 0.79-0.82 (m, 6H), 1.07-1.20 (m, 16H), 1.49 (s_l, 6H+2H), 3.15-3.17 (m, 4H), 3.20 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), 3.51-3.53 (m, 4H), 3.59-3.61 (m, 4H), 3.73-3.81 (m, 4H+4H), 3.81 (s, 6H), 3.89-3.91 (m, 4H), 4.17 (s, 4H), 4.19-4.21 (m, 4H), 6.64 (s, 2H), 6.86 (d, 6H, ^3J = 8.9 Hz), 6.98 (d, 4H, ^3J = 8.6 Hz), 7.08 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz), 7.13 (d, 2H, ^3J = 16.1 Hz), 7.33 (d, 2H, ^3J = 8.7 Hz), 7.39 (d, 2H, ^3J = 8.1 Hz), 7.58-7.72 (m, 10H), 7.77-7.83 (m, 4H), 8.10 (d, 2H, ^3J = 16.1 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.5, 14.1, 15.3, 23.0, 23.8, 28.4, 30.4, 38.6, 38.7, 45.26, 45.33, 55.6, 58.9, 59.3, 59.6, 67.7, 68.3, 69.9, 71.0, 71.7, 72.1, 88.1, 90.3, 91.5, 91.7, 93.4, 110.2, 110.5, 113.3, 115.0, 115.2, 118.1, 119.0, 119.2, 123.6, 125.6, 126.9, 127.4, 127.5, 128.5, 128.7, 128.8, 128.9, 129.2, 130.3, 131.4, 131.7, 132.1, 132.4, 132.8, 134.1, 136.3, 137.5, 140.1, 140.2, 147.7, 148.5, 149.3, 152.3, 156.6, 159.6, 162.8, 162.9. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -12.7. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 650 (93 400), 596 (35 600), 508 (37 800), 375 (92 000). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 645 (107 300), 593 (39 100), 508 (39 800), 372 (100 700). HRMS (EI-neat): theoretical 1785.9238, analyzed 1785.9212 for $C_{113}H_{124}BN_5O_{14}$.



Compound **120**

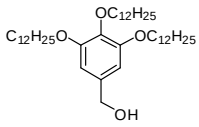
According to general procedure N°1, PDPP **95a** (33.4 mg, 0.0498 mmol, 1 equiv), cmpd **80** (39.1 mg, 0.119 mmol, 2.4 equiv) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (5 mol%) were stirred in benzene (7 mL) and Et_3N (4 mL), at 50 °C for 72 h. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with water, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography, using EtOAc/PE (25/75) + 1% Et_3N gave an orange solid. Precipitation from Et_2O afforded the desired compound as an orange powder (52.0 mg, 89%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.71 (t, 6H, ^3J = 7.4 Hz), 0.80 (t, 6H, ^3J = 7.1 Hz), 1.09-1.13 (m, 16H), 1.48-1.55 (m, 2H), 3.75-3.81 (m, 4H), 3.81 (s, 12H), 6.84-6.87 (m, 12H), 7.09 (d, 8H, ^3J = 6.6. Hz), 7.33 (d, 4H, ^3J = 8.7 Hz), 7.61 (d, 4H, ^3J = 8.4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 67.1 Hz), 7.78 (d, 4H, ^3J = 8.4 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 67.1 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ (ppm) = 10.6, 14.1, 23.0, 23.9, 28.4, 30.4, 38.6, 45.3, 55.6, 88.1, 93.3, 110.3, 113.4, 115.0, 119.1, 126.8, 127.3, 127.6, 128.7, 131.7, 132.8, 140.2, 148.1, 149.3, 156.6, 162.9. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 513 (52 900), 434 (27 500), 340 (73 300). UV-Vis (THF) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 512 (51 200), 427 (23 800), 337 (65 600), 302 (48 300). EI-MS (*m/z*, relative intensity): theoretical mass 1166.59 (100); found 1166.3 (100). Anal. calcd for $C_{78}H_{78}N_4O_6$ (M_r = 1167.48): C, 80.24; H, 6.73; N, 4.80. Anal. found: C, 79.97; H, 6.48; N, 4.54.



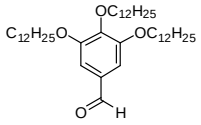
Compound **122** [280]

Methyl-3,4,5-trihydroxybenzoate (1.64 g, 8.88 mmol), K_2CO_3 (6.14 g, 44.42 mmol, 5 equiv.) and KI (159.7 mg, 0.960 mmol, 10 mol%) were solubilized in 30 mL DMF in a shlenk flask. The suspension was heated up to 60 °C for 5 min, then 1-dodecanbromide (8.5 mL, 35.40 mmol, 4 equiv) was added in one part. The reaction medium was heated to 65 °C for 18 h. The crude was filtrated and rinced with EtOAc. The filtrate was extracted with EtOAc, washed several times with water and dried with brine and over Na_2SO_4. Precipitation from pentane/EtOH afforded a white solid (5.62 g, 92%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.88 (t, 9H, ^3J = 6.4 Hz), 1.26-1.52 (m, 54H), 1.69-1.86 (m, 6H), 3.89 (s, 3H), 4.01 (t, 4H, ^3J = 6.6 Hz), 4.01 (t, 2H, ^3J = 6.6 Hz), 7.25 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.3, 22.9, 26.2, 29.5, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9, 30.5, 32.1, 52.2, 69.3, 73.6, 108.2, 124.8, 142.6, 153.0, 167.1.



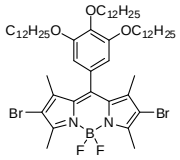
Compound **123** [280]

To a suspension of $LiAlH_4$ (60.3 mg, 1.589 mmol, 2.7 equiv) in 3 mL THF at 0 °C was added a solution of methyl-3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate (**122**) (406.3 mg, 0.582 mmol) in 3 mL THF. The reaction medium was then stirred at rt and reaction completion was followed by TLC. Water was then slowly added to neutralize the excess of $LiAlH_4$. The solution was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, and dried with brine and over Na_2SO_4. Evaporation of the organic layer afforded a viscid colorless liquid (379.2 mg, 99%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.88 (t, 9H, ^3J = 6.4 Hz), 1.27-1.36 (m, 48H), 1.41-1.51 (m, 6H), 1.69-1.83 (m, 6H), 2.29 (s*l*, 1H), 3.90-3.96 (m, 6H), 4.54 (s, 2H), 6.51 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) =14.2, 22.8, 26.2, 29.5, 29.6, 29.8, 29.9, 30.4, 32.0, 65.5, 69.2, 73.5, 105.3, 136.4, 137.5, 153.3.



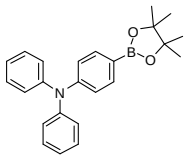
Compound **121** [280]

MnO_2 (10.246 g, 117.85 mol, 16 equiv) was added to a solution of cpmd **123** (4.845 g, 7.33 mol) in CH_2Cl_2 at rt. The suspension was stirred at rt for 15 h, then filtered on celite and evaporated. The yellow oil obtained was used without further purification (4.681 g, 97 %). ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.83-0.89 (m, 9H), 1.14-1.50 (m, 54H), 1.68-1.88 (m, 6H), 3.98-4.08 (m, 6H), 7.07 (s, 2H), 9.81 (s, 1H).



Compound **124**

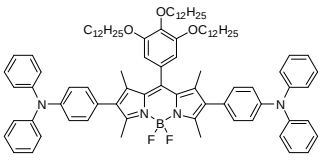
NBS (76.3 mg, 0.429 mmol, 2.4 equiv) was added to a solution of BODIPY **22** (156.0 mg, 0.178 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) and MeOH (5 mL). The solution was stirred in the dark at 30 °C for 90 min. The reaction medium was extracted with CH_2Cl_2, washed with H_2O, dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography using petroleum ether/CH_2Cl_2 (70/30) as eluent afforded a sticky pink solid (149.4 mg, 81%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.86-0.89 (m, 9H), 1.22-1.37 (m, 48H), 1.41-1.57 (m, 6H), 1.53 (s, 6H), 1.74-1.82 (m, 6H), 2.60 (s, 6H), 3.92 (t, 4H, ^3J = 6.4 Hz), 4.04 (t, 2H, ^3J = 6.4 Hz), 6.43 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 13.76, 13.80, 14.3, 22.8, 26.2, 26.3, 29.5, 29.52, 29.54, 29.76, 29.81, 29.84, 29.86, 29.90, 29.92, 30.4, 32.0, 32.1, 69.7, 73.9, 106.3, 111.78, 111.81, 129.0, 130.5, 139.2, 140.8, 142.3, 154.0, 154.5. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.48 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 31.9 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 531 (93 600), 500 (27 400), 385 (10 400). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 528 (92 000), 497 (30 700), 380 (15 600). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1034.5 (100), 1036.5 (73.8); found 1034.5 (100), 1036.5 (70). Anal. calcd for $C_{55}H_{89}BBr_2F_2N_2O_3$ (M_r = 1034.92): C, 63.83; H, 8.67; N, 2.71. Anal. found: C, 63.62; H, 8.41; N, 2.54.



Compound **125** [128]

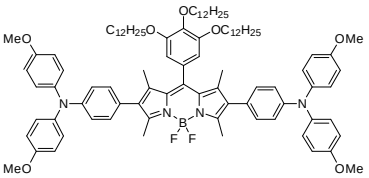
Pinacolborane (1.6 mL, 11.027 mmol, 2.9 equiv) was added to an anhydrous and degassed solution of the commercial mono-brominated triphénylamine (1.252 g, 3.862 mmol), $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (5 mol%) and Et_3N (1.8 mL, 12.914 mmol, 3.3 equiv) in toluene (30 mL). The reaction medium was stirred at 110 °C for 2 h. Neutralization of the pinacolborane excess was performed by a slow addition of water. Extractions were performed with CH_2Cl_2, the organics layers were washed with H_2O and dried with brine and over Na_2SO_4. Purification on a silica column chromatography (neutralized prior to use with the eluent) using PE/CH_2Cl_2 (80/20) + 1% Et_3N gave a lightly ochre solid (857.0 mg, 60%). ^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 1.32 (s, 12H), 6.97 (d, 2H, ^3J = 7.7 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 265.2 Hz), 7.07-7.10 (m,

6H), 7.29-7.32 (m, 4H), 7.63 (d, 2H, ^3J = 7.7 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 265.2 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 25.2, 84.2, 122.1, 124.5, 125.8, 130.3, 136.7, 148.2, 151.5. ^{11}B NMR (128 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 30.87.



Compound **126**

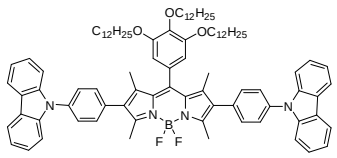
According to general procedure N°3: BODIPY **124** (106.9 mg, 0.103 mmol), *N*,*N*-diphenyl-N-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]amine (**125**) (89.0 mg, 0.240 mmol, 2.3 equiv), [Pd(PPh$_3$)$_4$] (9 mol %) and K_2CO_3 (70.6 mg, 0.510 mmol, 5 equiv) were stirred in a solution of THF (10 mL)/H_2O (3 mL) at 80 °C for 22 h. Purification on a silica column chromatography using EtOAc/PE (3/97) as eluent, followed by recristallization in CH_2Cl_2/MeOH afforded a purple powder (109.3 mg, 78%). Mp > 115 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 0.85-0.89 (m, 9H), 1.25-1.55 (m, 54H), 1.53 (s, 6H), 1.68-1.80 (m, 6H), 2.53 (s, 6H), 3.94 (t, 4H, ^3J = 6.4 Hz), 3.98 (t, 2H, ^3J = 6.5 Hz), 6.57 (s, 2H), 7.02-7.12 (m, 20H), 7.25-7.29 (m, 8H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 13.1, 13.8, 14.5, 23.3, 26.6, 26.7, 29.9, 30.0, 30.19, 30.22, 30.25, 30.28, 30.3, 30.8, 32.51, 32.53, 69.9, 74.2, 106.9, 123.60, 123.64, 125.1, 128.0, 129.8, 130.4, 131.4, 131.8, 133.9, 139.1, 139.8, 142.7, 147.4, 148.3, 154.7, 154.8. ^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 0.93 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 31.9 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, M^{-1}.cm^{-1}): 545 (62 600), 441 (11 000), 376 (9 500), 308 (50 700). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, M^{-1}.cm^{-1}): 541 (52 900), 442 (8 400), 374 (7 600), 307 (43 400). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1363.9 (100), 1362.9 (98.7); found 1364.0 (100), 1363.0 (100). Anal. calcd for $C_{91}H_{117}BF_2N_4O_3$ (M_r = 1363.74): C, 80.15; H, 8.65; N, 4.11. Anal. found: C, 79.94; H, 8.54; N, 3.80.



Compound **127**

According to general procedure N°3: BODIPY **124** (119.2 mg, 0.115 mmol), *N*,*N*-4,4-dimethoxydiphenyl-*N*-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]amine (**77**) (140.0 mg, 0.325 mmol, 2.8 equiv), [Pd(PPh$_3$)$_4$] (10 mol %) and K_2CO_3 (105.0 mg, 0.760 mmol, 7 equiv) were stirred in a solution of THF (10 mL)/H_2O (3 mL) at 80 °C for 41 h. Purification on a basic alumina column chromatography using a gradient of PE/CH_2Cl_2 (90/10 to 70/30) as eluent, followed by recristallization in EtOAc/EtOH afforded a deep purple powder (127.6 mg, 75%). Mp > 57 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.86-0.90 (m, 9H), 1.25-1.52 (m, 54H), 1.49 (s, 6H), 1.72-1.81 (m, 6H), 2.55 (s, 6H), 3.80 (s, 12H), 3.92 (t, 4H, ^3J = 6.5 Hz), 3.99 (t, 2H, ^3J = 6.3 Hz), 6.54 (s, 2H), 6.84 (d, 8H, ^3J = 8.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 98.4 Hz), 6.92 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 16.3 Hz), 6.96 (d, 4H, ^3J = 8.8 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 16.3 Hz), 7.09 (d, 8H, ^3J = 8.9 Hz, $\Delta\nu_{AB\ syst}$ = 98.4 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ (ppm) = 12.9, 13.6, 14.3, 22.8, 26.2, 26.3, 29.50, 29.54, 29.6, 29.76, 29.78, 29.82, 29.9, 30.4, 32.06, 32.09, 69.6, 73.9, 106.7, 114.9, 119.9, 125.4, 126.9, 130.3, 130.8, 131.3, 133.6, 138.8, 139.0, 141.0, 141.6, 147.8, 154.3, 154.4, 156.1. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.97 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 29.6 Hz. UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 558 (51 700), 450 (15 400), 305 (49 900). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 554 (47 500), 455 (14 200), 307 (50 700). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1483.96 (100), 1482.96 (95.9); found 1483.6 (100), 1464.6 (30). Anal. calcd for $C_{95}H_{125}BF_2N_4O_7$ (M_r = 1483.84): C, 76.90; H, 8.49; N, 3.78. Anal. found: C, 77.22; H, 8.66; N, 3.92.



Compound **128**

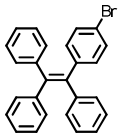
According to general procedure N°3: BODIPY **124** (116.0 mg, 0.112 mmol), 9-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole (113.7 mg, 0.308 mmol, 2.7 equiv), [$Pd(PPh_3)_4$] (12 mol %) and K_2CO_3 (104.1 mg, 0.753 mmol, 7 equiv) where stirred in a solution of THF (10 mL)/H_2O (3 mL) at 80 °C for 19 h. Purification on a silica column chromatography using a gradient of PE/CH_2Cl_2 (80/20 to 50/50) as eluent, followed by recristallization under reduced pressure in CH_2Cl_2/MeOH afforded an orange-red solid (127.2 mg, 84%). Mp = n.d. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0.85-0.89 (m, 9H), 1.22-1.56 (m, 54H), 1.64 (s, 6H), 1.77-1.86 (s, 6H), 2.70 (s, 6H), 4.00 (t, 4H, ^3J = 6.5 Hz), 4.04 (t, 2H, ^3J = 6.5 Hz), 6.64 (s, 2H), 7.30-7.33 (m, 4H), 7.42-7.46 (m, 8H), 7.52 (d, 4H, ^3J = 8.1 Hz), 7.62 (d, 4H, ^3J = 8.4 Hz), 8.17 (d, 4H, ^3J = 7.8 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 13.0, 13.7, 14.2, 22.8, 26.2, 26.3, 29.50, 29.55, 29.61, 29.78, 29.84, 29.91, 30.4, 32.06, 32.08, 69.7, 74.0, 106.6, 109.9, 120.2, 120.5, 123.6, 126.1, 127.0, 130.0, 131.6, 131.7, 132.9, 133.0, 136.8, 139.1, 139.7, 140.9, 142.7, 154.46, 154.54. ^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1.07 (t, $J_{B\text{-}F}$ = 32.3 Hz). UV-Vis (toluene) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 535 (91 100), 405 (9 600). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ε, $M^{-1}.cm^{-1}$): 531 (86 700), 402 (8 600), 293 (56 000). EI-MS (*m*/*z*, relative intensity): theoretical mass 1358.89 (100), 1359.89 (80.3); found 1359.5 (100), 1340.4 (14). Anal. calcd for $C_{91}H_{113}BF_2N_4O_3$ (M_r = 1358.89): C, 80.38; H, 8.38; N, 4.12. Anal. found: C, 80.62; H, 8.66; N, 4.49.

Annexes

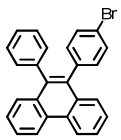
CHAPITRE II

Partie 1 :

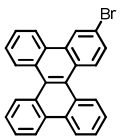
2-dibenzo[*g,p*]chrysène



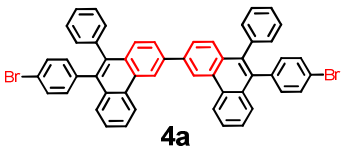
1



2

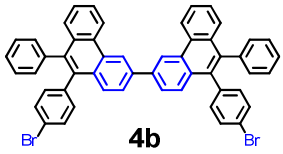


3a



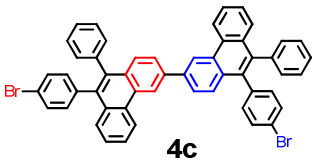
4a

ou

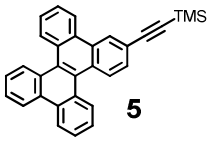


4b

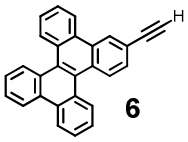
ou



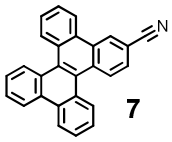
4c



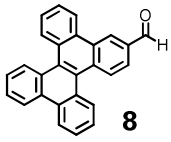
5



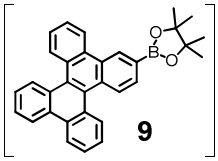
6



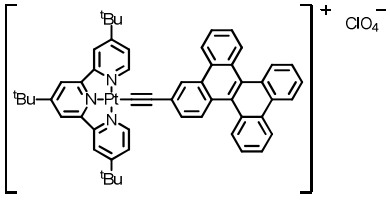
7



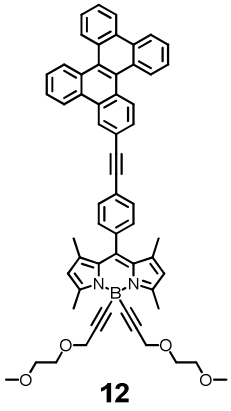
8



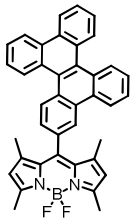
9



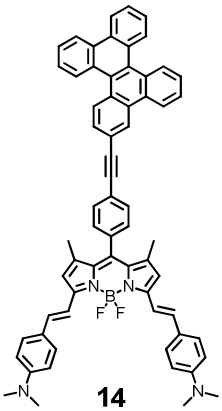
11



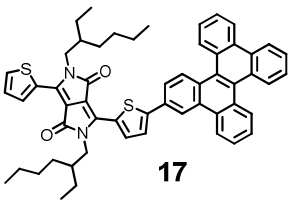
12



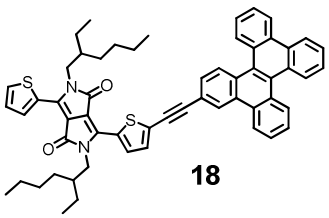
13



14



17

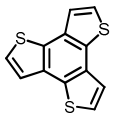


18

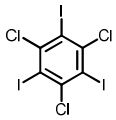
CHAPITRE II

Partie 2 :

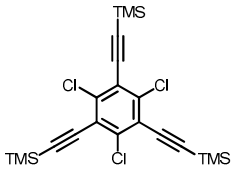
benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène



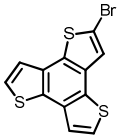
25



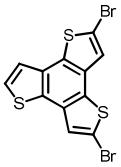
26



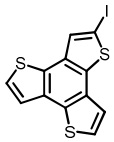
27a



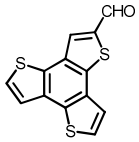
28



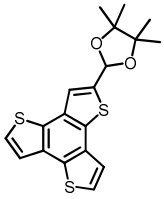
29



30

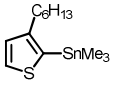


32

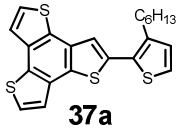


33

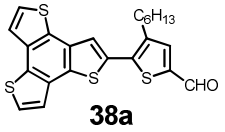
35



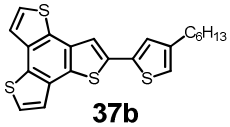
36



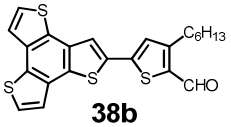
37a



38a



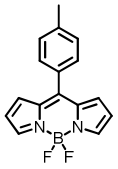
37b



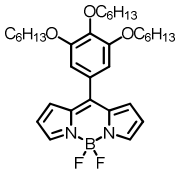
38b

CHAPITRE III

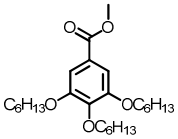
BODIPYs α-fusionnés



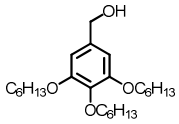
42



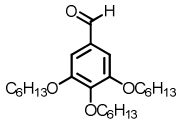
43



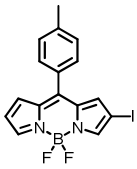
44



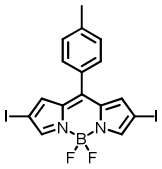
45



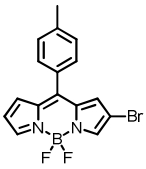
46



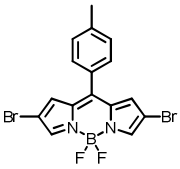
47



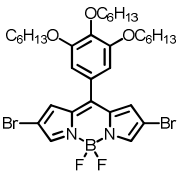
48



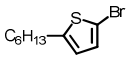
50



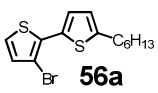
51



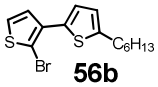
53



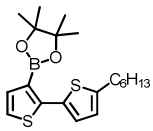
55



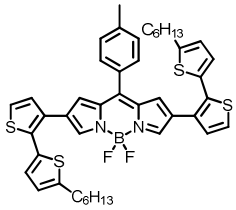
56a



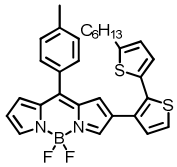
56b



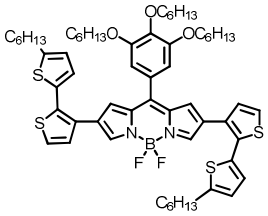
57a



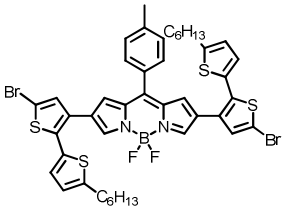
58



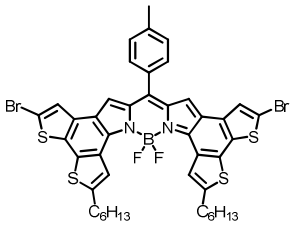
59



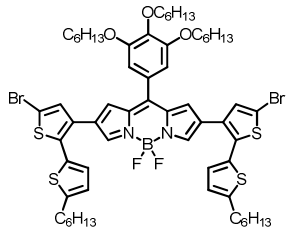
60



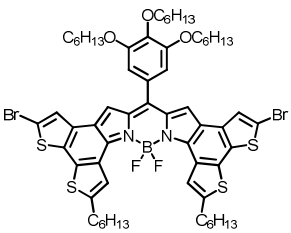
62



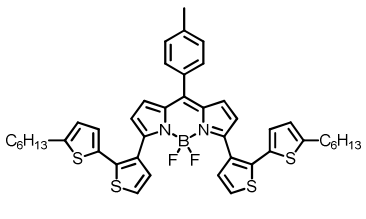
63-α



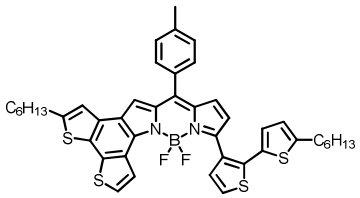
64



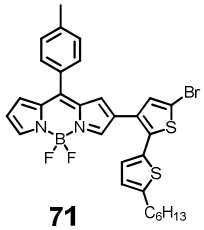
65-α



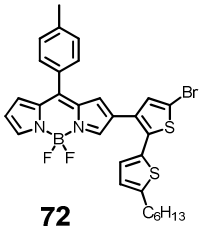
68



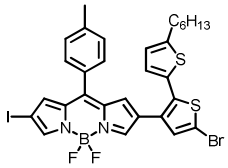
70



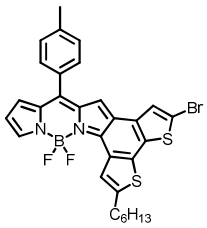
71



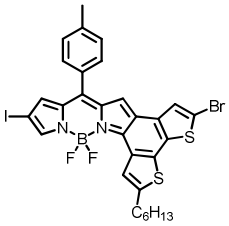
72



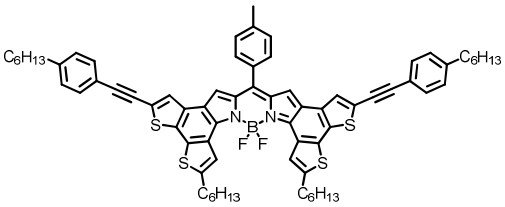
73



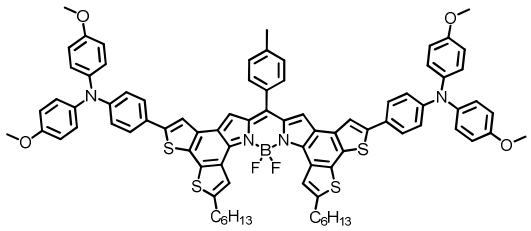
74-α



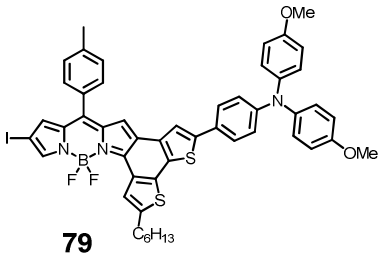
75-α



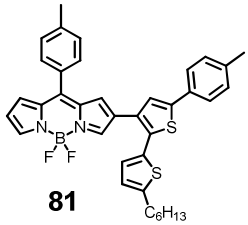
76



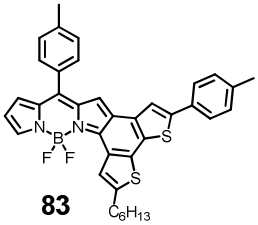
78



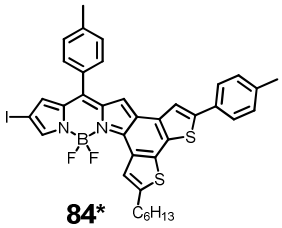
79



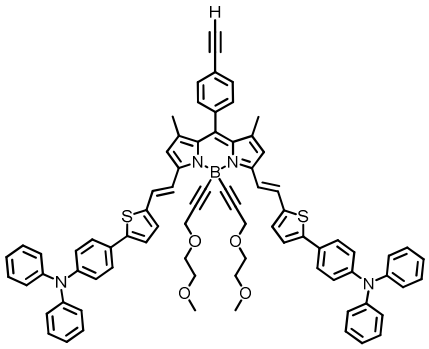
81



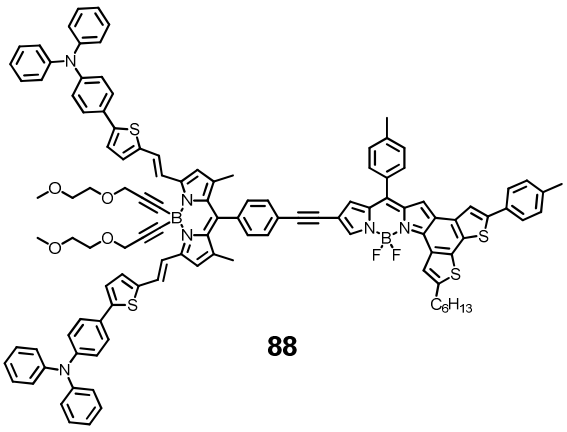
83



84*



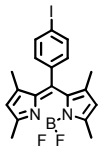
87



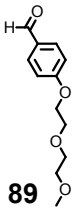
88

CHAPITRE IV

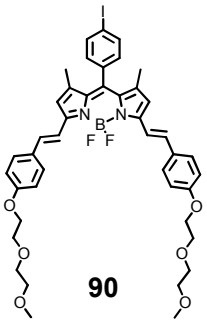
Dyades et Triades



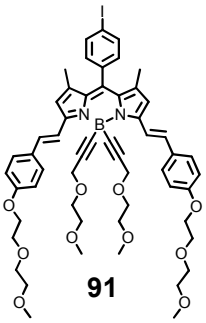
39



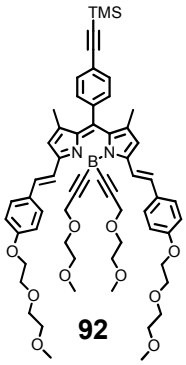
89



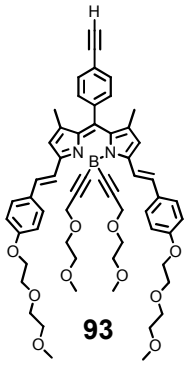
90



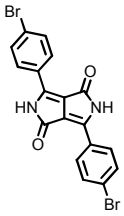
91



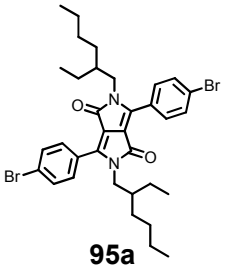
92



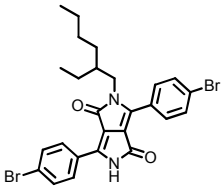
93



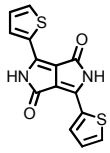
94



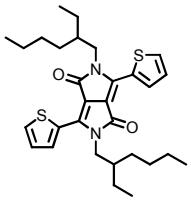
95a



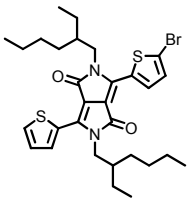
95b



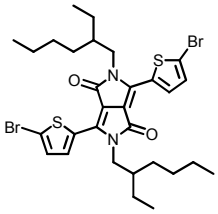
96



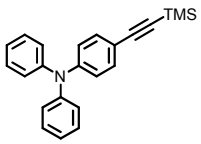
97



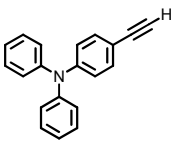
23



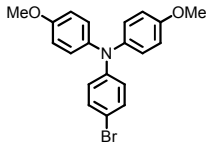
24



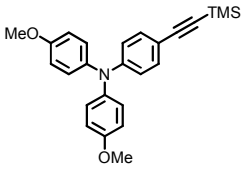
98



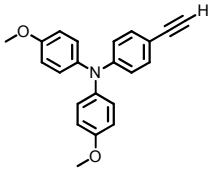
99



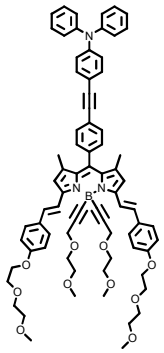
100



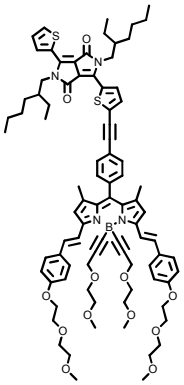
101



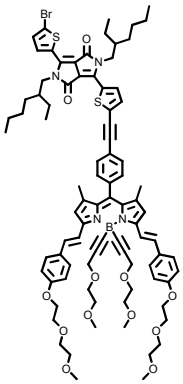
80



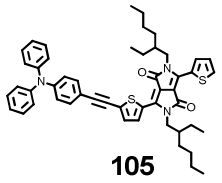
102



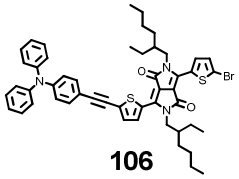
103



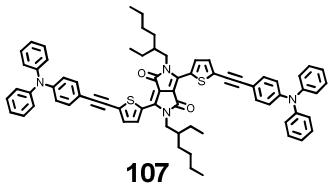
104



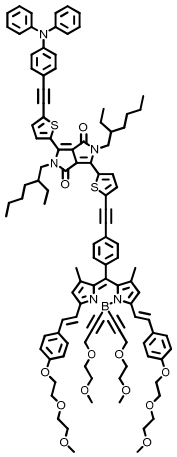
105



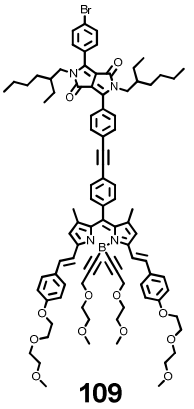
106



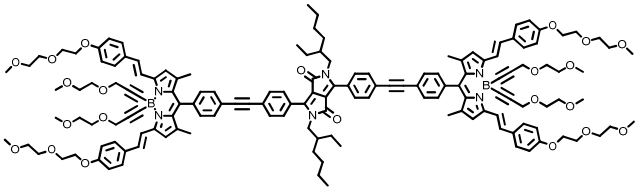
107



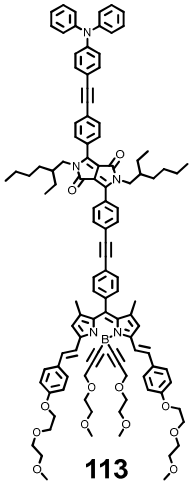
108



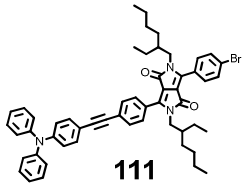
109



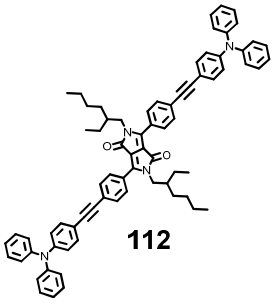
110



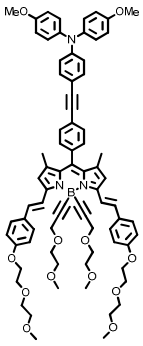
113



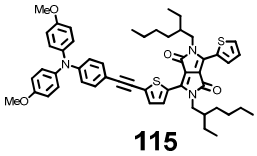
111



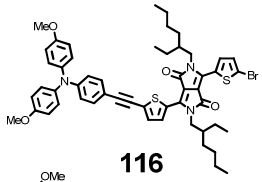
112



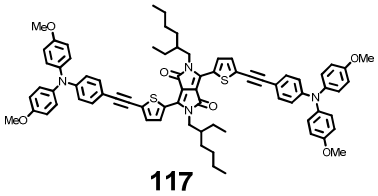
114



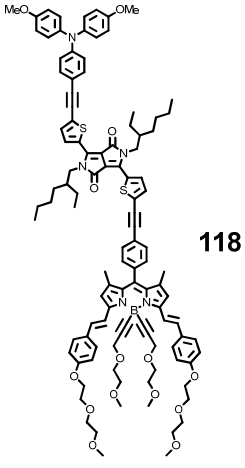
115



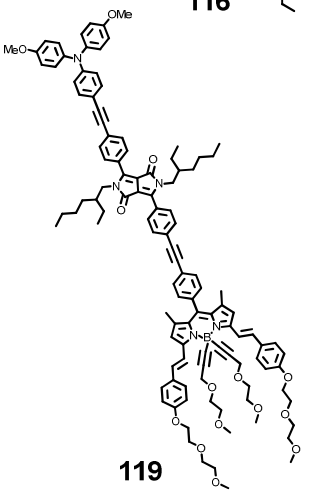
116



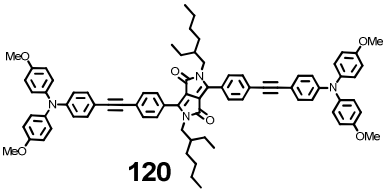
117



118



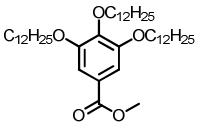
119



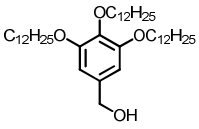
120

CHAPITRE V

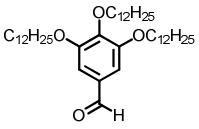
D-A-D (BODIPY et amines tertiaires aromatiques)



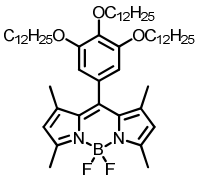
122



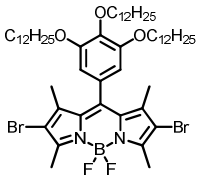
123



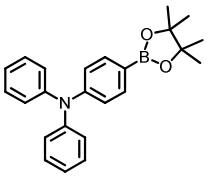
121



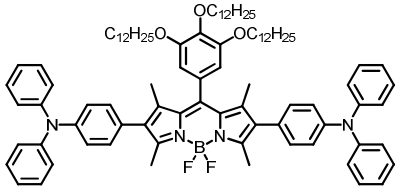
22



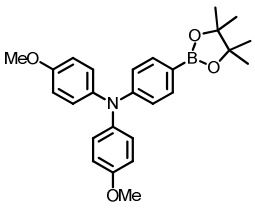
124



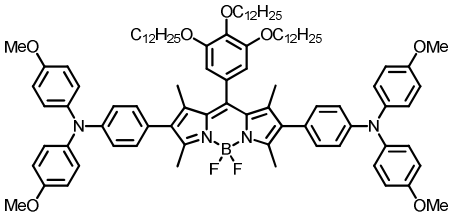
125



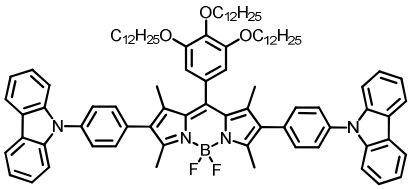
126



77



127



128

Crystal data and structure refinement

Identification code		**Cmpd 3a**	**Cmpd 25**	**Cmpd 42 (blue crystal)**
Empirical formula		C_{26} H_{15} Br	C_{12} H_6 S_3	C_{16} H_{13} B F_2 N_2
Formula weight		407.29	246.35	282.09
Temperature (K)		293(2)	293(2)	293(2)
Diffractometer		Enraf-Nonius FR590-KappaCCD	Enraf-Nonius FR590-KappaCCD	Enraf-Nonius FR590-KappaCCD
Wavelength (Å)		0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system, space group		Monoclinic, P $2_1/c$	Monoclinic $P2_1/n$	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a (Å)	12.268 0(1)	8.870(1)	8.052(1)
	b	19.005 (1)	11.504(2)	8.081(2)
	c	7.877 (1)	11.549(2)	11.103(2)
	α (°)	90	90(2)	88.538(2)
	β	104.49(5)	113.026(2)	84.677(1)
	γ	90	90	71.989(1)
Volume ($Å^{-3}$)		1778.1(5)	1084.6(3)	684.1(2)
Z, Calculated density (g/cm^3)		4, 1.521	4, 1.509	2, 1.370
Absorption coefficient (mm^{-1})		5.827	0.641	0.100
F(000)		824	504	292
Crystal size (mm)		0.35 x 0.10 x 0.07	0.58 x 0.56 x 0.18	0.42 x 0.36 x 0.23
θ range for data collection (°)		2.02 to 22.27	3.83 to 25.39	3.11 to 27.6
Limiting indices		-12≤h≤12, -18≤k≤20, -8≤l≤8	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique R(int)		5247 / 2160 0.068	18689 / 1966 0.0231	7325 / 3120 0.0204
Completeness to θ max (%)		95.4	98.4	98.7
Absorption correction [1]		Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
T_{min} and T_{max}		0.85 – 0.49	0.89 and 0.41	0.89 and 0.99
Refinement method [2]		Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters		2160 / 0 / 244	1961 / 0 / 136	3120 / 0 / 192
Goodness-of-fit on F^2		1.078	1.076	1.032
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]		R1 = 0.0924, wR2 = 0.2331	R1 = 0.0712, wR2 = 0.1905	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1113
R indices (all data)		R1 = 0.1540, wR2 = 0.2767	R1 = 0.772, wR2 = 0.1983	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1273
Extinction coefficient		-	-	0.17(2)
Largest diff. peak and hole (e.Å-3)		1.383 and -0.351	0.792 and -0.434	0.130 and -0.170

Identification code		Cmpd 42 (red crystal)	Cmpd 58	Cmpd 59
Empirical formula		C_{16} H_{13} B F_2 N_2	C_{44} H_{45} B F_2 N_2 S_4	$C_{30}H_{29}BF_2N_2S_2$
Formula weight		282.09	778.87	530.48
Temperature (K)		293(2)	293(2)	293(2)
Diffractometer		Enraf-Nonius FR590-KappaCCD	Enraf-Nonius FR590-KappaCCD	Enraf-Nonius FR590-KappaCCD
Wavelength (Å)		0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system, space group		Triclinic, P -1	Monoclinic, P $2_1/c$	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a (Å)	8.062(1)	9.663(1)	10.828(1)
	b	8.090(1)	15.141(2)	11.354(2)
	c	11.116(2)	28.750(2)	12.560(2)
	α (°)	88.538(2)	90	85.575(3)
	β	84.599(2)	98.966(4)	67.606(2)
	γ	72.014(1)	90	72.654(3)
Volume ($Å^{-3}$)		686.50(17)	4154.9(8)	1361.6(3)
Z, Calculated density (g/cm^3)		2, 1.365	4, 1.245	2, 1.294
Absorption coefficient (mm^{-1})		0.099	0.271	0.231
F(000)		292	1640	556
Crystal size (mm)		0.52 x 0.25 x 0.08	0.40 x 0.36 x 0.23	0.60 x 0.14 x 0.10
θ range for data collection (°)		3.10 to 27.4	3.53 to 21.03	2.13 to 25.3
Limiting indices		$-10 \le h \le 9$, $-9 \le k \le 10$, $-14 \le l \le 13$	$-9 \le h \le 9$, $-15 \le k \le 14$, $-28 \le l \le 28$	$-13 \le h \le 13$, $-13 \le k \le 13$, $-14 \le l \le 15$
Reflections collected / unique R(int)		7612 / 3104 0.0225	16466 / 4294 0.0398	11657 / 4933 0.0315
Completeness to θ max (%)		99.2	96.0	99.1
Absorption correction [1]		Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
T_{min} and T_{max}		0.91 and 0.97	0.79 and 0.97	0.90 and 0.98
Refinement method [2]		Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters		3104 / 0 / 191	4294 / 499 / 479	4930 / 230 / 393
Goodness-of-fit on F^2		1.027	1.028	1.029
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]		R1 = 0.0515, wR2 = 0.1246	R1 = 0.0813, wR2 = 0.2187	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1387
R indices (all data)		R1 = 0.0943, wR2 = 0.1485	R1 = 0.1385, wR2 = 0.2588	R1 = 0.0985, wR2 = 0.1660
Extinction coefficient		n/a	n/a	0.030(5)
Largest diff. peak and hole (e.Å-3)		0.415 and -0.176	0.380 and -0.288	0.304 and -0.352

Identification code		Cmpd 73	Cmpd 75-α	Cmpd 83
Empirical formula		$C_{30}H_{27}BBrF_2IN_2S_2$	$C_{30}H_{24}BBrF_2IN_2S_2$	$C_{37}H_{33}BF_2N_2S_2$
Formula weight		735.28	732.25	618.58
Temperature (K)		293(2)	293(2)	193(2)
Diffractometer		Enraf-Nonius FR590-KappaCCD	Rigaku mm007-OsmicsCMF RapidII	Rigaku mm007-OsmicsCMF RapidII
Wavelength (Å)		0.71073	1.54187	1.54187
Crystal system, space group		Triclinic, P -1	Monoclinic, P 2_1 /n	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a (Å)	10.191(1)	8.1859(3)	17.1887(5)
	b	11.731(1)	27.8367(7)	20.0195(5)
	c	13.146(1)	12.9701(9)	21.7977(8)
	α (°)	73.622(3)	90	113.529(2)
	β	88.456(3)	92.636(7)	108.447(2)
	γ	79.868(4)	90	97.975(2)
Volume (Å^{-3})		1483.9(2)	2952.3(2)	6213.4(3)
Z, Calculated density (g/cm^3)		2, 1.646	4, 1.647	8, 1.323
Absorption coefficient (mm^{-1})		2.602	11.724	1.889
F(000)		728	1444	2592
Crystal size (mm)		0.60 x 0.12 x 0.12	0.48 x 0.28 x 0.09	0.48 x 0.40 x 0.08
θ range for data collection (°)		2.70 to 25.48	3.17 to 68.25	2.42 to 66.6
Limiting indices		-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	-8 ≤ h ≤ 9, -33 ≤ k ≤ 32, -15 ≤ l ≤ 13	-20 ≤ h ≤ 20, -23 ≤ k ≤ 23, -25 ≤ l ≤ 24
Reflections collected / unique R(int)		16488 / 5351 0.038	31015 / 5374 0.086	60395 / 20659 0.0552
Completeness to θ max (%)		97.2	99.5	91.9
Absorption correction [1]		Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
T_{min} and T_{max}		0.55 and 0.73	0.10 and 0.35	0.86 and 0.67
Refinement method [2]		Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters		5351 / 195 / 401	5368 / 220 / 410	20659 / 0 / 1597
Goodness-of-fit on F^2		1.028	1.153	1.122
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]		R1 = 0.0495, wR2 = 0.1246	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1282	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1414
R indices (all data)		R1 = 0.0702, wR2 = 0.1394	R1 = 0.0728, wR2 = 0.1607	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1788
Extinction coefficient		n/a	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole (e.Å-3)		1.200 and -0.812	0.720 and -1.142	0.398 and -0.415

Identification code		Cmpd 91	Cmpd 95a
Empirical formula		C_{55} H_{64} B I N_2 O_{10}	C_{34} H_{42} Br_2 N_2 O_2
Formula weight		1050.79	670.52
Temperature (K)		293(2)	193(2)
Diffractometer		Enraf-Nonius FR590-Kappaccd	Enraf-Nonius FR590-Kappaccd
Wavelength (Å)		0.71073	1.54187
Crystal system, space group		Triclinic P -1	Monoclinic P $2_1/n$
Unit cell dimensions	a (Å)	10.8280(10)	10.302(3)
	b	11.354(2)	16.906(2)
	c	12.560(2)	32.051(3)
	α (°)	85.575(3)	75.433(2)
	β	67.606(2)	84.784(3)
	γ	72.654(3)	81.567(3)
Volume ($Å^{-3}$)		5335.8(13)	3281.5(3)
Z, Calculated density (g/cm^3)		4, 1.308	4, 1.357
Absorption coefficient (mm^{-1})		0.658	3.369
F(000)		2184	1384
Crystal size (mm)		0.40 x 0.21 x 0.20	0.60 x 0.18 x 0.03
θ range for data collection (°)		0.657 to 22.656	3.35 to 68.24
Limiting indices		$-11 \leq h \leq 11$, $-18 \leq k \leq 18$, $-31 \leq l \leq 34$	$-11 \leq h \leq 7$ $-14 \leq k \leq 15$ $-31 \leq l \leq 31$
Reflections collected / unique R(int)		47904 / 13958 0.033	23800 / 5897 0.0612
Completeness to θ max (%)		98.2	98.1
Absorption correction [1]		*Multi-scan Scalepack (HKL 2000)*	*Multi-scan Scalepack (HKL 2000)*
T_{min} and T_{max}		0.88 and 0.80	0.90 and 0.54
Refinement method [2]		Full-matrix least-squares on F^2 *(SHELXL-2012)*	Full-matrix least-squares on F^2 *(SHELXL-2012)*
Data / restraints / parameters		13958 / 536 / 1394	5891/ 463 / 489
Goodness-of-fit on F^2		1.029	1.159
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]		0.0540 0.1312	0.0716 0.1780
R indices (all data)		0.0942 0.1567	0.1097 0.2061
Extinction coefficient		n/a	n/a
Largest diff. peak and hole (e.Å-3)		0.616 and -0.635	0.352 and -0.822

Table des figures

Chapitre I. Introduction
Figure I-1. Illustrations d'électroluminescence, de chimiluminescence et de bioluminescence. 7
Figure I-2. Schéma des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires du formaldéhyde. 8
Figure I-3. Termes génériques utilisés pour la description des spectres d'absorption. 9
Figure I-4. Voies de désexcitation potentielles pour une molécule dans son état excité. 10
Figure I-5. Distinction entre états singulets (résultant de l'absorption de lumière) et états triplets (résultant du croisement inter-système). 11
Figure I-6. Diagramme de Perrin-Jablonski. 11
Figure I-7. Illustration des positions relatives des spectres d'absorption et de fluorescence. 14
Figure I-8. Illustration des positions relatives des spectres d'absorption et de phosphorescence. 15
Figure I-9. Exemple de réaction de photoisomérisation du stilbène et de l'azobenzène.[3] 16
Figure I-10. Exemples de réactions photochimiques de dérivés diaryléthène et fulgide.[3] 17
Figure I-11. Principe de Franck-Condon et effet de la polarité du solvant sur la réorganisation intramoléculaire.[5] 17
Figure I-12. Transfert d'électron photoinduit réducteur et oxydant. 18
Figure I-13. Illustration de la modification du caractère acido-basique du phénol et de l'acridine à l'état fondamental et dans l'état excité. 19
Figure I-14. Représentation schématique du processus ESIPT observé pour les 2-(2'-hydroxyphényl)benzoxazoles (HBO). 20
Figure I-15. Représentation des niveaux énergétiques et illustrations des émissions de fluorescence de monomères et de leurs excimères/exciplexes correspondants. 21
Figure I-16. Illustration du recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.[4] 22
Figure I-17. Mécanisme de transfert d'énergie selon Dexter. 22
Figure I-18. Mécanisme de transfert d'énergie selon Förster. 23
Figure I-19. Représentations schématiques des configurations électroniques de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants. 25
Figure I-20. Principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques. 25
Figure I-21. Spectres de masse d'air (AM) et spectres solaires d'un corps noir parfait, de masse d'air AM 0 et AM 1.5. 26
Figure I-22. Caractéristiques des dispositifs photovoltaïques déterminées à partir des courbes J(V) dans l'obscurité et sous illumination. 27
Figure I-23. État de l'art des performances photovoltaïques, toutes technologies confondues. 29
Figure I-24. Cellules photovoltaïques de première génération au silicium. 30
Figure I-25. Dispositifs de seconde génération, intégrant des matériaux inorganiques. 30
Figure I-26. Cellules de Grätzel. 31
Figure I-27. Colorant et électrolyte utilisés par M. Grätzel *et al.* présentant le record de conversion en DSSC. 31
Figure I-28. Illustration et schématisation de cellules organiques à hétérojonctions. 32
Figure I-29. Représentations schématiques des interfaces entre les matériaux donneurs et accepteurs au sein d'un dispositif photovoltaïque organique. 33

Figure I-30. Paramètres à respecter lors du design de cellules photovoltaïques organiques pour obtenir de bons rendements de conversion. 34
Figure I-31. Performances record de petites molécules organiques en cellules organiques à hétérojonctions volumiques avec du $PC_{70}BM$ comme accepteur. 36
Figure I-32. Exemples de trois cellules organiques en tandem : connexions en série et parallèle. 36
Figure I-33. Excitons de Frenkel et de Wannier-Mott. 37
Figure I-34. Phtalocyanine de cuivre (CuPc), subphtalocyanine de bore (B-SubPc) et la tétrabenzoporphyrine (TbP) utilisées en OSC à hétérojonctions. 39
Figure I-35. Motif générique des cyanines. 40
Figure I-36. Voie classique de synthèse des squaraines 40
Figure I-37. Squaraines utilisées par Marks *et al.*[a] et Forrest *et al.* en cellules photovoltaïques organiques à hétérojonctions volumiques. 41
Figure I-38. Premières mérocyanines utilisées en cellules à hétérojonctions volumiques avec du $PC_{61}BM$. 42
Figure I-39. Numérotation IUPAC des BODIPYs. 42
Figure I-40. Deux voies de condensation pyrroliques communément utilisées pour la synthèse des BODIPYs. 43
Figure I-41. Exemples de BODIPYs substitués et influence sur leurs propriétés spectroscopiques. 44
Figure I-42. Premiers BODIPYs utilisés en cellules organiques à hétérojonctions volumiques. 45
Figure I-43. Structures moléculaires des isoindigos et des dicétopyrrolopyrroles. 45
Figure I-44. Synthèse d'isoindigos en deux temps. 46
Figure I-45. Édifice D-A-D de Reynolds *et al.* à base d'isoindigo ayant obtenu le record de conversion photovoltaïque de 3,70%. 47
Figure I-46. Synthèse fortuite du DPP par Farnum *et al.* 47
Figure I-47. Synthèse des DPPs proposée par Iqbal et Cassar. 48
Figure I-48. Mise en évidence des sites réactionnels des pigments DPPs [b] et réactions couramment observées. 48
Figure I-49. Performances de DPPs en OSC à hétérojonctions volumiques. 49
Figure I-50. Premiers résultats photovoltaïques d'édifices D-A-D intégrant des motifs triphénylamine. 51
Figure I-51. Édifices de type D-A-D ou D-A-A à base d'amines aromatiques tertiaires intégrant des motifs dicyanovinyliques. 52
Figure I-52. Édifices en forme d'étoiles construits autour d'une triphénylamine et leurs performances en OSC. 52
Figure I-53. Schématisation d'une étape de collecte de l'énergie lumineuse lors de la photosynthèse. 53
Figure I-54. Système multi-chromophorique linéaire élaboré par J.S. Lindsey *et al.* [a] 54
Figure I-55. Système multi-chromophoriques en T élaboré par J.S. Lindsey *et al.* [b] 55
Figure I-56. Heptade synthétisée par Gust *et al.* [145] 55
Figure I-57. Triade et dyade synthétisées par Odobel *et al.* et leurs performances en DSSC.[b,c] 56

Chapitre II. Élaboration de plateformes structurantes à base d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Figure II-1. Structures de Kékulé des principaux HAPs classiques. 60
Figure II-2. Impact de l'agencement des cycles sur la morphologie des HAPs. 61
Figure II-3. Illustration de structures de Clar. 62

Figure II-4. Application de la règle IUPAC à la nomenclature du dibenzo[*g,p*]chrysène. 65
Figure II-5. Synthèse de dibenzo[*g,p*]chrysène par réduction de Clemmensen. 66
Figure II-6. Synthèse de dibenzo[*g,p*]chrysène par synthèse de Gomberg-Bachmann. 66
Figure II-7. Synthèse de dibenzo[*g,p*]chrysène par couplage de Suzuki. (Ar = phényles, thiophènes) 67
Figure II-8. Synthèse du dibenzo[*g,p*]chrysène par C-H activation, suivi d'un couplage oxydant au $FeCl_3$. 67
Figure II-9. Synthèse de dibenzo[*g,p*]chrysène par stannyllithiation, puis C-H arylation intramoléculaire. 68
Figure II-10. Cyclisation oxydante entre bis-diarylacétylène avec $SbCl_5$. 69
Figure II-11. Cyclisation oxydante entre bis-diarylacétylène en deux temps. 69
Figure II-12. La bisoxydation photochimique ne permet pas d'accéder au dibenzo[*g,p*]chrysène. 70
Figure II-13. Synthèse et oxydations de tétraaryléthylènes par le couple DDQ/MsOH. 71
Figure II-14. Projet d'accès au DBC en une étape de bis-oxydation ou en deux étapes successives, développé au cours de cette étude. 71
Figure II-15. Synthèse du 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphenyléthylène (1) et photo du composé 1. 72
Figure II-16. RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz) du composé 1. 73
Figure II-17. Mécanismes de cyclisation et intermédiaire suggérés par B.T. King (cation arénium) et R. Rathore (radical cation). 73
Figure II-18. Intermédaire dicationique issu de l'oxydation du 1-(4-bromophényl)-1,2,2-triphenyléthylène (1). 74
Figure II-19. RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz) du composé 2. 75
Figure II-20. Structures moléculaires d'oxydants à base d'iode trivalent : PIFA et HTIB. 75
Figure II-21. Mécanisme communément admis pour les oxydant à base d'iode trivalent. 76
Figure II-22. Isomères possibles du produit secondaire (4) isolé. 76
Figure II-23. Spectre de masse par impact électronique du produit secondaire (4) 79
Figure II-24. Superposition des RMN ^{1}H des composés 1, 2, 3 79
Figure II-25. Structures envisageables issues de l'oxydation du composé 2. 80
Figure II-26. RMN ^{1}H du composé 3. 80
Figure II-27. Numérotation arbitraire du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène (3a). 81
Figure II-28. RMN 2D COSY du composé 3a. 82
Figure II-29. RMN 2D NOESY du composé 3a. 82
Figure II-30. RMN ^{1}H à température variable du composé 4. 83
Figure II-31. Vues ORTEP de la molécule 3a de face et de profil. 84
Figure II-32. Vues partielles des empilements, suivant l'axe *c* ou *b* (en haut) et suivant l'axe *a*. 85
Figure II-33. Couplage de Sonogashira sur le 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène (3a). 86
Figure II-34. Réaction de cyanation de Kolbe. 86
Figure II-35. Réaction de cyanation de Rosenmund-von Braun. 87
Figure II-36. Cycle catalytique de la cyanation pallado-catalysée. 88
Figure II-37. Cyanation par couplage pallado-catalysé du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène (3a). 89
Figure II-38. RMN ^{1}H (en haut) et RMN ^{13}C (en bas) du composé 7 89
Figure II-39. La substitution nucléophile d'acyles. 90
Figure II-40. Réactivité décroissante des molécules carbonylées 90
Figure II-41. Formylation du composé 3a par substitution nucléophile sur le formiate de méthyle. 91
Figure II-42. RMN ^{1}H (en haut) et RMN ^{13}C (en bas) du composé 8 91
Figure II-43. Cycle catalytique de la formylation réductrice. 92

Figure II-44. Tentative de synthèse de l'ester boronique du 2-dibenzo[*g,p*]chrysène. 93
Figure II-45. Synthèse du trifluoroborate de potassium du composé 3a. 94
Figure II-46. RMN ^{1}H et ^{11}B du composé 10. 95
Figure II-47. Spectroscopie UV-Visible à 25 °C des composés 3a, 5, 7, 8. 96
Figure II-48. Voltampérométrie cyclique des composés 3a et 5. 97
Figure II-49. Synthèse de matériaux à base de 2-dibenzo[*g,p*]chrysène. 98
Figure II-50. Structure du complexe de Platine perchlorate synthétisé. 99
Figure II-51. Absoption et émission du composé 11, réalisées au laboratoire. 100
Figure II-52. Synthèse du composé 12 par couplage de Sonogashira. 101
Figure II-53. RMN ^{1}H et ^{11}B du composé 12. 102
Figure II-54. Synthèse du BODIPY 13 par condensation pyrrolique sur le composé 8. 102
Figure II-55. RMN ^{1}H et ^{11}B du composé 13. 103
Figure II-56. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé 12 et spectres d'absorption et d'émission du composé référence 5. 103
Figure II-57. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY 13 et spectres d'absorption et d'émission du composé référence 3a. 104
Figure II-58. Voltampérométrie cyclique du composé 12 et de la référence 20. 106
Figure II-59. Synthèse du composé 14 par couplage de Sonogashira. 106
Figure II-60. Voltampérométrie cyclique du composé 14. 107
Figure II-61. Tentative de double condensation de type Knoevenagel conduisant au composé 15a. 109
Figure II-62. Synthèse du DPP bis dibenzo[*g,p*]chrysène (16b). 109
Figure II-63. Isomères potentiellement observés lors de l'étape d'alkylation. 110
Figure II-64. Synthèse du composé 17 par couplage de Suzuki. 110
Figure II-65. RMN ^{1}H du composé 17 111
Figure II-66. Synthèse du composé 18 par couplage de Sonogashira. 111
Figure II-67. RMN ^{1}H et ^{13}C du composé 18 ($CDCl_3$, 400 et 100 MHz). 112
Figure II-68. Synthèse du composé 19 par couplage de Sonogashira. 112
Figure II-69. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade 17. 113
Figure II-70. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade 18. 113
Figure II-71. Voltampérométrie cyclique du composé 18. 115
Figure II-72. Schématisation des niveaux énergétiques des différents composants du dispositif photovoltaïque élaboré. 116
Figure II-73. Courbes dans l'obscurité et sous illumination d'une cellule photovoltaïque pour un ratio dyade 18:$PC_{61}BM$ (1:1). 117
Figure II-74. Détermination des mobilités des trous pour le ratio dyade 18:$PC_{61}BM$ (1:1). 119
Figure II-75. Synthèse du BTT par photocyclisation. 120
Figure II-76. Synthèse du BTT par SN_{Ar} puis oxydation. 121
Figure II-77. Synthèse du BTT par SN_{Ar} puis décarboxylation. 122
Figure II-78. Synthèse du BTT par SN_{Ar} au sulfure de sodium. 122
Figure II-79. Periodation du 1,3,5-trichlorobenzène. 123
Figure II-80. Insertion des groupements triméthylsilylacéthylène par couplage de Sonogashira au Pd^{II}. 124
Figure II-81. Insertion des groupements triméthylsilylacéthylène par couplage de Sonogashira au Pd^{0}. 124
Figure II-82. Cyclisation par SN_{Ar} au sulfure de sodium. 125
Figure II-83. RMN ^{1}H et ^{13}C du BTT (25) 125

Figure II-84. RMN ^{1}H et ^{13}C du mélange BTT (25) et du sous produit formé par réaction au micro-onde. 126
Figure II-85. Vues ORTEP de la molécule 25. 126
Figure II-86. Vues du packing de la molécule 25. 127
Figure II-87. Bromation électrophile du BTT (25) avec le *n*-bromosuccinimide. 128
Figure II-88. Iodation électrophile du BTT (25) avec du chlorure d'iodonium. 129
Figure II-89. Module BTT recherché. 129
Figure II-90. Synthèse de la molécule 31 par réactions successives de métallation. 129
Figure II-91. Formylation du BTT (25) par réaction de Vilsmeier-Haack. 130
Figure II-92. Formylation du BTT (25) par métallation au *n*-BuLi. 131
Figure II-93. Synthèse de la molécule cible (31). 132
Figure II-94. Schéma de synthèse envisagée de la molécule BTT-T (38). 132
Figure II-95. Alkylation du 3-bromothiophène par couplage de Kumada. 133
Figure II-96. Bromation en position 2- du 3-*n*-hexylthiophène avec NBS. 133
Figure II-97. Stannylation en position 2- par échange halogène-métal. 134
Figure II-98. Influence de l'ajout de chlorure de lithium sur le cycle catalytique du couplage de Stille. 134
Figure II-99. Régioisomères obtenus par couplage de Stille. 135
Figure II-100. Mise en évidence de l'absence de régiosélectivité de la réaction de formylation de Vilsmeier-Haack. 136
Figure II-101. Condensation de type Knœvenagel entre l'aldéhyde du BTT et un tétraméthyle-BODIPY. 136
Figure II-102. Condensation de type Knœvenagel entre l'aldéhyde du BTT-T et un tétraméthyle-BODIPY. 137
Figure II-103. Molécule cible recherchée : BTT-DTcP(hex)$_2$. 139

Chapitre III. Design et synthèse de BODIPYs dithiényles fusionnés latéralement
Figure III-1. Principales voies de dérivatisation utilisées pour obtenir des BODIPYs absorbant vers les basses énergies. 142
Figure III-2. Exemples de BODIPYs à conjugaison électronique étendue. 143
Figure III-3. Premier exemple de couplage oxydant intramoléculaire sur un BODIPY par Shinokubo *et al.* et vues ORTEP de la structure radio cristallographique obtenue. 144
Figure III-4. Schéma rétro-synthétique de BODIPYs dithiényles recherchés. 145
Figure III-5. Structures moléculaires des BODIPYs synthétisés. 146
Figure III-6. Schéma de synthèse du BODIPY 42 par voie classique. 146
Figure III-7. Schéma de synthèse du BODIPY 42 par voie non conventionnelle. 147
Figure III-8. RMN ^{1}H du BODIPY 42 et attribution des signaux pyrroliques. 148
Figure III-9. Structures radiocristalographiques et photo du composé 42. 149
Figure III-10. Illustrations du packing moléculaire observé pour la molécule 42. 149
Figure III-11. Schéma réactionnel conduisant à la synthèse du BODIPY 43. 150
Figure III-12. Caractérisation RMN ^{1}H du BODIPY 43. 150
Figure III-13. Composés obtenus par iodation électrophile du BODIPY 42. 151
Figure III-14. Illustration de la substitution des protons β-pyrroliques par des atomes d'iode. 152
Figure III-15. Composés obtenus par bromation électrophile du BODIPY 42. 152
Figure III-16. Composés obtenus par bromation électrophile du BODIPY 43. 154

Figure III-17. Illustration de la substitution des protons β-pyrroliques et aromatique par des atomes de brome (300 MHz, $CDCl_3$) sur le BODIPY 43. 154
Figure III-18. Schéma réactionnel général menant au module dithiényle (57a). 154
Figure III-19. Bromation du 2-*n*-hexylthiophène par substitution aromatique électrophile. 155
Figure III-20. Couplage de Kumada catalysé au palladium. 155
Figure III-21. Mise en évidence des deux isomères 56a et 56b par RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$), issus du couplage de Kumada. 156
Figure III-22. Boronation *via* métallation au *n*-BuLi. 156
Figure III-23. Boronation par couplage de type Miyaura. 156
Figure III-24. Caractérisation RMN ^{1}H et ^{11}B du composé 57a. 157
Figure III-25. Synthèse du BODIPY 4T-tolyle (58) par couplage de Suzuki. 158
Figure III-26. Superpositions spectrales RMN ^{1}H des BODIPYs 51, 59 et 58. 159
Figure III-27. Vues ORTEP du composé 58. 160
Figure III-28. Vues de l'empilement du composé 58. 160
Figure III-29. Vues ORTEP du composé 59 et une superposition avec le BODIPY 59. 161
Figure III-30. Vue partielle des interactions des molécules. 161
Figure III-31. Synthèse du BODIPY 4T-gallate (60) par couplage de Suzuki. 162
Figure III-32. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 53 et 60 (400 MHz, $CDCl_3$). 162
Figure III-33. Oxydation du BODIPY 58 en présence de $FeCl_3$ et structure proposée pour le composé 61. 163
Figure III-34. Caractérisations RMN ^{1}H des composés 58 et 61 avec en encart la RMN ^{11}B du dimère 61. 164
Figure III-35. Bromation électrophile des positions α-thiényles du composé 58. 165
Figure III-36. RMN ^{1}H des composés 58 et 62. 165
Figure III-37. Synthèse du BODIPY 63 par double cyclisations oxydantes. 166
Figure III-38. Superposition des RMN ^{1}H avant (62) et après cyclisation (63). 166
Figure III-39. Synthèse du BODIPY 4T-gallate bis fusionné. 167
Figure III-40. Superposition des RMN ^{1}H des composés 60, 64, et 65. 168
Figure III-41. RMN ^{11}B et ^{13}C du composé 65, présentant un couplage carbone-fluor. 169
Figure III-42. Voie d'accès envisagée pour la synthèse du composé 66-α. 169
Figure III-43. Synthèse du BODIPY 68 par couplage de Suzuki. 170
Figure III-44. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 67 et 68. 171
Figure III-45. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 68 et 69. 172
Figure III-46. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPY 68 et 70 et RMN ^{11}B en encart du BODIPY 70. 173
Figure III-47. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 68 et 70. 174
Figure III-48. Voie de synthèse envisagée pour les BODIPYs 2T-tolyle fusionnés 74 et 75. 175
Figure III-49. Synthèse des BODIPYs 71 et 72 par bromation aromatique électrophile. 175
Figure III-50. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 59, 71 et 72. 176
Figure III-51. Synthèse du BODIPY 73 par substitution aromatique électrophile. 176
Figure III-52. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 71 et 73. 177
Figure III-53. Vues ORTEP (50%) du composé 73. 177
Figure III-54. Vue de l'organisation du composé 73. 178
Figure III-55. Synthèse du BODIPY 74 par cyclisation oxydante. 178
Figure III-56. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 71 et 74 et ^{13}C, ^{11}B du BODIPY 74. 179

Figure III-57. Synthèse du BODIPY 75 par couplage oxydant à l'aide de $FeCl_3$. 180
Figure III-58. Vues ORTEP (50%) du composé 75 de face et de profil. 180
Figure III-59. Vues de l'organisation du composé 75 dans le cristal. 181
Figure III-60. Superposition des RMN ^1H des BODIPYs 73 et 75-α. 182
Figure III-61. Mise en évidence d'un triplet à 123,0 ppm sur la RMN ^{13}C du BODIPY 75-α. 182
Figure III-62. Superposition des RMN ^1H des BODIPYs 42, 47, 59, 71, 73 et 75-α. 183
Figure III-63. BODIPYs 4T- et 2T- fusionnés synthétisés. 184
Figure III-64. Spectres d'absorption des BODIPYs 42, 48, 51, 58, 62, 63 et d'émission des BODIPYs 42, 51, 58 et 62. 185
Figure III-65. Spectres d'absorption des BODIPYs 67, 51, 68 et 58. 186
Figure III-66. Spectres d'absorption des BODIPYs 43, 53, 60, 64, 65. 188
Figure III-67. Spectres d'absorption des BODIPYs 42, 47, 59, 71, 73, 74, 75. 190
Figure III-68. Spectres d'émission des BODIPYs 63 et 65. 191
Figure III-69. Superposition des voltampérogrammes des BODIPYs 4T-gallate. 193
Figure III-70. Superposition des voltampérogrammes des BODIPYs 2T-tolyle. 194
Figure III-71. Superposition des voltampérogrammes cycliques des BODIPYs fusionnés 63, 65, 74 et 75. 195
Figure III-72. Superposition des voltampérogrammes cycliques du BODIPY 63 et du mélange BODIPY 63+$PC_{61}BM$. 195
Figure III-73. Synthèse du BODIPY 76 par couplage de Sonogashira. 196
Figure III-74. Superposition des RMN ^1H des BODIPYs 63 et 76. 197
Figure III-75. Spectroscopie UV-visible du BODIPY 76. 198
Figure III-76. Superposition des voltampérogrammes cycliques des BODIPYs 63 et 76. 198
Figure III-77. Synthèse du BODIPY 78 par couplage de Suzuki. 199
Figure III-78. Superposition des RMN ^1H des BODIPYs 63 et 78. 200
Figure III-79. Spectre d'absorption du BODIPY 78. 200
Figure III-80. Superposition des voltampérogrammes cycliques des BODIPYs 63, 78, du mélange BODIPY 78 + $PC_{61}BM$ et de la référence pour *p*-diméthoxytriphénylamine (100). 201
Figure III-81. Synthèse du BODIPY 79 par couplage de Suzuki. 203
Figure III-82. Superposition des RMN ^1H des BODIPYs 75, 78 et 79. 203
Figure III-83. Superposition des RMN ^{13}C des BODIPYs 75 et 79. 204
Figure III-84. Couplage de Sonogashira sur le BODIPY 75. 204
Figure III-85. Nouvelles voies de synthèse envisagées en vue d'obtenir des BODIPYs 2T-tolyle fonctionnalisés. 205
Figure III-86. Synthèse du BODIPY 81 par couplage de Suzuki. 206
Figure III-87. Superposition RMN ^1H des BODIPYs 71 et 81. 206
Figure III-88. Synthèse du BODIPY 82 par bromation aromatique électrophile. 207
Figure III-89. Superposition RMN ^1H des BODIPYs 81 et 82. 207
Figure III-90. Synthèse du BODIPY 83 par cyclisation oxydante à l'aide de $FeCl_3$. 208
Figure III-91. Superposition des RMN ^1H des BODIPYs 81 et 83. 208
Figure III-92. Vues ORTEP (50%) d'un des quatre conformères du composé 83 et superposition avec le BODIPY 75. 209
Figure III-93. Vue de l'organisation lamellaire du BODIPY 83 suivant la famille de plans (1 0 -1). 209
Figure III-94. Bromation aromatique électrophile du BODIPY 83 à l'aide de NBS. 210
Figure III-95. Iodation aromatique électrophile du BODIPY 83 à l'aide d'ICl. 211

Figure III-96. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 83 et 84. 211
Figure III-97. Spectres d'absorption des BODIPYs 71, 81, 83 et 84. 212
Figure III-98. BODIPY 85. 214
Figure III-99. Synthèse du BODIPY 87 par insertion d'une fonction acétylénique en position *pseudo-méso*. 214
Figure III-100. RMN ^{1}H et ^{13}C du BODIPY 87. 215
Figure III-101. Synthèse de la dyade 88 par couplage de Sonogashira. 215
Figure III-102. RMN ^{1}H de la dyade 88. 216
Figure III-103. Spectroscopie UV-visible de la dyade 88. 217
Figure III-104. Spectres d'absorption des BODIPYs 84, 87 et 88. 217
Figure III-105. Voltampérogramme cyclique de la dyade 88. 218

Chapitre IV. Assemblages moléculaires à base de BODIPY, DPPs et triphénylamines pour la concentration d'énergie

Figure IV-1. Édifices moléculaires synthétisés pour l'étude des processus de transfert d'énergie et d'électron.› 224
Figure IV-2. Modules sélectionnés pour l'assemblage en triade. 225
Figure IV-3. Voie de synthèse envisagée du module BODIPY (93). 226
Figure IV-4. Synthèse du BODIPY 39. 227
Figure IV-5. RMN ^{1}H du BODIPY 39. 227
Figure IV-6. Mécanismes proposés pour la condensation de type Knoevenagel. 228
Figure IV-7. Synthèse de l'aldéhyde 89. 228
Figure IV-8. RMN ^{1}H de l'aldéhyde 89. 229
Figure IV-9. Synthèse du BODIPY 90 par condensation de type Knœvenagel. 229
Figure IV-10. Superposition des RMN ^{1}H des BODIPYs 39 et 90. 230
Figure IV-11. Synthèse du BODIPY 91 par substitution du bore *via* un réactif de Grignard. 231
Figure IV-12. Superposition des RMN ^{1}H et ^{11}B des BODIPYs 90 et 91. 231
Figure IV-13. Vues ORTEP de face et de profil du BODIPY 91. 232
Figure IV-14. Vue du packing cristallin avec le quadrillage des BODIPYs 91 et des chaînes acétyléniques. 232
Figure IV-15. Détails des interactions au sein du cristal du BODIPY 91. 233
Figure IV-16. Insertion de la fonction de greffage en position *pseudo-méso* du BODIPY 91 par couplage de Sonoghasira et déprotection en milieu basique. 233
Figure IV-17. RMN ^{1}H du BODIPY 93. 234
Figure IV-18. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY 92. 234
Figure IV-19. Voltampérogramme cyclique du BODIPY 91. 236
Figure IV-20. DPPs sélectionnés pour ce projet. 237
Figure IV-21. Synthèse du PDPP. 237
Figure IV-22. Synthèse du pigment PDPP (94). 238
Figure IV-23. Caractérisation IR du PDPP 94. 238
Figure IV-24. Solubilisation du PDPP (94) *via* alkylation au bromure de 2-éthylhexyle. 239
Figure IV-25. Vue ORTEP (50% de probabilité). 239
Figure IV-26. Détails des interactions dans le cristal du composé 95a. 240
Figure IV-27. Caractérisations RMN ^{1}H et ^{13}C du PDPP 95a. 240
Figure IV-28. Caractérisations RMN ^{1}H et ^{13}C du PDPP 95b. 241

Figure IV-29. Voie de synthèse envisagée pour le module TDPP. 242
Figure IV-30. Synthèse du pigment TDPP (96). 242
Figure IV-31. Spectre IR du pigment TDPP (96). 243
Figure IV-32. Solubilisation du TDPP (96) *via* alkylation au bromure de 2-éthylhexyle. 243
Figure IV-33. Caractérisation RMN ^{1}H et ^{13}C du TDPP bis-*N*-alkylé (97) 244
Figure IV-34. Post-fonctionnalisation du TDPP 97 *via* SE_{Ar} au NBS. 244
Figure IV-35. Superposition des RMN ^{1}H des TDPP 97, 24 et 23. 245
Figure IV-36. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation des PDPP 95a et 95b. 246
Figure IV-37. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du TDPP bis-bromé 24. 246
Figure IV-38. Voltampérogramme cyclique du PDPP 95a. 248
Figure IV-39. Voltampérogramme cyclique du TDPP 24. 248
Figure IV-40. Différentes triphénylamines envisagées pour les édifices triadiques. 249
Figure IV-41. Fonctionnalisation de la triphénylamine mono-bromée commerciale. 250
Figure IV-42. Déprotection de l'acétylène de le triphénylamine 98 250
Figure IV-43. RMN ^{1}H de la triphénylamine acétylénique (99). 250
Figure IV-44. Exemples de biaryles symétriques obtenus par synthèse d'Ullmann. 251
Figure IV-45. Exemple de biaryles dissymétriques obtenus par synthèse d'Ullmann 251
Figure IV-46. Synthèse d'une diphénylamine par condensation d'Ullmann. 251
Figure IV-47. Cycle catalytique communément admis pour la condensation d'Ullmann. 252
Figure IV-48. Voie de synthèse envisagée pour obtenir des triphénylamines enrichies électroniquement. 252
Figure IV-49. Synthèse de la *p*-diméthoxytriphénylamine (100) par condensation d'Ullmann. 253
Figure IV-50. RMN ^{1}H de la triphénylamine 100. 254
Figure IV-51. Synthèse de la triphénylamine 101 par couplage de Sonogashira. 254
Figure IV-52. RMN ^{1}H de la triphénylamine 101. 255
Figure IV-53. Déprotection de la fonction de greffage du composé 101. 255
Figure IV-54. Synthèse de la TPA($N(^{n}Bu)_2$)$_2$ par condensation d'Ullmann. 256
Figure IV-55. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la triphénylamine 99. 256
Figure IV-56. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la triphénylamine 80. 257
Figure IV-57. Superposition des voltampérogrammes de la triphénylamine commerciale et de la TPA(OMe)$_2$ (100) 257
Figure IV-58. Représentation schématique des orbitales frontières des différents modules synthétisés 258
Figure IV-59. Schéma général de synthèse de la triade TPA/TDPP/BODIPY et de ses molécules modèles. 260
Figure IV-60. Synthèse de la dyade BODIPY/TPA (102). 260
Figure IV-61. Superposition des RMN ^{1}H des composés 91 et 102. 261
Figure IV-62. Synthèse de la dyade BODIPY/TDPP (103). 262
Figure IV-63. Superposition des RMN 1H des composés 23 et de la dyade 103. 262
Figure IV-64. Synthèse de la dyade BODIPY/TDPP Br (104). 263
Figure IV-65. Superposition des RMN ^{1}H des composés 24 et 104. 263
Figure IV-66. Synthèse de la dyade TPA/TDPP (105) 264
Figure IV-67. Superposition des RMN ^{1}H des composés 23 et 105. 264
Figure IV-68. Synthèse de la dyade TPA/TDPP Br (106) et de la triade TPA/TDPP/TPA (107) 265
Figure IV-69. Superposition des RMN ^{1}H du TDPP (24) et des produits couplés 106 et 107 265
Figure IV-70. Synthèse de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108). 266
Figure IV-71. RMN ^{1}H de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108). 266

Figure IV-72. RMN ^{13}C de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108). 267
Figure IV-73. Schéma réactionnel des synthèses de la triade TPA/PDPP/BODIPY et de ses molécules modèles. 267
Figure IV-74. Synthèse de la molécule modèle BODIPY/PDPP Br (109). 268
Figure IV-75. Synthèse de la dyade TPA/PDPP Br (111). 269
Figure IV-76. Synthèse de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113). 269
Figure IV-77. RMN ^{1}H de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113). 270
Figure IV-78. RMN ^{13}C de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113). 270
Figure IV-79. Schéma général de synthèse de la triade $TPA(OMe)_2$/TDPP/BODIPY et de ses molécules modèles. 271
Figure IV-80. Synthèse de la dyade $TPA(OMe)_2$/BODIPY (114). 271
Figure IV-81. Synthèse de la dyade $TPA(OMe)_2$/TDPP (115). 272
Figure IV-82. Synthèse de la dyade $TPA(OMe)_2$/TDPP Br (116). 272
Figure IV-83. Synthèse de la triade $TPA(OMe)_2$/TDPP/BODIPY (118). 273
Figure IV-84. RMN ^{1}H de la triade $TPA(OMe)_2$/TDPP/BODIPY (118). 273
Figure IV-85. RMN ^{13}C de la triade $TPA(OMe)_2$/TDPP/BODIPY (118). 274
Figure IV-86. Schéma général de synthèse de la triade $TPA(OMe)_2$/PDPP/BODIPY et de ses molécules modèles. 274
Figure IV-87. Synthèse de la triade $TPA(OMe)_2$/PDPP/BODIPY (119). 275
Figure IV-88. RMN ^{1}H de la triade $TPA(OMe)_2$/PDPP/BODIPY (119). 275
Figure IV-89. RMN ^{13}C de la triade $TPA(OMe)_2$/PDPP/BODIPY (119). 276
Figure IV-90. Synthèse de la molécule modèle $TPA(OMe)_2$/PDPP/$TPA(OMe)_2$ (120). 276
Figure IV-91. Voltampérogramme cyclique de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108). 277
Figure IV-92. Voltampérogramme cyclique de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113). 278
Figure IV-93. Voltampérogramme cyclique de la triade $TPA(OMe)_2$/TDPP/BODIPY (118). 279
Figure IV-94. Voltampérogramme cyclique de la triade $TPA(OMe)_2$/PDPP/BODIPY (119). 280
Figure IV-95. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade TPA/BODIPY (102). 282
Figure IV-96. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade $TPA(OMe)_2$/BODIPY (114). 282
Figure IV-97. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade BODIPY/PDPP Br (109). 285
Figure IV-98. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade TPA/PDPP Br (111). 286
Figure IV-99. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113). 287
Figure IV-100. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la dyade BODIPY/TDPP (103). 290
Figure IV-101. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la molécule modèle TPA/TDPP/TPA (107). 290
Figure IV-102. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108). 292
Figure IV-103. Spectres d'absorption des composés 92, 107 et 108. 292
Figure IV-104. Schéma récapitulatif des phénomènes observables en absorption transitoire. 294
Figure IV-105. Déclins de fluorescence de TPA/TDPP/TPA (107), TPA/BODIPY (102) et TPA/TDPP/BODIPY (108). 295
Figure IV-106. Déconvolution de la fluorescence de la triade 108 par un système à trois constantes de temps : 63 ps, 518 ps et 2,27 ns. 296

Figure IV-107. Schéma réactionnel déduit de l'étude de la fluorescence résolue dans le temps par Camera Streak. 296
Figure IV-108. Absorption transitoire du composé 107 à 320 fs, 25 ps, 1 ns, 2,5 ns. 297
Figure IV-109. Absorption transitoire de la dyade modèle 102 à 53 fs, 3 ps, 30 ps, 300 ps. 298
Figure IV-110. Absorption transitoire de la triade 108 à 160 fs, 520 fs, 10,6 ps, 106 ps, 1,07 ns et 3,94 ns... 299
Figure IV-111. Spectres d'absorption normalisés du radical cation $TPA^{+\bullet}$, des radicaux anions TPA/$TDPP^{-\bullet}$/TPA et $BODIPY^{-\bullet}$. 301
Figure IV-112. DAS de la triade 108 à 6,3 ps et sa modélisation. 301
Figure IV-113. DAS de la triade 108 à 52 ps , sa modélisation et une expérience de contrôle. 302
Figure IV-114. DAS de la triade 108 à 500 ps, sa modélisation et une expérience de contrôle. 303
Figure IV-115. DAS de la triade 108 à 2,2 ns et sa modélisation. 304
Figure IV-116. Schéma réactionnel illustrant les différents chemins de désexcitation de la triade 108, obtenus par analyse globale des DAS. 304
Figure IV-117. Spectre d'émission de la triade 108 à basse température. 306
Figure IV-118. Courbes dans l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule photovoltaïque obtenue pour la triade 113. 308
Figure IV-119. Courbes dans l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule photovoltaïque obtenue pour la triade 108. 309

Chapitre V. Synthèse de matériaux de type *p* à base de BODIPY et d'amines tertiaires pour des applications photovoltaïques

Figure V-1. Schématisation de l'organisation de matériaux discotiques en phases colonnaires. 314
Figure V-2. Schéma rétro-synthétique de la synthèse des matériaux BODIPY/amines tertiaires. 315
Figure V-3. Synthèse du BODIPY 22 réalisée par Liu *et al.*, par condensation pyrrolique avec le 3,4,5-tridodécyloxybenzaldéhyde (121). 316
Figure V-4. Synthèse du BODIPY gal_{12} (22) en quatre étapes. 316
Figure V-5. Caractérisation RMN ^1H du BODIPY (22) 317
Figure V-6. Fonctionnalisation du BODIPY gal_{12} (22) par condensation de type Knœvenagel avec la triphénylamine mono-aldéhyde. 318
Figure V-7. Synthèse du 2,6-dibromo-BODIPY gal_{12} (124) par substitutions aromatiques électrophiles réalisées à l'aide de NBS. 319
Figure V-8. Caractérisations RMN ^1H du BODIPY 22 et du 2,6-dibromo-BODIPY gallate $C_{12}H_{25}$ (124) 320
Figure V-9. Dérivés de type triphénylamine sélectionnés pour la fonctionnalisation du BODIPY 124 en positions *β*-pyrroliques. 320
Figure V-10. Synthèse de l'édifice TPA/BODIPY/TPA (126) en deux étapes 321
Figure V-11. Caractérisations RMN ^1H et ^{11}B de la triphénylamine 125 et du composé TPA/BODIPY/TPA (126) 322
Figure V-12. Synthèse du composé $TPA(OMe)_2$/BODIPY/$TPA(OMe)_2$ (127) en deux étapes. 322
Figure V-13. Caractérisations RMN ^1H et ^{11}B de l'ester boronique 77 et du composé $TPA(OMe)_2$/BODIPY/$TPA(OMe)_2$ (127). 323
Figure V-14. Synthèse de l'édifice carbazole/BODIPY/carbazole (128) par couplage de Suzuki. 324
Figure V-15. Caractérisation RMN ^1H et ^{11}B de l'édifice carbazole/BODIPY/carbazole (128). 324
Figure V-16. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY gal_{12} (22). 326

Figure V-17. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du BODIPY gal_{12} bis bromé en positions β-pyrroliques (124). 327
Figure V-18. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé TPA/BODIPY/TPA (126) 328
Figure V-19. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé $TPA(OMe)_2$/BODIPY/$TPA(OMe)_2$ (127). 328
Figure V-20. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé carbazole/BODIPY/carbazole (128). 330
Figure V-21. Superposition des voltampérogrammes cycliques des BODIPYs 22 et 124. 332
Figure V-22. Voltampérogrammes cycliques du mélange TPA/BODIPY/TPA (126) + $PC_{61}BM$ et de la triphénylamine mono-bromée. 333
Figure V-23. Voltampérogramme cyclique du mélange $TPA(OMe)_2$/BODIPY/$TPA(OMe)_2$ (127) + $PC_{61}BM$ et de $TPA(OMe)_2$ (100). 334
Figure V-24. Voltampérogramme cyclique du mélange carbazole/BODIPY/carbazole (128) + $PC_{61}BM$. 335
Figure V-25. Courbes dans l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule à base du BODIPY 126 et de $PC_{61}BM$. 337
Figure V-26. Courbes dans l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule à base du BODIPY 126 et de $PC_{61}BM$, après un recuit à 70 °C pendant 10 min. 338
Figure V-27. Courbes dans l'obscurité et sous illumination de la meilleure cellule à base du BODIPY 127 et de $PC_{61}BM$. 339

Table des tableaux

Chapitre II. Élaboration de plateformes structurantes à base d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Tableau II-1. Liste exhaustive des combinaisons possibles pour $n = 3$ et $n = 4$. 61
Tableau II-2. Résultats d'oxydation avec une activation par $BF_3{\cdot}OEt_2$ 77
Tableau II-3. Résultats d'oxydation avec une activation par MsOH 77
Tableau II-4. Données spectroscopiques des composés 3a, 5, 7 et 8. 97

Chapitre III. Design et synthèse de BODIPYs dithiényles fusionnés latéralement

Tableau III-1. Conditions d'iodation électrophile testées pour l'obtention du 2-iodo-8-tolyle BODIPY (47) et 2,6-diiodo-8-tolyle BODIPY (48). 151
Tableau III-2. Bilan des conditions de bromation électrophile testées quant à l'obtention du 2-bromo-8-tolyle BODIPY (50) et 2,6-dibromo-8-tolyle BODIPY (51). 152
Tableau III-3. Conditions de bromation électrophile testées pour l'obtention du 2,6-dibromo-8-gallate BODIPY (53). 153
Tableau III-4. Conditions réactionnelles testées pour la synthèse du BODIPY 58. 158
Tableau III-5. Conditions réactionnelles testées pour la synthèse du BODIPY 68. 170
Tableau III-6. Données spectroscopiques du BODIPY 4T-tolyle (63-α), ses précurseurs et le BODIPY 4T-tolyle analogue (68). 187
Tableau III-7. Données spectroscopiques du BODIPY 4T-gallate (65-α) et de ses précurseurs. 187
Tableau III-8. Données spectroscopiques du BODIPY 2T-tolyle (75-α) et de ses précurseurs. 189
Tableau III-9. Données de voltampérométrie cyclique des BODIPYs 4T-tolyle. 192
Tableau III-10. Données de voltampérométrie cyclique des BODIPYs 4T-gallate. 193
Tableau III-11. Données de voltampérométrie cyclique des BODIPYs 2T-tolyle. 194
Tableau III-12. Données spectroscopiques UV-visible des BODIPYs 76 et 78. 197
Tableau III-13. Données électrochimiques du BODIPY 76, obtenues par voltampérométrie cyclique. 199
Tableau III-14. Données électrochimiques du BODIPY 78, obtenues par voltampérométrie cyclique. 202
Tableau III-15. Données spectroscopiques UV-visible des BODIPYs 71, 81, 83 et 84*. 212
Tableau III-16. Données électrochimiques des BODIPYs 81 et 83, obtenues par voltampérométrie cyclique. 213
Tableau III-17. Données spectroscopiques des BODIPYs 84, 87 et 88. 218
Tableau III-18. Données électrochimiques de la dyade 88, obtenues par voltampérométrie cyclique. 218

Chapitre IV. Assemblages moléculaires à base de BODIPY, DPPs et triphénylamines pour la concentration d'énergie

Tableau IV-1. Données spectroscopiques des BODIPYs 39, 91 et 92. 235
Tableau IV-2. Données électrochimiques du BODIPY 91, obtenues par voltampérométrie cyclique. 236
Tableau IV-3. Conditions réactionnelles utilisées pour la synthèse de TDPP 24 et 23. 245
Tableau IV-4. Données spectroscopiques des DPPs 95a, 95b, 97, 24 et 23. 247
Tableau IV-5. Données électrochimiques des DPPs 95a, 95b, 97, 24 et 23, obtenues par voltampérométrie cyclique. 249

Tableau IV-6. Données spectroscopiques des triphénylamines 99 et 80. 257
Tableau IV-7. Données électrochimiques des triphénylamines commerciale et 100, obtenues par voltampérométrie cyclique..... 258
Tableau IV-8. Données électrochimiques de la triade TPA/TDPP/BODIPY (108) et de ses modèles obtenues par voltampérométrie cyclique..... 278
Tableau IV-9. Données électrochimiques de la triade TPA/PDPP/BODIPY (113) et de ses modèles obtenues par voltampérométrie cyclique..... 279
Tableau IV-10. Données électrochimiques de la triade $TPA(OMe)_2$/TDPP/BODIPY (118) et de ses modèles obtenues par voltampérométrie cyclique..... 280
Tableau IV-11. Données électrochimiques de la triade $TPA(OMe)_2$/PDPP/BODIPY (119) et de ses modèles obtenues par voltampérométrie cyclique..... 281
Tableau IV-12. Données spectroscopiques des dyades TPA/BODIPY (102) et $TPA(OMe)_2$/BODIPY(114). 283
Tableau IV-13. Données spectroscopiques des triades à base de PDPP (113 et 119) et leurs modèles associés..... 284
Tableau IV-14. Données spectroscopiques de la triade à base de TDPP (108) et ses modèles associés. 288
Tableau IV-15. Données spectroscopiques de la triade à base de TDPP (118) et ses modèles associés. 289
Tableau IV-16. Évolution des caractéristiques photovoltaïques d'une cellule composée de la triade 113/$PC_{61}BM$ en fonction des recuits thermiques effectués..... 307

Chapitre V. Synthèse de matériaux de type *p* à base de BODIPY et amines tertiaires pour des applications photovoltaïques

Tableau V-1. Données spectroscopiques des BODIPYs 22, 124, 126, 127 et 128. 325
Tableau V-2. Données électrochimiques des BODIPYs 22, 124, 126, 127 et 128, obtenues par voltampérométrie cyclique..... 331
Tableau V-3. Calculs des énergies associées à un transfert d'électron photoinduit des modules amines aromatiques tertiaires vers le BODIPY. 336

Liste des publications

"A detailed analysis by ultrafast spectroscopy of multiple photo-reactions in a light-harvesting molecular triad with over-lapping spectra." Roland, T.; Heyer, E.; Liu, L.; Ruff, A.; Ludwigs, S.; Ziessel, R.; Haacke, S. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, in preparation.

"α-Fused Dithienyl BODIPYs Synthesized by Oxidative Ring Closure." Heyer, E.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 9, 2330-2333.

"Mono-functionalized dibenzo[*g,p*]chryenes for cascade energy transfer." Heyer, E.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3388–3393.

"Rational Design of New Thiazolo-Thiazole Dyes as Input Energy Units in Molecular Dyads." Ziessel, R.; Nano, A.; Heyer, E.; Bura, T.; Retailleau, P. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2582–2588.

"Design and synthesis of sulfonetainic diketopyrrolopyrrole (DPP) laser dyes." Mula, S.; Hablot, D.; Jagtap, K.K.; Heyer, E.; Ziessel, R. *New J. Chem.* **2012**, *37*, 2, 303-308.

Communications orales

"Energy Concentrators based on BODIPY Dyes: Synthesis and Application." Heyer, E., 96th CSC, Québec (QC, Canada), **May 28th 2013**.

"Molecular assemblies for multi-steps energy (electron) transfer: Synthesis and ultrafast spectroscopy." Heyer, E.; Roland, T. 1st Rhin-Solar Workshop, Mittelwihr (France), **May 31st 2012**.

"Supramolecular Features for the Recognition of DNA Damage." 1st Supramolecular Summer School, Montreal (QC, Canada), **July 2009**.

Elodie HEYER

Élaboration d'édifices multi-chromophoriques à base de DPPs et BODIPYs : vers des applications photovoltaïques

Résumé de thèse

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont consisté en l'élaboration d'édifices multi-chromophoriques pour des applications en cellules solaires organiques. La conception de ces nouveaux matériaux a été guidée par trois paramètres : (i) l'augmentation de la planéité pour une meilleure organisation intermoléculaire ; (ii) la modulation de la fenêtre spectrale d'absorption pour capter un maximum de photons ; (iii) l'enrichissement électronique des matériaux pour faciliter la séparation des charges. Notre choix s'est porté sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques, de part leurs propriétés structurantes bien connues. La synthèse du 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysène a été réalisée par des réactions de type Scholl intramoléculaires, puis sa dérivatisation a permis de synthétiser des matériaux correspondants. La mono-fonctionnalisation d'un synthon benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène a également été effectuée. Des BODIPYs dithiényles α-fusionnés ont ensuite été synthétisés selon une procédure originale de couplages oxydants intramoléculaires, permettant d'obtenir des composés plans, fonctionnalisés et fonctionnalisables, tout en contournant la chimie contraignante du pyrrole. L'obtention de dyades et triades à base de DPPs, de BODIPY et de triphénylamines ont permis d'obtenir des composés panchromatiques et d'étudier les phénomènes d'extinction de la fluorescence par spectroscopies statiques et ultrarapides. Un dernier projet a porté sur des édifices de type D-A-D à base de BODIPYs et amines aromatiques tertiaires.

Mots clés : cellules photovoltaïques, BODIPY, dicétopyrrolopyrrole, triphénylamine, dibenzo[*g,p*]chrysène, benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophène, couplage oxydant, transfert d'énergie, transfert d'électron

Summary

The projects developed in this thesis consisted in the elaboration of multi-chromophoric scaffolds towards applications in bulk heterojunction organic solar cells. The design of the materials was guided by three main parameters: (i) the increase of the planarity to observe a better intermolecular organization; (ii) the broadening of the spectral absorption window in order to maximize the number of absorbed photons; (iii) the increase of the electronic density in order to facilitate the charge separation. First, the structural properties of mono-functionalized polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were investigated with the synthesis of 2-bromodibenzo[*g,p*]chrysene by Scholl type reactions, followed by its functionalization and the development of related materials. Then we also focused on another PAH: benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophene and its subsequent functionalization. α-Fused dithienyl BODIPYs were then built according to an original procedure based on intramolecular oxidative coupling reactions. Substituted and functionnalizable planar compounds were obtained bypassing the instability of the pyrrole ring chemistry. Subsequently, the elaboration of dyads and triads based on DPPs, BODIPY and triphenylamines led to the examination of the fluorescence quenching processes by static and ultrafast spectroscopies. A last project consisted in the study and applications of D-A-D edifices based on BODIPYs and ternary aromatic amines.

Keywords: Solar cells, BODIPY, diketopyrrolopyrrole, triphenylamine, dibenzo[*g,p*]chrysene, benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]trithiophene, oxidative coupling, energy transfer, electron transfer