NNT : 2024AIXM0002

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 11 janvier 2024 par

Benjamin MOUROT

Exploration de nouveaux chromophores dérivés de polyméthines couplées

Discipline
Sciences chimiques

École doctorale
ED250 Sciences chimiques de Marseille

Laboratoire
Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM)

Composition du jury

Françoise ROBIN-LE GUEN PR Université de Rennes	Rapportrice
Lionel SANGUINET PR Université d'Angers	Rapporteur
Gilles ULRICH DR Université de Strasbourg	Examinateur
Yoann COQUEREL DR Aix-Marseille Université	Président du jury
Simon PASCAL CR Aix-Marseille Université	Co-directeur de thèse
Olivier SIRI DR Aix-Marseille Université	Directeur de thèse

Affidavit

Je soussigné, Benjamin MOUROT, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Simon PASCAL et d'Olivier SIRI, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Marseille, le 21 octobre 2023



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Production scientifique

Publications :

1. "**Tris-benzo[cd]indole Cyanine Enables the NIR-photosensitized Radical and Thiol-ene Polymerizations at 940 nm**"
   C. Elian, B. Mourot, C. Benbouziyane, J.-P. Malval, S. Lajnef, F. Peyrot, F. Massuyeau, O. Siri, D. Jacquemin,* S. Pascal,* D.-L. Versace* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e2023059. DOI: 10.1002/anie.202305963 *Angew. Chem.* **2023**, 135, e202305. DOI: 10.1002/ange.202305963 HAL archive: hal-04183684
2. "**Breaking azacalix[4]arenes into induline derivatives**"
   Z. Chen, G. Canard, O. Grauby, B. Mourot, O. Siri*
   Molecules. **2023**, *28*, 8113. 10.3390/molecules28248113
3. "**Insights into Extended Coupled Polymethines Through the Investigation of Dual UV to NIR Acidochromic Switches Based on Heptamethine-Oxonol Dyes**"
   B. Mourot.; V. Mazan, M. Elhabiri; R. Sarkar; D. Jacquemin; O. Siri; S. Pascal.*
   Chem. Sci. **2024**,

Présentations orales :

1. 01/03/2022 SupraMars – **UV-NIR Switches from Extended Coupled Polymethines** – Marseille (présentation orale)
2. 29/03/2022 Séminaire de la recherche de l'IUT – **UV-NIR Switches from Extended Coupled Polymethines** – Aix-en-Provence (Vulgarisation orale)
3. 11/07/2022 Séminaire CINaM – **Coupling Principle among polymethines** – Marseille – (présentation orale)
4. 13/10/2022 Journées Méditerranéennes Des Jeunes Chercheurs 2022 – **Coupled Polymethines: Towards a new family of dyes** – Nice (Poster)
5. 01/02/2023 PhotOnline 2023 – **Coupling Principle: Towards a new family of NIR absorbing dyes** (Présentation orale)
6. 31/03/2023 SCF PACA JdlC 2023 – **Synthesis and Spectroscopic study of new Coupled Polymethines: as NIR absorbing dyes** – Marseille (Présentation orale)

Posters :

1. 28/04/2022 10ème Journée Franco-Italienne de la Chimie 2022 – **Coupling Principle among polymethines** – Toulon (Poster)
2. 10/06/2022 Journée du laboratoire (CINaM) – **Coupling Principle among polymethines** – Cassis (Poster)
3. 27/06/2022 Journée scientifique de l'école doctorale des sciences chimiques - **Coupling Principle among polymethines** – Marseille (Poster – Prix poster doctorant 2ème année)
4. 13/10/2022 Journées Méditerranéennes Des Jeunes Chercheurs 2022 – **Coupled Polymethines: Towards a new family of dyes** – Nice (Poster)
5. 31/03/2023 SCF PACA JdlC 2023 – **Investigation of Dicationic and Zwitterionic Coupled Polymethines** – Marseille (Poster)
6. 26–28/06/2023 Congrès SCF 2023 – **Coupled Polymethines: Towards a New Family of Zwitterionic Dyes**– Nantes (Poster)

Résumé

Les applications contemporaines liées à la bio-photonique, à l'optique ou à la conversion de l'énergie solaire requièrent le développement de colorants du proche infrarouge (PIR). La préparation de telles molécules n'étant pas triviale, les colorants de la famille des polyméthines cyanines se sont démarqués par le passé du fait de voies d'accès relativement simples et de nombreuses possibilités d'ingénierie moléculaire. Dans ce contexte, ces travaux de thèse sont centrés sur l'exploration d'une nouvelle stratégie d'accès aux colorants PIR basée sur le couplage de deux sous-unités polyméthines au sein d'un même chromophore. Le premier chapitre introduit différentes stratégies pour la conception de colorants PIR puis présente le principe de couplage et établie un état de l'art exhaustif des polyméthines couplées de la littérature. Dans le second chapitre, la synthèse et l'investigation des propriétés optiques de colorants polyméthines couplés zwitterioniques (**CP1**) élaborés autour d'un cœur résorcinol ont permis de rationaliser l'effet de l'extension de la sous-unité cationique. Le troisième chapitre comporte une étude portant sur des systèmes analogues dianioniques (**CP2**) et explorant l'effet de l'extension d'une sous-unité polyméthine anionique. Les chapitres quatre et cinq proposent une étude similaire sur des systèmes dicationiques (**CP3**) et zwitterioniques (**CP4**) conçus autour d'un cœur *m*-phénylènediamine. Le sixième chapitre propose enfin une approche des systèmes de types polyméthines couplées dissymétriques (**CP5**). Enfin, une conclusion générale est réalisée sur l'utilisation du principe de couplage au sein de systèmes π-étendus, aboutissant sur des perspectives de cette thèse.

Mots clés : Principe de couplage, polyméthines, colorants du proche infrarouge, cyanine, oxonol, zwitterion

Abstract

Contemporary applications linked to bio-photonics, optics or solar energy conversion require the development of near infrared (NIR) dyes. The preparation of such molecules being tedious, dyes from the polymethine cyanine family have stood out in the past due to relatively simple access routes and numerous possibilities for molecular engineering. In this context, this thesis work focuses on the exploration of a new strategy for accessing NIR dyes based on the coupling of two polymethine subunits within the same chromophore. The first chapter introduces different strategies for the design of NIR dyes then presents the coupling principle and establishes an exhaustive state of the art of coupled polymethines within the literature. In the second chapter, the synthesis and investigation of the optical properties of zwitterionic coupled polymethines (**CP1**) developed around a resorcinol core made it possible to rationalize the effect of the extension of the cationic subunit. The third chapter includes a study on dianionic systems (**CP2**) and explores the effect of the extension of an anionic polymethine subunit. The fourth and fifth chapters offer a similar investigation on dicationic (**CP3**) and zwitterionic systems (**CP4**) designed around a *m*-phenylenediamine core. The sixth chapter then deals with an approach to systems of asymmetric coupled polymethine (**CP5**). Finally, a general conclusion is brought regarding the use of the coupling principle within π-extended systems, together with potential perspectives on this work.

Keywords: coupling principle, polymethines, near infrared dyes, cyanine, oxonol, zwitterion

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) et plus particulièrement au sein du département Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels (IMMF). Ces travaux ont fait l'objet d'un financement de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR – Projet SOCOOL). Je remercie en premier lieu Pierre Müller, directeur de ce laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens ensuite à adresser mes remerciements à Madame Françoise Robin-Le Guen, professeure à l'ISCR de Rennes, et à Monsieur Lionel Sanguinet, professeur à l'université d'Angers, pour avoir accepté d'endosser le rôle de rapporteur de ce travail de thèse. Mes remerciements vont également à Monsieur Yoann Coquerel, directeur de recherche à l'ISm2, ainsi qu'à Monsieur Gilles Ulrich, directeur de recherche à l'ICPEES, qui ont accepté de faire partie des membres du jury pour la défense de ces travaux.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude envers Olivier Siri, directeur de recherche au sein de l'axe IMMF du CINaM, pour m'avoir accueilli dans son équipe pour ces trois années, pour ses encouragements ainsi que ses qualités scientifiques et humaines.

Ces remerciements vont également à Simon Pascal, chargé de recherche désormais localisé à Nantes, pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sous sa direction lors de cette thèse, malgré ma faible expérience en synthèse organique à l'époque. J'ai eu l'occasion d'approfondir mes maigres connaissances sur les fameuses cyanines qui m'avaient marqué lors de mon master. Merci de m'avoir fait confiance pour la réalisation de ces travaux, de m'avoir encouragé tout au long de ces trois années, mais aussi pour la partage de ton expertise sur les chromophores.

Bien entendu, je remercie également les autres membres permanents de l'équipe IMMF, à savoir : Gabriel Canard pour son humour et ses taquineries constantes à propos de manque de culture musicale française ! Ensuite, Arnault Heynderickx pour son expertise sur les systèmes photochromiques, et Vladimir Loskin pour son expertise sur les systèmes de type spiropyranes (non, je n'ai pas réussi à préparer le dérivé de benzo[*cd*]indole en suivant les protocoles des vieilles thèses allemandes). Je remercie également Elena Zaborova pour m'avoir laissé envahir deux de ses sorbones pendant ces six mois où j'ai dû déménager de ma sorbonne habituelle car nous étions trop nombreux à travailler en même temps. Je tiens également à remercier Christine Videlot-Ackermann qui a encadré mes trois comités de suivi individuels de thèse et a su faire pression sur l'administration de ce côté-là. Concernant ces comités, je souhaite aussi exprimer ma gratitude à Damien Bonne et Cédric Colomban qui ont accepté d'évaluer la progression de ces travaux, et plus

particulièrement Romain Parret pour les nombreux petits projets de synthèse ou de pédagogie qui m'ont été confiés. Je remercie aussi Anthony Kermagoret, qui a intégré notre équipe en ce début d'année 2023, pour son implication dans la vie au laboratoire. Enfin, je souhaite aussi remercier Jean-Manuel Raimundo et Olivier Margeat, respectivement ancien et actuel responsable du département IMMF, pour leur rôle au sein de l'équipe.

Je tiens aussi à remercier Frédéric Brunel, responsable de la RMN, des solvants, de l'évacuation déchets, de la sécurité & prévention au travail (je n'oublie rien ?), qui avait le don d'appaître de nulle part pour m'interpeller « Where blouse ? » les rares fois où je l' « oubliais ».

Ces trois années n'auraient probablement pas été les mêmes sans mes collègues et amis. Je tiens tout d'abord à remercier Camil Benbouziyane pour son implication sur la préparation des sels d'aza-azuléniums lors de son stage en 2021, mais aussi pour les nombreux mèmes qu'il a concoctés à mon intention et les multiples passages au labo depuis la fin de son stage (et j'espère à la soutenance aussi !). Je remercie également Rachel Reboh pour sa contribution à la synthèse des plateformes dérivés de diaminoisophtalaldéhyde lors de son stage en 2022. Ces remerciements s'adressent aussi aux anciens du laboratoire, à savoir ,Jean-François Longévial, pour ses conseils de synthèse avisés, Bruno Salgues, fervent admirateur de Kirby, Sanjana Auditto, complice de nombreuses sorties en dehors du travail, Ariana Villarroel, elle aussi complice de nombreuses soirées, ainsi que mon grand Paul-Gabriel Julliard pour son stoïcisme remarquable, mais aussi Jonathan Phelipot pour les tours dans les calanques. Je tiens aussi à remercier ma camarade de bureau, Tatiana Munteanu, qui a su composé avec les humeurs changeantes de ma personne, au cours de ces trois années (si j'avais écrit ces lignes plus tard, tu aurais fait partie des anciens du labo'). Cela vaut aussi pour mon nouveau camarade de bureau (enfin nouveau, ça fait déjà onze mois !), Axel Bossavit, pour nos nombreuses discussions devant l'ordinateur. Je remercie également mon camarade d'escalade, Valentin Jubault, pour nos discussions synthétiques très poussées, nos longues sessions de jeu, ainsi que pour les nombreux conseils qu'il a su me prodiguer dans le domaine culinaire.

Je remercie aussi de nombreux autres amis du laboratoire, notamment Marcos Dahlem, avec qui j'ai partagé d'innombrables discussions sur les synthèses, mais aussi nos heures de jeux qui m'ont permis de décompresser les week-ends. Cela inclut également Gaëlle Nassar, qui m'a encouragé durant cette dernière ligne droite que représente la rédaction, mais aussi Karolína Salvadori, pour m'avoir permis de maintenir ma glycémie durant cette période. Je remercie également Anna Baidiuk, de passage au sein de notre équipe pendant ces derniers mois. Cette partie serait incomplète si je ne mentionnais pas les membres de l'équipe FUN, à savoir, Ignacio Ballesteros pour son humour hispanique (très) marqué et

l’organisation de journée pizza, Amine Kramdi pour nos nombreux discussions et Peeranuch Poungsripong, dites « Pew », pour sa bonne humeur. Quel vil malandrin je ferais si je ne mentionnais pas le fameux « Trio » ? Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Quentin Eynaud et Anass Khodr pour nos innombrables sorties, que ce soit dans les calanques, lors de séances shopping ou simplement pour partager de bons moments à trois. Un remerciement spécial va à ma grande Lydia Abbassi, qui m’encourage et veille sur moi quotidiennement depuis bientôt un an, à l’heure où j’écris ces lignes. Et je n’oublie pas Hugo Crenner, qui, malgré son passage éphémère au CINaM, participait activement à la bonne humeur quotidienne (j’espère te voir à la soutenance mon grand !).

Je tiens également à remercier ma famille, et plus particulièrement ma mère, qui a su me soutenir à distance durant ces trois années.

Ces travaux ne seraient pas ce qu’ils sont sans l’aide de nombreux contributeurs. À ce titre, je tiens donc à remercier Gaëlle Hisler et Valérie Monnier pour les (nombreuses) analyses par spectrométrie de masse ainsi que Michel Giorgi, qui a réussi à extraire des structures cristallines à partir des semblant de cristaux que j’arrivais à produire. J’exprime également ma gratitude à Valérie Mazan et Mourad Elhabiri, de l’université de Strasbourg, pour leur solide expertise concernant les titrages acido-basiques par suivi spectroscopique, ainsi que Rudraditya Sarkar, Carmelo Naim et Denis Jacquemin, de l’université de Nantes, pour tous les calculs théoriques qui ont grandement contribués à élucider beaucoup de questionnement durant ces travaux.

Je remercie aussi mes amis de longues dates, qui m’ont permis de penser à autre chose que les cyanines couplées au cours de ces dernières années, et plus particulièrement Bryan Carré, Émilien Mengel, anciens camarades de master, ainsi que Nadir Bounoua et Yoann Jacquemin (j’espère avoir le plaisir de vous voir lors de ma soutenance !).

Table des matières

Liste des abréviations : **1**

Chapitre I – Introduction générale aux chromophores proche infrarouge et aux polyméthines couplées **3**

I – A) Les colorants du PIR et leurs applications 3

I – A) 1) Matériaux pour l'optoélectronique 3

I – A) 2) Imagerie médicale 4

I – B) Ingénierie des chromophores du PIR 5

I – B) 1) Extension du système π-conjugué 5

I – B) 2) L'induction d'un dipôle (*push–pull*) 12

I – B) 3) Le cas des polyméthines 13

I – C) Le principe de couplage, un aspect peu étudié des polyméthines 18

I – C) 1) Qu'est-ce que le principe de couplage des polyméthines ? 18

I – C) 2) État de l'art relatif aux polyméthines couplées (CoPo) 19

I – D) Conclusion sur l'état de l'art & objectifs de ces travaux 48

Chapitre II – Les polyméthines couplées de types heptaméthine oxonol – CP1 **51**

II – A) Synthèse des précurseurs 52

II – A) 1) Synthèse d'une plateforme de type dihydroxyisophtalaldéhyde 52

II – A) 2) Synthèse des synthons hétérocycliques chargés 54

II – B) Synthèse des polyméthines couplées de type **CP1** 59

II – C) Étude des propriétés optiques 70

II – C) 1) Les (bis-)spiropyranes et leurs caractéristiques 71

II – C) 2) Spectroscopie d'absorption électronique en solution 72

II – C) 3) Étude de l'acidochromisme à l'état solide 81

II – C) 4) Spectroscopie de fluorescence 83

II – C) 5) Discussion des résultats 90

II – D) Conclusion du chapitre II 96

II – E) Prolongation et perspectives 97

II – E) 1) Élongation du système π conjugué 97

II – E) 2) Utilisation de nouveaux hétérocycles 101

II – E) 3) Introduction d'une polyméthine couplée en jonction brisée d'or 102

Chapitre III – Vers des polyméthines couplées étendues dianioniques – CP2 **105**

III – A) Synthèse des précurseurs 106

III – B) Synthèse des polyméthines couplées de type **CP2** 107

III – C) Étude des propriétés optiques 116

III – C) 1) Spectroscopie d'absorption électronique en solution 116

III – C) 2) Spectroscopie de fluorescence 124

III – C) 3) Discussion des résultats 129

III – D) Conclusion du chapitre III 133

III – E) Prolongation et perspectives 134

III – E) 1) Augmentation du caractère attracteur des sous-unités 134

III – E) 2) Élongation du système π-conjugué 135

III – E) 3) Utilisation de nouveaux hétérocycles 136

III – E) 4) Systèmes dissymétriques 137
Chapitre IV – Vers des polyméthines couplées étendues dicationiques – CP3 139
IV – A) Synthèse des plateformes dérivées de *m*-phénylènediamine et rappel des précurseurs 139
IV – B) Synthèse des polyméthines couplées **CP3** 144
IV – C) Étude électrochimiques des composés **CP3** et **CP3'** 147
IV – D) Étude des propriétés optiques 149
IV – D) 1) Spectroscopie d'absorption électronique en solution 149
IV – D) 2) Spectroscopie de fluorescence 154
IV – E) Conclusion du chapitre IV 159
IV – F) Prolongation et perspectives 160
IV – F) 1) Stabilisation de l'état cationique 160
IV – F) 2) Élongation du système π conjugué 161
II – E) 1) a) Homologation des plateformes isophtalaldéhydes 161
IV – F) 1) Présence d'un proton arrachable 162
Chapitre V – Les polyméthines couplées de types heptaméthines cyanine – CP4 165
V – A) Précurseurs utilisés dans ce chapitre 165
V – A) 1) Précurseurs électroattracteurs 165
V – B) Synthèse des polyméthines couplées de type **CP4** 167
V – C) Étude électrochimiques des composés **CP4** et **CP4'** 172
V – D) Étude des propriétés optiques 176
V – D) 1) Spectroscopie d'absorption électronique en solution 176
V – D) 2) Spectroscopie de fluorescence 181
V – E) Conclusion du chapitre V 186
V – F) Perspectives du chapitre V 187
V – F) 1) Homologation du système π 187
V – F) 2) Présence d'un proton arrachable 188
Chapitre VI – Vers des méropolyméthines couplées – CP5 189
VI – A) Synthèse de la plateforme aromatique 190
VI – B) Synthèse des polyméthines couplées de type **CP5** 194
VI – C) Analyse de monocristaux par diffraction des rayons X 198
VI – D) Étude électrochimique des **CP5** 200
VI – E) Étude des propriétés optiques 202
VI – E) 1) Spectroscopie d'absorption électronique en solution 202
VI – E) 2) Spectroscopie de fluorescence 206
VI – F) Conclusion du chapitre VI 208
V – F) Perspectives du chapitre VI 210
V – F) 1) Condensation de diverses amines 210
V – F) 2) Oxydation chimique 211
V – F) 3) Extension du côté des groupements terminaux donneurs 211
Conclusion générale 213
Partie expérimentale 215
General remarks and analysis conditions 215
Synthesis of precursors and dyes 219
Single crystal X-Ray diffraction analysis 305
Références bibliographiques 317

Liste des abréviations :

HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
PIR	Proche InfraRouge
CoPo	Polyméthines Couplées
NIR	*Near InfraRed*
SWIR	*ShortWave InfraRed*
λ	Longueur d'onde
UV	UltraViolet
MIR	Moyen InfraRouge
DABQDI	DiAminoBenzoQuinoneDiImine
GEA	Groupement ÉlectroAttracteur
D	Donneur
A	Accepteur
BLA	Alternance de longueurs de liaisons
ε	Coefficient d'extinction molaire
BODIPYs	BOre-DIPYrométhène
FDA	*Food and Drugs Administration*
ICG	IndoCyanineGreen
NBS	*N*-BromoSuccinimide
ϕ	Rendement quantique de fluorescence
SN_{Ar}	Substitution Nucléophile Aromatique
DDQ	2,3-Dicyano-5,6-Dichloro-1,4-benzoQuinone
DRX	Diffraction des Rayons X
LED	*Light-Emitting Diode*
BQMI	BenzoQuinoneMonoImine
TFA	acide TriFluoroAcétique
DBU	1,5-DiazaBicyclo[5.4.0]Undéc-5-ène
TCI	Transfert de Charge Intramoléculaire
dsp	DiSpiroPyrane
sp	SpiroPyrane
PIFA	(bis(trifluoroacétoxy)iodo)benzène
DiBAL-H	Hydrure de DiisoButylALuminium
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
MC	MéroCyanine
CEISAM	Chimie et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation
ECPM	Équipe Chimie Bioorganique et Médicinale

PVP	PolyVinylPyrrolidone
ΔSS	Déplacement de Stokes
τ	Temps de vie de fluorescence
sh	*Shoulder* (épaulement)
Cy	Cyanine
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
NICS	*Nucleus-Independent Chemical Shift*
NOESY	Spectroscopie à effet nucléaire Overhauser
CFL	*Compact Fluorescent Lamp*
$E_T(30)$	Paramètre de polarité du solvant
ESIPT	*Excited State Intramolecular Proton Transfer*
TMEDA	TétraMéthylÉthylèneDiAmine
CV	Voltamporémétrie Cyclique
SCE	*Saturated Calomel Electrode*
Ex	Excitation
Em	Émission
NIS	*N*-Iodo Succinimide
CAN	$Cérium^{IV}$ Ammonium Nitrate
ε_{diel}	Constante diélectrique

Chapitre I – Introduction générale aux chromophores proche infrarouge et aux polyméthines couplées

Les molécules organiques π-conjuguées sont capables d'absorber des photons, ce qui leur permet d'atteindre un état électronique excité. La quantité d'énergie absorbée par les molécules organiques est généralement liée à l'écart énergétique entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (*Highest Occupied Molecular Orbital* ou « HOMO ») et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ou « LUMO »). Plus cet écart d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO est faible, plus le chromophore peut absorber des photons de basse énergie, et donc de longueurs d'ondes élevées. Les intérêts de modifier les longueurs d'ondes d'absorption des chromophores en modulant leur écart HOMO-LUMO sont multiples et résident principalement dans leurs potentielles applications. Au cours de ce chapitre bibliographique, une première partie est dédiée aux applications des colorants du proche infrarouge (abrévié « PIR » à l'avenir), suivie d'une discussion sur les différentes stratégies visant à les concevoir. Enfin, une troisième section sera dédiée à la présentation des polyméthines couplées (abrévié « CoPo »), accompagnée d'une rétrospective des CoPo recensées dans la littérature, avec une emphase sur leurs synthèses et leurs propriétés optiques.

I – A) Les colorants du PIR et leurs applications

I – A) 1) Matériaux pour l'optoélectronique

De par leurs propriétés optiques d'absorption, les colorants du PIR peuvent être utilisés à des fins de conceptions de photodétecteurs permettant de détecter la lumière au-delà des capacités humaines.[1,2] Leur caractère semi-conducteur permet également la préparation de transistors organiques.[3] La photo-conversion de l'énergie solaire représente aussi un domaine d'intérêt majeur du fait de la crise énergétique actuelle. En effet, les cellules photovoltaïques sont des dispositifs permettant de convertir l'énergie des photons émis par le Soleil sous forme d'électricité. Bien qu'il existe des cellules solaires basées sur des semi-conducteurs inorganiques, d'autres incorporent des colorants organiques du PIR ayant des propriétés de semi-conducteurs de par le faible écart énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO.[4] L'utilisation de tels chromophores permet ainsi d'étendre la plage de longueur d'onde capturée par les cellules solaires, notamment au domaine de l'infrarouge (IR) (Figure 1). Cette capacité à exploiter une plus grande partie du spectre solaire permet d'augmenter le rendement global de photo-conversion d'énergie solaire de ces dispositifs.

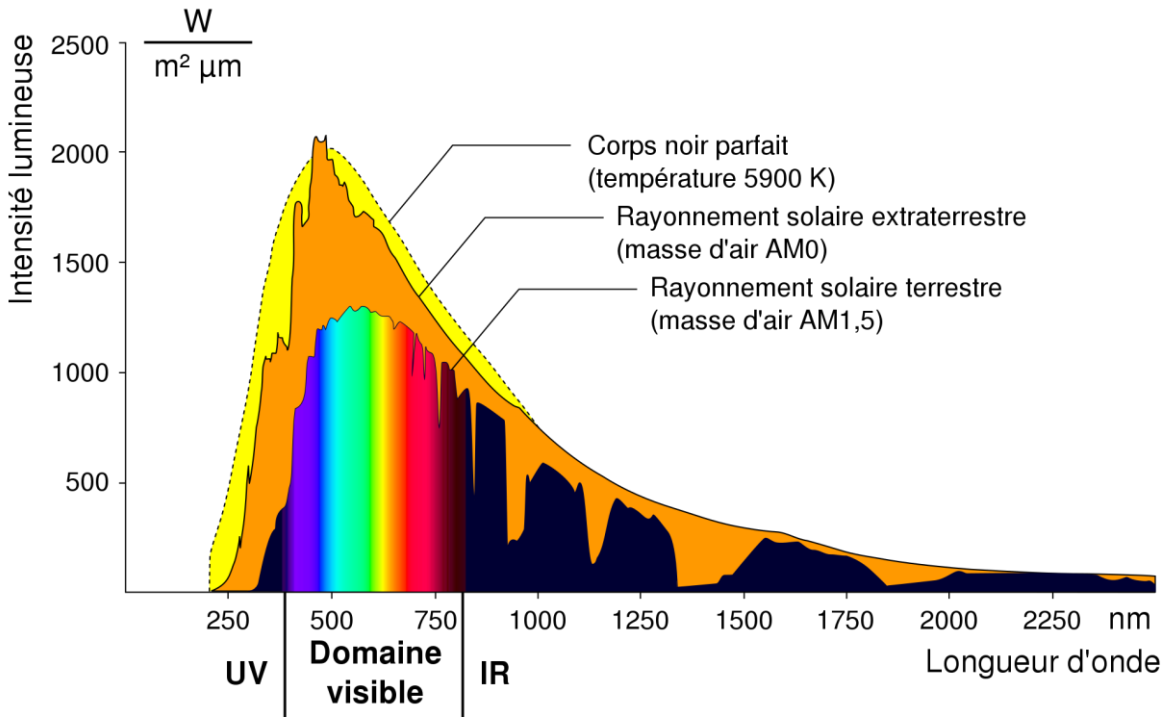


Figure 1 : Représentation du spectre solaire théorique, extraterrestre et après avoir traversé 1,5 atmosphère terrestre.[5]

I – A) 2) Imagerie médicale

Les chromophores du PIR ont également une gamme d'applications importantes en imagerie médicale. D'une part, ils impliquent des irradiations moins énergétiques, limitant ainsi les dommages photo-induits. D'autre part, le PIR correspond à plusieurs fenêtres de transparences optiques des milieux biologiques (Figure 2), permettant ainsi de meilleures pénétration et récolte de la lumière dans les tissus biologiques.[6] Les colorants PIR sont ainsi utilisés en tant que sondes afin de réaliser des études sur des processus biologiques *in vivo*,[7] en tant qu'agents de contraste pour permettre des diagnostiques de tumeurs par bio-imagerie (de fluorescence ou photoacoustique)[8,9] ou encore en tant qu'agents photosensibles pour des applications en thérapie photodynamique, technique permettant le traitement de cancer sous irradiation.[10]

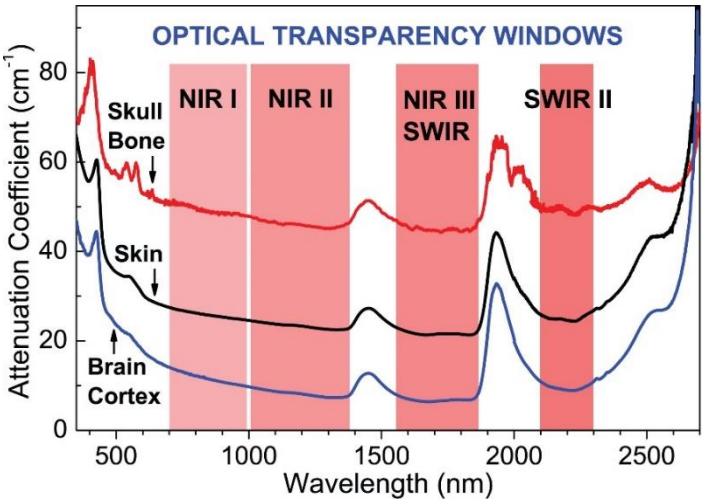


Figure 2 : Fenêtres de transparence des milieux biologiques (NIR : *near-infrared* ; SWIR : *shortwave infrared*).[6]

I – B) Ingénierie des chromophores du PIR

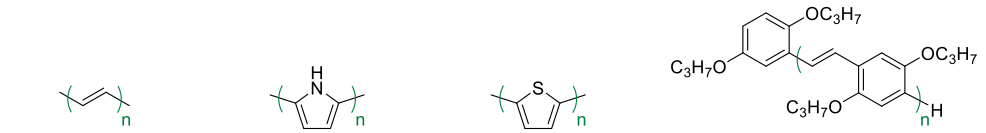
De manière générale, plusieurs stratégies permettent de déplacer les propriétés d'absorption d'un composé organique vers le rouge et celles-ci ont été décrites à multiples reprises dans des revues.[11–13] Par exemple, une augmentation de la distance de délocalisation électronique au travers du système π engendre un déplacement bathochrome des propriétés optiques. L'aromaticité ainsi que la planéité du système π sont aussi des critères importants. Enfin, l'induction d'un transfert de charge permet aussi de réduire l'écart énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO.

I – B) 1) Extension du système π-conjugué

I – B) 1) a) Stratégie d'extension du système conjugué

L'élongation du système π-conjugué se traduit par un ajout successif d'unités éthylènes au sein d'une molécule. De telles espèces s'inscrivent dans la catégorie des polyènes. L'exemple le plus simple est celui du *trans* poly-acétylène **I-1**, dont la structure ainsi que les propriétés optiques sont indiquées sur la Figure 3 en fonction du nombre d'unité monomérique.[14] En effet, un déplacement bathochrome de l'absorption est observé avec l'augmentation du nombre de motifs, dû à la diminution du gap énergétique. Cependant, la diminution de l'écart énergétique n'est pas continue et un plateau de l'évolution des propriétés optiques est rapidement atteint. Ce plateau est défini par la longueur de conjugaison effective a sein du chromophore et dépend directement de phénomènes de torsion dans l'espace limitant la conjugaison, mais aussi de potentiels phénomènes d'isomérisation et d'oxydation du polyène. Une stratégies permettant de pallier ces phénomènes consiste en la rigidification du système π, notamment via l'insertion d'hétéroéléments comme dans les poly-pyrroles **I-2** et poly-thiophènes **I-3**, qui possèdent une meilleure résistance à l'oxydation ainsi qu'au photoblanchiment.[15] Il est cependant

important de noter que pour les oligomères **I-2**, le caractère aromatique du pyrrole induit une limitation du déplacement bathochrome à 413 nm. En revanche, le caractère aromatique marqué du thiophène favorise la délocalisation et permet d'atteindre un plateau à 725 nm. Ce plateau est typiquement observable à partir d'oligomères relativement petits, d'une dizaine d'unité notamment. C'est par exemple le cas du dérivé de poly(*p*-phénylène vinylène) **I-4**, dont le plateau optique a été identifié à 11 unités, entraînant un maximum d'absorption à 481 nm.[16]



I-1
n = 2, λ_{max} = 218 nm
n = 3, λ_{max} = 270 nm
n = 4, λ_{max} = 302 nm
n = 6, λ_{max} = 365 nm
n = 10, λ_{max} = 443 nm
n = ∞, λ_{max} = 689 nm

I-2
n = 1, λ_{max} = 208 nm
n = 2, λ_{max} = 285 nm
n = 3, λ_{max} = 345 nm
n = ∞, λ_{max} = 413 nm

I-3
n = 1, λ_{max} = 231 nm
n = 2, λ_{max} = 301 nm
n = 3, λ_{max} = 352 nm
n = ∞, λ_{max} = 725 nm

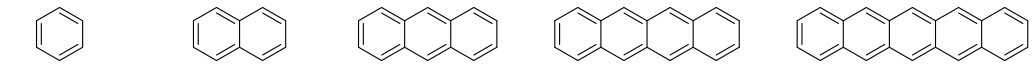
I-4
n = 1, λ_{max} = 354 nm
n = 2, λ_{max} = 401 nm
n = 3, λ_{max} = 431 nm
n = 5, λ_{max} = 460 nm
n = 7, λ_{max} = 472 nm
n = 11, λ_{max} = 481 nm

Figure 3 : Exemples d'extension du système π-conjugué au sein de différents oligomères.

Afin d'outrepasser cette limitation de torsion dans l'espace, nuisant à la délocalisation sur l'ensemble du système π-conjugué, il est possible de rigidifier entièrement le système, ce qui va induire une planéité à la structure. C'est le cas des dérivés aromatiques de la famille des acènes, qui consistent en des systèmes aromatiques fusionnés étendus.

I – B) 1) b) Stratégie d'extension du système aromatique

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont formés par fusion de plusieurs benzène **I-5a**.[17,18] Ce dernier possède une absorption relativement intense dans l'UV centrée à 190 nm ainsi que des bandes moins intenses s'étendant jusqu'aux alentours de 270 nm.[19] Dans le cas du naphtalène **I-5b**, de l'anthracène **I-5c**, du tétracène **I-5d** et du pentacène **I-5e**, ces bandes atteignent des longueurs d'onde respectives jusqu'à 320, 380, 500 et 590 nm.[20–22]



I-5a
λ_{max} ~ 270 nm

I-5b
λ_{max} ~ 320 nm

I-5c
λ_{max} ~380 nm

I-5d
λ_{max} ~500 nm

I-5e
λ_{max} ~590 nm

Figure 4 : Structures et longueurs d'ondes d'absorptions maximales des dérivés d'acènes.

Toutefois, ces composés sont sensibles à des conditions aérobiques, et plus la structure sera étendue, plus cette instabilité en présence d'oxygène sera marquée. C'est notamment le cas d'oligomères plus importants, tel que l'heptacène, qui n'a pu être isolé que dans une matrice protectrice de poly(méthyl méthacrylate) et qui générait des peroxydes en présence de dioxygène.[23] De plus, des dérivés de décacène[24] et de undécacène[25] ont été synthétisés

sur surface d'Au(111). Il est intéressant de noter que ces derniers peuvent dimériser sous irradiation. Une stratégie possible afin d'augmenter la stabilité à l'oxydation et à la dimérisation de tels composés est de les fonctionnaliser avec des groupements encombrants. Un exemple notable est celui des bis(trialkylsilyléthyne)acènes **I-6$_{3–7}$**, dont les propriétés optiques sont représentées sur la Figure 5 et montrent des bandes d'absorptions allant dans le PIR pour l'heptacène correspondant, au prix d'un effort synthétique important.[26]

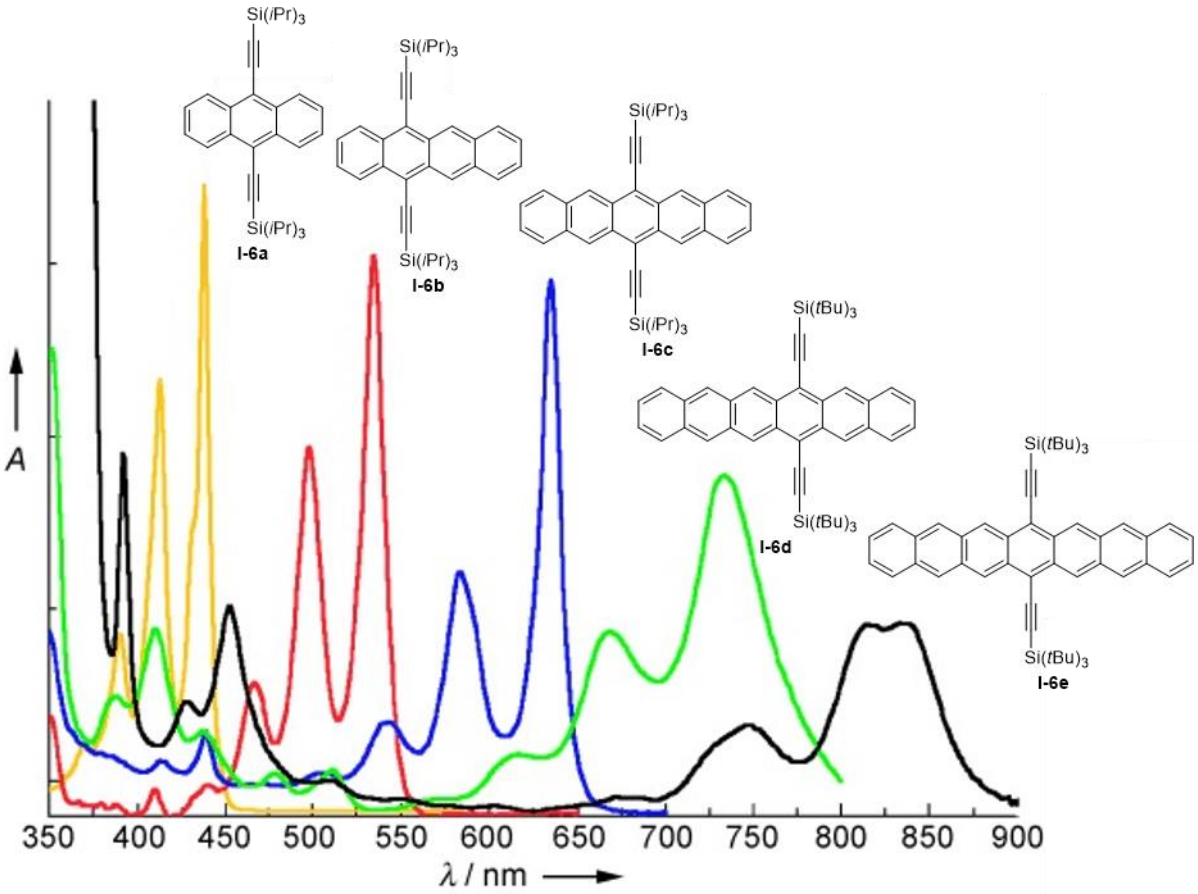


Figure 5 : Spectres d'absorption électronique des bis(trialkylsilyléthyne)acènes **I-6a–e**.[27]

Des exemples de nonacènes fonctionnalisés **I-7a** et **I-7b** ont respectivement été publiés en 2010[28] et 2011[29], et présentent des absorptions dans le PIR ainsi qu'une stabilité accrue (Figure 6). Néanmoins, leur synthèse nécessite de nombreuses étapes. Il est important de remarquer qu'une autre stratégie visant à apporter de la stabilité à des systèmes acènes consiste à incorporer des hétéroatomes, au sein d'hétéroacènes.[30]

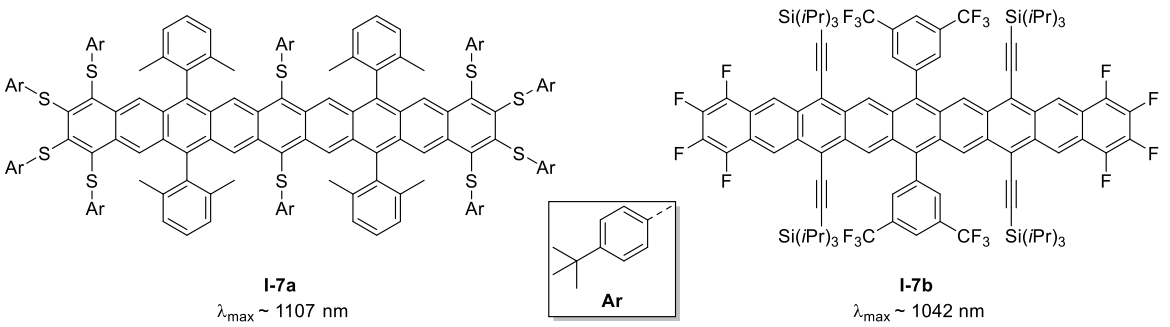


Figure 6 : Exemples de nonacènes fonctionnalisés.

Une autre famille notable de composés aromatiques polycycliques dérivés de celle des acènes est illustrée par les rylènes diimides **I-8a–e** (Figure 7). Ces derniers disposent d'une bonne stabilité ainsi que d'une bonne solubilité en solvant organique, voir aqueux, en fonctions des substituants présents sur la molécule. Les rylènes diimides présentent aussi une structure plus rigidifiée que celle des acènes, ce qui permet une extension du système π tout en maintenant une bonne planéité. Des oligomères de rylènes permettent alors l'accès à des perylènes, terrylènes, quarterrylènes,[31] pentarylènes et hexarylènes.[32] L'élongation de la structure permet ainsi d'atteindre le PIR, avec un effet hyperchromique notable, comme illustré en Figure 7.[33] Un exemple de dibenzopentarylène **I-9**, qui introduit deux nouveaux cycles aromatiques (ce qui correspond à un motif tétracène à la place d'un motif naphtalène), permet d'atteindre une absorption située au-delà de 1000 nm.[34]

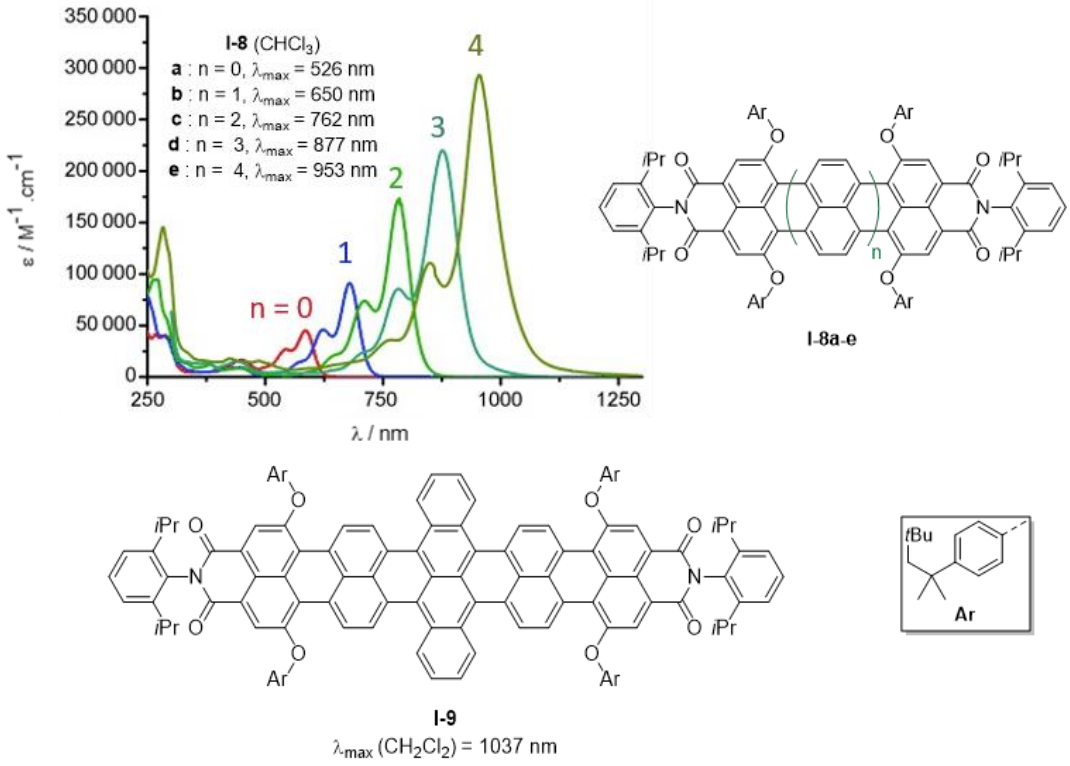
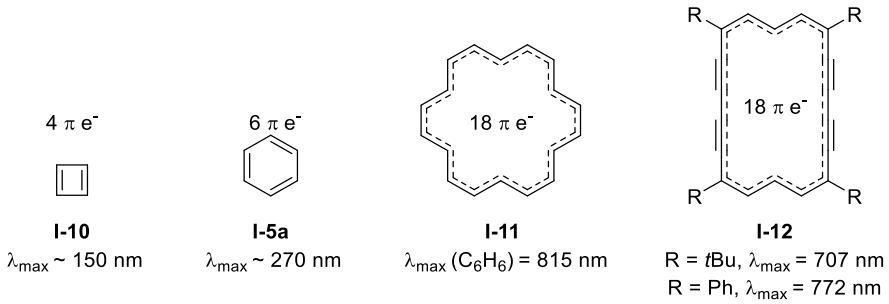


Figure 7 : Exemples de rylènes diimides et leur propriété optique. Spectres d'absorption électronique adaptés de la référence [33].

I – B) 1) c) Stratégie macrocyclique

L'élaboration de colorants PIR peut être basée sur une approche macrocyclique, c'est-à-dire sur des composés cycliques ayant un système π-conjugué étendu, ce qui induit une conjugaison virtuellement infinie. Parmi cette famille se trouve notamment les annulènes et leurs analogues comportant une ou plusieurs triples liaisons, les annulynes.[35] Sur la Figure 8 sont présentés le cyclobutadiène **I-10**,[36] le benzène **I-5a**,[19] le [18]annulène **I-11**,[37] et le tétrakysdéhydro[18]annulène **I-12**.[38] Ces molécules ne sont pas nécessairement aromatiques, en effet, dans l'exemple utilisé ci-dessous, le cyclobutadiène **I-10** est anti-aromatique. Néanmoins, il est possible d'atteindre le PIR avec de telles espèces, comme démontré avec le [18]annulène **I-11** qui possède 18 électrons π délocalisés de manière cyclique et une absorption située au-delà de 800 nm. De plus, il est possible de déplacer les propriétés optiques vers les basses énergies avec des dimères d'annulynes. Un exemple étant celui du tétrakysdéhydro[18]annulèno[20]annulène, dont la synthèse requiert cependant de nombreuses étapes.[39]



I-10 λ_{max} ~ 150 nm

I-5a λ_{max} ~ 270 nm

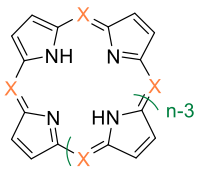
I-11 λ_{max} (C_6H_6) = 815 nm

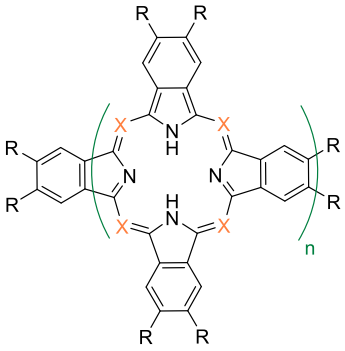
I-12 R = *t*Bu, λ_{max} = 707 nm; R = Ph, λ_{max} = 772 nm

Figure 8 : Exemples d'annulènes et d'annulynes.

Les porphyrinoïdes sont des macrocycles constitués de plusieurs hétérocycles pyrroliques, liés par des ponts (aza-)méthines, comportant 18 électrons π délocalisés. Les dérivés de porphyrines et de phtalocyanines sont des chromophores de structures planes et aromatiques caractérisés par la présence de multiples transitions électroniques, notamment, la bande de Soret qui est relativement intense avec un maximum aux alentours de 400 nm, et les bandes Q qui sont déplacées vers les basses énergies, généralement dans la région 600–800 nm (Figure 9).[11] Des systèmes de *méso*-pentafluorophényle porphyrines étendues, allant de la porphyrine **I-13c$_4$** (4 hétérocycles pyrroliques) à l'octadécaphyrine **I-13c$_{18}$** (18 hétérocycles pyrroliques, soit 80 électrons π) ont tous pu être isolés à partir d'une réaction *one-pot* et présentent des bandes de Soret graduellement déplacées vers le PIR avec l'augmentation du nombre de motif pyrrolique.[40] Des dimères et trimères de phtalocyanine **I-14c$_2$** et **I-14c$_3$** ont été préparés en 2006, mettant en évidence un déplacement des bandes Q dans le PIR.[41]

I-13a, X = CH, n = 1
λ_{max} = 619 et 529 nm
I-13b, X = N, n = 1
λ_{max} = 624 et 556 nm
I-13c, X = C(C_6F_5)
n = 4, λ_{max} = 411 nm
n = 6, λ_{max} = 567 nm
n = 8, λ_{max} = 638 nm
n = 10, λ_{max} = 745 nm
n = 12, λ_{max} = 773 nm
n = 14, λ_{max} = 898 nm
n = 16, λ_{max} = 939 nm
n = 18, λ_{max} = 953 nm





I-14a, X = CH, R = H, n = 1
λ_{max} = 662 et 596 nm
I-14b, X = N, R = H, n = 1
λ_{max} = 698 et 665 nm
I-14c, X = CH, R = Ar
n = 1, λ_{max} = 701 nm
n = 2, λ_{max} = 853 nm
n = 3, λ_{max} = 944 nm

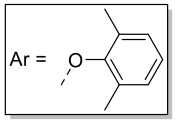
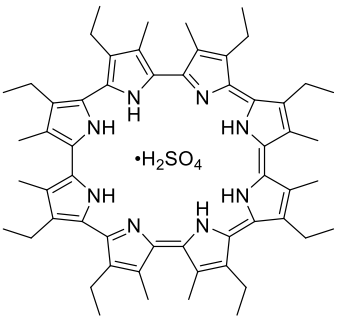
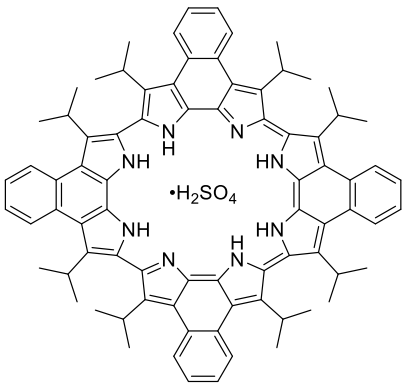


Figure 9 : Structures et propriétés d'absorption de macrocycles porphyrine **I-13a**, tétraazaporphyrine **I-13b**, des dérivés de méso-pentafluorophényle porphyrine étendues **I-13c$_{4–18}$** (gauche), ainsi que phtalocyanine **I-14a**, tétraazaphtalocyanine **I-14b** et des oligomères **I-14c$_{1–3}$** (droite).

Des poly-pyrroles cycliques alkylés et rigidifiés ont respectivement été synthétisés en 2002[42] et 2011.[43,44] Tandis que la base libre de **I-15b** possède un maximum d'absorption à 857 nm, des déplacements bathochromes remarquables sont observés pour les formes protonées **I-15a** et **I-15b**, avec des maxima centrés à 1112 et 1334 nm respectivement, tout en conservant des coefficients d'extinction molaire respectifs relativement élevés de 1,32×10^5 et 1,35×10^5 $M^{-1}.cm^{-1}$. Cet effet bathochrome est dû à la stabilisation de l'orbitale LUMO du composé, diminuant ainsi l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO.



I-15a
λ_{max} (CH_2Cl_2) = 1112 nm



I-15b
λ_{max} (CH_2Cl_2) = 1334 nm

Figure 10 : Exemples d'octapyrroles **I-15a** et **I-15b**.

L'introduction d'un centre métallique au sein d'une porphyrine a un impact similaire à sa protonation et permet de stabiliser l'orbitale LUMO, ce qui résulte en une diminution de l'écart énergétique entre les deux orbitales frontières. Tusda et Osuka ont préparé en 2001 des oligomères de porphyrines de zinc **I-16a**, dont les motifs sont liés en position *méso*.[45] Avec une seule liaison reliant deux unités, le système n'est pas plan et la délocalisation électronique n'est pas favorisée sur l'ensemble de la structure. Cet effet se traduit par un faible déplacement de 880 cm^{-1} vers les basses énergies en passant d'un dimère à un dodécamère (Figure 11). Toutefois, après une étape d'oxydation induisant la formation de

deux nouvelles liaisons entre chaque unité, la délocalisation électronique sur l'ensemble du système est facilitée par sa planéité, ce qui permet d'observer des longueurs d'onde d'absorption allant jusque dans le moyen infrarouge (MIR), avec un maximum à 2857 nm pour le dodécamère **I-16b$_{12}$**.

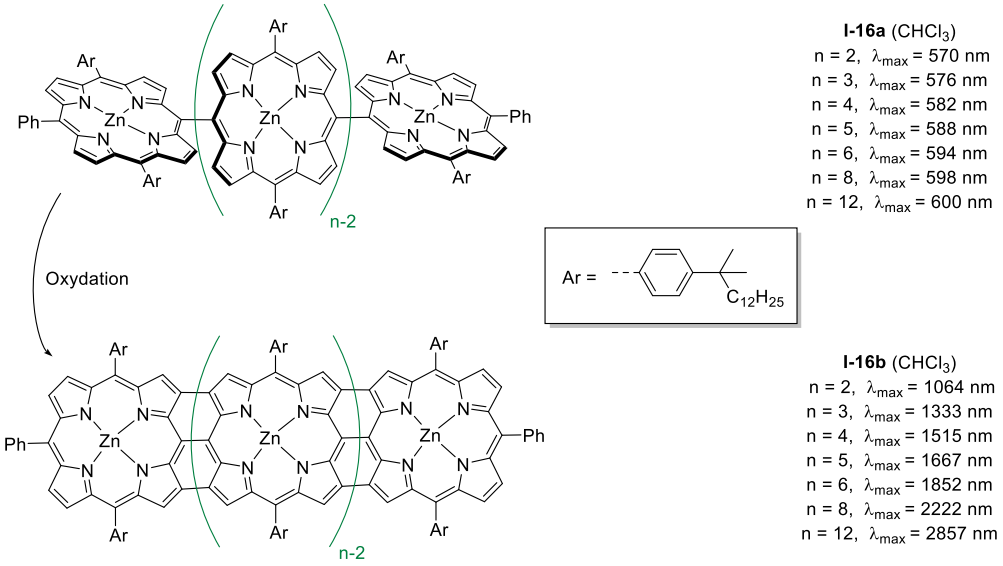
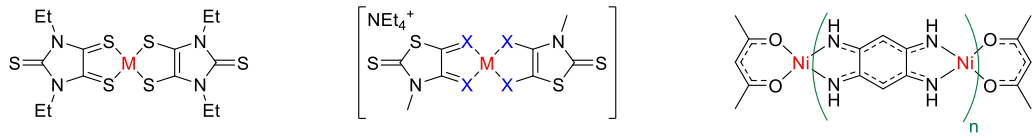


Figure 11 : Oligomères de porphyrine de zinc *méso* liées (**I-16a**) et triplement liées (**I-16b**).

Il s'agit néanmoins d'espèces avec des masses moléculaires relativement élevées, dont la préparation requiert de nombreuses étapes de synthèse et de purification, et qui sont généralement peu solubles, comme en témoigne la nécessité d'y introduire de longues chaines lipophiles.

I – B) 1) d) Les complexes métalliques

L'incorporation de métaux d^8 entre des ligands organiques permet, par recouvrement des orbitales d du métal et des orbitales π du ligand, d'étendre la délocalisation électronique à travers la structure.[46,47] Un exemple notable est celui des complexes non-innocent de bis(imidazolidine-2,4,5-trithione) **I-17a–c**, qui sont capables d'absorber dans le PIR avec l'usage de métaux au degré d'oxydation +II, tel que le nickel, le palladium et le platine.[48,49] D'autres exemples de complexes de bis(thiazolidine-2,4,5-trithione) **I-18a–b** ont été synthétisés, ainsi que leurs analogues de disélénolène **I-18c–d**, avec néanmoins des absorptions à des énergies plus importantes.[50]



I-17 ($CHCl_3$)
a, M = Ni, λ_{max} = 996 nm
b, M = Pt, λ_{max} = 998 nm
c, M = Pd, λ_{max} = 1010 nm

I-18 (CH_2Cl_2)
a, X = S, M = Ni, λ_{max} = 1284 nm
b, X = S, M = Pd, λ_{max} = 1556 nm
c, X = Se, M = Ni, λ_{max} = 1187 nm
d, X = Se, M = Pd, λ_{max} = 1512 nm

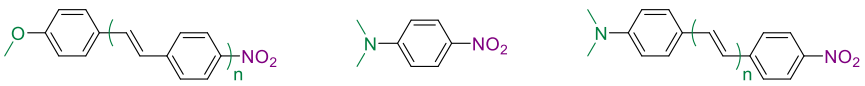
I-19
n = 1, λ_{max} (CH_2Cl_2) = 576 nm
n = 2, λ_{max} (THF) = 627 nm
n = 3, λ_{max} (DMSO) = 693 nm
n = 4, λ_{max} (DMSO) = 757 nm

Figure 12 : Exemples de complexes métalliques absorbant dans le PIR.

L'utilisation de motifs diaminobenzoquinonediimines comme ligands bis-bidentates et ditopique est au centre de nombreux projets de recherche de l'équipe d' O. Siri.[51] Les complexes de nickel de diaminobenzoquinonediimine (DABQDI) **I-19$_{1–4}$** représentent un bon exemple de l'usage de leur homologue tétradente, dont la longueur des oligomères est contrôlée en fonction du solvant,[52] ou des substituants portés par les atomes d'azote,[53] permettant des absorptions déplacées vers les basses énergies. Il est aussi intéressant de noter que des complexes de platine et de palladium incorporant des ligands benzoquinonediimines ont également montré des propriétés optiques dans le PIR.[53]

I – B) 2) L'induction d'un dipôle (*push–pull*)

L'introduction d'un groupement électroattracteur et d'un groupement électrodonneur de part et d'autre d'un système conjugué permet d'induire un transfert de charge intramoléculaire de la fonction donneuse (*push*) vers la fonction attractrice (*pull*). Une telle substitution entraîne une hybridation des orbitales frontières du système π, et donc une diminution de l'écart HOMO–LUMO par déstabilisation de la HOMO et stabilisation de la LUMO. Différents exemples sont décrits dans la littérature, utilisant généralement des fonctions nitro ou nitrile en tant que groupement attracteur, et des fonctions méthoxy[54] ou diméthylamine[54,55] en tant que groupement donneur. Les chromophores présentés en Figure 13 illustrent le fait que plus le caractère donneur du groupement riche en électrons est important, plus l'absorption est déplacée vers le rouge, comme observé avec les molécules **I-20$_1$** et **I-22$_1$**.



I-20 ($CHCl_3$)
n = 1, λ_{max} = 370 nm
n = 2, λ_{max} = 418 nm

I-21 (EtOH)
λ_{max} = 388 nm

I-22 ($CHCl_3$)
n = 1, λ_{max} = 430 nm
n = 2, λ_{max} = 442 nm
n = 3, λ_{max} = 458 nm
n = 4, λ_{max} = 468 nm

Figure 13 : Exemples de système *push–pull*. En vert : la partie électrodonneuse, en violet : la partie électroattractrice.

En modulant le caractère attracteur du second groupement auxochrome, il est possible d'exacerber l'effet push–pull et ainsi de déplacer l'absorption vers les basses énergies. La

substitution d'un proton par des groupements de force électroattractrice croissante, notamment des fonctions nitrile, aldéhyde, dicyanovinyle et le 1,1,2-tricyanoéthylène, permet d'atteindre des absorption allant jusqu'à 670 nm pour des molécules **I-23a–e** relativement petites et simples à préparer.[54] En joignant l'utilisation d'unités hétérocycliques attractrices à une élongation du système π-conjugué, il est possible d'atteindre le PIR, comme avec illustré par le composé **I-24$_{0–3}$**, utilisant un accepteur dérivé de dicyanovinyle benzothiophène dioxyde (Figure 14).

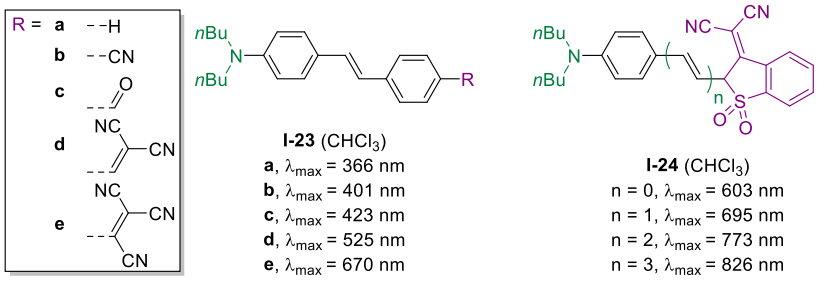


Figure 14 : Gauche : influence de la nature du groupement électroattracteur et droite : combinaison d'un accepteur fort et d'une conjugaison π étendue. En vert : la partie électrodonneuse, en violet : la partie électroattractrice.

I – B) 3) Le cas des polyméthines

Les polyméthines sont des molécules ayant deux groupements électrodonneurs ou électroattracteurs liés par un pont insaturé constitué d'un nombre impair de carbone hybridés *sp*^{2}, sur lequel est délocalisé un nombre pair d'électrons π. Dans le cas de polyméthines symétriques, comportant invariablement une charge cationique (D–D$^+$) ou anionique (A–A$^-$), ou bien si les contributions électroniques des deux extrémités d'une polyméthine dissymétrique neutre (D–A) sont équilibrées, la structure atteint alors l'état idéal des polyméthines, aussi appelé l'état cyanine (Figure 15). Cet état électronique implique une délocalisation symétrique de la charge le long du pont polyméthine et se traduit par une alternance de longueur de liaison (ou BLA, pour *Bond Length Alternation*) nulle. L'état cyanine est caractérisé par une absorption intense et déplacée vers le rouge, accompagnée d'un épaulement vibronique à plus haute énergie. C'est pour cela que l'élaboration de structures cyanines est particulièrement efficace pour accéder à des absorbeurs PIR avec des coefficients d'absorption molaire élevés (ε ≥ 10^4-10^5 $M^{-1}.cm^{-1}$), justifiant ainsi l'omniprésence des colorants de la famille des polyméthines (*e.g.* cyanines, squaraines, BODIPYs, dioxaborines…) dans les applications contemporaines. Il est cependant important de noter que différents paramètres peuvent entraîner une perte de symétrie du système (effets de solvant, appariement du contre-ion, localisation de charge…),[56–60] menant ainsi à des états dipolaires à transfert de charge intramoléculaire, se traduisant par des effets hypsochrome et hypochrome de l'absorption.

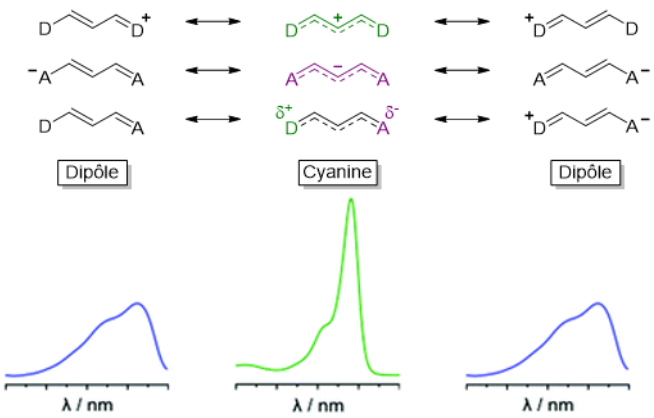
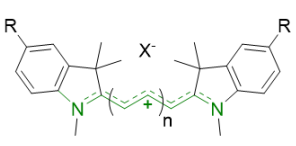


Figure 15 : Les différentes formes de résonnances des polyméthines ainsi que leur profil d'absorption correspondant.[13]

De manière générale, le maximum d'absorption des polyméthines peut être modulée par l'utilisation de groupements terminaux plus ou moins électrodonneurs (ou électroattracteurs), en rigidifiant le squelette π-conjugué, mais aussi en allongeant ce dernier.[61–63] Néanmoins, une perte de symétrie due à une distorsion de Peierls peut être observée dans le cas de systèmes trop étendus.[64] Il est également important de souligner que l'introduction d'un groupement électrodonneur (ou électroattracteur), lié orthogonalement au pont π-conjugué[65] peut permettre de favoriser un état bis-dipolaire (ou cyanine),[58] ce qui induit un déplacement vers le bleu (ou le rouge) des propriétés optiques.[66] Afin d'illustrer l'ingénierie des polyméthines cyanines, l'effet de l'élongation du système π-conjugué est présenté en Figure 16. Un système simple comme la monométhine **I-25$_0$** (n = 0) présente une absorption centrée à 437 nm.[67] L'homologation de la structure avec deux atomes de carbones donne lieu à la triméthine **I-25$_1$** (n = 1) qui absorbe à 557 nm,[68] ce qui correspond à un déplacement bathochrome de 5000 cm^{-1}. De plus, ce déplacement est accompagné d'un effet hyperchrome notable (de 3,2×10^4 à 15×10^4 M^{-1}.cm^{-1}). De manière analogue, la pentaméthine **I-25$_2$** (n = 2) présente un maximum centré à 644 nm,[69] tandis que l'heptaméthine **I-25$_3$** absorbe à 740 nm.[70] Enfin, la nonaméthine **I-25$_4$** montre une bande d'absorption atteignant le PIR, à 894 nm.[71]



I-25$_{0–4}$

Composé	n	R / X	λ_{max} (nm) / solvant	ε (M^{-1}.cm^{-1}) × 10^4
I-25$_0$	0	H / BF_4	437 / CH_2Cl_2	3,2
I-25$_1$	1	H /$(CF_3SO_2)_2N$	557 / Toluène	15
I-25$_2$	2	H / I	644 / DMSO	21
I-25$_3$	3	H / I	740 / MeOH	26
I-25$_4$	4	SMe / PF_6	894 / $CHCl_3$	19

Figure 16 : Illustration de l'impact de l'élongation du système π-conjugué sur les propriétés optiques.

L'enrichissement électronique des groupements terminaux par annulation permet aussi de déplacer l'absorption vers le rouge, comme observé avec l'IndoCyanine Green (**ICG**, Figure 17) qui absorbe à 787 nm, tandis que l'analogue non benzannulé **I-25$_3$** absorbe à 740 nm.[72] Il est intéressant de noter que l'**ICG** est une cyanine ayant été autorisée sur le marché pour des applications en bio-imagerie de fluorescence (molécule approuvée par la *Food and Drugs Administration* – FDA) et figure comme une cyanine de référence, adaptée et utilisée pour de nombreuses applications en bio-imagerie. D'autres groupements terminaux hétérocycliques sont communément décrits dans la littérature. Par exemple, la triméthines cyanine de benzoxazole **I-26$_1$** présente une absorption à 485 nm. Cette bande est déplacée à 496 nm pour la triméthine basée sur le benzimidazole **I-27**, à 559 nm dans le cas de benzothiazole **I-28$_1$** et enfin à 607 nm pour la triméthine de quinoléine **I-29**.[63,73]

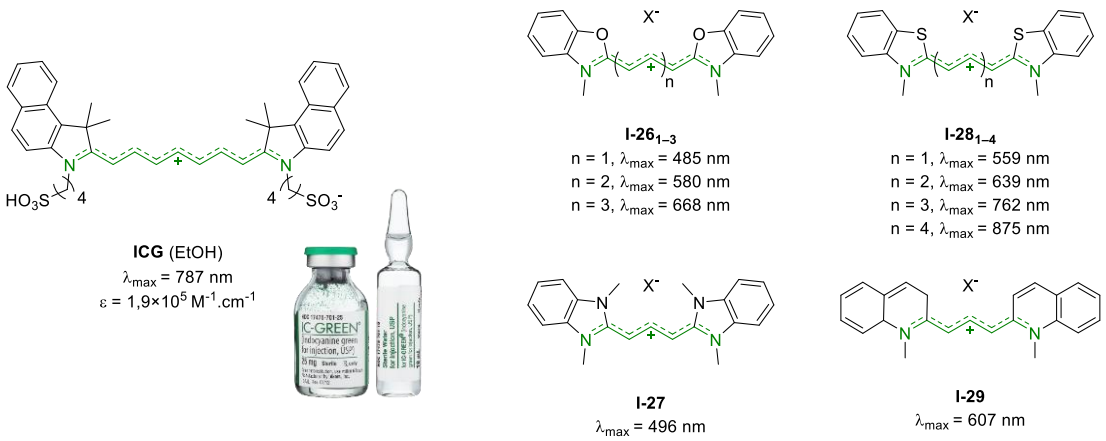


Figure 17 : Utilisation de différents hétérocycles et leur impact sur les propriétés optiques.

Les polyméthines peuvent aussi se présenter sous la forme de composés anioniques lorsque des hétérocycles attracteurs sont utilisés, il s'agit alors de polyméthines dites « oxonols ». Divers systèmes anioniques sont décrits dans la littérature (Figure 18), notamment des triméthines et pentaméthines d'indane-1,3-dione **I-30$_{1–2}$**, dont l'absorption est centrée à 558–662 nm mais aussi des molécules dérivées de tricyanofurane **I-31$_{1–3}$**, qui sont capables d'atteindre le PIR.[74–76]

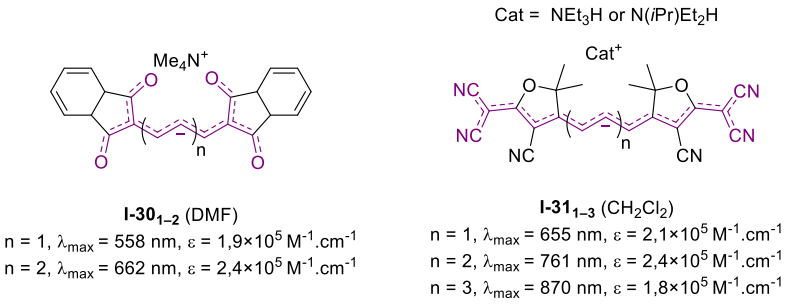
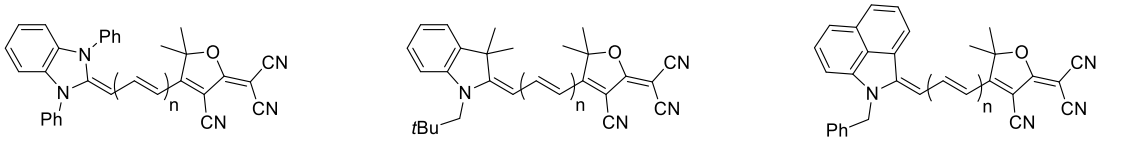


Figure 18 : Ingénierie des polyméthines anioniques.

L'état cyanine est aussi atteint dans le cas de systèmes dissymétriques neutres appelé mérocyanines où la contribution électronique de chaque groupement terminal est équilibrée.[56,75,77] Des exemples de mérocyanines de benzimidazole et de tricyanofurane **I-32$_{1–3}$** montrent des absorptions intenses allant de 558 nm à 634 nm (Figure 19). L'écart entre les maxima d'absorption des heptaméthine **I-32$_2$** et heptaméthine **I-32$_3$** n'est que de 4 nm, étant donné la différence de contribution entre les hétérocycles. Néanmoins, dans le cas de **I-33$_{1-3}$**, l'augmentation du coefficient d'extinction molaire est la conséquence d'une contribution équivalente des deux hétérocycles indole et tricyanofurane. L'utilisation d'un substituant avec un caractère électrodonneur accru permet aussi de déplacer le maximum d'absorption dans le PIR, comme cela est le cas avec **I-34**.[76]



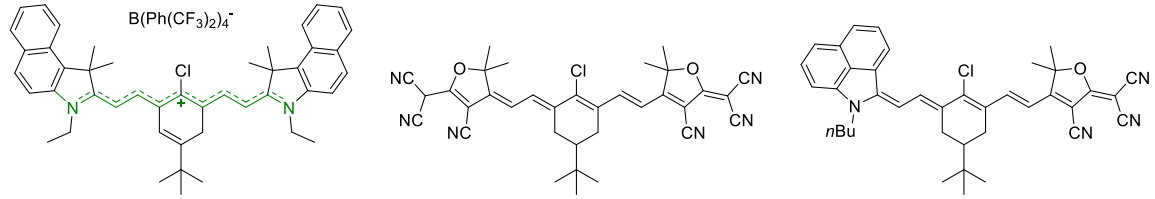
I-32$_{1–3}$ (EtOH)
n = 1, λ_{max} = 558 nm, ε = 1,1×10^4 M^{-1}.cm^{-1}
n = 2, λ_{max} = 630 nm, ε = 6,8×10^3 M^{-1}.cm^{-1}
n = 3, λ_{max} = 634 nm, ε = 5,8×10^3 M^{-1}.cm^{-1}

I-33$_{1–3}$ (EtOH)
n = 1, λ_{max} = 601 nm, ε = 2,1×10^4 M^{-1}.cm^{-1}
n = 2, λ_{max} = 701 nm, ε = 2,3×10^4 M^{-1}.cm^{-1}
n = 3, λ_{max} = 807 nm, ε = 2,3×10^4 M^{-1}.cm^{-1}

I-34$_{1–3}$ (EtOH)
n = 1, λ_{max} = 713 nm, ε = 10,0×10^4 M^{-1}.cm^{-1}
n = 2, λ_{max} = 808 nm, ε = 9,8×10^3 M^{-1}.cm^{-1}
n = 3, λ_{max} = 912 nm, ε = 6,1×10^3 M^{-1}.cm^{-1}

Figure 19 : Ingénierie des méropolyméthines.

Enfin, la rigidification du système permet aussi d'atteindre des longueurs d'onde de plus basses énergies. Par exemple, l'introduction d'un motif *tert*-butylcyclohexane central engendre un déplacement de 39 nm (soit 600 cm^{-1}) entre l'**ICG** et **I-35**.[78] Un déplacement bathochrome de 31 nm (soit 400 cm^{-1}) est observé entre **I-31$_3$** et **I-36**.[74] Enfin, **I-37** constitue un exemple de méropolyméthine rigidifiée. Il est cependant important de noter que le groupement en position *méso* permet de stabiliser ou de déstabiliser l'état électronique cyanine,[58] avec ici notamment une stabilisation par l'effet électroattracteur de l'atome de chlore. Les colorants incorporant un hétérocycle tricyanofurane et une unité (thio- ou séléno-)pyrylium représentent un autre exemple de méropolyméthines rigidifiés.[79]



I-35 ($CHCl_3$)
λ_{max} = 826 nm, ε = 3,7×10^5 M^{-1}.cm^{-1}

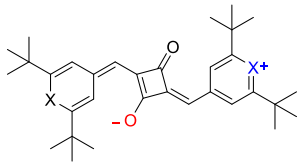
I-36 ($CHCl_3$)
λ_{max} = 901 nm, ε = 3,3×10^5 M^{-1}.cm^{-1}

I-37 ($CHCl_3$)
λ_{max} = 817 nm, ε = 7,2×10^4 M^{-1}.cm^{-1}

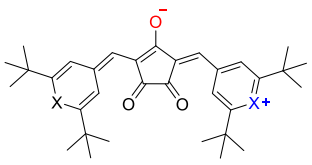
Figure 20 : Rigidification des polyméthines par un motif *tert*-butylcyclohexane.

Des exemples de polyméthines zwitterioniques sont dérivés de plateformes d'acide squarique **I-38a–d**[80,81] ou croconique **I-39a–d**[82,83] représentés sur la Figure 21. Ces

systèmes particuliers peuvent être considéré comme un cas spécifique de (méro)polyméthines couplées (voir suite du chapitre).



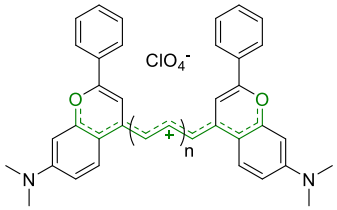
I-38 (CH_2Cl_2)
a, **X = O** λ_{max} = 713 nm, ε = 3,8×10^5 M^{-1}.cm^{-1}
b, **X = S** λ_{max} = 804 nm, ε = 3,4×10^5 M^{-1}.cm^{-1}
c, **X = Se** λ_{max} = 847 nm, ε = 3,4×10^5 M^{-1}.cm^{-1}
d, **X = Te** λ_{max} = 910 nm, ε = 3,5×10^5 M^{-1}.cm^{-1}



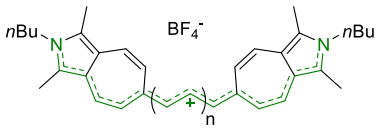
I-39 (CH_2Cl_2)
a, **X = O** λ_{max} = 845 nm, ε = 1,3×10^5 M^{-1}.cm^{-1}
b, **X = S** λ_{max} = 845 nm, ε = 1,8×10^5 M^{-1}.cm^{-1}
c, **X = Se** λ_{max} = 999 nm, ε = 1,4×10^5 M^{-1}.cm^{-1}
d, **X = Te** λ_{max} = 1081 nm, ε = 1,6×10^5 M^{-1}.cm^{-1}

Figure 21 : Exemples de polyméthines squarine **I-38a–d** et de polyméthines croconate **I-39a–d**.

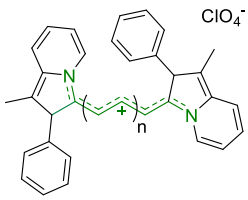
D'autres extrémités hétérocycles riches en électrons, tels que les dérivés de pyryliums **I-40$_{0–2}$**,[84,85] d'aza-azulèniums **I-41$_{1–3}$**[86] ou encore d'indolizines **I-42$_{0–2}$**,[87] par exemple (Figure 22), permettent d'atteindre le PIR et d'étendre leurs propriétés d'absorption et d'émission jusqu'à la seconde fenêtre de transparence des milieux biologiques.



I-40$_{0–2}$ (CH_2Cl_2)
n = 0, λ_{max} = 650 nm, ε = 1,6×10^4 M^{-1}.cm^{-1}
n = 1, λ_{max} = 746 nm, ε = 2,2×10^5 M^{-1}.cm^{-1}
n = 2, λ_{max} = 862 nm, ε = 2,4×10^5 M^{-1}.cm^{-1}



I-41$_{0–2}$ (MeCN)
n = 1, λ_{max} = 779 nm, ε = 2,6×10^5 M^{-1}.cm^{-1}
n = 2, λ_{max} = 825 nm, ε = 3,1×10^5 M^{-1}.cm^{-1}
n = 3, λ_{max} = 1028 nm, ε = 2,7×10^5 M^{-1}.cm^{-1}



I-42$_{0–2}$ (DMSO)
n = 0, λ_{max} = 652 nm, ε = 1,4×10^4 M^{-1}.cm^{-1}
n = 1, λ_{max} = 705 nm, ε = 1,4×10^5 M^{-1}.cm^{-1}
n = 2, λ_{max} = 819 nm, ε = 1,7×10^5 M^{-1}.cm^{-1}

Figure 22 : Exemples de polyméthines basées sur des hétérocycles de pyryliums, d'aza-azuléniums et d'indolizines.

En outre, l'ingénierie des polyméthines permet d'atteindre des longueurs d'onde déplacées vers le PIR de manière relativement simple. En effet, leur masse moléculaire est modérée (rarement supérieur à 1000 g/mol) et leur préparation nécessite peu d'étapes de synthèses, généralement des réactions de condensation de Knoevenagel, avec des rendements modérés à excellents et des purifications efficaces, principalement par précipitation. Ces aspects combinés font de la famille des polyméthines des colorants de choix pour la conception d'absorbeurs et d'émetteurs du PIR.

I – C) Le principe de couplage, un aspect peu étudié des polyméthines

I – C) 1) Qu'est-ce que le principe de couplage des polyméthines ?

Au cours de l'année 1966, Dähne et Leupold ont publié une étude théorique basée sur des observations expérimentales et visant à rationnaliser l'impact du couplage de plusieurs unités polyméthines au sein d'une même molécule. Leurs travaux mènent à la conclusion qu'une diminution de l'écart HOMO–LUMO, se traduisant par un déplacement bathochrome des propriétés optiques, est accompli dans le cas des chromophores comportant au moins deux systèmes polyméthines, reliés par des liaisons simples et donc électroniquement indépendant à l'état fondamental.[88] L'étude théorique approfondie menée indique, par exemple, qu'un système composé de deux sous-unités triméthine cyanine **I-43** ou oxonol **I-44** permet d'obtenir des espèces dicationiques **I-45a** ou dianioniques **I-46**$^{2-}$, respectivement, caractérisées par un déplacement bathochrome des propriétés optiques de la gamme UV vers le domaine visible (Figure 23).

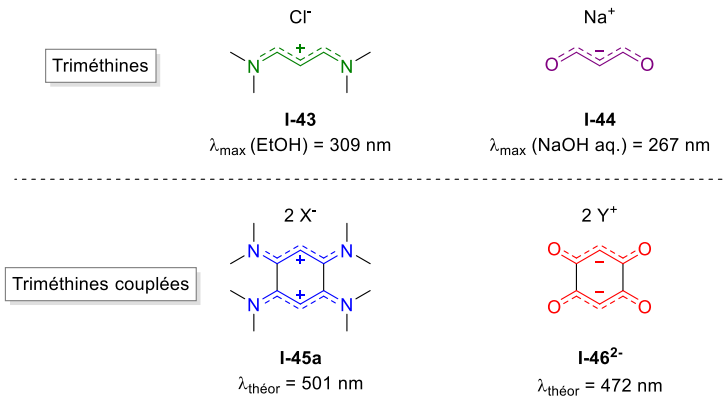


Figure 23 : Des triméthines cyanines et oxonols aux polyméthines couplées correspondantes.

En effet, en s'intéressant au diagramme énergétique des orbitales moléculaires obtenu par combinaison linéaire des orbitales atomiques des espèces **I-44** et **I-46**$^{2-}$ représentées en Figure 24, ce déplacement bathochrome devient alors évident. L'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO de l'anion triméthine **I-44** (3ème et 4ème orbitales) est supérieure à celui observé pour l'espèce dianionique **I-46**$^{2-}$, dont les orbitales moléculaires sont dégénérées. Les deux orbitales les plus hautes occupées (3' et 3'') sont donc suffisamment proches en énergies pour permettre une transition vers la LUMO 4', ce qui correspond aux transitions de plus basses énergies du chromophore (transitions (ii) et (iii) respectivement). La transition de plus basse énergie (iii) a été assignée à une transition interdite de type $\pi \rightarrow \pi^*$, accompagnée d'une transition subjacente de type $n \rightarrow \pi^*$.[88] Les longueurs de liaisons calculées théoriquement pour **I-46**$^{2-}$ et prédisant deux sous-systèmes triméthines idéaux

(BLA nulle) reliés par deux liaisons simples ont été confirmées par les distances mesurées expérimentalement d'après des données obtenues par diffraction des rayons X sur un monocristal de **I-46**$^{2-}$ (Figure 24, à droite).[89] Ces valeurs mettent bel et bien en évidence une BLA quasiment nulle (BLA = 0,003 Å), ce qui est caractéristique des oxonols dans un état dit cyanine.

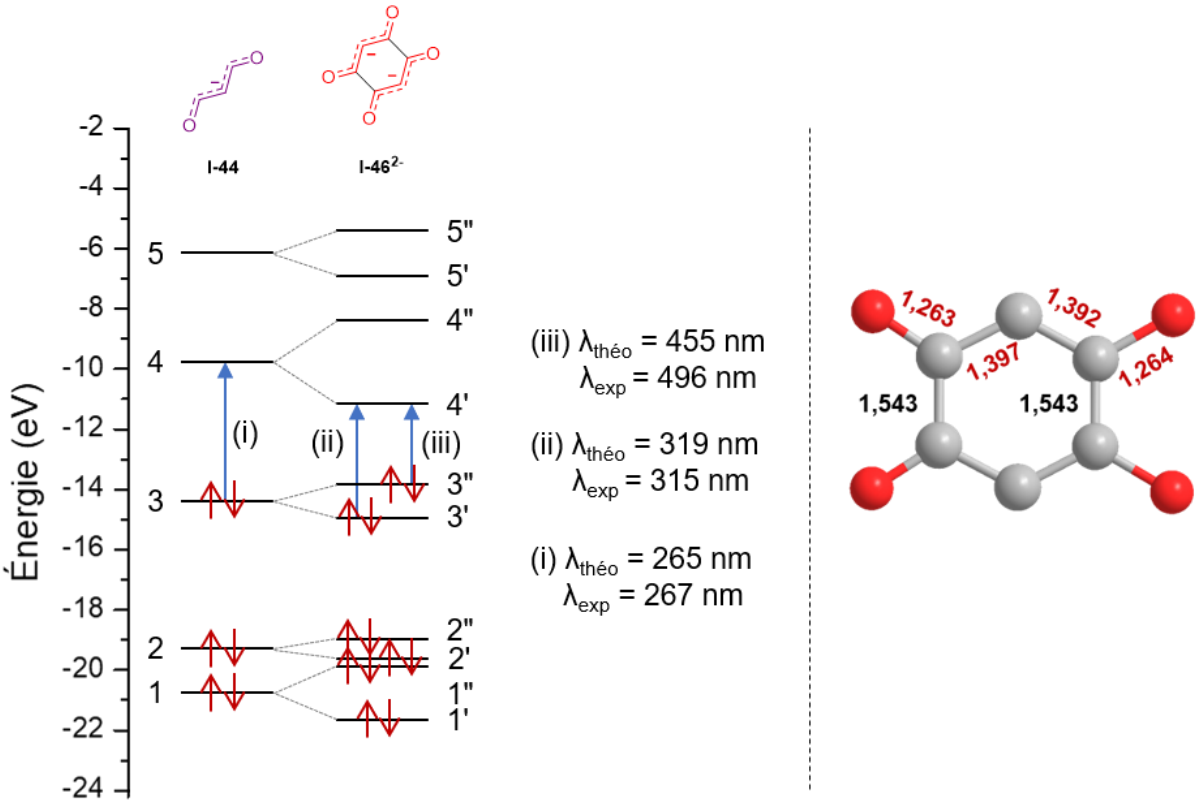


Figure 24 : Gauche : diagramme énergétique des orbitales moléculaires des espèces triméthine oxonol **I-44** et triméthines oxonols couplées **I-46**$^{2-}$. Droite : représentation de la structure de **I-46**$^{2-}$ avec Chem3D, ainsi que les longueurs des liaisons (en Å) mesurées par diffraction des rayons X. Le diagramme énergétique a été reproduit conformément à celui présent dans la référence.[88]

Depuis ces études historiques remontant aux années 60, les exemples de polyméthines couplées sont relativement rares dans la littérature et sont généralement découverts par sérendipité. En conséquence, l'effet de la présence de plusieurs sous-unités polyméthines sur un chromophore est méconnu et les relations structure-propriétés demeurent encore à explorer. Afin de tenter de rationaliser ces propriétés, la partie suivante de ce chapitre est consacrée à une étude bibliographique des polyméthines couplées, discutant ainsi de leur synthèse et de leurs caractéristiques optiques.

I – C) 2) État de l'art relatif aux polyméthines couplées (CoPo)

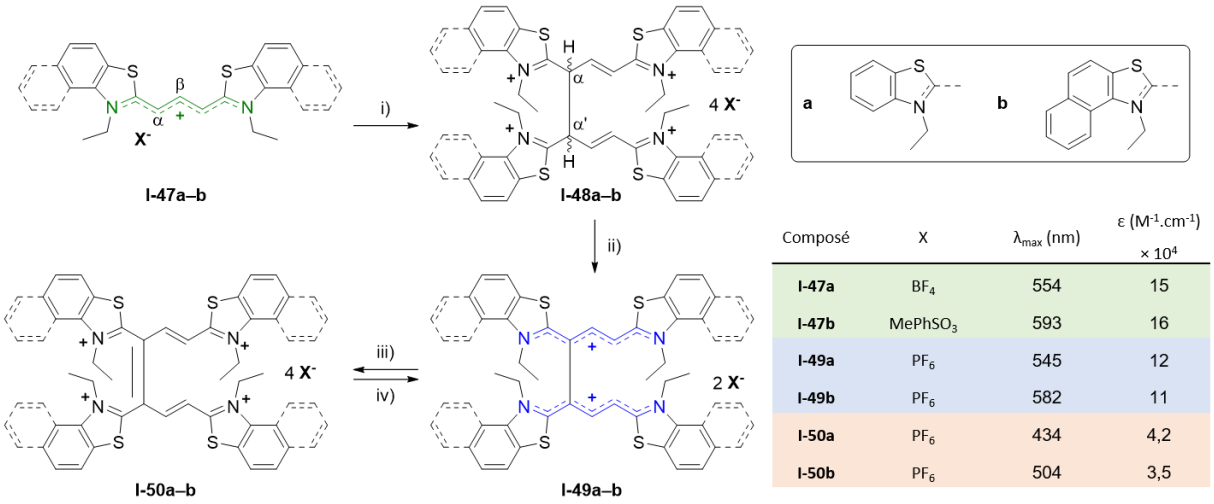
Dans cette partie sont discutées les voies de synthèse et les propriétés photophysiques des CoPo décrites dans la littérature. Les CoPo sont des composés « exotiques » qui

peuvent être découverts par des chercheurs n'ayant pas forcément conscience que les colorants qu'ils publient font partie de cette famille. Au regard de la littérature relative aux CoPo que l'on pourrait qualifier de « dispersée », une approche hiérarchisée est nécessaire et consiste ici en un classement des CoPo selon le nombre de liaisons simples reliant les deux sous-unités π-conjuguées : une, deux ou plusieurs liaisons, et enfin le cas des systèmes hétérocycliques. Dans chacune de ces parties, les espèces seront classées selon leur charge nette, en débutant par les molécules dicationiques, suivies de celles zwitterioniques, puis dianioniques et enfin les composés neutres (*i.e.* méropolyméthines couplées).

I – C) 2) a) Les polyméthines couplées liées *via* une seule liaison simple

• Les polyméthines couplées dicationiques

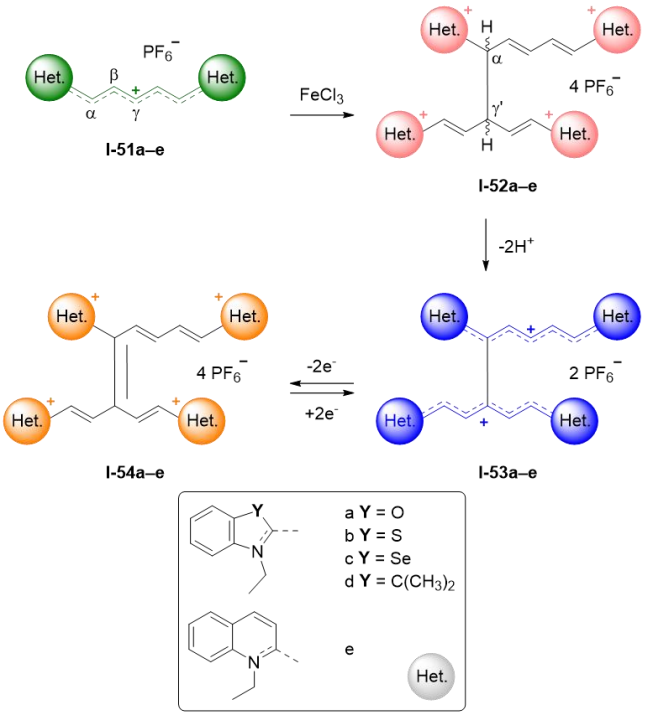
Un couplage de deux polyméthines *via* une seule liaison simple implique une possible rotation autour de la liaison sigma, ce qui permet une orthogonalité des deux sous-systèmes. De telles molécules sont principalement obtenues par homocouplage de polyméthines cationiques. Un des premiers exemples de CoPo dicationiques liées par une seule liaison simple, à notre connaissance, est celui de dimères de triméthines incorporant des hétérocycles benzothiazoles et qui ont été étudiés par Parton en 1990.[90] La polyméthine **I-47a–b** est oxydée par un mécanisme mono-électronique en un radical dication en présence du chlorure ferrique hexahydraté ou du héxachloroantimoniate de tris(4-bromophényl)aminium (*magic blue*) (Figure 25). Ce radical dication mène ensuite à la formation d'une liaison simple en positions α et α' entre les deux monomères (**I-48a–b**). L'usage d'acide ascorbique permet de réduire le dimère tétracationique et former la triméthine couplée (**I-49a–b**). Cependant, il est également possible d'oxyder ce dimère en une espèce tétracationique conjuguée (**I-50a–b**) à l'aide de $FeCl_3$, puis de revenir de manière réversible à l'espèce dicationique avec ajout d'iodure de *n*-tétrabutylammonium. Des études de voltampérométrie cyclique ont mis en évidence que la dimérisation irréversible a lieu à l'échelle de la milliseconde. De plus, ces différentes espèces ont pu être isolées et caractérisées, montrant que le couplage de ces deux triméthines a un impact mineur sur les propriétés électroniques du dimère (**I-47a–b** *vs*. **I-49a–b**), probablement dû à un système couplé non-planaire. En revanche, l'oxydation du système en tétracation s'accompagne d'effets hypsochrome et hypochromes. De manière intéressante, la présence de deux groupements méthyles, dans le cas de triméthine basée sur le 1,1,2,3-tétraméthylindole, permet de stabiliser le radical dication formé. Les auteurs soulignent que la gêne stérique engendrée par les deux substituants méthyles n'est pas favorable à la formation de l'espèce dimérique.



Composé	X	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^4
I-47a	BF_4	554	15
I-47b	$MePhSO_3$	593	16
I-49a	PF_6	545	12
I-49b	PF_6	582	11
I-50a	PF_6	434	4,2
I-50b	PF_6	504	3,5

Figure 25 : Oxydation d'une triméthine cyanine en espèces dimérique et tétracationique. i) $FeCl_3$•$6H_2O$ ou héxachloroantimoniate de tris(4-bromophényl)aminium, ii) acide ascorbique (avec ou sans pyridine), iii) $FeCl_3$•$6H_2O$, iv) iodure de *n*-tétrabutylammonium. Les propriétés optiques ont été acquises dans l'acétonitrile.

Ce même article traite de phénomènes similaires sur des pentaméthines cyanines **I-51a–e**, avec des hétérocycles benzoxazole, benzothiazole, benzosélénazole, indole et quinaldine (Figure 26). Toutefois, la liaison simple formée entre les deux monomères est positionnée en positions α et γ' dans ce cas. Il est intéressant de noter que dans le cas de pentaméthines, la gêne stérique mentionnée pour les bis-triméthines ne semble plus détrimentaire à la formation de dimère. De manière générale, un déplacement vers le bleu de l'absorption et une diminution du coefficient d'extinction molaire sont observés lorsque deux pentaméthines sont couplées (**I-53a–e**), et un déplacement hypsochrome des propriétés est observé pour les systèmes tétracationiques (**I-54a–e**).



Composé	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^4
I-51a	580	24
I-51b	650	25
I-51c	660	26
I-51d	639	23
I-51e	706	26
I-53a	574	21
I-53b	638	24
I-53c	650	7,2
I-53d	639	23
I-53e	692	27
I-54a	450	5,2
I-54b	472	5,8
I-54c	496	27
I-54d	486	4,3
I-54e	441	4,8

Figure 26 : Oxydation de pentaméthines cyanines en espèces dimériques et tétracationiques. Les propriétés optiques ont été acquises dans l'acétonitrile ou dans un mélange CH_2Cl_2/acétonitrile.

La préparation de dimères γ–γ' de pentaméthines cyanines a été découverte par sérendipité en 2017 par Miltsov et son équipe.[91] En effet, ce dernier étudiait des réactions de déacylation d'amines aromatiques sur des cyanines *méso* substituées par ajout de trifluorure de bore. Dans le cas des chloro, nitro ou hydrogéno *méso*-pentaméthines (respectivement **I-55a**, **I-55b** et **I-55c**), la stratégie employée montrait des rendements bons à excellents (Figure 27). Cependant, dans le cas du dérivé *méso*-bromo **I-55d**, un dimère de pentaméthine **I-57d** a été observé et isolé. Cette méthode a permis d'obtenir les dimères **I-57d–g** avec des rendements modérés à bons. Les spectres d'absorption électronique (Figure 27, droite) mettent en évidence un élargissement de la transition électronique, ce qui suggère une perte de l'état électronique cyanine induite par une rupture de symétrie du système.

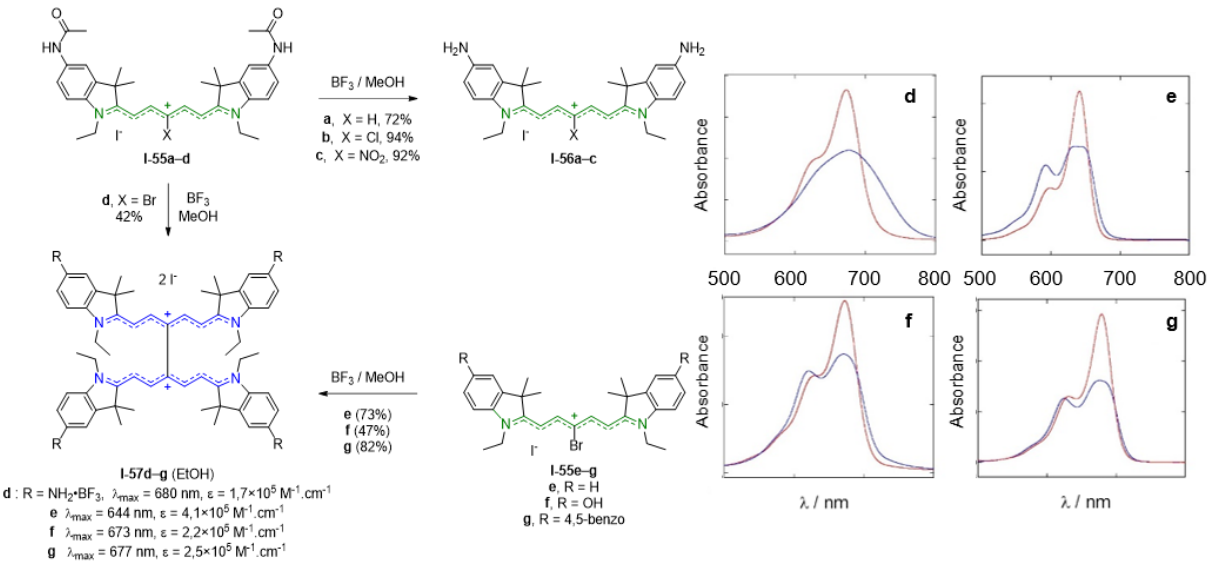


Figure 27 : Gauche : déacylation de *méso* hydrogéno, chloro, nitro et bromo pentaméthines. Droite, reprise des spectres d'absorption électronique des monomères **I-55d–g** (rouge) et dimères **I-57d–g** (bleu). [91]

En 2019, Miltsov et coll. ont montré qu'il était possible d'obtenir de tels dimères à partir de l'unité monomérique par une bromation électrophile en utilisant du *N*-bromosuccinimide (NBS).[92] Cette nouvelle stratégie permet l'accès à des dimères hydroxy ou *N*-acétylé, la fonction acétyle pouvant être retirée par réaction avec du trifluorure de bore ultérieurement.

Concernant les heptaméthines cyanines, le seul exemple observé est celui de l'**ICG**. En effet, il est connu que cette cyanine a tendance à former des agrégats J à haute concentration et de souffrir d'une faible stabilité en solution aqueuse à faible concentration.[93] Cette instabilité se traduit par la formation d'un dimère **I-58** lié en positions γ–γ' (Schéma 1) se produisant, selon les auteurs, via un mécanisme de transfert monoélectronique en présence de dioxygène singulet.

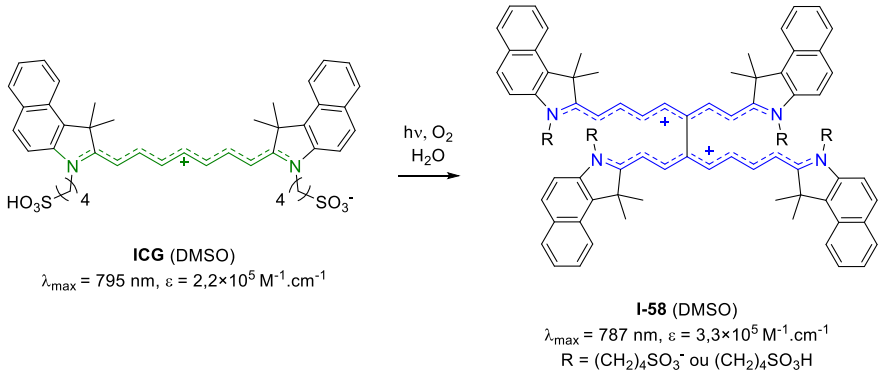


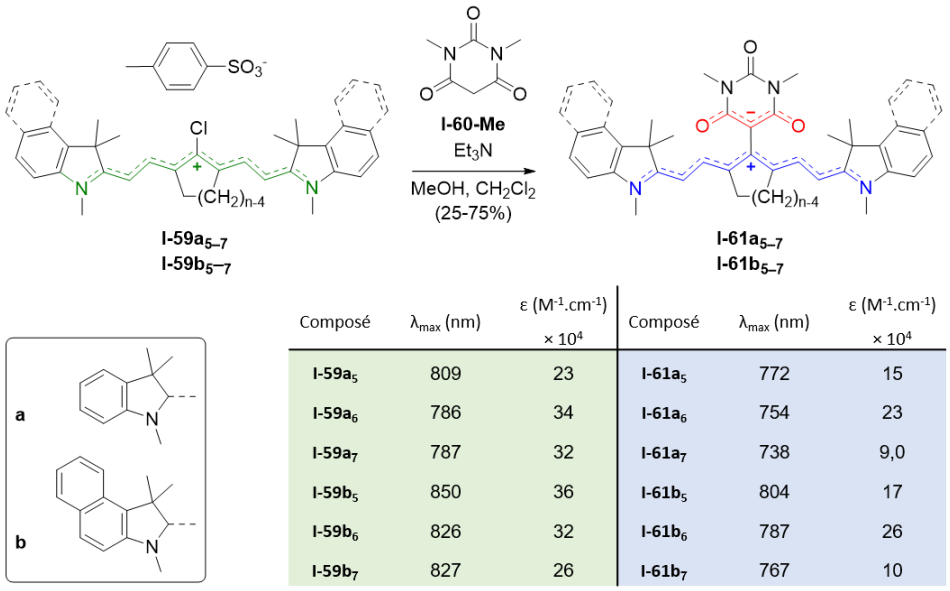
Schéma 1 : Dimérisation de l'**ICG** en milieu aqueux.

L'absorbance a été mesurée dans le DMSO et met en évidence un léger déplacement vers le bleu de 8 nm (soit 128 cm^{-1}) ainsi qu'un effet hyperchrome. Néanmoins, bien que le maximum d'émission soit identique (820 nm), le rendement quantique de fluorescence du

dimère **I-58** est nettement inférieur à celui du monomère **ICG**, avec ϕ ~ 0,1% et 16% respectivement.[94] De plus, de tels dimères ont aussi été préparés dans des nanoémulsions d'**ICG**, montrant une conversion totale vers l'espèce **I-58** après 18 jours. De manière intéressante et à l'instar de l'**ICG**, le dimère **I-58** peut également former des agrégats J, ce qui résulte en un déplacement bathochrome de l'absorbance jusqu'à un maximum situé à 890 nm, au prix d'une perte des propriétés d'émission.[95]

- ## Les polyméthines couplées zwitterioniques

Un premier exemple de CoPo zwitterioniques reliées par une liaison sigma est exposé dans les systèmes comportant une heptaméthine et une unité barbiturate préparés par Nagao et coll. en 2007 (Figure 28).[96] La préparation de ces molécules consiste simplement dans la substitution nucléophile d'un motif diméthylbarbiturate **I-60-Me** sur des *méso*-chloro-heptaméthines **I-59$_{5–7}$**, incorporant des hétérocycles indole et benzo[*e*]indole. Différentes tailles de cycloalcanes centraux ont été étudiées, notamment des dérivés de cyclopentane, de cyclohexane et de cycloheptane, avec les dérivés de cyclopentane étant ceux ayant l'absorption à plus basse énergie, du fait de la rigidité apportée au système π-conjugué.



Composé	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^4	Composé	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^4
I-59a$_5$	809	23	**I-61a$_5$**	772	15
I-59a$_6$	786	34	**I-61a$_6$**	754	23
I-59a$_7$	787	32	**I-61a$_7$**	738	9,0
I-59b$_5$	850	36	**I-61b$_5$**	804	17
I-59b$_6$	826	32	**I-61b$_6$**	787	26
I-59b$_7$	827	26	**I-61b$_7$**	767	10

Figure 28 : Préparation des polyméthines couplées **I-61a$_{5–7}$** et **I-61b$_{5–7}$**. Les propriétés optiques ont été acquises dans le CH_2Cl_2.

Des structures cristallographiques de **I-61a$_7$** et de **I-61b$_6$** obtenues par diffraction des rayons X ont permis d'estimer la BLA des deux unités polyméthines de chaque molécule et met aussi en évidence l'orthogonalité des deux systèmes l'un par rapport à l'autre. Pour l'unité cationique, la BLA est d'environ 0,037 Å (0,011 Å) et de 0,012 Å (0,004 Å) pour l'unité anionique, pour **I-61a$_7$** (et **I-61b$_6$** respectivement). Chaque système π est donc, à priori, dans un état électronique de type cyanine. Néanmoins, les propriétés optiques sont

déplacées vers le bleu après couplage, mettant en évidence une potentielle hybridation des orbitales entre les deux sous-systèmes π, ce qui perturbe l'état cyanine. Il est intéressant de noter que des exemples de systèmes couplés similaires ont été rapportés par Kulinich et Ishchenko en octobre 2023.[77]

Un autre exemple de CoPo zwitterionique est celui de dérivés **I-63a** et **I-63b** préparés par imination du bis-indène **I-62•2H**. Ces dérivés d'indigo publiés par Wudl et son équipe en 2014 s'apparentent ainsi à un système de triméthine couplée (Figure 29).[97] Malgré leur faible poids moléculaire, les bandes de plus basses énergies de ces composés ont des maxima compris entre 710–725 nm, et peuvent s'étendre jusqu'aux alentours des 900 nm, avec cependant des coefficients d'extinction molaire peu élevés dus à une bande de transfert de charge particulièrement large. Les calculs théoriques mettent en avant une distribution électronique sur les deux indènes à l'état fondamentale (*cf*. HOMO et LUMO, Figure 29). Toutefois, à l'état excité un transfert de charge a lieu vers l'unité cationique. De plus, les structures représentées à droite reflètent les structures cristallines des composés **I-63a** et **I-63b**, et mettent en évidence l'orthogonalité des deux cycles dans le cas de **I-63a**, dont la BLA est nulle sur chaque sous-unité π-conjuguée.

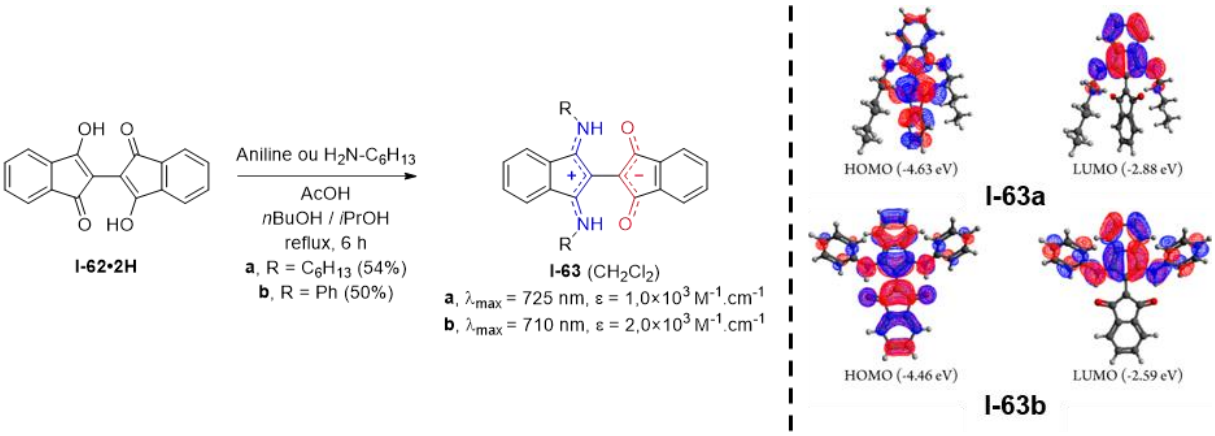
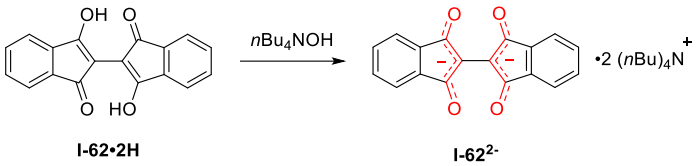


Figure 29 : Gauche : Imination du bis-indène **I-62•2H**. Droite : distribution électronique des orbitales HOMO et LUMO.[97]

- ## Les polyméthines couplées dianioniques

L'espèce **I-62^{2-}** consiste en un système dianionique une fois déprotonée (Schéma 2). Les auteurs ont réussi à isoler l'espèce doublement déprotonée après réaction avec une solution d'hydroxyde de *n*-tétrabutylammonium et une étape de recristallisation.[98] Malheureusement, les propriétés optiques n'ont pas été évaluées par les auteurs.



I-62•2H I-62^{2-}

Schéma 2 : Déprotonation de **I-62•2H**.

I – C) 2) b) Les polyméthines couplées liées *via* plusieurs liaisons simples

• Les polyméthines couplées dicationiques

▪ Les systèmes N_4

En 1966, l'étude théorique initiale de Dähne et Leupold faisait déjà mention du fait que le dication du tetrakisdimethylaminobenzene constituait un système de triméthines couplées (Figure 23).[88] Il fallut cependant attendre 1986 et les travaux de Staab et son équipe pour valider expérimentalement cette théorie.[99] La synthèse de **I-45a** est réalisée via une première étape d'amination réductrice avec du formaldéhyde sur le chlorhydrate de tétraaminobenzène **I-64•4HCl**, menant au dérivé octaméthylée **I-65a** (Figure 30). Une seconde étape d'oxydation avec du diiode permet l'obtention du dication bleu **I-45a**. Cette espèce présente un maximum d'absorption déplacé à 573 nm comparé à la triméthine **I-43**, qui possède une transition à 309 nm. Ce déplacement bathochrome est dû à l'effet de couplage des triméthines. De plus, des données cristallographiques ont permis de déterminer une BLA de 0,008 Å pour chaque sous-unité triméthine cyanine, qui sont reliées par deux liaisons simples de 1.506 Å. Cette structure cristallographique révèle également une forte distorsion du cycle central, caractérisée par un angle de torsion N-C-C-N de 47.3°, ainsi qu'un angle interplanaire de 26.3° entre les deux triméthines. Des cristaux macroscopiques de complexe de tétracyanoquinonediméthane et de **I-45a** ont été obtenus et ont permis de réaliser des mesures de conductivité ($\sigma \sim 10^{-1}$ Ω/cm). En 2010, une seconde stratégie de synthèse a été établie par Adams et son équipe.[100] Cette méthode implique en la réalisation de quatre substitutions nucléophiles aromatiques (SN_{Ar}), puis d'une réduction des fluorures d'aryles, ce qui permet d'obtenir **I-65a** avec un rendement global de 66% sur deux étapes, mais aussi **I-65b** et **I-65c** incorporant respectivement des motifs pipéridines et morpholines. Les dications **I-45a–c** ont été obtenus par oxydation avec du diiode ou de l'hexafluorophosphate de ferrocénium et les structures cristallines de **I-45b** et **I-45c** acquises mettent également en évidence deux triméthines cyanines reliées par deux liaisons simples.

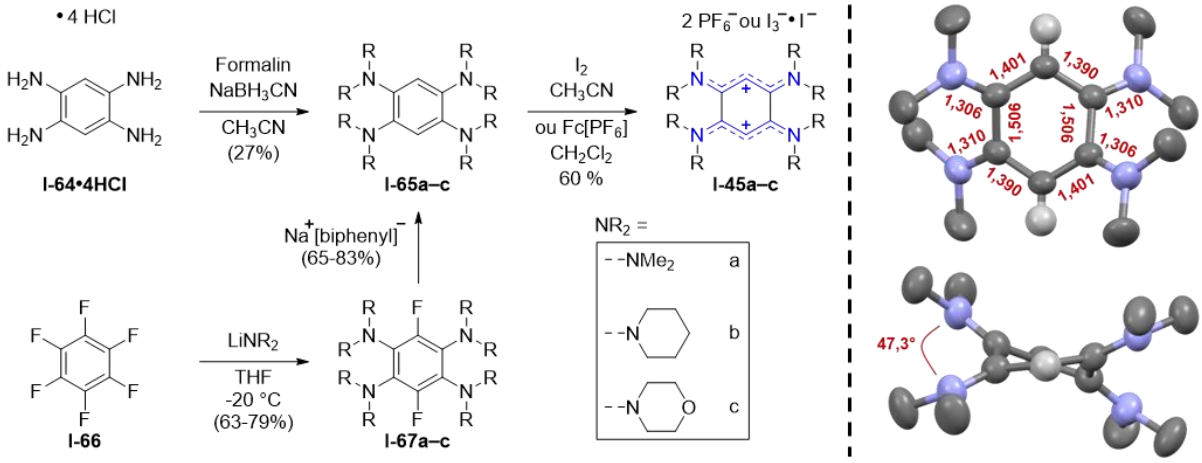


Figure 30 : Gauche : synthèses des dications **I-45a–c**. Droite : structure cristallographique de **I-45a** vue de face et de dessous, dont les atomes d'hydrogènes des groupements méthyles ont été omis par soucis de clarté, avec les longueurs des liaisons (en Å) et l'angle de torsion entre les deux sous-unités.

Afin d'investiguer des molécules ayant des systèmes π-conjugués plus étendus, Staab et son équipe ont entrepris en 1990 la préparation le tétraaminonaphtalène **I-74** via une voie de synthèse en quatre étapes consistant en une *o*-bromation du 2,7-diaminonaphtalène **I-68**, suivi d'une étape d'amination réductrice (Schéma 3).[101] Les atomes de brome sont ensuite substitués par des azotures, qui sont réduis *in situ* en amine. Enfin, une dernière étape d'amination réductrice permet d'isoler le tétraaminonaphtalène **I-74**. Les tentatives d'oxydation de **I-74** avec du diiode ou du 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) ont permis d'isoler un précipité vert–noir, néanmoins les auteurs n'ont pas réussi à caractériser ce produit. En 2004, une voie de synthèse alternative a été mise en évidence par Sorokin et coll.[102] reprenant une stratégie de tétra SN_{Ar} avec un excès de diméthylamine suivi d'une réduction des liaisons carbone–fluor avec du tétrahydruroaluminate de lithium, permettant d'obtenir **I-74** avec un rendement global de 75% sur deux étapes.

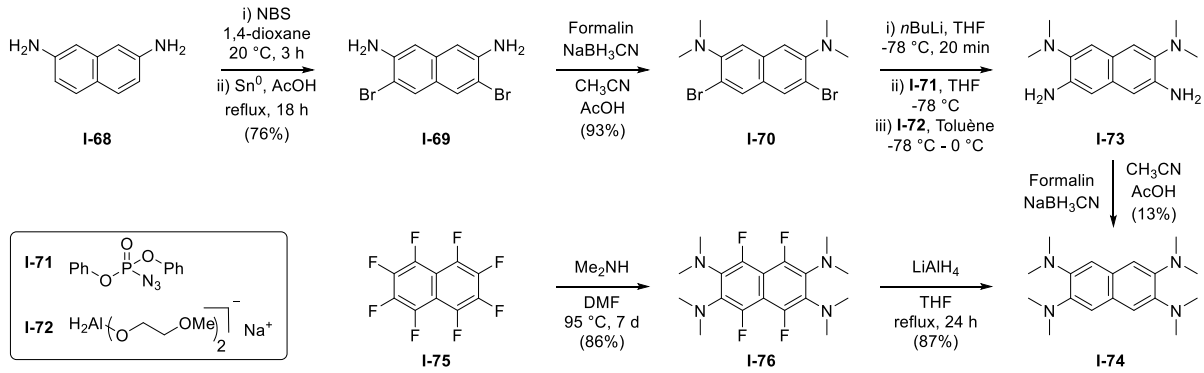


Schéma 3 : Tentative de synthèse d'un dérivé de naphtalène **I-74**.

Au début des années 2000, les travaux d'O. Siri et de P. Braunstein portent sur la synthèse de ligands DABQDI pour la chimie de coordination. C'est dans ce contexte que,

afin d'accéder à des ligands N-substitués, des réactions d'amidation suivi d'une réduction des amides en amines ont été développées à partir du tétraaminobenzène **I-64** (Figure 31).[103,104] Une dernière étape d'oxydation en milieu aérobique a permis l'obtention du DABQDI substitué par des groupements néo-pentyles **I-78**. La caractéristique de cette espèce est qu'elle peut subir deux protonation successives, ce qui résulte en une délocalisation des électrons π entre les deux atomes d'azote, déplaçant ainsi les propriétés optiques vers les basses énergies après chaque protonation. De plus, des données cristallographiques mettent en évidence une valeur de BLA quasiment nulle pour **I-78•2HCl**, ce qui implique un caractère de cyanine pour chaque sous-unité.

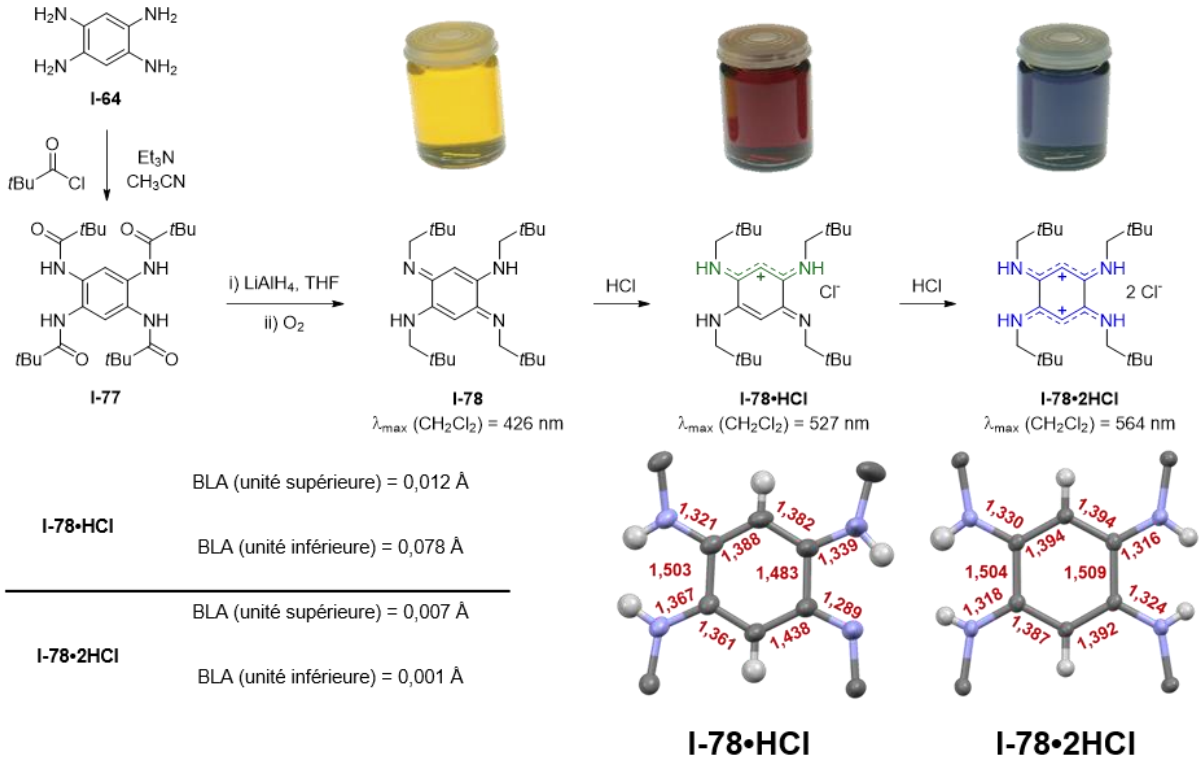


Figure 31 : Préparation du DABQDI **I-78** et ses différents états de protonation, avec les changements de couleurs associés ainsi que les structures cristallines de **I-78•HCl** et **I-78•2HCl** dont les chaînes néo-pentyles ont été omises par soucis de clarté, avec les longueurs des liaisons (en Å).[102]

Il est pertinent de rappeler, comme mentionné dans la partie I – B) 1) d), que de telles molécules ont été employées pour former des complexes de coordination.[51,103,105] Dans l'optique de diversifier les structures des ligands, différents dérivés de DABQDI possédant des substituants aryles ont été préparés par Lavaud et coll. à partir de 1,5-difluoro-2,4-dinitrobenzène,[53,106] dont la molécule **I-79a**, comportant deux groupements triméthoxybenzène (Schéma 4). Le caractère donneur de ces substituants aromatiques ainsi que l'extension de conjugaison apporté par le cycle aromatique augmentent la basicité des atomes d'azote, permettant ainsi d'observer des espèces doublements protonées, ayant des bandes d'absorption déplacées vers le PIR. Toutefois, si des groupements aryles

électroattracteurs sont utilisés, il est alors possible d'atteindre un état zwitterionique, comme décrit dans la section suivante.

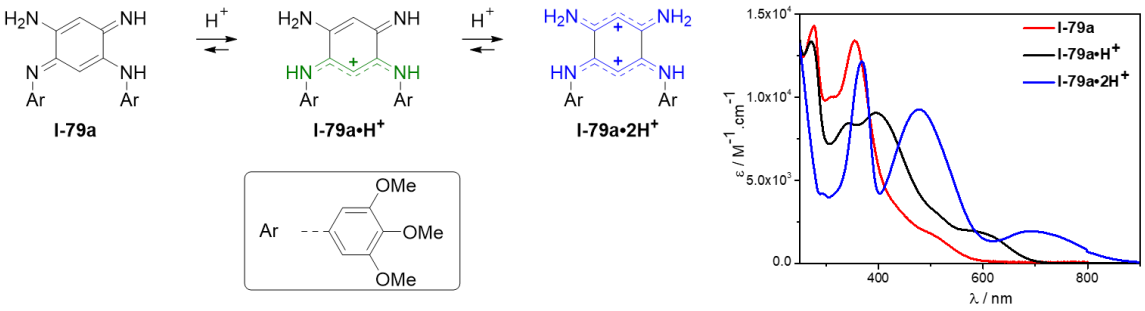
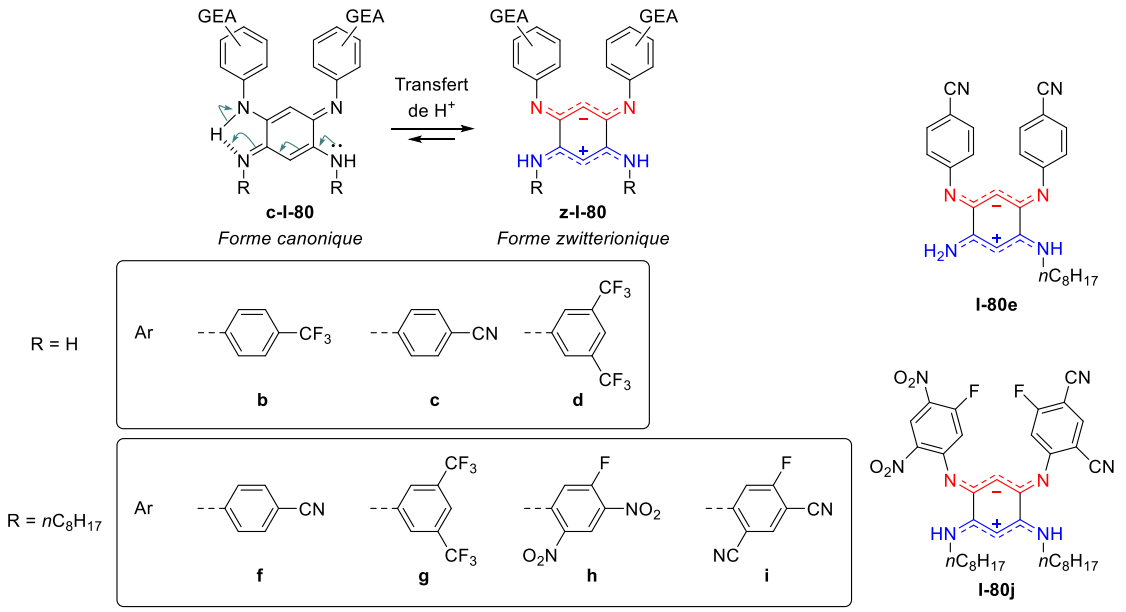


Schéma 4 : Gauche : différents états de protonation de **I-79a**, droite : les spectres d'absorption électronique de ces différents états de protonation (solvant : CH_3OH/H_2O).[53]

• Les polyméthines couplées zwitterioniques

▪ Les systèmes N_4

Dans le but d'évaluer l'influence de divers groupements auxochromes substitués sur les atomes d'azotes des DABQDI, des travaux récents menés par S. Pascal et O. Siri ont visé à introduire des groupements aryles électroattracteurs. A l'issue de la synthèse de ces nouveaux ligands **I-80**, des couleurs inhabituelles ont été observées, les molécules en solution oscillant entre l'orange, coloration classique des DABQDI, et le vert, témoignant généralement de transitions électroniques de basse énergie. L'analyse par DRX de monocristaux a permis de comprendre le phénomène ayant lieu au sein de ces nouvelles quinones N-substituées par des groupements aryles pauvres en électrons. En effet, la présence de substituants électroattracteurs aromatiques permet d'appauvrir l'azote concerné, augmentant ainsi son acidité.[53,107] En conséquence, un transfert de proton intramoléculaire peut avoir lieu vers la sous-unité la plus pauvre en électrons, générant ainsi une espèce CoPo zwitterionique (Figure 32, haut). Un équilibre en solution existe donc entre une forme quinoïde neutre, que l'on nomme forme canonique, et la forme zwitterionique, en fonction de la nature des groupements électroattracteurs et de la polarité du solvant utilisé. Notamment, les propriétés optiques acquises dans un solvant polaire, le DMSO et un solvent moins polaire, le CH_2Cl_2, démontrent cet équilibre et qu'il est possible d'atteindre des maxima d'absorption situés vers 653–698 nm en fonction de la nature du groupement attracteur (Figure 32, bas). Des calculs théoriques mettent en évidence que cette transition de plus basse énergie correspond à un transfert de charge intramoléculaire s'établissant de la sous-unité anionique vers la sous-unité cationique. Les structures cristallographiques obtenues pour **I-80h** indique une BLA de 0,003 Å pour la sous-unité cationique et une BLA de 0,002 Å pour la sous-unité anionique, confirmant une structure de type cyanine pour chaque système π.



Composé	Solvant	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^2	Composé	Solvant	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^2
I-80a	CH_2Cl_2	350	201	**I-80e**	CH_2Cl_2	371	244
	DMSO	653	3,1		DMSO	707	4,5
I-80b	CH_2Cl_2	356	235	**I-80f**	CH_2Cl_2	361	265
	DMSO	693	15,8		DMSO	641	11,0
I-80c	CH_2Cl_2	348	217	**I-80g**	CH_2Cl_2	697	68,0
	DMSO	665	23,6	**I-80h**	CH_2Cl_2	697	76,8
I-80d	CH_2Cl_2	364	255	**I-80i**	CH_2Cl_2	698	53,0
	DMSO	697	6,4				

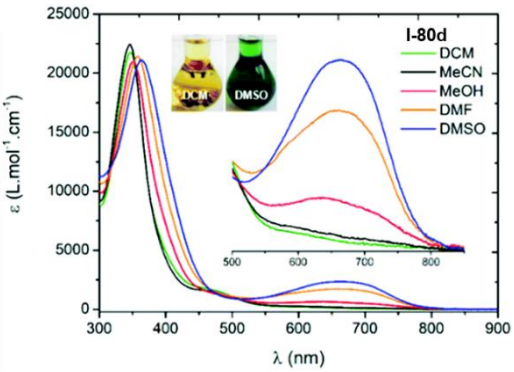


Figure 32 : Haut : DABQDI sous formes canonique et zwitterionique et structures synthétisées. Bas : données spectroscopiques de ces espèces ainsi qu'une illustration du solvatochromisme pour **I-80d**.[107] GEA : groupement électroattracteur.

La possibilité de convertir une quinone sous forme canonique en zwitterion en changeant la polarité du milieu a permis le développement d'une sonde vapochromique. La préparation d'un film mince de la quinone **I-80d** par enduction centrifuge en présence d'un polymère a donné lieu à un dispositif de détection visuel et réversible de vapeurs de solvants polaires tels que le DMF ou le DMSO, grâce au changement de couleur induit par le passage d'un état quinoïde canonique à un état zwitterionique.

Plus récemment, des DABQDI dissymétriques comportant des groupements aryles électroattracteurs nitré et cyané (**I-80j**) ont montré la présence d'un mélange en milieu apolaire d'espèces zwitterioniques et canoniques en solution,[108] de par la présence de liaison hydrogène intramoléculaire bifurquée mettant en jeu le proton de l'imine avec les fonctions nitro et amine secondaire en position *ortho* (Figure 33). Ce phénomène est indéniablement visible avec la variation de l'intensité de la bande centrée vers 700 nm dans le toluène (Figure 33, droite). Cette double liaison hydrogène est donc détrimentaire au transfert de proton intramoléculaire et à l'établissement de la forme zwitterionique.

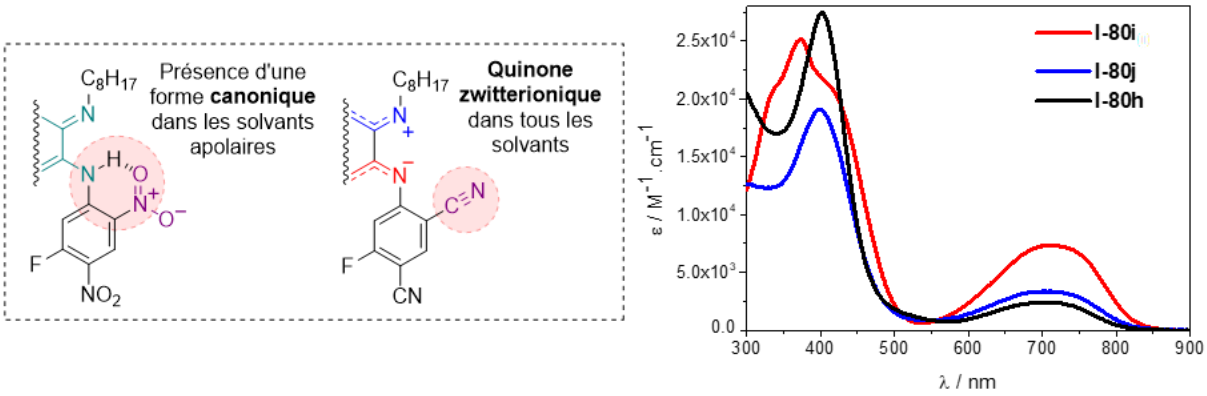


Figure 33 : Gauche : illustration de la liaison hydrogène bifurquée. Droite : spectres d'absorption électronique mettant en évidence une plus grande proportion de quinone zwitterionique dans le cas de **I-80i** dans le toluène.[108]

Enfin, un dérivé DABQDI **I-80k** avec une sous-unité comportant à la fois des groupements aryles électrodonneur et électroattracteur a été étudié en solution et a révélé la stabilisation préférentielle de la quinone sous forme canonique (Figure 34), avec la fonction imine située du côté le plus pauvre en électron de la triméthine. Seules des traces d'espèces zwitterionique ont été observées vers 700 nm dans le DMSO.[109]

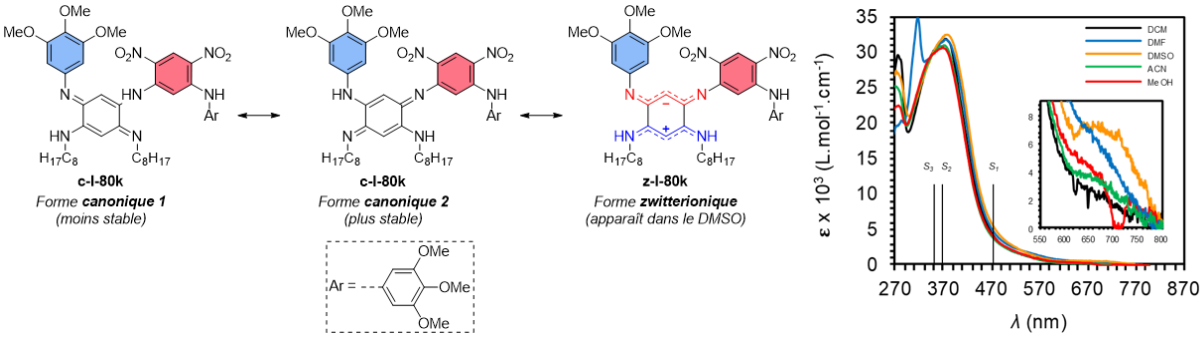


Figure 34 : Gauche : différentes formes canoniques et zwitterionique de **I-80kh**. Droite : spectres d'absorption électronique de **I-80k** dans différents solvants.[109]

Dans une prolongation des travaux portant sur les zwitterions DABQDI **I-80a–k**, la stratégie d'oxydation chimique permettant de transformer des cycles aromatiques en cycles quinones a été envisagée sur des macrocycles de la famille des azacalixarènes. Ces macrocycles sont classiquement préparés en deux étapes par réactions de substitutions nucléophiles aromatiques entre le 1,5-difluoro-2,4-dinitrobenzène et un dérivé tétraaminobenzène di-substitué. Notamment, des dérivés azacalix[4]arènes **I-81a–i** symétriques et asymétriques comportant des substituants alkyles ou aryles et azacalix[6]arènes **I-82** ont été préparés par le passé au sein du laboratoire (Schéma 5).[110–114]

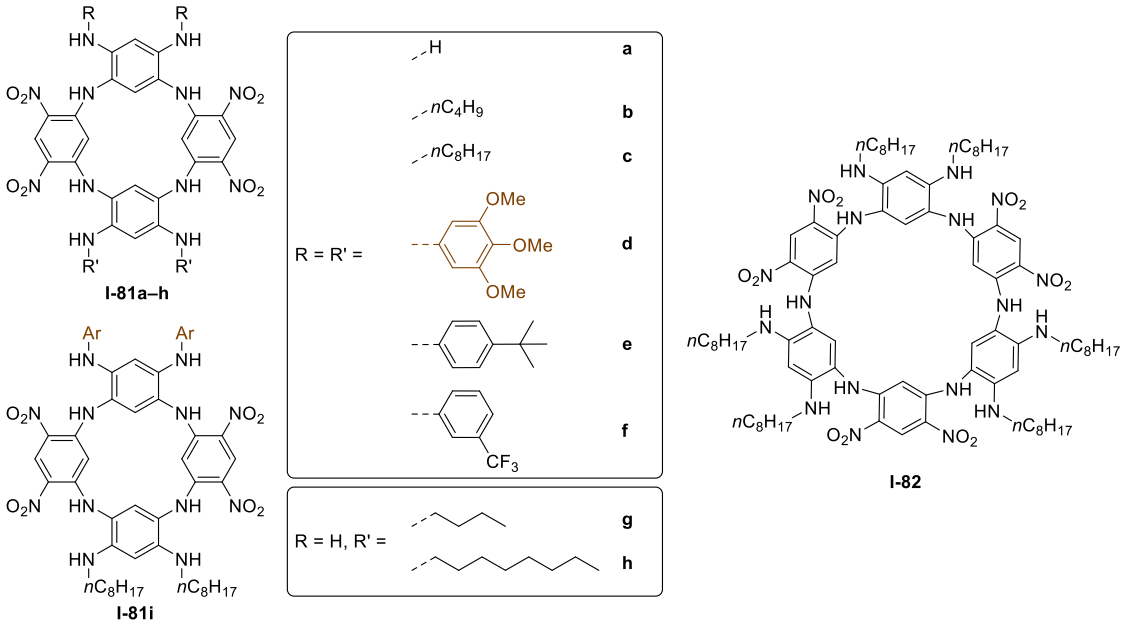


Schéma 5 : Les différents azacalix[4]arènes **I-81a–i** et azacalix[6]arène **I-82** mentionnés.

Certaines de ces espèces peuvent être oxydées en présence de DDQ afin d'obtenir des unités quinones, donnant ainsi accès à une nouvelle famille de macrocycles : les azacalixquinarènes. Des transferts de protons intramoléculaires peuvent alors avoir lieu et donner des espèces comportant plusieurs cycles zwitterioniques en fonction de la polarité du solvant dans lequel est dissous le macrocycle. C'est notamment le cas de l'azacalix[4]quinarène **I-83c** et de l'azacalix[6]quinarène **I-84**. La structure cristalline obtenue pour **I-83c** a mis en évidence la présence d'un cycle zwitterionique, présentant deux sous-unités avec des BLA faibles, et du second cycle quinoïde sous forme canonique (Figure 35). Cette espèce **zc-I-83c** présente une absorption située vers 740 nm, ainsi que l'apparition d'une bande à 680 nm dans les solvants polaires (DMSO, acétone), qui correspond à l'espèce di-zwitterionique **zz-I-83c**. Concernant **I-84**, qui a été obtenue par oxydation de **I-82** avec un rendement de 90%, la présence d'une bande située à 570 nm met en évidence la présence d'au moins un cycle zwitterionique dans les solvants apolaires (*e.g.* toluène), tandis que le passage à des solvants plus polaires, tels que le CH_2Cl_2 ou DMSO, entraîne l'évolution d'un pic d'absorption à 590 nm, qui correspond, selon les estimations théoriques, aux espèces **zzc-I-84** et **zzz-I-84**.

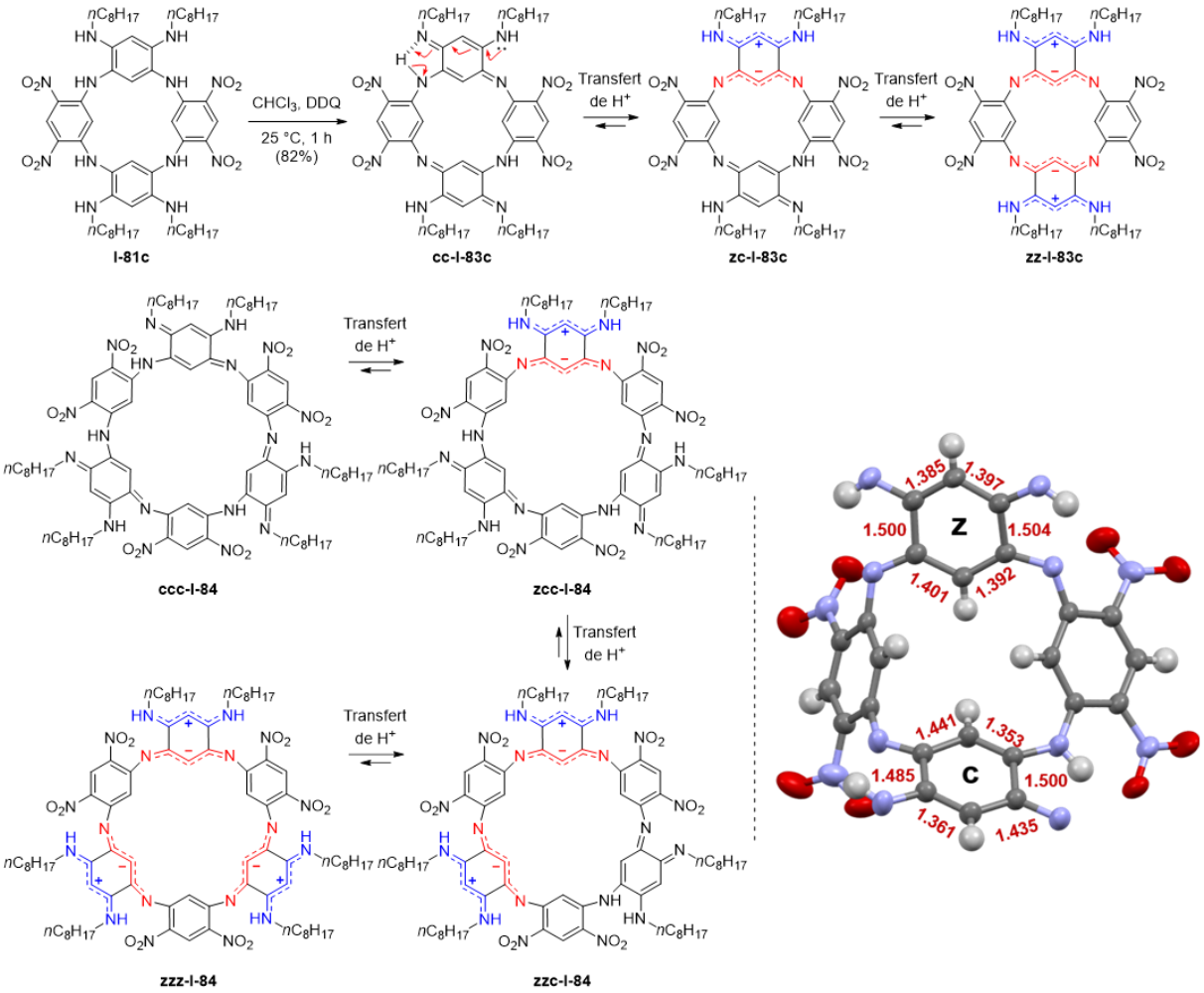


Figure 35 : haut : oxydation de **I-81c**, ainsi que les différents états de mésomères de **I-83c**. Bas à gauche : les différents états de mésomères de **I-84**. Bas à droite : structure cristalline de **zc-I-83c**, dont les chaînes octyles ont été omises pour des raisons de simplifications, avec les longueurs des liaisons (en Å).

Il est possible de réduire les fonctions nitro des azacalixarènes afin de former des azacalixphyrines, sortes de tétramères cycliques de DABQDI. L'azacalixphyrine est un macrocycle di-zwitterionique développé au laboratoire, se démarquant des autres analogues de porphyrines (Figure 9) par la présence d'un cœur aromatique où dix-huit électrons π sont délocalisés, et dont les charges anioniques sont équilibrées par deux triméthines cationiques périphériques. Le premier azacalixphyrine **I-85a** a été préparé par réduction de **I-81a** en 2013 par Chen et coll. (Figure 36).[110,111]

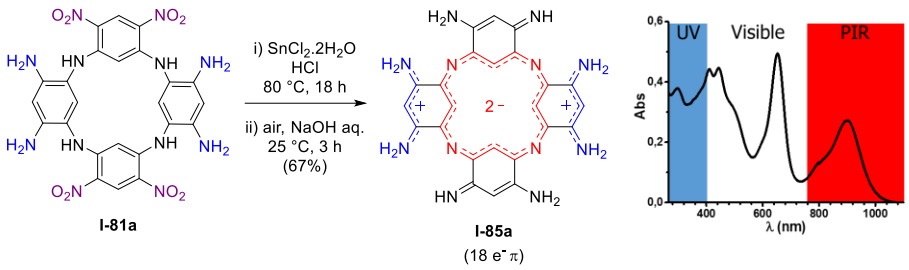
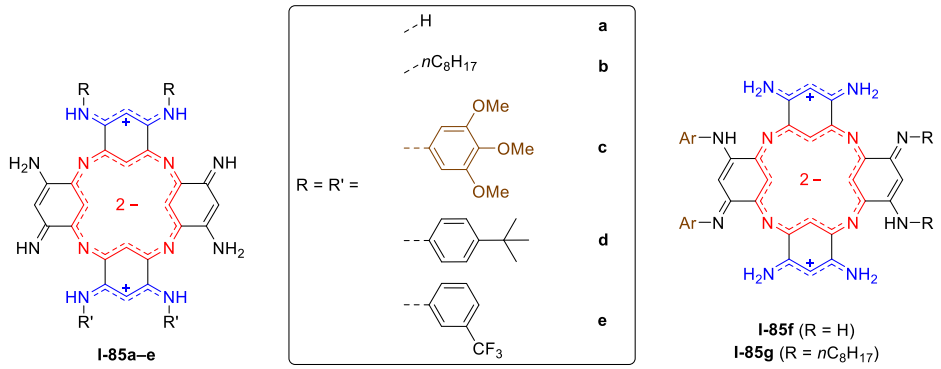


Figure 36 : Gauche : exemple de réduction d'azacalixarène en azacalixphyrine. Droite : profil d'absorption de l'azacalixphyrine non-substitué (solvant : DMSO).

Des dérivés d'azacalixphyrines *N*-substitués **I-85b–e** ont été synthétisés par la suite par Lavaud et coll.[114,115] Des bandes d'absorption sont notables dans le PIR en milieu neutre vers 882–930 nm, la protonation de ces composés résulte en un déplacement bathochrome, qui est plus marqué avec les dérivés substitués par des groupements aryles, vers 882–964 nm avec un effet hyperchrome. Toutefois, l'ajout de base pour générer le dianion engendre un déplacement vers les hautes énergies des propriétés optiques à 770–891 nm. Une structure cristalline de **I-85a** a permis d'observer une BLA nulle pour les unités chargées, confirmant un état triméthine cationique avec un cœur dianionique aromatique.



Composé	DMSO						Composé	DMSO					
	Neutre		+ TFA		+ DBU			Neutre		+ TFA		+ DBU	
	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^2	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^2	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^2		λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^2	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^2	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^2
I-85a	882	69	882	72	891	38	**I-85e**	914	167	964	183	820	132
I-85b	896	142	897	149	874	69	**I-85f**	900	149	910	209	819	90
I-85c	900	84	944	215	770	136	**I-85g**	898	123	915	131	820	111
I-85d	930	18	938	206	794	116							

Figure 37 : Structure des différentes azacalixphyrines **I-85a–g** préparées ainsi que les propriétés optiques acquises dans le DMSO neutre, acidifié (+TFA) et basifié (+DBU).

Il est intéressant de noter que **I-85c** s'est avéré être une sonde photoacoustique efficace sous irradiation PIR, la génération d'ultrason étant directement proportionnelle au coefficient d'absorption molaire du colorant. D'autre part, l'azacalixphyrine **I-85b** substituée par des chaînes lipophiles C_8H_{17} s'est révélée être un bon candidat pour la photopolymérisation radicalaire sous excitation visible et PIR.[116] Ce macrocycle a été utilisé

comme photo-amorceur pour la polymérisation d'un monomère acrylate biosourcé sous excitation LED (*light-emitting diode*) à diverses longueurs d'ondes du visible mais aussi à 800 nm, et ce sans ajout de co-initiateur de photopolymérisation.

Un dimère d'azacalixphyrine a été préparé et investigué en 2020.[117] Bien que différentes stratégies de synthèses aient été expérimentées, celle consistant en la préparation d'un intermédiaire tétrarylaminobenzène **I-86** a permis la fermeture des deux macrocycles par réaction avec un dérivé de tétraminobenzène **I-87•2HCl** (Figure 38). Une étape de réduction des huit substituants nitro a été réalisée avec de l'hydrazine en présence de palladium, suivie d'une étape d'oxydation aérobique, ce qui a permis d'isoler le bis-azacalixphyrine **I-89**. Cette molécule est composée de deux macrocycles aromatiques (18 électrons π) et de six cycles à six centres anti-aromatiques. La fusion de deux azacalixaphyrines a ainsi engendré un fort déplacement bathochrome de la bande de plus basse énergie, avec un maximum à 1029 nm pour **A-89•2H⁺**, contre 894 nm pour **I-85b•2H⁺** dans le methanol acidifié.

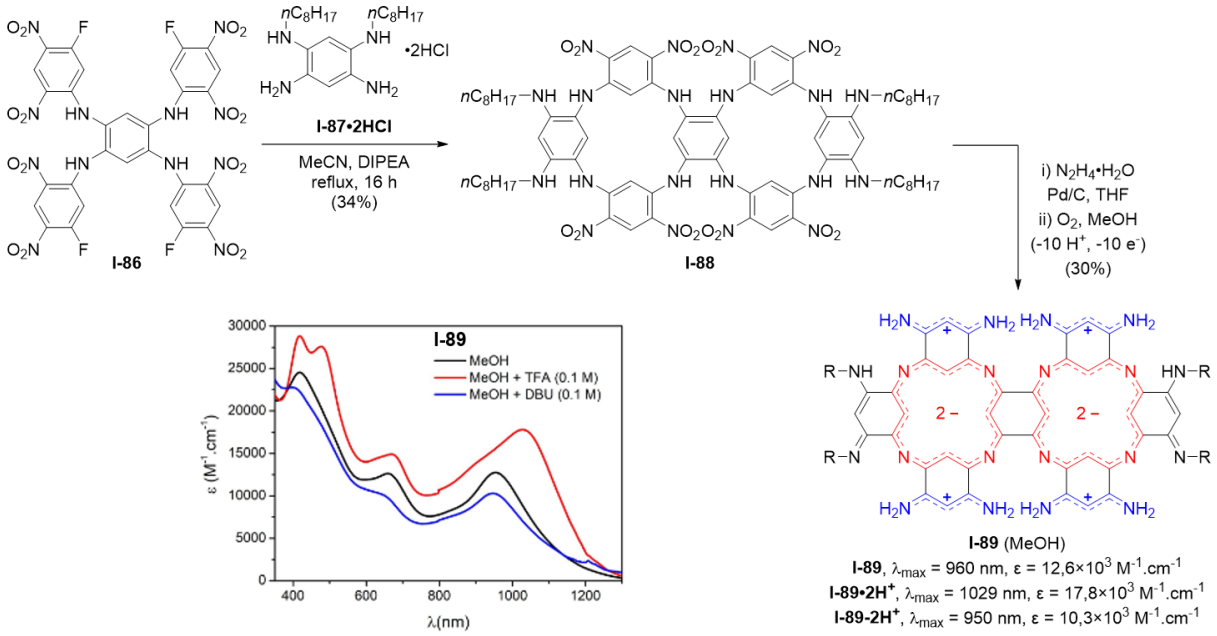


Figure 38 : Préparation du bis-azacalixphyrine **I-89** et acidochromisme dans le méthanol.

▪ Les systèmes N_2O_2

La structure CoPo zwitterionique la plus simple a été découverte par O. Siri et P. Braunstein au début des années 2000 au sein d'un dérivé benzoquinone monoimine (BQMI).[103] La réaction d'amidation réalisée sur le chlorhydrate de tétraminobenzène **I-64•4HCl** en présence d'eau a mené, de manière surprenante, à une substitution de deux atomes d'azotes par des atomes d'oxygènes (Figure 39). L'étape suivante de réduction au $LiAlH_4$ a permis de réduire les deux fonctions esters ainsi introduites en fonctions hydroxyles, ainsi que les deux amides en amines secondaires. Après un traitement

aérobique, l'espèce est oxydée en quinone, et subit spontanément un transfert de proton intramoléculaire d'une fonction hydroxyle à la fonction amine en position *ortho*, ce qui induit la délocalisation d'une charge négative sur la sous-unité oxonol et d'une charge positive sur la sous-unité cyanine.[118] Les données cristallographiques obtenues pour **I-91a** confirment cette observation, en mettant en évidence des BLA respectives de 0.016 Å et 0.001 Å pour les sous-unités anionique et cationique. Ce zwitterion présente une absorption large mais très peu intense dans la gamme bleu-vert, centrée aux alentours de 500 nm, dû à un transfert de charge intramoléculaire de la triméthine anionique (oxonol) vers la cationique.

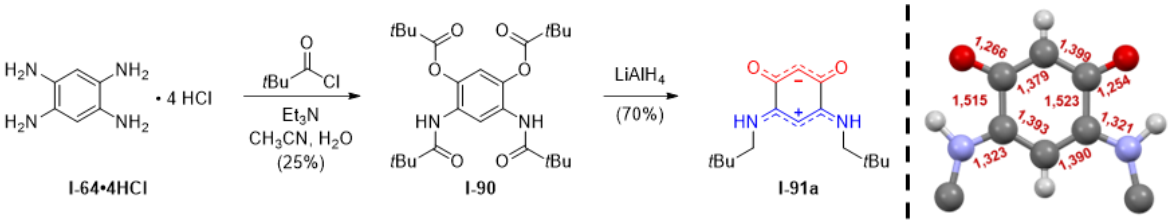


Figure 39 : Gauche : préparation historique de BQMI. Droite : structure cristallographique de **I-91a** (les groupements néo-pentyles ont été omis par soucis de clarté), avec les longueurs des liaisons (en Å).

D'autres zwitterions **I-91c–g** ont été préparés par transamination à partir du diaminorésorcinol **I-91b** en milieu protique (Figure 40).[119,120] Cette stratégie permet d'outrepasser le besoin pour des chlorures d'acyles et l'utilisation de conditions de réductions, mais elle se limite cependant à des dérivés alkylamines ou arylamines riches en électrons. De telles espèces atteignent des absorptions allant d'environ 500 nm pour les dérivés N-alkyles, jusqu'à plus de 620 nm, en utilisant des groupements avec un fort caractère donneur d'électrons comme le *p*-diméthylaminobenzène. Aussi, ce déplacement vers le rouge est accompagné d'un effet hyperchrome, comme en témoigne l'augmentation du coefficient d'extinction molaire, qui est compris entre 320 et 6100 $M^{-1}.cm^{-1}$.

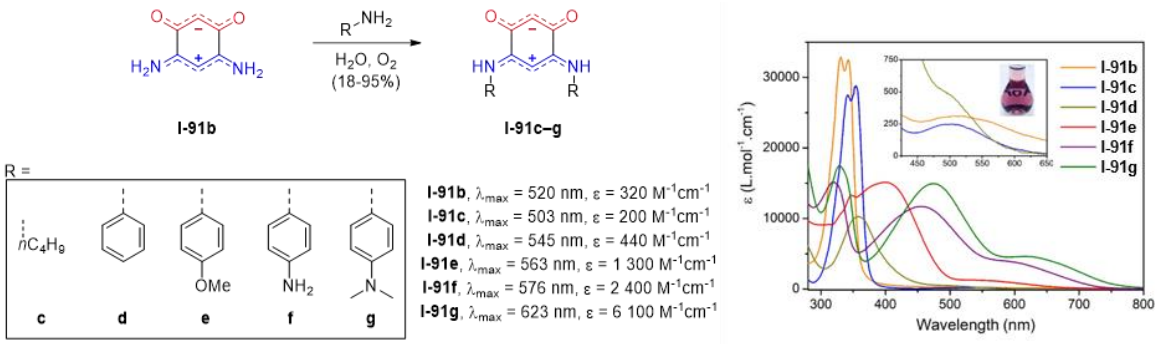


Figure 40 : Synthèses de BQMI par transamination, accompagnée des propriétés optiques de chaque espèce.

Des systèmes zwitterioniques comportant une sous-unité cationique étendue ont été rapportés par Zeng et son équipe en 2020. Le dication **I-94^{2+}•2H** a été préparé par condensation de deux équivalents de sel de benzothiazolium **I-93** sur un dérivé de résorcinol **I-92** (Figure 41).[121] Un second exemple de système similaire, cette fois-ci préparé avec un sel d'indolium **I-95**, a été isolé sous la forme d'une polyméthine **I-96a^{+}•H** en 2022.[122]

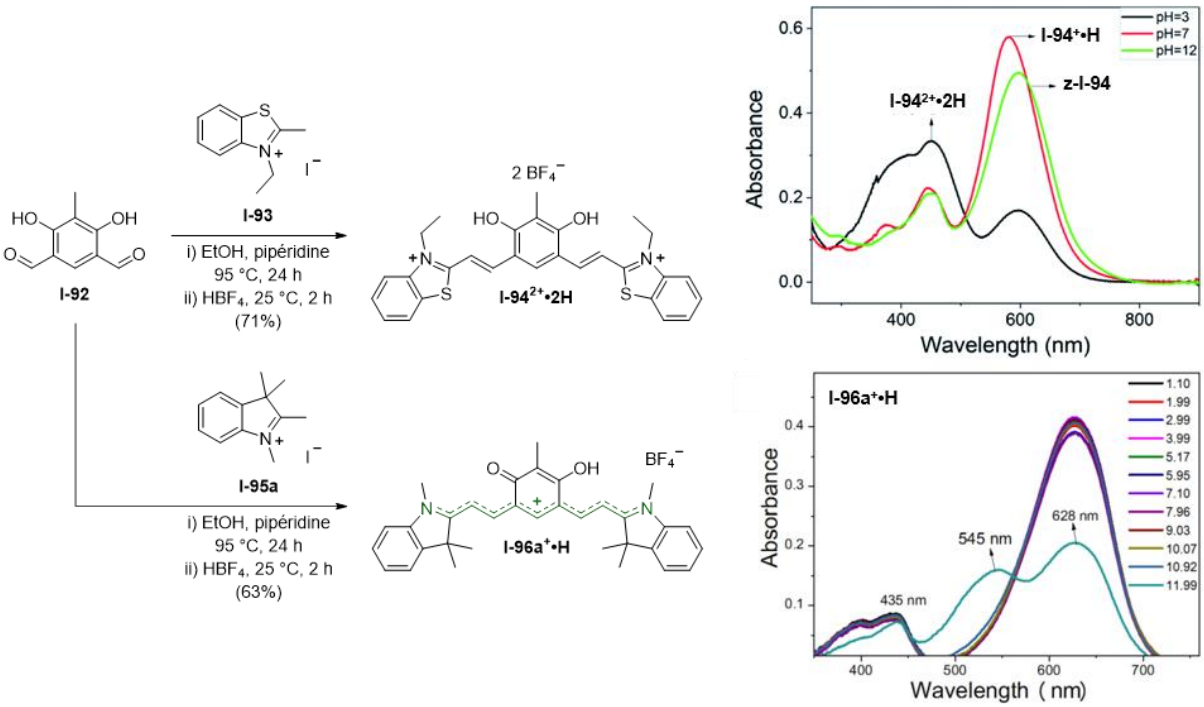


Figure 41 : Gauche : préparation du dication **I-94^{2+}•2H** et du cation **I-96a^{+}•H**. Droite : acidochromisme de **I-94^{2+}•2H** et **I-96a^{+}•H** en milieu aqueux.[121,122]

Dans les deux cas, l'acidochromisme de ces espèces a été étudié par les auteurs. Néanmoins, l'étude de ces composés semblent incomplète et la représentation schématique des équilibres entre les divers états de protonation semble incompréhensible (reproduite telle quelle en Figure 42), avec par exemple un état comportant une charge anionique et deux charges cationiques **I-94^{2+}•H**,[123] ainsi qu'un état final dianionique **I-96a^{2-}** après déprotonation de la forme heptaméthine **I-96a^{+}•H**.

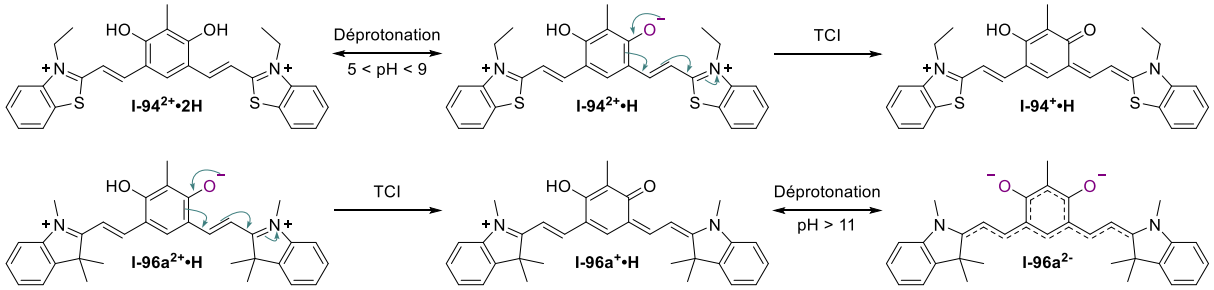


Figure 42 : Les différents états de protonation de **I-94** et **I-96a** avancé par leurs auteurs respectifs. TCI : Transfert de Charge Intramoléculaire.[121,122]

Une représentation globale des équilibres acide-base correspond plutôt à la Figure 43. En effet, la déprotonation de l'état dicationique induit par mésomérie un état cationique dont la charge est délocalisée entre les deux hétérocycles. Une seconde déprotonation engendre ensuite une espèce zwitterionique, comportant deux sous-unités polyméthine et se traduit par un déplacement bathochrome de l'absorption.

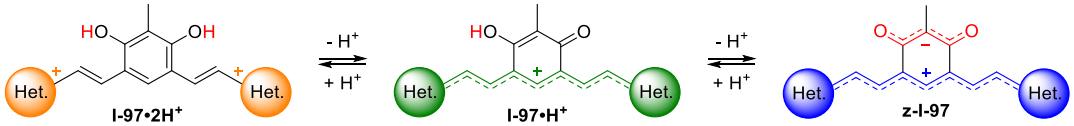


Figure 43 : Les différents états de protonation de **I-94** et **I-96a** représenté avec **I-97**.

Aussi, la formation de spiropyrane devrait être observée dans le cas de **I-96a** en milieu basique. En effet, en 2012, Metelitsa et coll. ont rapporté la synthèse du composé dispiropyrane **dsp-I-96b** (Schéma 6), ainsi qu'une mono-ouverture en **sp-I-96b** par irradiation du composé dans l'ultraviolet, mais ne mentionne pas d'espèces doublement ouvertes rapportées par Zeng en 2022. D'autre part, la présence d'espèces mono- et/ou di-spirocycliques en milieu basique n'a pas été mentionnée par Zeng et ses collègues. Il est important de noter que ces chromophores ont des structures très proches des colorants développés dans le second chapitre de cette thèse. Il s'avère que leur publication a eu lieu alors que les recherches sur les polyméthines couplées étendues étaient initiées au laboratoire. Les résultats fragmentés de la littérature nous ont cependant encouragés à poursuivre nos recherches pour compléter le puzzle et fournir une vue d'ensemble des colorants couplés heptaméthine–oxonol.[124] Le second chapitre de ces travaux de thèses est ainsi concentré sur la rationalisation des différents équilibres acido-basiques au sein d'espèces similaires.

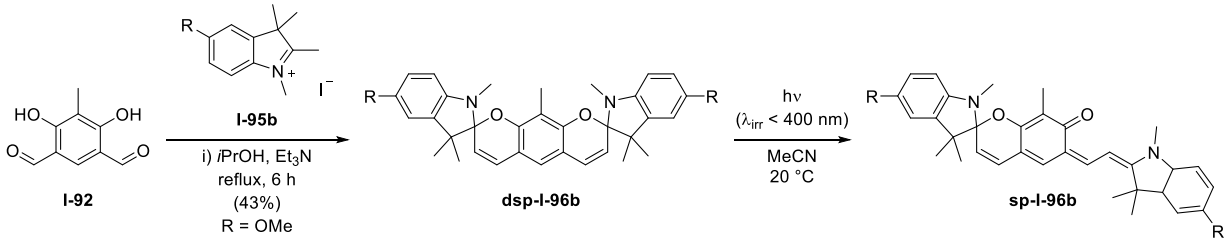


Schéma 6 : Synthèse de l'espèce dispiropyrane **dsp-I-96b** isolée en 2012 et expérience d'irradiation menant à l'espèce mono-ouverte **sp-I-96b**.

- ## Les polyméthines couplées dianioniques

Comme mentionné précédemment, l'espèce dianionique **I-46^{2-}** avait été étudiée par Dähne en 1966 et présageait un système de bis-oxonols couplés.[88] Les calculs théoriques avaient dès lors pu être validés car la 2,5-dihydroxyquinone **I-46•2H** avait préalablement été préparée par Jones et Shonle en 1945, par oxydation du 1,4-dihydroxybenzène **I-98** en

milieu basique (Schéma 7).[125] L'étude expérimentale des propriétés d'absorption électronique d'une telle espèce a été réalisée dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, ce qui a permis l'observation de la molécule doublement déprotonée, montrant une absorption à 496 nm. Étant donné l'absorption à 267 nm de la triméthine oxonol monomérique, le couplage de deux oxonols a bel et bien un impact fort sur la structure électronique du chromophore. De plus, comme mentionné précédemment, des données cristallographiques obtenues sur le sel de potassium de **I-46^{2-}** ont permis de calculer la BLA sur chaque sous-unité et de mettre en évidence qu'il s'agit de deux polyméthines oxonols liées par deux liaisons simples.[89]

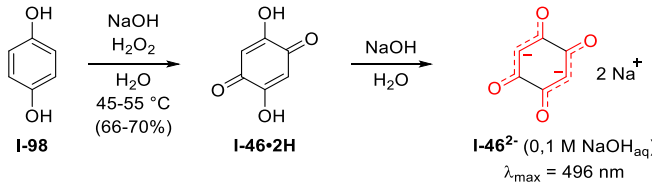


Schéma 7 : Préparation et déprotonation du 2,5-dihydroxybenzoquinone **I-46•2H**.

Des molécules comportant des systèmes oxonols étendus sont aussi décrites dans la littérature. Par exemple, Horner et Weber ont préparé le 1,7-dihydroxy-napthalène-2,6-dione **I-99•2H** après une série de réactions mettant en jeu diverses étapes d'oxydation, protections et réductions à partir du 6-(benzyloxy)napthalène-1,2-dione (Schéma 8). Bien que les auteurs mentionnent que **I-99^{2-}** est isolé sous la forme d'une poudre bleue, ses propriétés optiques ne sont pas discutées.[126] Boldt mentionne en 1964 ses travaux sur la 2,6-dihydroxy-anthracène-1,5-dione **I-100•2H** ainsi que son comportement en milieu basique, révélant ainsi une absorption maximale dans le PIR, à 850 nm.[127] Le comportement de la base conjuguée du 1,2-dihydroxy-anthracène-9,10-dione **I-101** a aussi été discuté en milieu basique par Dähne, montrant ainsi un couplage entre deux unités oxonols de taille différente.[88]

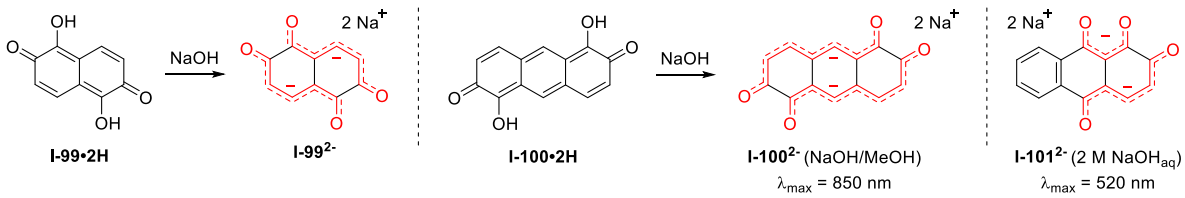


Schéma 8 : Structure des différentes molécules comportant des systèmes oxonols étendus, ainsi que leur maximum d'absorption.

Bien que le maximum d'absorption de **I-101^{2-}** soit supérieur à celui de **I-46^{2-}** (520 nm *vs.* 496 nm), il est important de garder en mémoire que différents effets peuvent expliquer ce déplacement bathochrome. En effet, ce dernier peut être dû à la délocalisation de la charge rendue possible sur le cycle aromatique, ce qui augmente le nombre d'électrons π du

système. La rigidification apportée par la structure anthracènique peut aussi être une hypothèse plausible.

- ## Les polyméthines couplées neutres : les méropolyméthines couplées

Les méropolyméthines couplées sont constituées de deux sous-unités incorporant un groupement électrodonneur et un second électroattracteur. De telles espèces possèdent ainsi plusieurs formes mésomères, une où les hétéroatomes donneurs et accepteurs sont neutres, et une seconde où ils sont respectivement chargés positivement et négativement (Figure 44). Un tel système présente alors une délocalisation électronique entre ses deux groupements.

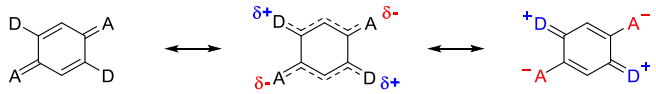
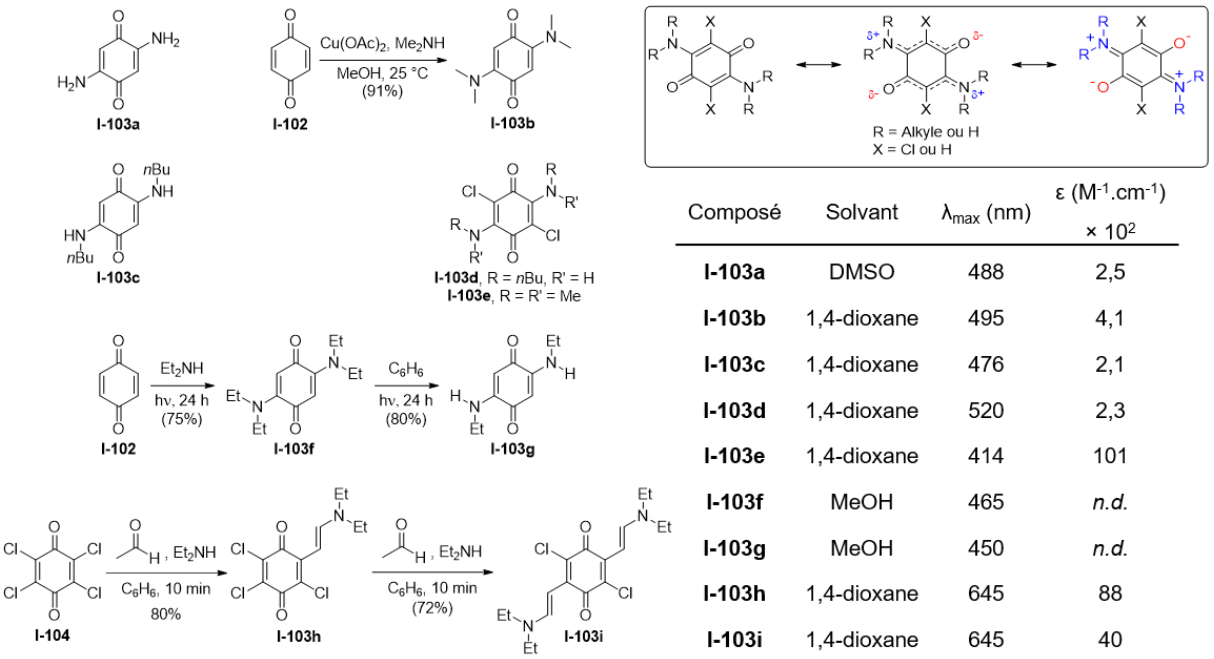


Figure 44 : Les différentes formes mésomères des méropolyméthines couplées.

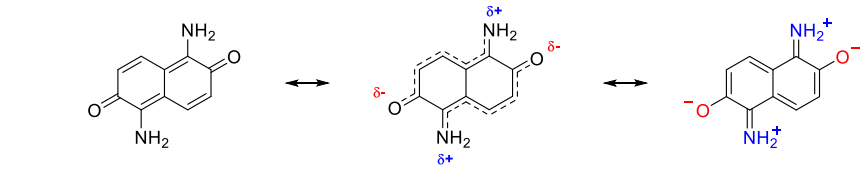
Des exemples d'amination réalisées sur la *p*-benzoquinone **I-102** ont ouvert la voie à l'étude de divers 2,5-diamono-1,4-benzoquinone **I-103**.[88] Ces dérivés présentent des similitudes avec les structures des triméthines mérocyanines couplées décrites dans la Figure 44.[128] De telles espèces peuvent être préparées par addition d'une amine en position 4 d'un carbonyle α,β-insaturé, suivi d'une oxydation à l'air, comme décrit par Baltzly et Lorz en 1948.[129] Une seconde stratégie décrite récemment implique l'irradiation d'une solution de *p*-benzoquinone dissoute dans une amine secondaire, comme la diéthylamine, afin d'obtenir **I-103f**.[130] Il est intéressant de noter qu'une seconde étape d'irradiation dans le benzène permet l'élimination d'un des deux substituants alkyles des fonctions amines et donne ainsi accès à des dérivés d'amines secondaires **I-103g**. La préparation de 1,5-diamino-3,6-dichloro-1,4-benzoquinone **I-103d–e** à partir d'amine et de *p*-chloranil ont été mis en évidence par substitution de deux atomes de chlores.[131,132] Des systèmes étendus **I-103h** et **I-103i** ont d'ailleurs pu être synthétisés à partir de *p*-chloranil, d'acétaldéhyde et d'amine secondaire, en deux étapes successives.[133] Ces composés présentent des absorptions relativement peu intenses dans le domaine du visible (414–520 nm), et l'élongation du système π permet un déplacement bathochrome à 645 nm, qui se traduit aussi par un effet hyperchrome notable, bien que son coefficient d'extinction molaire demeure globalement inférieur ou égal à 10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$.



Composé	Solvant	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^2
I-103a	DMSO	488	2,5
I-103b	1,4-dioxane	495	4,1
I-103c	1,4-dioxane	476	2,1
I-103d	1,4-dioxane	520	2,3
I-103e	1,4-dioxane	414	101
I-103f	MeOH	465	*n.d.*
I-103g	MeOH	450	*n.d.*
I-103h	1,4-dioxane	645	88
I-103i	1,4-dioxane	645	40

Figure 45 : Structures, formes mésomères et propriétés optiques des mérocyanines couplées **I-103a–i**.

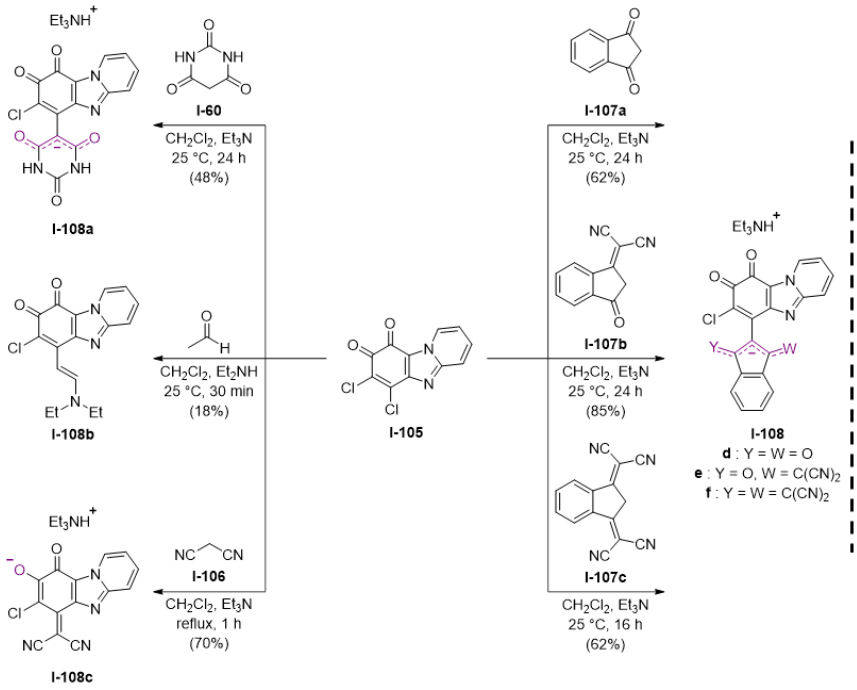
Un autre aperçu des méropolyméthines étendues est celui proposé par Paul et Zimmer en 1962 (Figure 46).[134] Les auteurs exposent deux voies de synthèses du 1,5-diaminonapthalène-2,6-dione **I-104**. Une première à partir de 2,6-dichloronapthalène et une seconde à partir de 2,6-dihydroxynapthalène, présentant chacune leurs avantages et inconvénients. Néanmoins, cette espèce peut être considérée comme deux méropentaméthines couplées au travers d'un centre naphtalénique et possède une absorption à 581 nm dans le DMSO, avec un coefficient d'extinction molaire relativement important comparé à l'espèce mérotriméthine couplée **I-103a**.[88]



I-104 (DMSO)
λ_{max} = 581 nm, ε = 18,4×10^2 $M^{-1}.cm^{-1}$

Figure 46 : Structure et formes de résonances de **I-104**.

De nouveaux systèmes couplés ont été synthétisés par Batenko et son équipe en 2013 et en 2022.[135,136] Ces chromophores sont basés sur un cœur 6,7-dichloropyrido[1,2-*a*]benzimidazole-8,9-dione **I-105** et sont préparés par substitution nucléophile de l'atome de chlore en position 6 par un groupement électroaccepteur (Figure 47), tels que l'acide barbiturique **I-60**, le malononitrile **I-106**, la diéthylamine ou encore l'indane-1,3-dione et ses dérivés dicyanovinyles **I-107a–c**,



Composé	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^3
I-108a	661	3,7
I-108b	636	11,5
I-108c	627	9,3
I-108d	690	6,9
I-108e	697	4,8
I-108f	615 740 (sh)	16,6

Figure 47 : Gauche : synthèses des différentes CoPo **I-108a–f**. Droite : propriétés optiques acquises dans le DMF.

Ces systèmes sont relativement particuliers étant donné qu'ils sont constitués d'une méropolyméthine et d'une polyméthine anionique (dans le cas de **I-108a** et **I-108c–f**) et présentent des absorptions entre 615 et 697 nm dans le DMF, ainsi qu'un épaulement à 740 nm pour **I-108f**. Le dérivé **I-108b**, quant à lui, incorpore deux méropolyméthines et possède une transition à 636 nm. Des structures cristallines ont été obtenues et mettent en évidence des valeurs de BLA variables en fonction des systèmes étudiés (Figure 48). En effet, dans le cas du dérivé d'acide barbiturique **I-108a**, la délocalisation de la sous-unité négative n'est pas parfaite et la BLA est de 0,005 Å, tandis que le produit d'addition du malononitrile **I-108c** possède un système anionique (et méropolyméthine) avec une valeur de BLA faible de 0,006 Å (et 0,023 Å). Enfin, l'espèce méropolyméthine couplée **I-108b** possède elle est aussi des valeurs de BLA faibles comprises entre 0,006 et 0,039 Å.

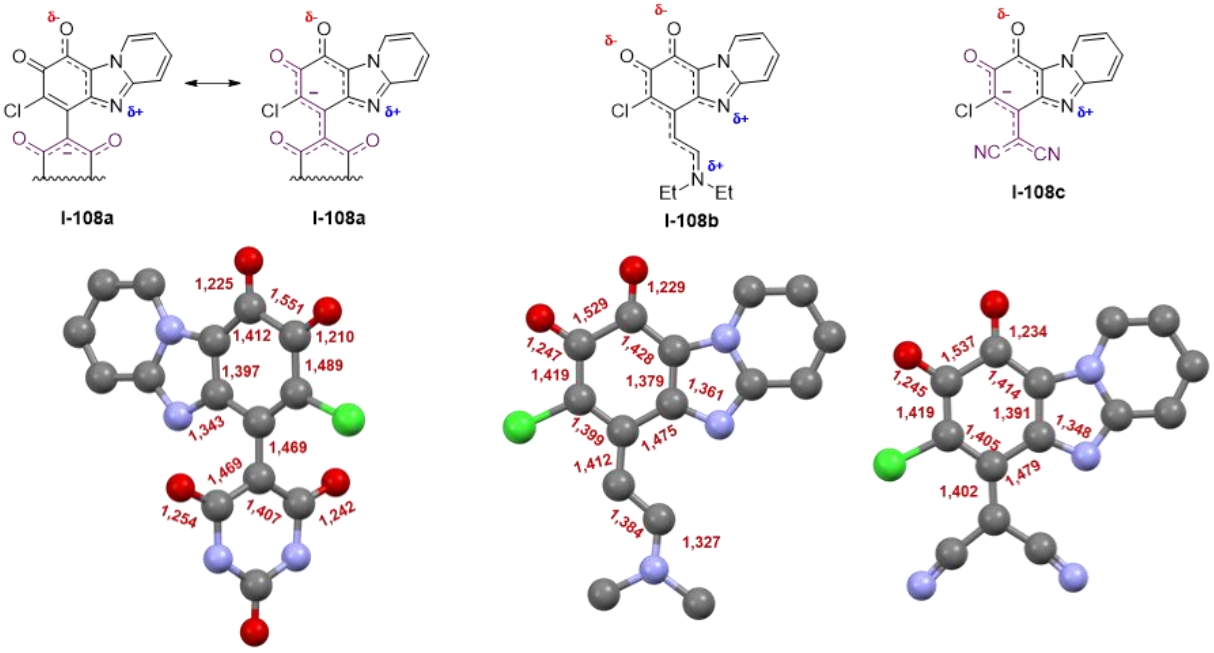


Figure 48 : Délocalisation électronique au sein des molécules **I-108a–f** et structure cristallographique de **I-108a**, **I-108b** et **I-108c** avec les distances de liaisons (en Å). Les atomes d'hydrogènes et les fonctions éthyles ont été omises par soucis de clarté.

I – C) 2) c) Les polyméthines couplées intracycliques

- ### Les tétraazaacènes

Au début des années 2000, les recherches menées par Wudl et Koutentis se sont concentrées sur les tétraazapentacènes, explorant ainsi des systèmes de types N_4 fusionnés au sein de dérivés polyaromatiques. Notamment, Koutentis et son équipe ont mis au point en 1999 la synthèse d'un tétraazapentacène zwitterionique **I-112a**. Cette préparation consiste en la mise réaction de deux équivalents de 2-aminodiphénylamine **I-109** avec du 1,5-difluoro-2,4-dinitrobenzène **I-110** (Schéma 9), conduisant ainsi à l'isolement de **I-111**. Ensuite, les fonctions nitro de ce composé sont réduites en présence de palladium et d'hydrogène, puis une cyclisation intramoléculaire en présence d'air forme la structure pentacyclique.[137] D'autres dérivés **I-112b–e** ont été préparés en suivant une stratégie synthétique similaire à partir de dérivés d'anilines, et leur structure est précisée sur la Figure 49.[138] De tels chromophores possèdent un maximum d'absorption dans le PIR, entre 760–768 nm, avec des coefficients d'extinction molaire modérés.

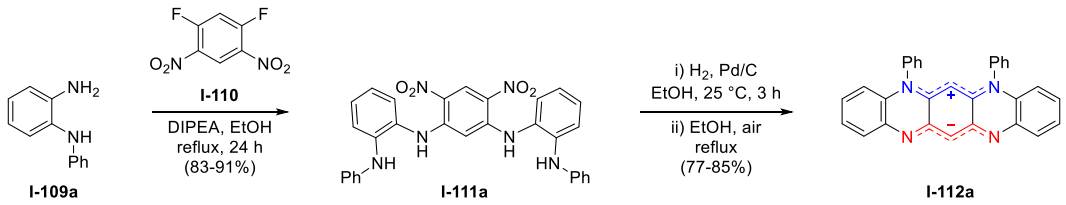
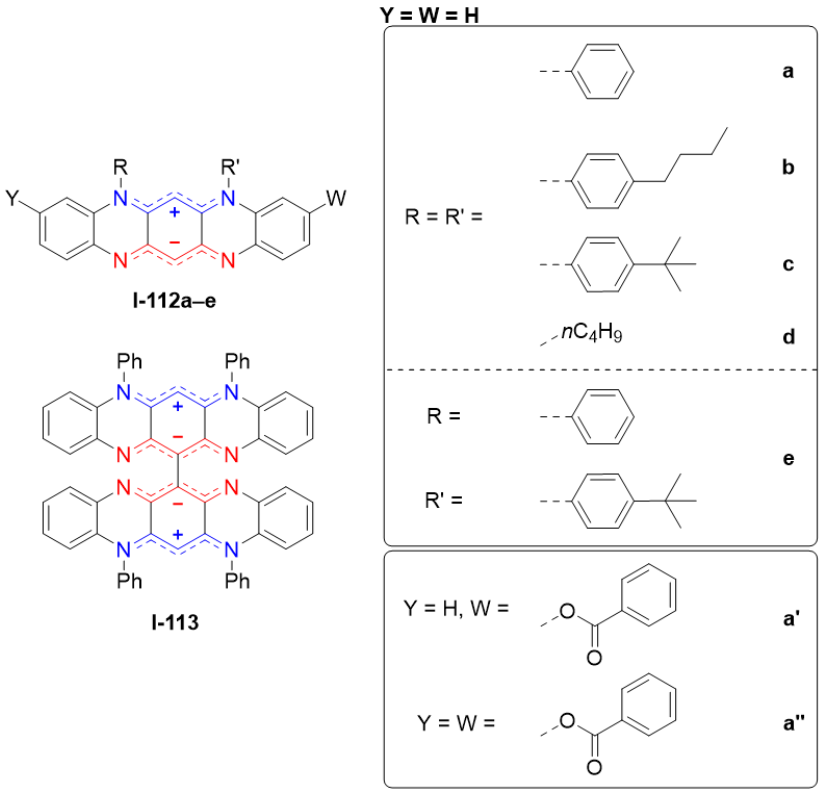


Schéma 9 : Synthèse historique de **I-112a**.



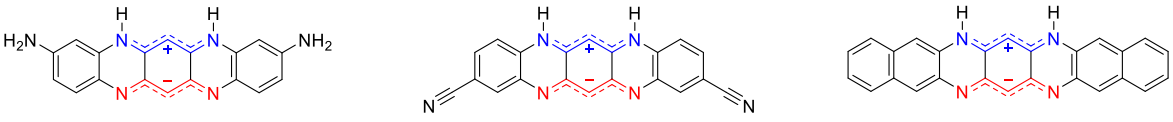
Composé	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) × 10^4
I-112a	763	2,6
I-112a'	775	3,2
I-112a''	791	2,7
I-112b	760	3,2
I-112c	763	2,2
I-112d	768	2,4
I-112e	760	2,5
I-113	751	9,5

Figure 49 : Structures et propriétés d'absorption électronique (méthanol) des différents tétraazapentacène **I-112a–e** et le dimère correspondant **I-113**.

Des travaux plus récents ont mis en évidence la synthèse de dérivés présentant des substituants en position 3 et/ou 9 (Figure 49).[139] Le substituant étudié est un groupement ester de benzoate, qui avait pour but de protéger la fonction hydroxyle. L'espèce **I-112a‴** a notamment été obtenue avec un rendement de 80% en deux étapes depuis **I-112a'**. La présence d'une fonction ester de benzoate induit un premier déplacement bathochrome de 763 à 775 nm (soit 200 cm^{-1}) de par son effet attracteur, tandis que l'ajout d'une seconde fonction benzoyle engendre un nouveau déplacement vers les basses énergies de 775 à 791 nm (soit 260 cm^{-1}). Enfin, un dimère **I-113** a été préparé par oxydation de **I-112a** en présence de (bis(trifluoroacétoxy)iodo)benzène (PIFA),[140] et présente une bande d'absorption dans le PIR à 819 nm (soit un déplacement de 900 cm^{-1} par rapport au monomère). De manière intéressante, l'utilisation d'autres oxydants, tel que le dioxyde de manganèse, sur **I-112a** ou **I-113**, mène à la formation d'un dimère de tétraazapentacène-3,9-dione.

Des calculs théoriques menés par l'équipe de D. Jacquemin ont permis d'étudier l'impact de la nature de groupements auxochromes, ainsi que de leur position, sur des dérivés de **I-112**. La conclusion d'une telle étude a permis de déterminer que l'introduction de groupements électrodonneurs, comme des fonctions amines, en positions *méta* par rapport aux azotes de la sous-unité cationique (**I-112f**) permet un déplacement des propriétés optiques vers 862 nm (Figure 50). Réciproquement, l'introduction de fonction attractrice en

positions *méta* par rapport aux azotes de la sous-unité anionique (**I-112g**) déplace ainsi les caractéristiques optiques à 812 nm. L'extension de conjugaison dans le cas du tétraazaheptacène (**I-112h**) a aussi été étudiée, et confère un maximum d'absorption théorique à 882 nm pour ce chromophore étendu.



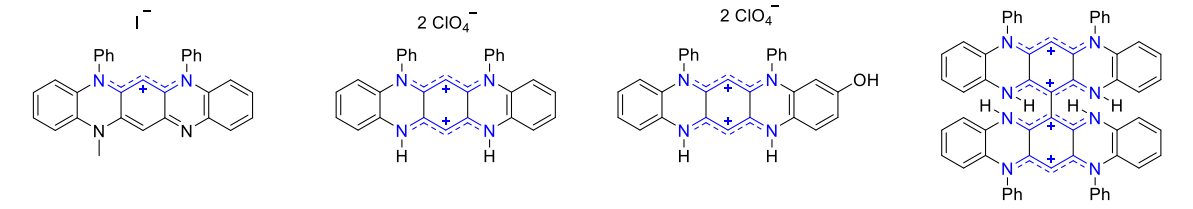
I-112f
λ_{max}^{th} = 862 nm, ε^{th} = 7,6×10^4 M^{-1}cm^{-1}

I-112g
λ_{max}^{th} = 812 nm, ε^{th} = 7,1×10^4 M^{-1}cm^{-1}

I-112h
λ_{max}^{th} = 882 nm, ε^{th} = 10,2×10^4 M^{-1}cm^{-1}

Figure 50 : Structure des différents chromophores **I-112f–h** étudiés par modélisation moléculaire.

Certains de ces dérivés peuvent être protonés ou *N*-alkylés pour atteindre un état cationique, dicationique ou tétracationique (Figure 51). C'est notamment le cas du tétraazapentacène **I-112a**, qui peut être alkylé avec du iodométhane pour donner le cation **I-112a-Me**, ou protoné avec de l'acide perchlorique pour produire l'espèce **I-112a•H$^+$** qui présentent des absorbances situées respectivement à 652 et 637 nm.[138] **I-112a‴** peut être protoné lui aussi afin de générer **I-112a‴•2H$^+$**. **I-113** possède quatre sites de protonation, ce qui permet d'engendrer **I-113•4H$^+$** et dont la bande d'absorption est centrée à 638 nm.[138–140] Bien qu'un faible déplacement bathochrome soit notable en passant du monomère au dimère, un effet hyperchrome marqué est néanmoins observable, passant de 1,02×10^5 M^{-1}.cm^{-1} à 3,64×10^5 M^{-1}.cm^{-1} pour le dimère **I-113•4H$^+$**. Aussi, l'introduction d'une fonction hydroxyle (**I-112a‴•2H$^+$**) a permis d'observer un déplacement bathochrome de 28 nm (soit de 661 cm^{-1}), qui est accompagné d'un effet hypochrome.



I-112a-Me (EtOH)
λ_{max} = 652 nm, ε = 3,6×10^4 M^{-1}cm^{-1}

I-112a•2H$^+$ (EtOH)
λ_{max} = 637 nm, ε = 1,0×10^5 M^{-1}cm^{-1}

I-112a‴•2H$^+$ (EtOH)
λ_{max} = 665 nm, ε = 2,3×10^4 M^{-1}cm^{-1}

I-113•4H$^+$ (EtOH)
λ_{max} = 638 nm, ε = 3,6×10^5 M^{-1}cm^{-1}

Figure 51 : Structures et propriétés d'absorption électronique du cation **I-112a-Me**, des dications **I-112a•2H$^+$** et **I-112a‴•2H$^+$** et du tétracation **I-113•4H$^+$**.

• Les hexaazaanthracènes

L'utilisation de conditions basiques et oxydantes ont permis la préparation d'hexaazaanthracène **I-115a** à partir de **I-114a** (Figure 52). Curieusement, un second zwitterion **I-115b** a été isolé de la réaction, suite à un réarrangement de type Smiles ayant lieu sur **I-114a**.[141,142] L'oxydation de **I-115a** avec du dioxide de manganèse ou du PIFA permet ainsi l'obtention d'un dimère **I-116**.[143] Tandis que **I-115a** et **I-116** possèdent une motif conjugué cationique (anionique) à 6 électrons π (10 électrons π), **I-115b** possède

deux sous-unités à 8 électrons π et est donc globalement aromatique. Des structures cristallines de **I-115a** ont permis de mettre en évidence la présence d'une triméthine cyanine avec une BLA faible (0,001 Å) ainsi que d'une unité anionique (BLA ~0,001 Å). Ces deux sous-unités sont reliées par deux liaisons simples de 1,436 et 1,443 Å respectivement. Des données similaires ont été observées sur **I-115b**, avec une BLA de l'unité cationique (anionique) de ~0,011 Å (~0,022 Å), et la présence de deux liaisons simples entre les deux unités (1,442 et 1,459 Å respectivement). Concernant le dimère **I-116**, les deux sous-unités cationiques conservent une BLA proche de zéro (~0,002–0,008 Å) tandis que les systèmes anioniques perdent leur état cyanine (BLA ~ 0,32–1,35 Å) et les liaisons simples entre les unités cationiques et anioniques sont comprises entre 1,451–1,455 Å. De plus, une torsion est présente entre les deux hexaazaanthracène, et la liaison simple qui les relie est de 1,491 Å. En prenant en compte ces données, il est possible de considérer le dimère **I-116** comme un dimère de polyméthines couplées. Bien que le dimère **I-116** possède un profil d'absorption similaire à celui de son monomère **I-115a**, un déplacement vers les basses énergies est néanmoins observable, de 589 à 600 nm (soit 300 cm^{-1}), ainsi qu'une diminution notable des propriétés de fluorescence.

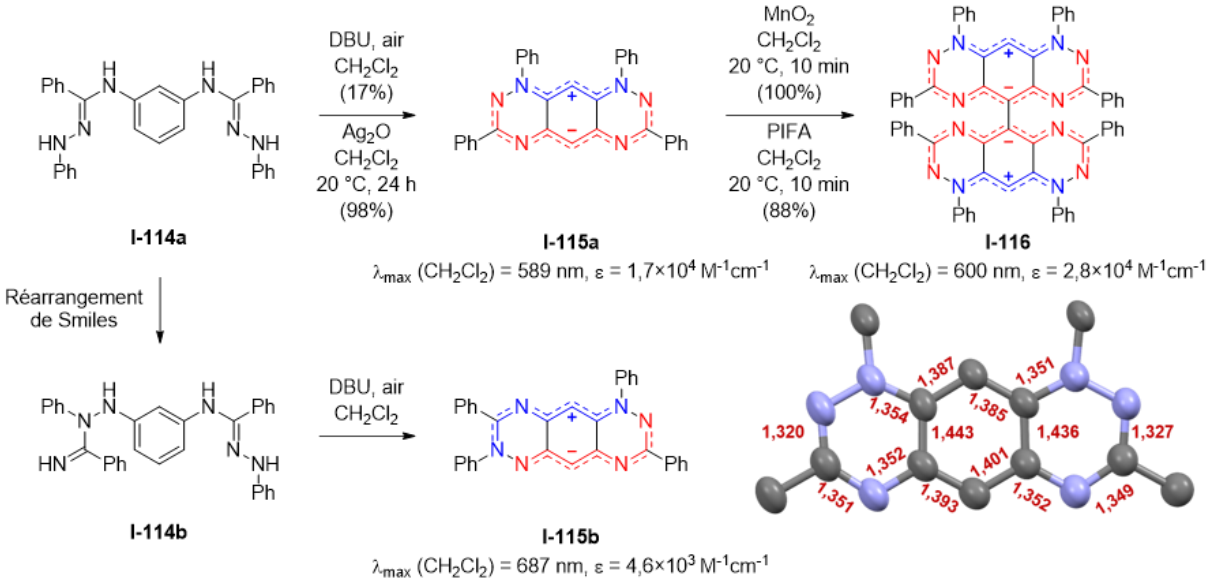


Figure 52 : Préparation des zwitterions **I-115a–b** et du dimère **I-116**. La structure cristallographique de **I-115a**, dont les groupements phényles ont été omis, est indiquée avec les distances de liaisons (en Å).

- Bis(dithiazole)

Un autre exemple de CoPo zwitterionique dans cette partie est celui du bis(dithiazole) **I-119** (Schéma 10).[144] Une première étape de réduction sur **I-117**, suivi d'une cyclisation avec du dichlorure de disoufre par réaction de Herz permet d'isoler l'espèce cationique **I-119•H⁺**.[145] Bien que le composé obtenu **I-119•H⁺** devrait être un diradical de Herz **I-119²•** d'après la littérature,[146] une espèce cationique a été isolée après réaction. Une

déprotonation supplémentaire permet ainsi de générer une sous-unité anionique et donc d'obtenir le zwitterion **I-119**. L'absorption électronique de l'espèce cationique **I-119•H⁺** a été mesurée dans le dioxyde de soufre liquide, montrant un maximum d'absorption à 661 nm. Bien que les propriétés optiques de la CoPo **I-119** n'aient pas été évaluées, les auteurs ont décrit le composé comme formant des aiguilles vert sombre, ce qui laisse supposer une absorption dans le domaine du rouge lointain, voire au-delà.

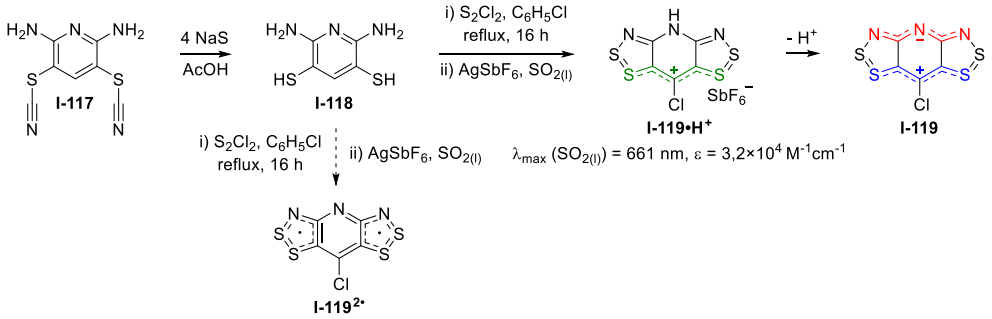


Schéma 10 : Préparation du zwitterion **I-119**.

De plus, des structures cristallines de **I-119•H⁺** et de **I-119** (sous forme de complexe avec du CH_2Cl_2) ont été obtenues (Figure 53) et ont permis d'évaluer les valeurs de BLA de l'unité cationique de **I-119•H⁺** (0,001 Å) ainsi que de l'unité cationique (anionique) de **I-119** à 0,073 Å (0,003 Å). Les distances des deux liaisons simples reliant les deux sous-unités, qui ont un caractère de liaisons simples d'après leur longueur (1,427–1,438 Å). Cette molécule peu usuelle peut donc être perçue comme une CoPo.

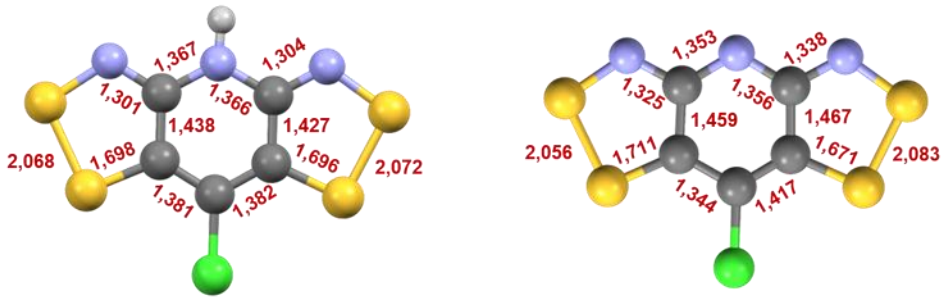


Figure 53 : Structures cristallographiques de **I-119•H⁺** (gauche) et de **I-119** (droite) avec les distances de liaisons (en Å).

- ## Benzoquinonediimine-quinoxaline

Un exemple récent de CoPo intracyclique est celui de l'héxaaminophénazine **I-121** publié par notre équipe en 2023.[147] De tels dérivés d'aminophénazine sont généralement substitués, mais l'utilisation de substituants *tert*-butylamine durant la synthèse a permis la préparation du premier dérivé d'héxaaminophénazine non-substitué **I-121** par réduction en milieu acide de **I-120** suivie d'une oxydation en milieu aérobique (Figure 54). De manière intéressante, cette espèce est spontanément protonée en **I-121•H⁺** dans un solvant

protique, tel que le méthanol, et les formes neutre ou dicationique peuvent respectivement être observées par ajout de DBU ou de TFA. Tandis que l'espèce neutre **I-121** présente une transition dans l'UV à 390 nm (ε = 7,9×10^3 M^{-1}.cm^{-1}), l'espèce cationique **I-121•H$^+$** présente une bande d'absorption large centrée à 629 nm (ε = 2,2×10^3 M^{-1}.cm^{-1}). Les propriétés optiques de la molécule dicationique **I-121•2H$^+$** sont déplacées vers le PIR, avec un maximum centré à 826 nm (ε = 7,9×10^3 M^{-1}.cm^{-1}). De plus, le chromophore dicationique **I-121•2H$^+$** a pu être isolé et caractérisé par traitement de **I-121** avec du TFA.

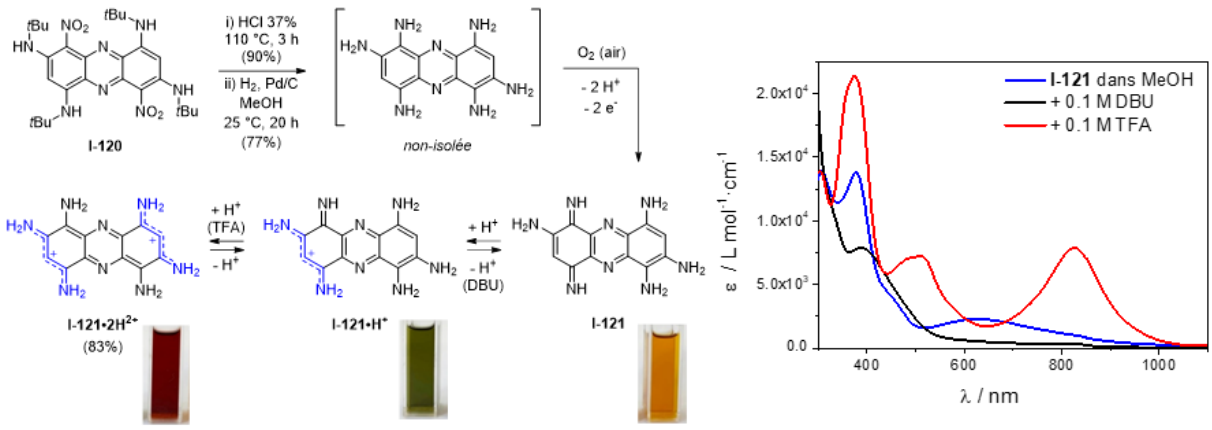


Figure 54 : Gauche : préparation et acidochromisme de la phénazine **I-121**. Droite : spectres d'absorption électronique dans différentes conditions de pH.

I – D) Conclusion sur l'état de l'art & objectifs de ces travaux

Ce chapitre a exploré une variété d'exemples de CoPo comprenant deux sous-unités π conjuguées reliées par une ou deux liaisons simples, ainsi que des dérivés incorporant deux polyméthines intracycliques. Ces molécules présentent des propriétés optiques qui sont principalement décalées vers les basses énergies en raison de leur configuration électronique de type cyanine, comme démontré par les nombreuses structures cristallines rapportées dans la littérature. De plus, certaines des espèces examinées dans ce chapitre ont la capacité d'absorber dans une plage allant de l'UV au PIR en raison de leurs facultés acidochromiques (comme le montre les exemples de **I-94**, **I-96** et **I-121**, entres autres). Cependant, les membres de cette famille de chromophores sont rares, généralement découverts de manière fortuite. Par conséquent, cette famille reste relativement peu explorée, et les phénomènes de couplage entre deux polyméthines demeurent à élucider.

Cette thèse s'engage à réaliser une étude approfondie de nouveaux représentants des CoPo. Pour ce faire, plusieurs systèmes conjugués étendus ont été synthétisés et soumis à des investigations à l'aide d'expériences d'absorption électronique en solution, d'émission, ainsi que de calculs théoriques, dans le but de mieux comprendre les propriétés solvatochromiques et acidochromiques de ces espèces. En particulier, le deuxième

chapitre explore un système acidochromique capable de passer d'un état dicationique à un état zwitterionique, noté **CP1** (Figure 55), tandis que le troisième chapitre se penche sur des systèmes similaires comportant deux unités oxonol, **CP2**. De plus, des systèmes potentiellement sensibles à la polarité du milieu ont été élaborés, notamment une famille de chromophores possédant deux charges cationiques localisées sur des hétérocycles, donnant lieu à des molécules incorporant deux sous-unités cationiques, **CP3**. Une autre famille similaire, **CP4**, a été étudiée pour observer la réorganisation électronique d'un état aromatique neutre à un état quinone zwitterionique par mésomérie. Le sixième chapitre propose ensuite une analyse des propriétés optiques de nouveaux chromophores de type méropolyméthines couplées **CP5**. Enfin, la dernière section de ce manuscrit synthétise les conclusions tirées de ces diverses études, offrant ainsi une rationalisation des principes sous-jacents aux couplages des polyméthines.

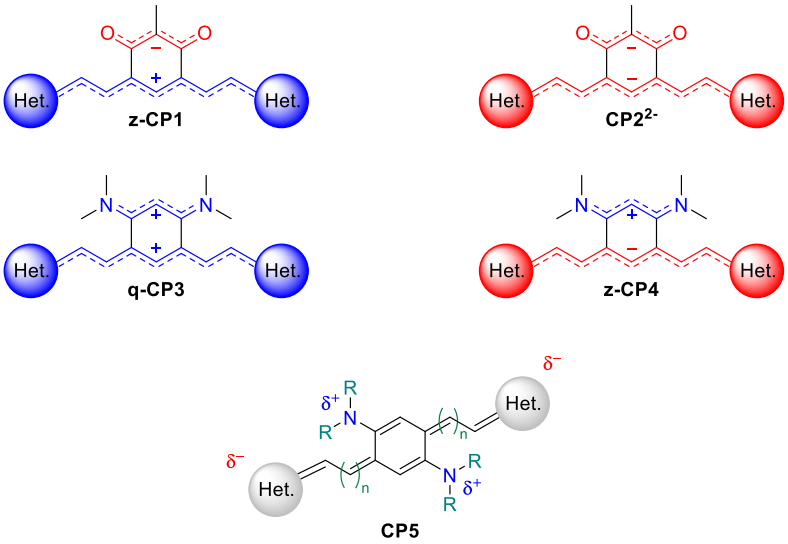


Figure 55 : Structures hypothétiques des différentes CoPo d'intérêts dans ce projet de thèse.

Chapitre II – Les polyméthines couplées de types heptaméthine oxonol – CP1

Ce chapitre se concentre sur la synthèse de systèmes **CP1**, lesquels comprennent une sous-unité triméthine oxonol et une sous-unité heptaméthine cyanine. Ces composés sont élaborés à partir d'une brique élémentaire de type résorcinol. De tels espèces pourraient s'apparenter à des heptaméthines rigidifiées, qui sont des composés caractérisés par des propriétés optiques s'étendant jusqu'au PIR, du fait d'une délocalisation électronique importante sur sept atomes de carbone insaturés, et qui impliquent des absorptions intenses ($\varepsilon > 2\times10^5$ $M^{-1}cm^{-1}$) ainsi que des propriétés d'émission non négligeables, caractérisées par des déplacements de Stokes relativement faibles. Dans ce chapitre, les différents états de protonation de ces nouvelles molécules seront étudiés afin de déterminer les potentielles espèces formées (Figure 56), pouvant être de nature aromatique et dicationique (**CP1•2H⁺**), quinoïde et cationique (**CP1•H⁺**), ou bien bis-cyanine zwitterionique (**z-CP1**). Il est important de noter que, parmi ces espèces, seules **z-CP1** et **CP1•H⁺** peuvent être catégorisée en tant que CoPo, tandis que **CP1•2H⁺** se présente plutôt comme un chromophore quadripolaire à cœur aromatique. Cependant, par soucis de simplicité, ces molécules seront abréviées en utilisant le sigle « **CP1** » avec un préfixe précisant la structure électronique et un suffixe littéraire déterminant le type d'hétérocycles présents aux extrémités.

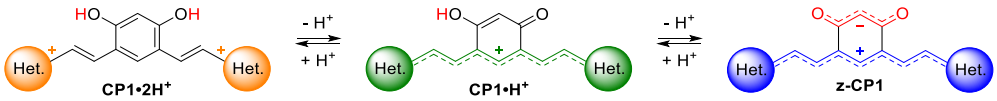


Figure 56 : Les différents états de protonations possibles des composés de la famille **CP1**.

De tels composés sont synthétisables en réalisant la condensation de deux hétérocycles comportant une fonction méthylène activée sur une plateforme aromatique disposant de deux fonctions aldéhydes (Schéma 11). La fonctionnalisation du cœur aromatique par deux fonctions aldéhyde est réalisable en se référant à diverses méthodes de formylation.

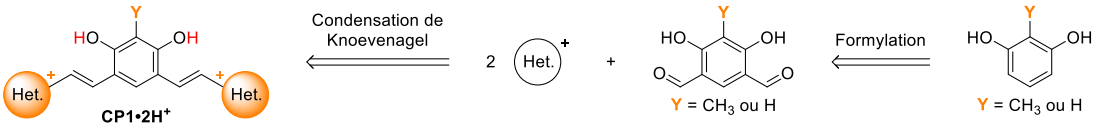


Schéma 11 : Rétrosynthèse des dérivés de **CP1•2H⁺**.

Au préalable, ce chapitre présentera les voies de synthèse des divers précurseurs nécessaires à l'obtention des cibles, ce qui inclue la préparation des synthons centraux dérivées du résorcinol et des divers hétérocycles cationiques qui joueront le rôle de

groupements donneurs. Ces précurseurs seront utilisés pour accéder aux polyméthines couplées cibles présentant divers groupements terminaux hétérocycliques et dont la synthèse sera discutée. Ensuite, nous étudierons en détail les propriétés optiques des colorants à travers des mesures d'absorption électronique, d'émission, de solvatochromisme et d'acidochromisme. Ces analyses seront comparées à des modélisations théoriques afin de rationaliser les relations structure-propriétés au sein de cette famille de **CP1**, ouvrant la voie à de potentielles utilisations de tels colorants.

II – A) Synthèse des précurseurs

II – A) 1) Synthèse d'une plateforme de type dihydroxyisophtalaldéhyde

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'une plateforme de type dihydroxyisophtalaldéhyde, dont les fonctions aldéhydes seront exploitées pour réaliser des réactions de condensation de Knoevenagel avec les différents hétérocycles décrits plus tard dans cette partie. La stratégie de synthèse présentée dans le Schéma 12 vise à effectuer des substitutions nucléophiles sur un dérivé aromatique pauvre en électrons, une réaction bien connue au laboratoire, dans le but d'introduire deux fonctions hydroxyles. A cette fin, la bromation électrophile du 1-bromo-2,4-difluorobenzène **1** avec du dibrome en présence de fer mène au 1,5-dibromo-2,4-difluorobenzène **2** avec un rendement de 91%.[148] La seconde étape consiste en une réaction de Rosemund-von Braun avec du cyanure de cuivre(I), permettant d'obtenir le 4,6-difluoroisophtalonitrile **3**, dont le rendement est modeste du fait de potentielles réactions secondaires avec des traces d'ions hydroxydes ou de la diméthylamine issue de la décomposition du DMF.[149,150] Grâce au caractère attracteur des fonctions nitriles, il est possible de réaliser une réaction de SN_{Ar} avec du méthanol en présence d'hydrure de sodium et d'obtenir ainsi **4** par une simple filtration. Les fonctions nitriles sont ensuite réduites par usage d'hydrure de diisobutylaluminium (DiBAL-H) pour obtenir le dérivé isophtalaldéhyde correspondant $\mathbf{B_M}$ avec un rendement de 22% qui ne put être amélioré en modifiant les conditions réactionnelles (température ou temps de réaction).[151,152] Une dernière étape de déprotection des éthers méthyliques est réalisée avec du tribromure de bore afin d'obtenir le 4,6-dihydroxyisophtalaldéhyde $\mathbf{B_O}$.[153,154] Il est toutefois important de noter que cette voie de synthèse est relativement lourde de par les deux étapes délicates que représentent l'étape de cyanation et celle de réduction des fonctions nitriles, entrainant un rendement global de synthèse inférieur à 5% pour cinq étapes de synthèse.

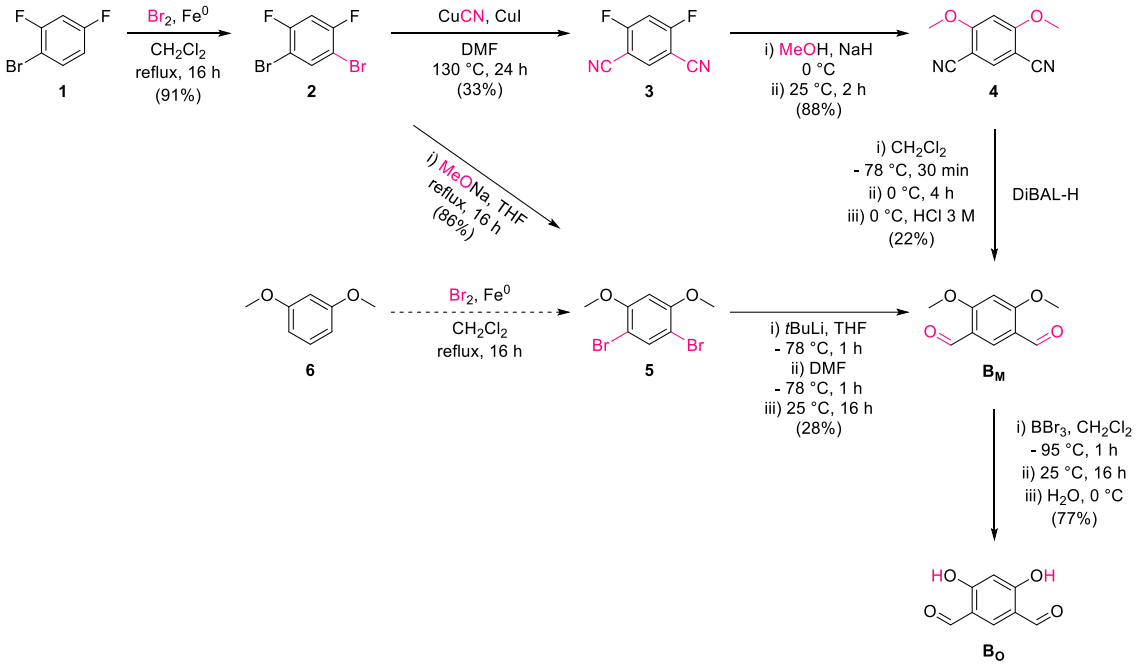


Schéma 12 : Synthèse de la plateforme $\mathbf{B_O}$.

En conséquence, une nouvelle stratégie a été développée en réalisant l'étape de SN_{Ar} sur **2** afin d'obtenir le 1,5-dibromo-2,4-diméthoxybenzène **5** avec un rendement de 86%, puis nous avons exploité la présence d'atomes de brome pour réaliser une synthèse d'aldéhyde de Bouveault, qui consiste tout d'abord en un échange halogène-lithium, suivi d'une attaque nucléophile sur un formamide disubstitué et d'une étape hydrolyse.[155] Cette nouvelle méthode de synthèse a permis d'obtenir le composé souhaité avec un rendement global de 17% en quatre étapes. De plus, avec cette synthèse d'aldéhyde de Bouveault, le composé $\mathbf{B_M}$ est simplement isolé en filtrant le milieu réactionnel, là où une colonne chromatographique était nécessaire en suivant la première stratégie. Enfin, il pourrait être envisageable de réaliser une bromation électrophile directement sur le 1,3-diméthoxybenzène **6** commercial,[156,157] ce qui a pourrait conduire à la préparation de $\mathbf{B_O}$ en seulement trois étapes, ainsi qu'à une augmentation du rendement global.

D'autre part, des essais de formylation directs sur le 1,3-diméthobenzène **6** par réaction de Vislmeier-Haack ont été réalisés. Les conditions de réactions employées étant douces afin d'éviter une réactivité sur la position en *ortho* des deux atomes d'oxygène (Schéma 13). Toutefois seul le produit de mono-formylation **7** a pu être isolé et la remise en réaction de ce 2,4-méthoxybenzaldéhyde **7** a permis d'obtenir le composé souhaité $\mathbf{B_M}$ avec un rendement de 3%. Il serait néanmoins possible d'optimiser les conditions de réactions pour permettre d'augmenter la conversion du composé **7** vers le produit $\mathbf{B_M}$. De plus, d'autres méthodes de formylation seraient envisageables, comme la réaction de Duff, la réaction de Reimer-Tiemann ou encore l'utilisation d'acétate de formamidine.[158]

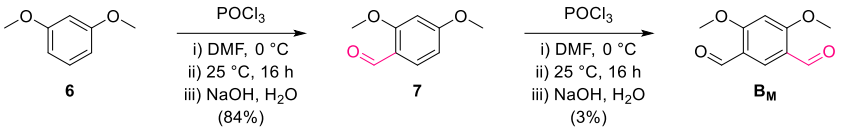


Schéma 13 : Tentative de synthèse du produit $\mathbf{B_M}$ par réaction de Vislmeier-Haack.

Cette dernière stratégie se basant sur l'usage d'acétate de formamidine en présence d'anhydride acétique a d'ailleurs été expérimentée, sans succès. En effet, la littérature montre que ce réactif est efficace lorsque des fonctions hydroxyles sont présentes sur le substrat.[159] Malheureusement, l'emploi de ces conditions sur le résorcinol entraîne une troisième formylation sur la position en *ortho* des deux atomes d'oxygènes d'après la littérature, il a donc été nécessaire de protéger cette position. Pour ce faire, le 2-méthylrésorcinol **8** commercial a été mis en réaction dans ces conditions, ce qui a permis d'obtenir la plateforme 1,3-dihydroxy-2-méthylisophtalaldéhyde $\mathbf{T_O}$ avec un rendement satisfaisant de 64% par simple filtration après l'étape d'hydrolyse (Schéma 14).

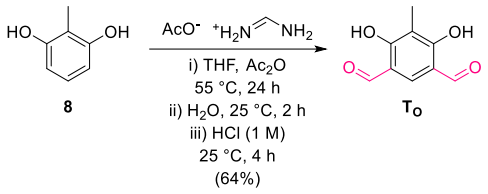


Schéma 14 : Formylation directe du 2-méthylrésorcinol $\mathbf{T_O}$.

Les trois plateformes de types isophtalaldéhyde, $\mathbf{B_M}$, $\mathbf{B_O}$ et $\mathbf{T_O}$, ont donc été synthétisés avec succès et ont été utilisées pour réaliser des réactions de condensations avec des hétérocycles comportant une fonction méthylène activée.

II – A) 2) Synthèse des synthons hétérocycliques chargés

Cette partie est consacrée à la synthèse des divers groupements terminaux cationiques qui seront condensés sur les dérivés d'isophtalaldéhyde $\mathbf{B_M}$, $\mathbf{B_O}$ et $\mathbf{T_O}$ dont la synthèse vient d'être explorée. Les sels d'ammonium quaternaire **Ind**, **BInd** ont été respectivement obtenus avec d'excellents rendements par *N*-alkylation directe avec du iodométhane (Schéma 15). Il est intéressant de noter qu'il est possible de moduler la solubilité et la lipophilie des produits de condensations en fonction des chaînes alkyles qui sont additionnées sur ces hétérocycles. L'introduction d'un groupement octyle avec du 1-iodooctane permet ainsi une meilleure solubilité dans les solvants organiques, tandis que l'introduction d'un substituant alkyle sulfonate permet de rendre les composés solubles uniquement dans les solvants très polaires, notamment dans l'eau, ouvrant ainsi la voie à de potentielles applications en milieu biologique (bio-imagerie, photothérapie), comme dans le cas de l'**ICG**. Au regard de ces perspectives, la synthèse d'un dérivé hydrosoluble a été

entreprise en utilisant la 1,4-butanesultone comme agent alkylant de l'hétérocycle **10**, donnant **BInd'** avec un rendement de 80%.[160]

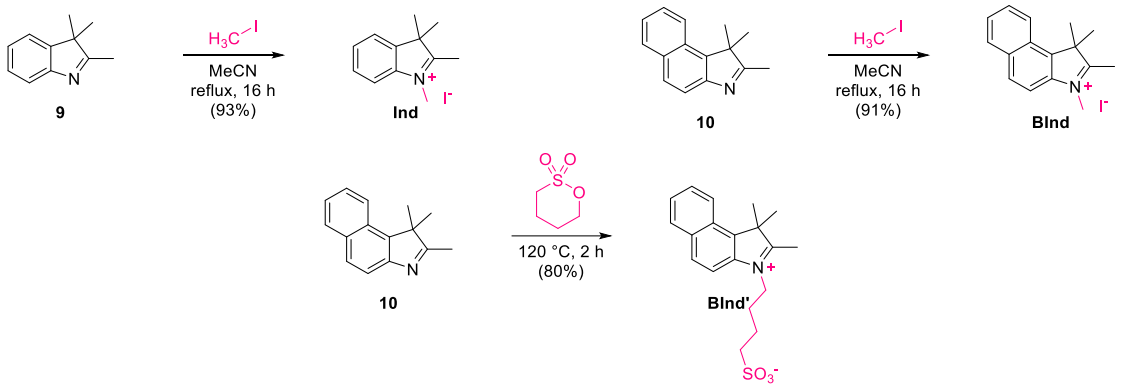


Schéma 15 : Préparation des sels d'ammonium quaternaire **Ind**, **BInd** et **BInd'**.

Les hétérocycles dérivés du benzo[*cd*]indole sont particulièrement efficaces afin de déplacer les propriétés optiques des polyméthines dans le PIR,[161] et leur synthèse, jusqu'à présent relativement peu décrite dans la littérature, a été entreprise. Tout d'abord, une stratégie consistant en une α-nitration du 2-acétonaphtone **11** a été explorée en utilisant les conditions de nitration de Menke (Schéma 16),[162] ce qui a permis d'isoler le 8-nitroacétonaphtone **12**, dont la structure a été confirmée par diffraction de rayon X sur un monocristal obtenu par évaporation lente d'une solution d'acétate d'éthyle de **12**. L'étape suivante visait à réduire le groupement nitro dans des conditions acides afin de former l'imine intramoléculaire.[163,164] Pour cela, des conditions de réduction avec du chlorure d'étain en milieu acide ont été choisies, ce qui a permis d'obtenir le composé **13**, qui est très peu décrit dans la littérature.[165,166] **13** a été caractérisé par RMN du proton ainsi que par spectrométrie de masse à haute résolution. Néanmoins, l'étape d'alkylation s'est révélée être impossible, probablement du fait de la dégradation du composé **13**, mise en évidence par les analyses RMN ^{1}H du brut réactionnel.

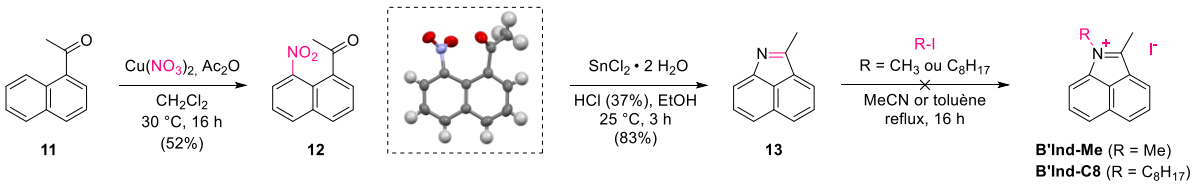


Schéma 16 : Tentative de synthèse de sels d'ammonium quaternaire de benzo[*cd*]indole.

D'autres stratégie de préparation de ces sels d'ammonium quaternaire de benzo[*cd*]indole sont décrites dans la littérature, certaines demandant de nombreuses étapes de synthèses,[167,168] tandis que d'autres consistent en une étape d'alkylation du lactame **14** correspondant, suivie d'une attaque nucléophile d'un réactif de Grignard sur la fonction carbonyle et d'une déshydratation en milieu acide. Une telle stratégie a permis la

synthèse de deux dérivés de benzo[*cd*]indole à l'échelle du gramme, **B'Ind-Me** et **B'Ind-C$_8$** avec de bons rendements (Schéma 17).[79,169]

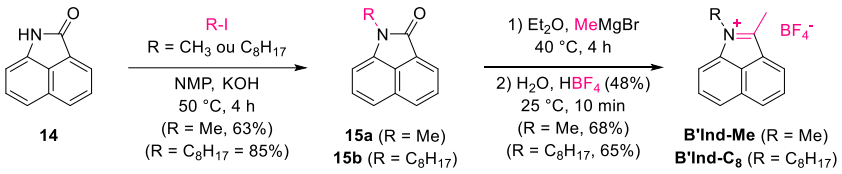


Schéma 17 : Synthèse des sels d'ammonium quaternaire de benzo[*cd*]indole.

Afin de pouvoir introduire plus simplement différentes chaînes alkyles sur le benzo[*cd*]indole, une conversion du lactame de départ **14** en chlorure d'imidoyl par réaction avec du trichlorure de phosphoryle,[170] suivie d'une attaque nucléophile avec un réactif de Grignard, a été envisagée (Schéma 18).[171] Curieusement, au cours de cette tentative, la formation d'une espèce dimérisée **17** du produit de départ a été observée. Après vérifications, il est apparu que ce produit avait déjà été décrit en 1978,[172] toutefois cette espèce **17** pourrait représenter un hétérocycle chargé original dédié à la synthèse de chromophore, s'il était possible de l'alkyler puis de procéder à l'attaque nucléophile d'un réactif de Grignard.

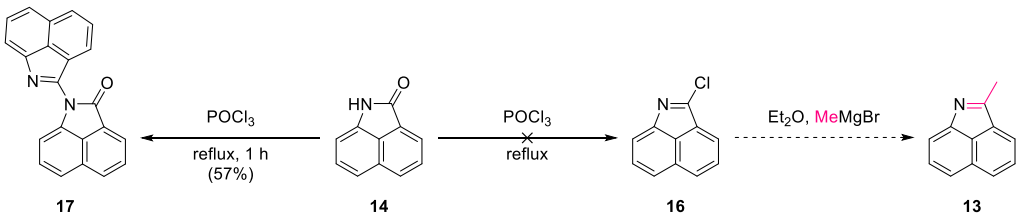


Schéma 18 : Tentative de synthèse du benzo[*cd*]indole à partir du lactame **14**.

L'utilisation d'hétérocycles contenant plusieurs hétéroatomes est commun lors de la préparation de polyméthines.[161] Ces derniers ont été considérés et synthétisés. Le sel de benzothiazolium **BTh** a été préparé par *N*-alkylation directe du 2-méthylbenzothiazole **18** commercial (Schéma 19). La synthèse de l'iodure de 1,2-diméthylbenzoxazolium **BOxa** a été envisagée à partir du 2-aminophénol **19** selon deux voies de synthèses. D'une part, une première stratégie consistant d'abord en une réaction de *N*-acylation,[173] suivie par une cyclisation intramoléculaire assistée par trichlorure de phosphoryle, passant par un intermédiaire de chlorure d'imidoyl,[170] et permettant d'obtenir le 2-méthylbenzoxazole **21** avec un rendement global de 33%. D'autre part, une seconde voie consistant en une réaction de transamidation suivie par une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène puis par une déshydratation.[174]

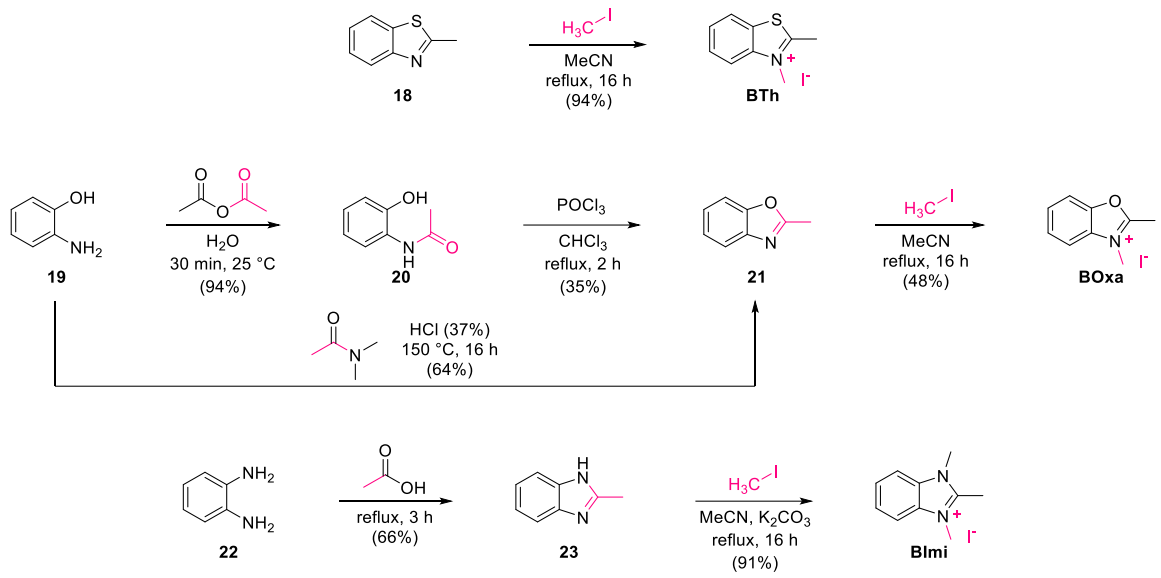


Schéma 19 : Préparation des hétérocycles **BTh**, **BOxa** et **BImi**.

Cette seconde méthode s'avère plus efficace en termes d'économie d'atomes et implique un meilleur rendement, mais nécessite cependant des conditions de réactions plus dures. Enfin, une dernière étape de *N*-alkylation avec du iodométhane, permet d'isoler par filtration l'espèce **BOxa**. La synthèse du **BImi** suit un schéma de réaction assez similaire à la synthèse de **BOxa**, avec une première étape d'amidation, suivie par une réaction de déshydratation pour former le 2-méthylbenzimidazole **23**.[175] Cet intermédiaire est ensuite dialkylé avec du iodométhane en présence d'une base inorganique telle que K_2CO_3, afin de produire l'iodure de 1,2,3-triméthyl-3*H*-benzimidazol-1-ium **BImi**.[176]

Les dérivés de quinolines sont aussi relativement utilisés pour la synthèse de colorants. Les sels de quinaldinium **Qui** et de lépidinium **Lep** ont été isolés par filtration avec d'excellents rendements suite à l'alkylation de l'hétérocycle correspondant (Schéma 20).

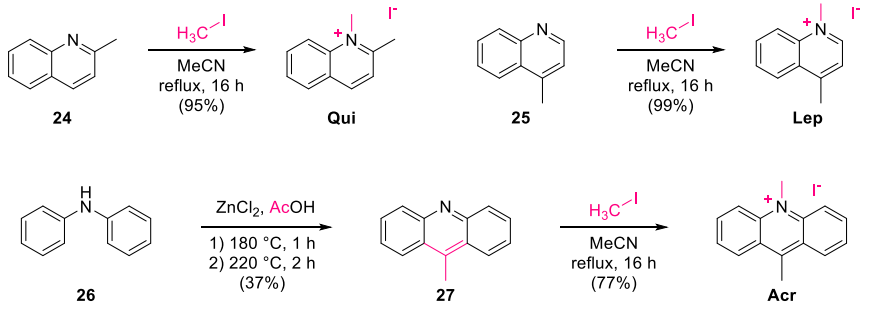


Schéma 20 : Préparation des hétérocycles **Qui**, **Lep** et **Acr**.

Pour compléter la série d'hétérocycles de type quinoline, le 9-méthylacridine a semblé être une cible intéressante du fait de sa conjugaison étendue. Le 9-méthylacridine **27** a été préparé par synthèse de Bernthsen, à partir de diphénylamine **26** et d'acide acétique en

présence de chlorure de zinc, suite à quoi une étape de *N*-alkylation avec du iodométhane a été réalisée, ce qui a permis d'isoler **Acr** avec un rendement global de 28%.[177]

Les hétérocycliques aza-azulènes constituent des dérivés pyrroliques annulés particulièrement attrayant afin d'accéder à des colorants pouvant absorber jusque dans le PIR.[161,178,179] Différents aza-azulènes ont été préparés en modifiant en premier lieu le groupement alkyle porté par l'azote du pyrrole et ainsi moduler la solubilité des sels d'aza-azulénium (Schéma 21). Bien qu'il soit possible de *N*-alkyler directement du 1,3-diméthylpyrrole commercial, il nous a semblé plus pratique de mettre en œuvre la synthèse de pyrrole de Paal-Knorr, mettant en jeu une amine primaire ainsi qu'un composé dicarbonylé. L'hexane-2,5-dione **28** semble être le partenaire évident étant donné ce synthon apporterait les deux fonctions méthyles souhaitées sur les dérivés de 1,3-diméthylpyrrole **29a–b**. Quant à l'amine primaire, nous avons opté pour l'aniline afin d'enrichir électroniquement la molécule, mais aussi la 1-octylamine pour une meilleure solubilité. Deux fonctions aldéhydes sont ensuite introduites par réaction de Vislmeier-Haack,[180] suite à quoi différentes cétones symétriques ont été condensées afin d'obtenir les dérivés **31a–e**. Parmi ces cétones, on retrouve la 1,3-diphénylpropan-2-one, qui a pour objectif d'enrichir la molécule de par les deux groupements aromatiques, mais aussi la 3-pentanone et la 4-heptanone, qui permettent d'améliorer la solubilité des sels d'aza-azulénium. Enfin, l'acétone a elle aussi été condensée afin d'observer la réactivité du composé dépourvu de groupements alkyles à ces positions.[181] Une dernière étape consistant en l'attaque nucléophile un réactif de Grignard sur la fonction carbonyle, suivie par une déshydratation en milieu acide a permis d'obtenir les composés **AzaPhMe**, **AzaC$_8$Me**, **AzaC$_8$Et** et **AzaC$_8$H** avec des rendements modérés. Il est intéressant de noter que le composé **31a** n'a pas réagi en présence du réactif de Grignard et a été récupéré après traitement de la réaction. Une hypothèse est que la présence des groupements phényles encombre suffisamment le carbonyle, empêchant ainsi l'attaque nucléophile du magnésien.

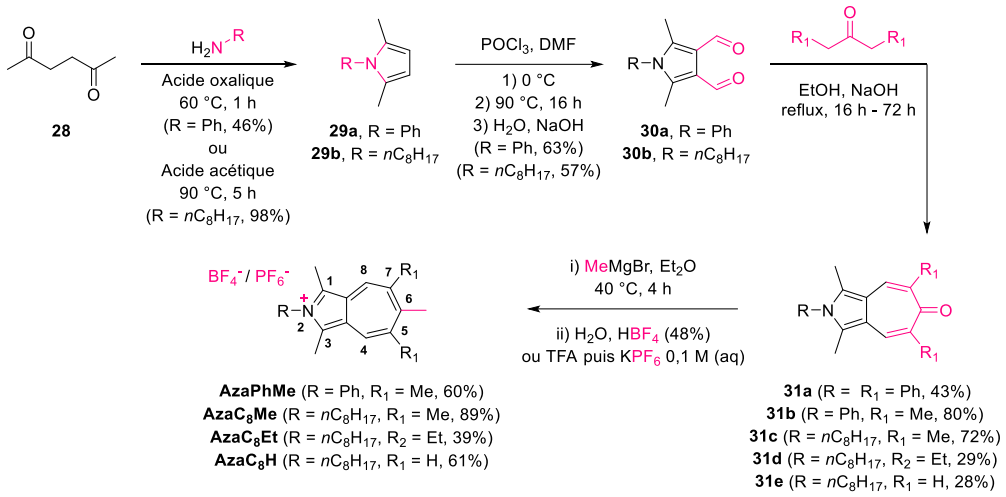


Schéma 21 : Synthèse des différents sels d'aza-azulénium **AzaPhMe**, **AzaC$_8$Me**, **AzaC$_8$Et** et **AzaC$_8$H**.

Enfin, les dérivés de pyrylium représentent une autre famille d'hétérocycle cationique pouvant être utilisée pour synthétiser des colorants du PIR.[182] Différentes stratégies de synthèses ont été publiées, mettant en jeu soit des chalcones avec des dérivés carbonylés,[183] ou via une variante de Diels-Alder entre une chalcone et un alcyne,[184] ou bien directement en *one-pot* avec deux équivalents de cétone et un équivalent d'aldéhyde.[185] Nous avons donc décidé de préparer la *trans*-chalcone **32** à partir du 2-acétonapthone **11** et de benzaldéhyde par crotonisation (Schéma 22), suivi d'une seconde étape de cyclisation avec une cétone, telle que la cyclopentanone dans notre cas, afin d'incorporer une position méthylène activé, réactive aux condensations de Knoevenagel, ce qui a permis d'isoler ce nouveau sel de tétrafluoroborate de pyrylium **OPyr** par simple filtration du milieu réactionnel.[186]

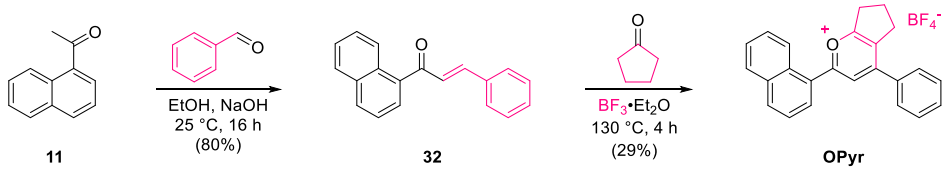


Schéma 22 : Synthèse du pyrylium **OPyr**.

Les différents hétérocycles chargés dont nous venons de présenter la synthèse ont été utilisés dans la partie suivante pour des réactions de condensation sur les plateformes de type isophtalaldéhyde **B$_M$**, **B$_O$** et **T$_O$** afin d'accéder aux colorants cibles.

II – B) Synthèse des polyméthines couplées de type **CP1**

Dans cette sous-partie, nous allons discuter des réactions de condensation des différents hétérocycles chargés synthétisés dans la partie précédente sur les plateformes

de type isophtalaldéhyde $\mathbf{B_M}$, $\mathbf{B_O}$ et $\mathbf{T_O}$. Les composés ainsi synthétisés seront nommés « **CP1** » avec, si nécessaire, un préfixe précisant la structure électronique et un suffixe littéraire déterminant le type d'hétérocycles présents aux extrémités ainsi que l'état de protonation de la molécule.

Comme soulignés dans le Chapitre I, des articles publiés récemment décrivent la synthèse de molécules avec des structures très proches des **CP1** étudiées ici.[187,188] Néanmoins, ces études sont incomplètes. En effet, une première publication en 2012 de Metelitsa *et al*. rapporte la synthèse du composé dispiropyrane **dsp-CP1a**, ainsi qu'une mono-ouverture en **sp-CP1a** par irradiation du composé dans l'ultraviolet (*cf*. Schéma 6), mais ne mentionne pas d'espèces doublement ouvertes.[189] Tandis que l'article plus récent de Zeng *et al*. met en avant la possibilité de synthétiser un composé cationique **CP1a•H⁺** à partir des mêmes produits de départs, en réalisant un traitement acide du milieu réactionnel avec de l'acide tétrafluoroborique aqueux.[188] Ce même article étudie le comportement de la molécule en fonction du pH du milieu (*cf*. Figure 42), mais aucune observation quant à la présence d'une espèce spirocyclique a été mis en évidence en milieu basique. Il nous a donc semblé nécessaire de mener une étude rigoureuse en mettant en évidence les différents états de protonation de **CP1a** ainsi que les potentiels équilibres entre ces différents états (Schéma 23). De plus, cette étude sera étendue à de nouveaux **CP1** basées sur différents hétérocycles.

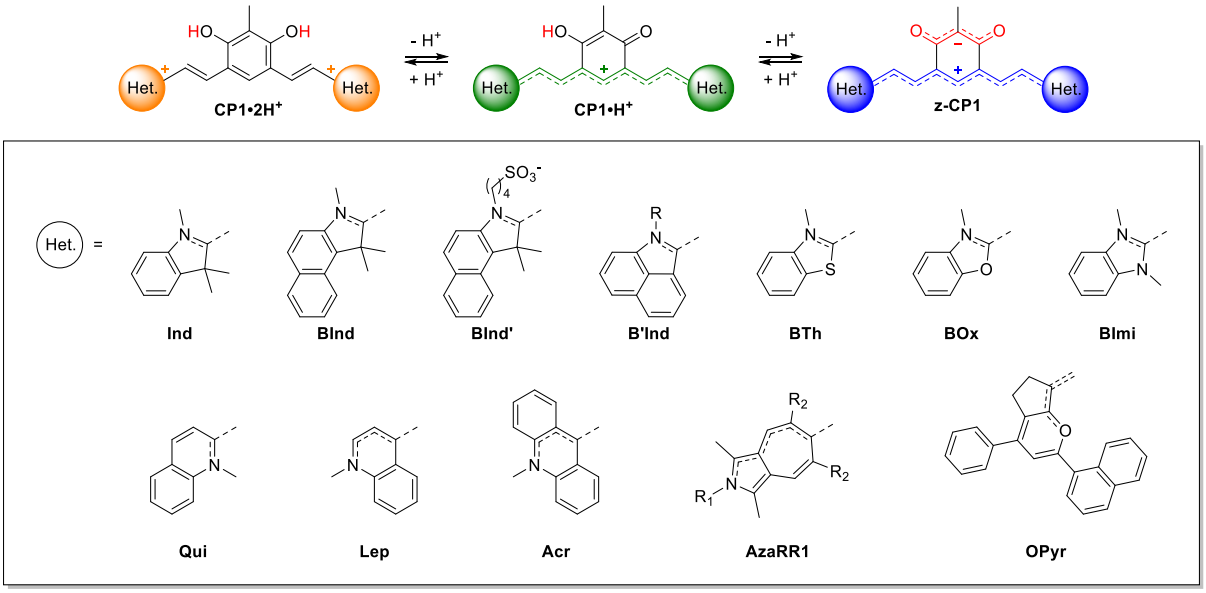


Schéma 23 : Les différentes structures des **CP1**, ainsi que la liste des hétérocycles qui seront utilisés pour leur synthèse.

De manière surprenante, les essais de condensations réalisés avec la plateforme $\mathbf{B_O}$ ont échoué. En effet, l'emploi de conditions réactionnelles similaires à celles décrites dans la littérature[187,188] a engendré des bruts réactionnels constitués de mélanges relativement

complexes (Schéma 24). La présence éventuelle des produits souhaités n'a pas été mise en évidence par l'analyse des bruts réactionnels par RMN du proton, néanmoins des traces du composé cible **dsp-CP1"a** ont été remarquées de par le caractère acidochrome du composé, donnant une coloration verdâtre sur silice. Malheureusement, il n'a pas été possible de l'isoler, ni même d'optimiser les conditions de réactions.

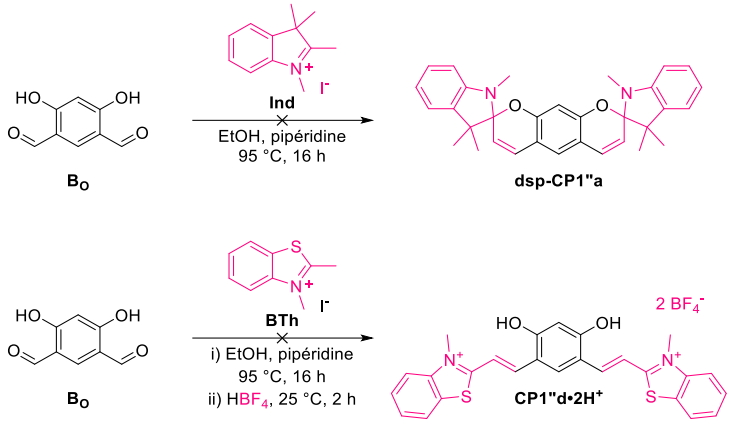


Schéma 24 : Tentative de synthèse des espèces **dsp-CP1"a** et **CP1"d•2H⁺**.

Une seconde stratégie consiste en la réalisation de réactions de condensation sur le dialdéhyde $\mathbf{B_M}$ comportant des fonctions methoxy (Schéma 25), dont on peut envisager de déprotéger les fonctions hydroxyle avec l'aide d'un acide de Lewis, tel que BBr_3. La réaction a montré la consommation du produit de départ lors du suivi CCM, toutefois de nombreuses autres taches colorées sont apparues et le spectre du proton du brut était difficilement exploitable. Il est donc probable que la déprotection des fonctions éthers méthyliques ait fonctionnée, cependant la présence d'acide de Lewis dans le milieu a engendré de nombreux sous-produits.

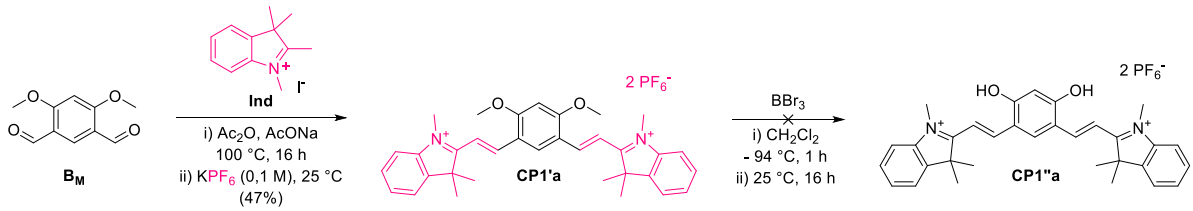


Schéma 25 : Tentative de préparation de **CP1"a**.

Les réactions de condensation sur le synthon $\mathbf{T_O}$ se sont révélées fructueuses. La préparation du composé **CP1a•H⁺** a été réalisée conformément au protocole décrit dans la littérature par l'équipe de Zeng (Schéma 26),[188] toutefois, la purification par recristallisation n'ayant pas été un succès, il a été nécessaire de recourir à une purification par colonne chromatographique pour isoler le composé souhaité, qui a été obtenu avec un rendement de 13%, nettement inférieur à celui décrit dans la littérature (63%). Un comportement similaire a été noté lorsque le même protocole a été utilisé pour la condensation de **BInd**,

ce qui a permis d'obtenir le composé **CP1b•H⁺** avec un rendement de 10% après colonne chromatographique sur gel de silice. Comme indiqué dans la publication de Metelitsa, il est possible d'isoler avec d'excellents rendement les dérivés spirocycliques incolores **dsp-CP1a** et **dsp-CP1b**. Il est intéressant de noter que les espèces *leuco* **dsp-CP1a** et **dsp-CP1b** réagissent à l'acidité de la silice, leur conférant une coloration verte causée par la génération d'espèces ouvertes **CP1a•H⁺** et **CP1b•H⁺**.

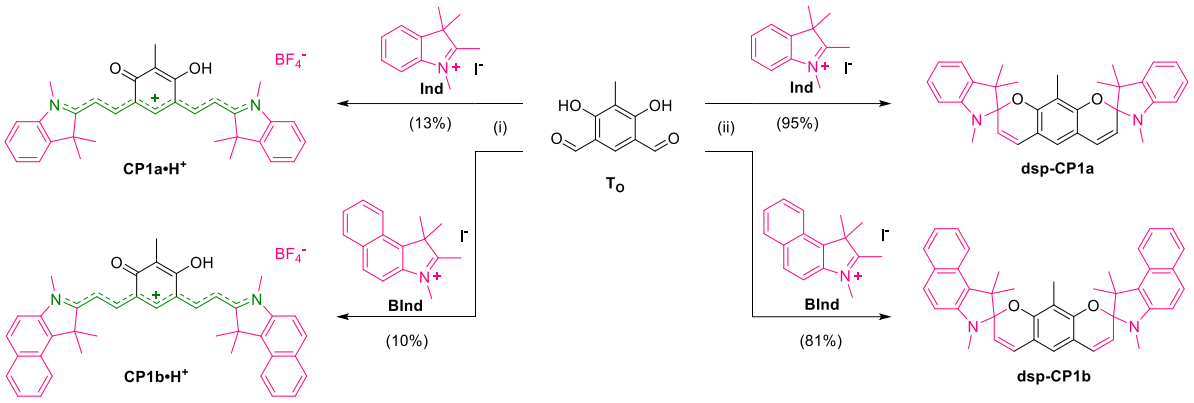


Schéma 26 : Condensation des espèces **Ind** et **BInd** sur les dérivés $\mathbf{T_O}$ et $\mathbf{B_M}$. (i) $\mathbf{T_O}$, EtOH, pipéridine, 95 °C, 16 h, puis HBF_4 aqueux, 25 °C ; (ii) $\mathbf{T_O}$, EtOH, pipéridine, 95 °C, 16 h, puis $NaHCO_3$ aqueux.

Bien qu'il n'ait pas été possible d'isoler les espèces dicationiques **CP1a•2H⁺** et **CP1b•2H⁺** par traitement acide, ces dernières ont pu être générées *in situ* et caractérisées par RMN en utilisant du TFA deutéré.

La condensation du dérivé **BInd'** s'est révélée être délicate, en effet le choix de la base employée au cours de la réaction est important car il est ensuite possible d'isoler le produit avec cette même base en tant que cation contrebalançant la charge négative du sulfonate. Un premier essai de synthèse avec utilisation de pipéridine comme base a permis d'isoler l'espèce spirocyclique **dsp-CP1c•$C_5H_{12}N^+$**. Toutefois, ce motif pipéridinium semblait peu orthodoxe en vue de potentielles applications en imagerie, nous avons donc opté pour l'usage d'acétate de tétrabutylammonium comme base utilisée lors de la réaction (Schéma 27). Le produit **dsp-CP1c** a pu être purifié par chromatographie sur gel de silice basifié à l'aide d'hydroxyde de tétrabutylammonium. Le spectre du proton a mis en évidence la présence d'un seul motif tétrabutylammonium, suggérant qu'il y a présence d'une seule fonction sulfonate sur la molécule, la seconde étant probablement protonée sous forme d'acide sulfonique. De plus, l'analyse par spectrométrie de masse haute résolution en mode négatif n'a pas mis en évidence d'espèce doublement chargée.

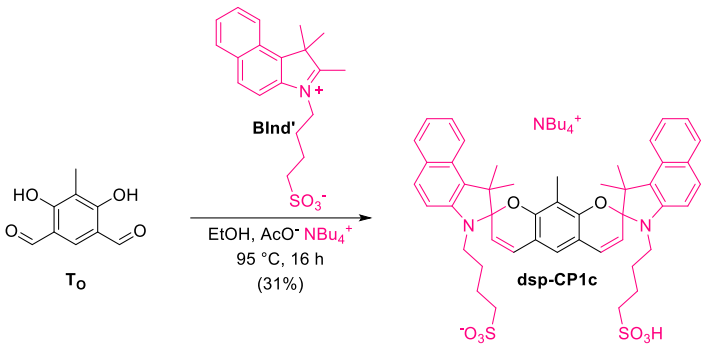


Schéma 27 : Synthèse du composé **dsp-CP1c**.

Comme mentionné précédemment au cours du Chapitre I, la réaction de condensation de **BTh** sur **To** a été décrite dans la littérature par Zeng *et al*., nous permettant d'adapter directement le protocole décrit par cette équipe.[187] Cette fois-ci, un produit de nature dicationique est isolé après le traitement acide réalisé à l'aide d'acide tétrafluoroborique, **CP1d•2H⁺** (Schéma 28). Les hétérocycles **Qui** et **Lep** ont eux aussi été mis en réaction dans des conditions similaires, ce qui a permis d'isoler les nouvelles espèces dicationiques **CP1e•2H⁺** et **CP1f•2H⁺**. Les trois produits dicationiques incorporant des hétérocycles benzothiazoles, quinaldines et lépidines ont ainsi été isolés avec de bons rendements compris entre 65–87% par simple filtration du milieu réactionnel.

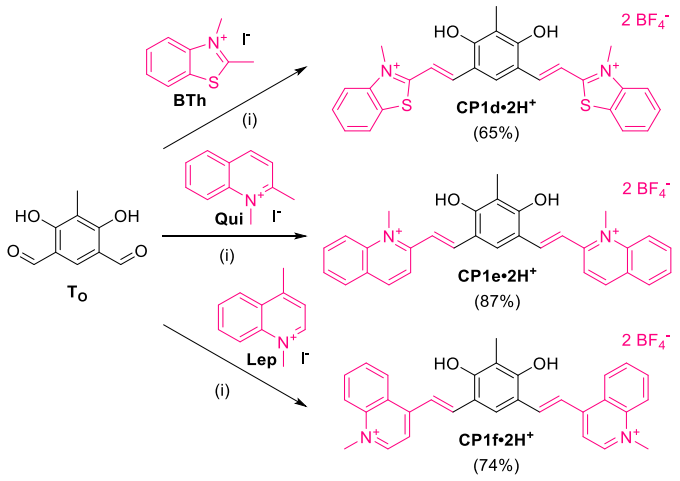


Schéma 28 : Synthèse des dications **CP1d•2H⁺**, **CP1e•2H⁺** et **CP1f•2H⁺**. (i) EtOH, pipéridine, 95 °C, 16 h, puis HBF_4 aqueux, 25 °C, 5 min - 5 h.

Au cours de ces réactions de condensations, nous nous sommes questionnés sur le rôle de l'acide tétrafluoroborique. En effet, ce dernier peut simplement servir à réaliser une métathèse d'anion, qui pourrait ou non être nécessaire afin de mener à bien la réaction en augmentant la solubilité de l'intermédiaire, ou encore à convertir l'intermédiaire formé au cours de la réaction en espèce dicationique par protonation. Pour répondre à ces questions, nous avons choisi de réaliser différentes réactions présentées en Schéma 29 : une première en filtrant le milieu réactionnel sans ajout d'acide tétrafluoroborique en fin de

réaction (*réaction a*), une seconde avec ajout d'acide tétrafluoroborique dès le début de la réaction en présence de pipéridine (*réaction b*), une troisième réaction avec ajout d'acide tétrafluoroborique dès le début de la réaction en l'absence de pipéridine (*réaction c*) et enfin, une dernière réaction employant un sel de tétrafluoroborate de 1,2-diméthylbenzothiazolium **BTh•BF_4** (*réaction e*), ce dernier étant préparé par alkylation du 2-méthylbenzothiazole **18** avec du diméthylsulfate, suivi d'une métathèse d'anion (*réaction d*). On observe tout d'abord que la réaction réalisée en l'absence d'acide tétrafluoroborique n'a abouti qu'à la formation de l'espèce mono-condensée **33•I**, et ce, malgré l'utilisation de 2,1 équivalents de **BTh** (*réaction a*, Schéma 29). Aucune réaction n'a été observée dans le second et le troisième cas, où l'acide tétrafluoroborique a été introduit avec ou sans pipéridine dès le début de réaction (*réaction b* et *c* respectivement). La réaction mettant en jeu 2,1 équivalents de **BTh•BF_4** n'a permis d'isoler par filtration que du produit de mono-condensation **33•BF_4** ainsi que l'excès de **BTh•BF_4** n'ayant pas réagi. En remettant ces deux composés, **33•I** et **33•BF_4**, ainsi que l'excès de l'hétérocyclique correspondant, en suspension dans de l'éthanol acidifié avec de l'acide tétrafluoroborique, la réaction s'est poursuivie, ce qui a été mis en évidence par analyse RMN du proton du précipité après ce traitement acide, montrant la disparition des espèces **33•I** et **33•BF_4** ainsi que l'apparition de signaux correspondants à l'espèce **CP1d•2H^+**, qui n'était toutefois pas entièrement pure (*réaction a* et *e*). Néanmoins, ces expériences ont permis de conclure que l'acide tétrafluoroborique est nécessaire à la réalisation de la seconde condensation, et que l'ordre d'addition de l'acide et de la base est important.

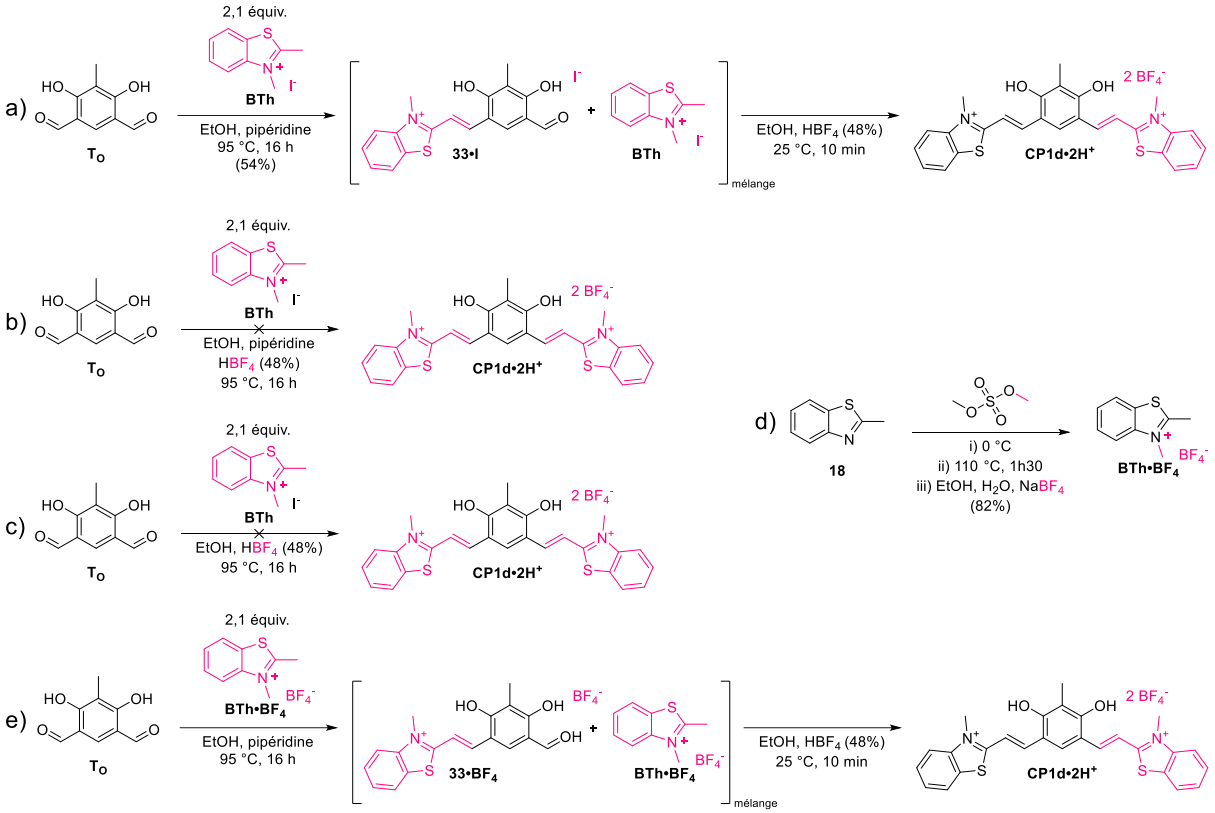


Schéma 29 : Étude de la fonction de l'acide tétrafluoroborique dans la réaction de double condensation.

La possibilité de stopper la réaction au produit mono-condensé a été exploitée pour la synthèse d'un dication dissymétrique incorporant deux extrémités différentes. À cette fin, différentes stratégies ont été envisagées : a) condenser une seconde extrémité sur un dérivé de mono-condensation en présence d'acide, b) ajouter le second hétérocycle au cours de la réaction juste avant l'étape de traitement acide, ou bien c) en *one-pot*, c'est-à-dire en introduisant un équivalent de chaque extrémité dès le début de la réaction. La première stratégie n'a pas permis d'observer de réaction, et seul le produit mono-condensé de départ a été récupéré (Schéma 30). La seconde stratégie a permis d'observer la formation d'une nouvelle espèce, néanmoins le brut réactionnel s'est avéré être majoritairement constitué de l'espèce mono-condensée ne comportant que l'hétérocycle introduit en premier dans le milieu réactionnel. La troisième méthode a cependant permis la formation de l'espèce dicationique mixte **CP1g•2H⁺** souhaitée avec un excellent rendement de 98%, ce qui est surprenant, car nous aurions pu nous attendre à un mélange statistique avec les espèces **CP1d•2H⁺** et **CP1e•2H⁺** qui auraient été difficile à séparer.

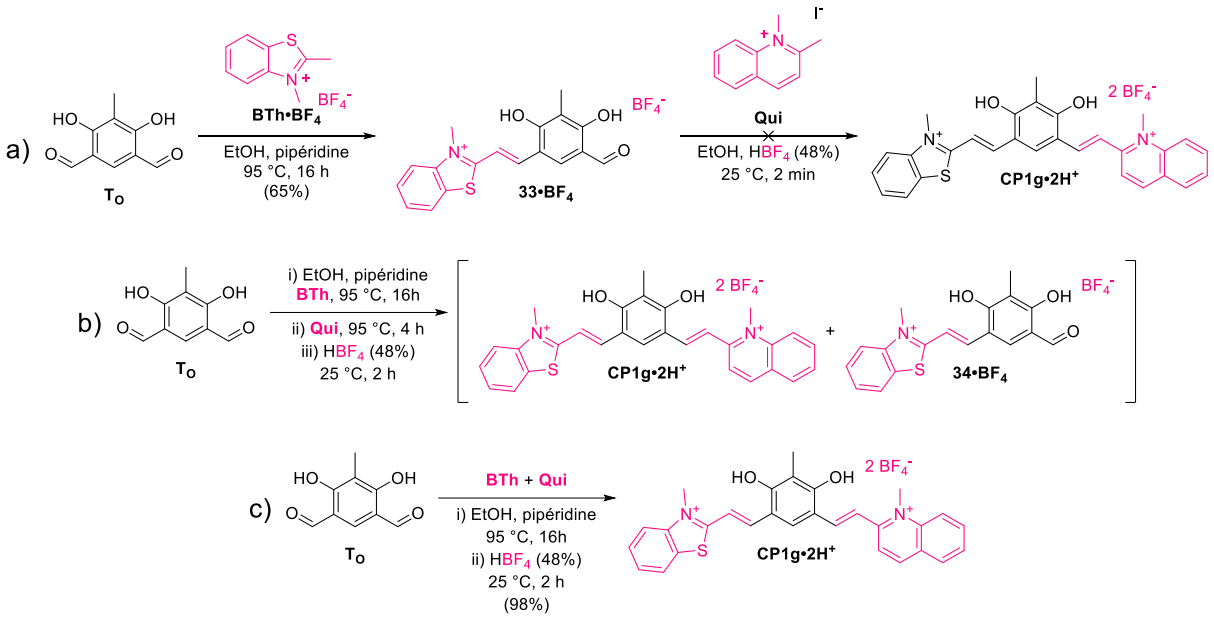


Schéma 30 : Tentatives de synthèse d'une espèce mixte **CP1g•2H⁺**.

Des essais de condensation avec les hétérocycles fusionnés **B'Ind-Me** et **B'Ind-C$_8$** n'ont malheureusement jamais permis d'isoler, ou même d'observer, le moindre produit de condensation, et ce, malgré les différentes conditions employées : catalyse basique (pipéridine, triéthylamine, pyridine, acétate de sodium), acide (acide acétique) ou même uniquement en chauffant les deux réactifs dans un solvant polaire (tel que méthanol, éthanol ou DMSO) en exploitant la déshydratation comme force motrice des réactions de condensations (Schéma 31).

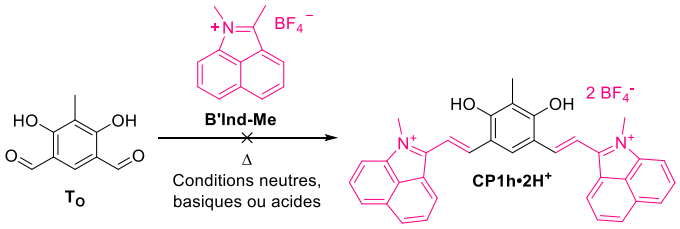


Schéma 31 : Tentatives de synthèse de **CP1h•2H⁺**.

La littérature montre pourtant des exemples de condensation sur des dérivés d'hydroxybenzaldéhyde, ainsi que la synthèse d'espèce spirocyclique ayant un motif **B'Ind**.[190,191] Afin de tester la réactivité de ces sels hétérocycliques, nous avons tenté de reproduire la synthèse d'heptaméthines cyanines décrites dans la littérature.[167,169,192] Pour ce faire, un dialdéhyde basé sur la cyclopentanone **34** a été préparé (Schéma 32),[193] sur lequel ont été réalisé des essais de condensation de **B'Ind-C$_8$**, ce qui a permis d'isoler la *meso*-chloro heptaméthine **HMCl⁺**, comme décrit dans la littérature. Toutefois, la formation d'une nouvelle espèce d'heptaméthine, une *meso*-benzo[*cd*]indole heptaméthine **HM⁺**, a été observée en employant des conditions de chauffages, et ce, même avec seulement 2,1

équivalents de **B'Ind-C$_8$**. Finalement, des conditions douces avec 3,1 équivalents de **B'Ind-C$_8$** ont permis d'isoler l'espèce **HM$^+$** avec un rendement modéré.[194] Cette héptaméthine absorbe dans le PIR (1050 nm), n'est pas propice à l'agrégation et est plus stable à la dégradation que son homologue chloré. Ces propriétés en font donc un candidat intéressant pour de potentielles applications, notamment en tant que photosensibilisateur dans le cadre de photopolymérisation avec usage d'une LED de basse énergie (940 nm). L'hétérocycle **B'Ind-C$_8$** est donc bien réactif dans des conditions de condensation, l'hypothèse serait donc que le problème réside dans les conditions réactionnelles concernant les essais de condensations avec **T$_O$**.

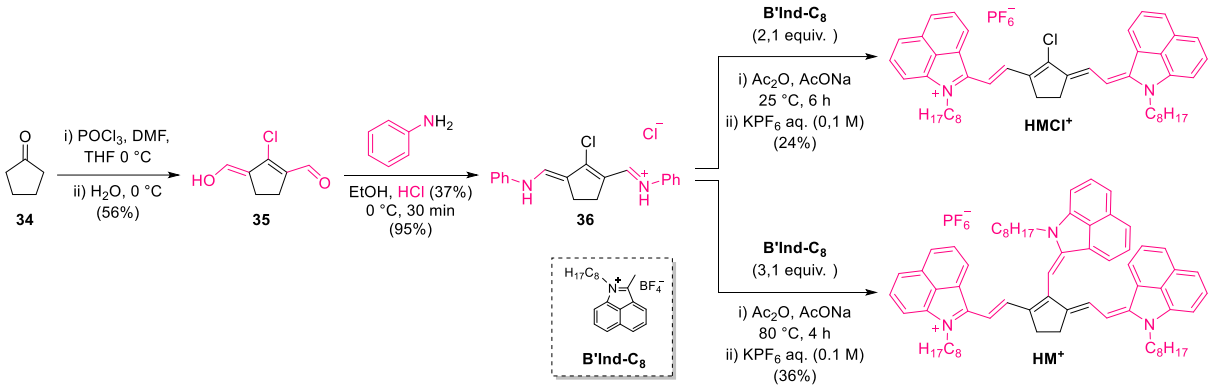


Schéma 32 : Synthèse d'heptaméthines basées sur **B'Ind-C$_8$**.

Les tentatives de condensations du bis-aldéhyde **T$_O$** avec d'autres sels hétérocycliques, à savoir **BOxa**, **BImi**, **Acr**, **AzaPhMe**, **AzaC$_8$Me**, **AzaC$_8$Et**, **AzaC$_8$H** et **OPyr**, ont été entreprises *via* diverses conditions réactionnelles de catalyse basique (triéthylamine, pipéridine, pyridine, acétate de sodium), acide (acide acétique) ou bien uniquement par chauffage dans un solvant polaire, comme décrit dans la littérature pour la synthèse de polyméthines incorporant certains de ces synthons.[195–199] Dans le cas de condensations impliquant les sels **BImi** et **Acr**, les produits de départs étaient récupérés après traitement de la réaction, révélant une absence de réactivité, probablement dû à une mauvaise solubilité de ces hétérocycliques (Schéma 33). Dans d'autres cas, plusieurs produits ont été détectés lors de l'analyse du milieu réactionnel par CCM ou par RMN du proton, cependant aucuns signaux ne pouvant être assimilé à un produit de condensation n'a pu être observé, mettant en évidence la possible instabilité des produits formés, comme cela a été le cas avec les dérivés d'aza-azulène **AzaPhMe**, **AzaC$_8$Me**, **AzaC$_8$Et** et **AzaC$_8$H**. Dans le cas de **BOxa**, seul le produit de départ **T$_O$** a pu être récupéré, laissant penser que le benzoxazole **BOxa** est instable dans les conditions de réactions employées.

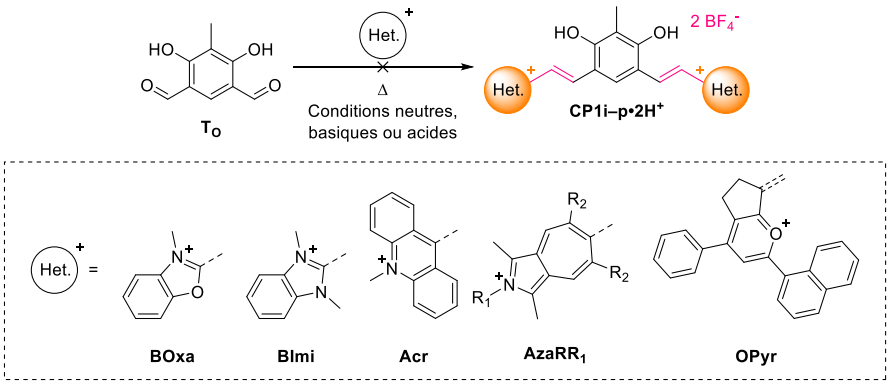


Schéma 33 : Tentatives de synthèses des composés **CP1i–p•2H$^+$**.

Tout comme la réactivité de **B'ind-C$_8$** a été investiguée, celle de certains de ces hétérocycles a été étudiée par condensation avec le dérivé **37**. Dans le cas d'**OPyr**, ces réactions n'ont pas permis d'isoler un quelconque produit de condensation. Dans le cas des dérivés d'**AzaRR$_1$**, nous avons remarqué que les réactions mettant en jeux des aza-azulènes présentant un substituant alkyle en position 5 et 7 (cf. Schéma 21) n'aboutissaient qu'à des bruts réactionnels très difficiles à exploitabler. L'hypothèse formulée est que des substituants alkyles sont réactifs en conditions de condensations, résultant alors en trois sites réactifs par unité aza-azulène. Cette hypothèse semble être correcte, étant donné que les réactions avec l'aza-azulène non-substitué, **AzaC$_8$H**, ont permis d'observer la formation d'un produit de condensation dans des conditions de réaction à 25 °C ou à 80 °C (Schéma 34).

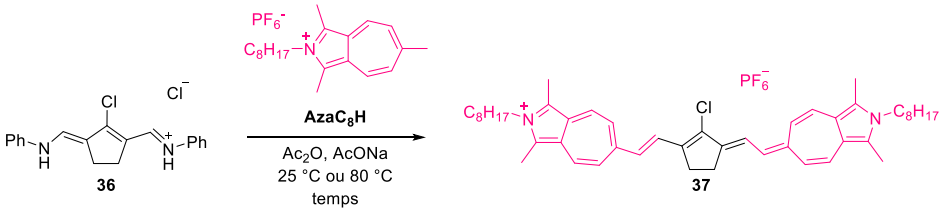


Schéma 34 : Tentative de synthèse de l'heptaméthine **37** avec **AzaC$_8$H**, réalisée à 25 °C et à 80 °C.

En effet, un suivi de la réaction par spectroscopie d'absorption électronique a mis en évidence l'apparition d'une espèce absorbant dans le PIR avec un maximum centré à 1135 nm. Cependant, cette espèce semble peu stable, au regard de la diminution de l'intensité la bande à 1135 nm au cours de la réaction réalisée à 80 °C, suggérant la disparition du produit (Figure 57). Cette hypothèse serait cohérente avec les rares exemples décrits dans la littérature, mettant en avant des réactions à température élevée sur une courte durée.[195,199] Une simple précipitation n'ayant pas permis de purifier le composé, une purification par colonne chromatographique sur silice a été effectuée. Malheureusement, cette dernière fut complexe, et la fraction qui a été retenue s'est avérée ne pas être complétement pure (Figure 58). Cependant, le spectre du proton obtenu était suffisamment

propre pour discerner le produit synthétisé, en effet nous pouvons observer deux doublets avec une constante de couplage élevée $^3J \approx 15$ Hz (doublets à 6,58 ppm et 7,74 ppm), mettant en évidence une configuration *trans* des bras éthyléniques, ainsi que les doublets avec une constante de couplage de l'ordre de 10 Hz, mettant cette fois-ci en évidence la configuration *cis* des doubles liaisons du motif cycloheptan-diène (pics à 7,46 et 8,36 ppm), ce qui suggère une symétrie au sein des deux motifs aza-azulènes, cohérente avec la délocalisation de la charge ayant lieu sur la totalité du système π conjugué. Cette hypothèse est d'autant plus probable compte tenu de l'allure de la bande d'absorption de plus basse énergie, qui correspond au profil d'absorption d'une polyméthine cyanine.

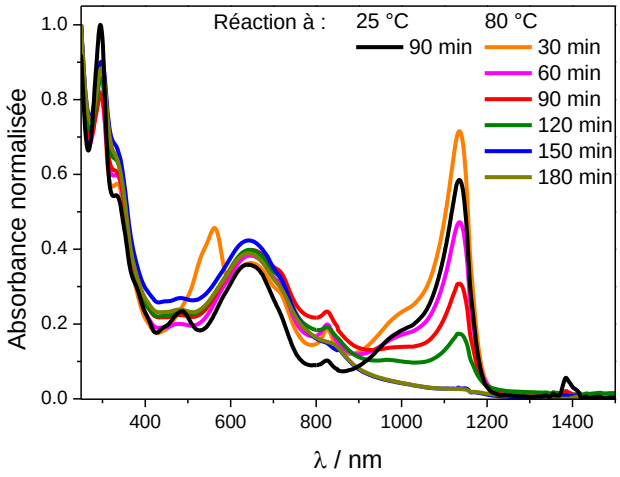


Figure 57 : Suivi par spectroscopie d'absorption électronique des réactions de **36** et **AzaC$_8$H** menées à 25 °C et à 80 °C.

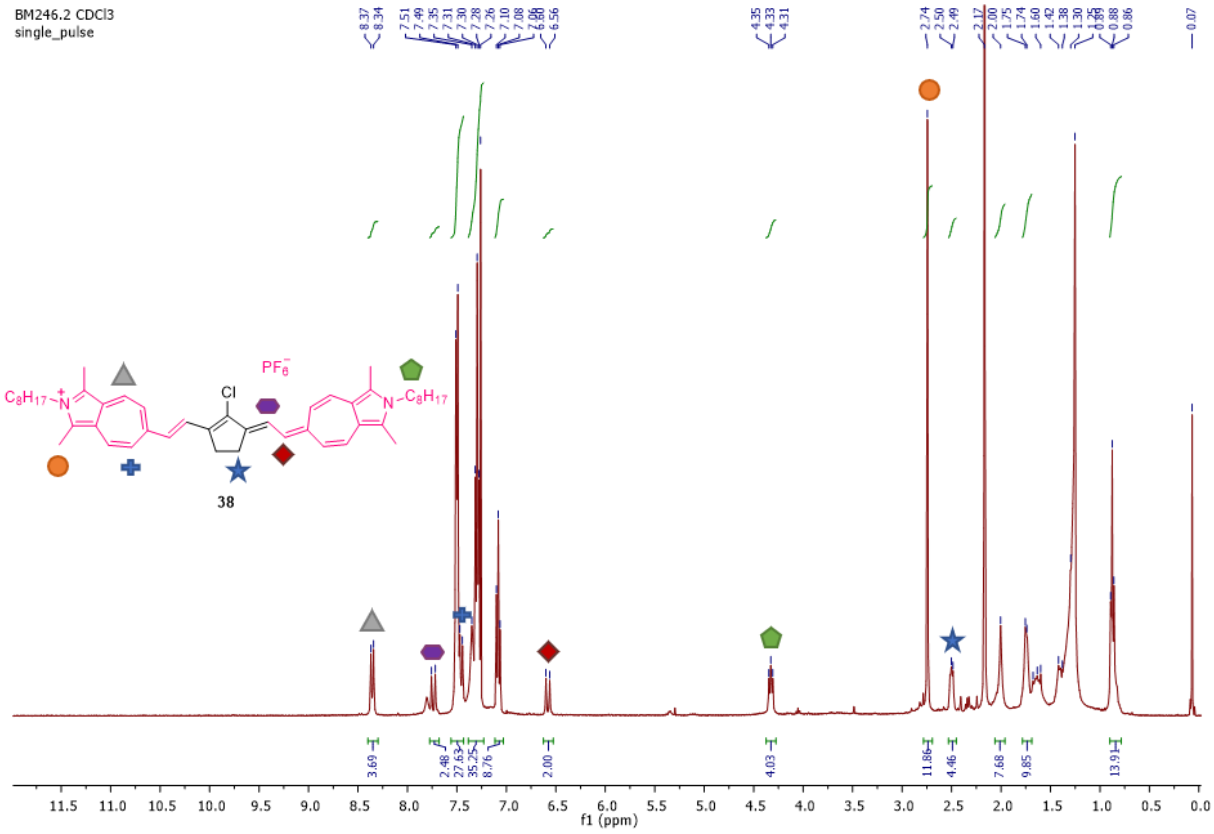


Figure 58 : Spectre du proton de la fraction isolée.

Ceci met un terme à la partie concernant les synthèses effectuées dans le cadre de cette famille de composé, Les composés obtenus, notamment **dsp-CP1a**, **dsp-CP1b**, **dsp-CP1c**, **CP1d•2H⁺**, **CP1e•2H⁺**, **CP1f•2H⁺**, **CP1g•2H⁺** et **CP1'a**, ont été caractérisés par RMN ^{1}H et ^{13}C, dont les signaux ont été attribuées avec l'aide d'analyse 2D, mais aussi par spectrométrie de masse à haute résolution, spectroscopie infrarouge et par mesure du point de fusion. L'ensemble de ces données sont disponibles dans la partie expérimentale de ce manuscrit. Les propriétés optiques de ces molécules sont discutées dans la section suivante.

II – C) Étude des propriétés optiques

Dans cette section, une exploration des propriétés optiques des composés synthétisés dans la partie précédente est proposée, avec une emphase sur les propriétés d'acidochromisme de ces espèces. En effet, les différents états de protonation des **CP1** sont observables en modulant le pH de la solution, dont certains pouvant être qualifiés de polyméthines couplées au sens propre du terme. Des solutions à environ 2×10^{-5} M de composé, qui contiennent du TFA ou du DBU à 0,1 M en fonction du pH souhaité, ont été utilisées pour ces études. L'absorption électronique de ces espèces a été étudiée dans un premier temps, puis les facultés d'émissions ont été caractérisées.

II – C) 1) Les (bis-)spiropyranes et leurs caractéristiques

Avant de discuter des propriétés d'absorption électronique, nous allons revenir sur les différents états pouvant être adoptés par les composés synthétisés, en fonction des conditions de pH du milieu. Par exemple, les composés **dsp-CP1a** et **dsp-CP1b** font partie de la famille des spiropyranes, qui est une famille de composé très connue ayant été largement étudiée par le passé et qui a permis le développement de matériaux avec des propriétés photochromique, acidochromique ou thermochromique,[200–202] mais aussi de détecteurs d'ions métalliques, d'anions, de vapeurs d'acides ou même de CO_2.[203] Des applications en relargage de principes actifs ont aussi été étudiés.[204,205] Le mécanisme d'ouverture et de fermeture intramoléculaire de ces espèces se déroule comme présenté ci-dessous (Schéma 35), une première étape de protonation permet d'ouvrir le cycle en position *spiro*, suite à quoi une isomérisation de la double liaison a lieu sous irradiation UV. L'espèce protonée ***E*-MC•H⁺** peut alors être déprotonée pour donner l'espèce mérocyanine ***E*-MC**. Cette dernière peut alors se refermer de manière intramoléculaire par irradiation dans le visible, reformant ainsi l'espèce *leuco* **sp**.[201,202]

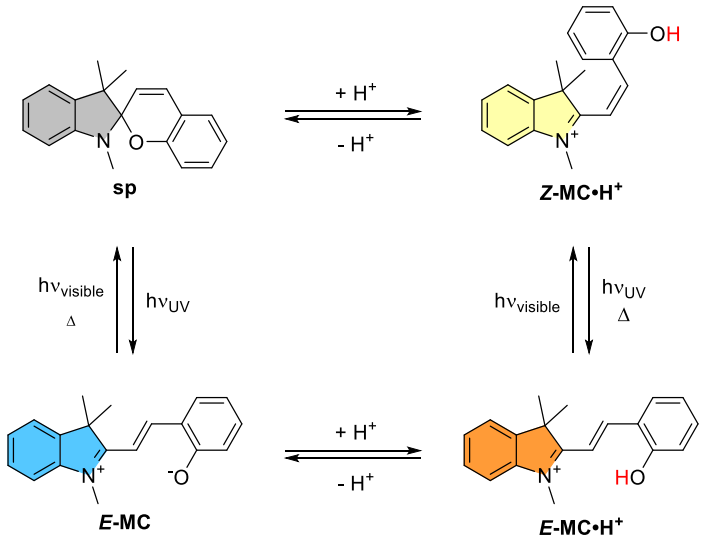


Schéma 35 : Ouverture/fermeture d'un spiropyrane (**sp**) en fonction de l'acidité du milieu.

Toutefois, les exemples de molécules comportant deux motifs spiropyranes sont relativement rares dans la littérature.[206–208] Un exemple notable est celui d'un bispiropyrane synthétisé par Browne et coll. en 2020 (Schéma 36). Le composé **bisp** peut être converti en ***ZZ*-biMC•2H⁺** par ajout de 2 équivalents d'acide, suite à quoi une irradiation dans l'UV permet l'isomérisation des doubles liaisons. Cette espèce peut alors être déprotonée deux fois, engendrant l'espèce absorbant dans le PIR, ***EE*-biMC**. ce qui peut rapidement aboutir à une multitude d'équilibres entre plusieurs espèces.[209]

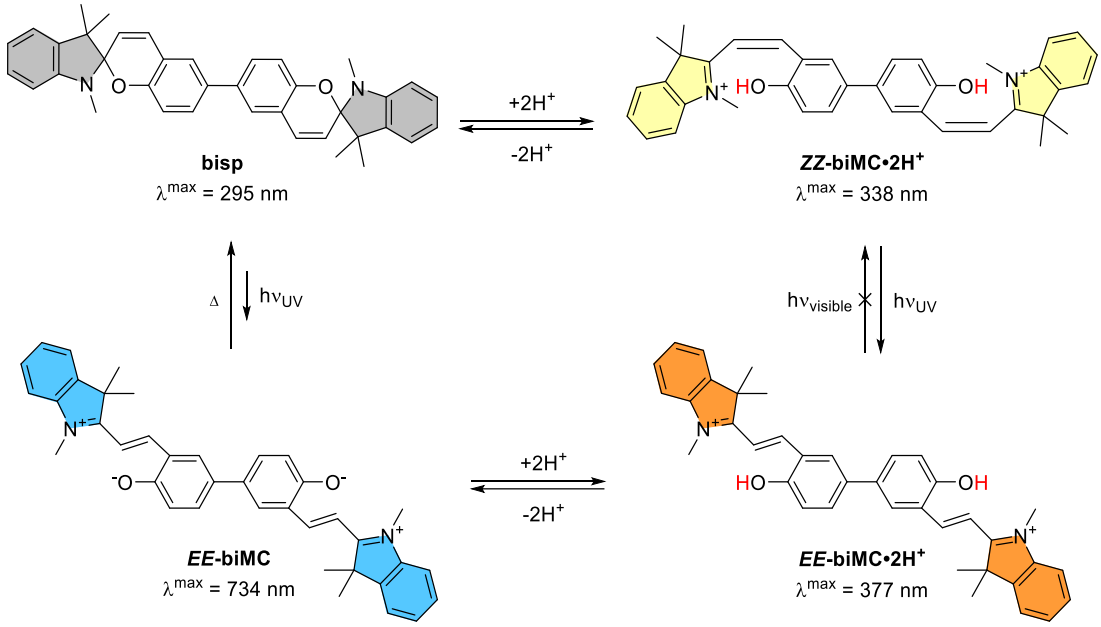


Schéma 36 : Exemple de bispiropyranes synthétisés ainsi que les différents états de protonation observées par RMN ^{1}H.

De tels schémas rationnalisant les différents états de protonation et d'isomérisation de **dsp-CP1a** ne sont pas connus, malgré les deux articles mentionnés plus tôt qui ont exposé certaines des pièces du puzzle. Cela dit, les expériences d'irradiation décrites dans la littérature sur un dérivé proche de **dsp-CP1a**[189] suggéraient qu'une irradiation dans l'UV (λ_{irr} < 400 nm) engendre l'ouverture d'une unité spirocyclique, résultant en une espèce neutre **sp-CP1a**. Cependant, la reproduction de cette expérience par irradiation d'une solution de **dsp-CP1a** dans l'acétonitrile à différentes longueurs d'onde du domaine UV n'a permis d'observer des résultats similaires.

II – C) 2) Spectroscopie d'absorption électronique en solution

Au regard des équilibres acido-basiques et isomériques des spiropyranes, il est possible de prédire différents équilibres acido-basiques à partir de l'espèce incolore **dsp-CP1a**, permettant d'observer potentiellement des espèces mono-ouvertes chargées et neutres, **sp-CP1a•H^{+}** et **sp-CP1a** respectivement, une espèce cationique **CP1a•H^{+}**, une espèce zwitterionique **z-CP1a** ou une espèce dicationique en condition acide **CP1a•2H^{+}** (Schéma 37). Des modélisations théoriques, réalisées en collaboration avec le Pr. Denis Jacquemin et le Dr. Rudraditya Sarkar au laboratoire CEISAM de l'université de Nantes, ont permis de prédire les transitions verticales ainsi que les forces d'oscillateur de ces différents états de protonation. Les géométries à l'état fondamental des chromophores **CP1** ont été optimisées au niveau M06-2X/6-311G(d,p),[210] et la solvatation a été simulée avec le modèle PCM.[211] Les transitions verticales vers l'état singulet excité de plus basse énergie ont été obtenues par TD-DFT, et plus précisément TD-M06-2X/6-311+G(2d,p).

Expérimentalement, la première expérience a été de dissoudre les composés incolores **dsp-CP1a** dans un solvant organique (à une concentration d'environ 2×10^{-5} mol.L^{-1}), tel que le méthanol, suite à quoi une légère coloration bleue a été remarquée (courbe bleu, Schéma 37). La bande résultante dans le domaine visible (aux alentours de 600 nm) correspond à une portion du dispiropyrane qui se serait ouvert à cause de la polarité du solvant, mettant ainsi en évidence l'absorption d'une faible proportion de l'espèce zwitterionique **z-CP1a**. L'espèce isolée par traitement acide, **CP1a•H$^+$,** révèle une absorption intense et fine à 640 nm, assimilable à un profil de polyméthine cyanine mais élargi, avec un coefficient d'extinction molaire modéré (courbe verte, Schéma 37). Ceci peut être expliqué par la contribution d'un transfert de charge orthogonal à la cyanine, ce qui entraîne une perte modérée de symétrie au sein de sa structure (*vide infra*). L'ajout d'une base au milieu, telle que le DBU, donne instantanément une coloration rosâtre à la solution, avec des bandes d'absorption aux alentours de 420–500 nm (courbe rouge), dues à la présence d'espèces mono-ouvertes neutres **sp-CP1a**. En revanche, si le pH du milieu devient trop faible, une coloration orange devient alors observable, indiquant la présence de l'espèce dicationique **CP1a•2H$^+$**, avec une bande d'absorption large dû à son caractère quadripolaire à cœur aromatique (courbe orange).

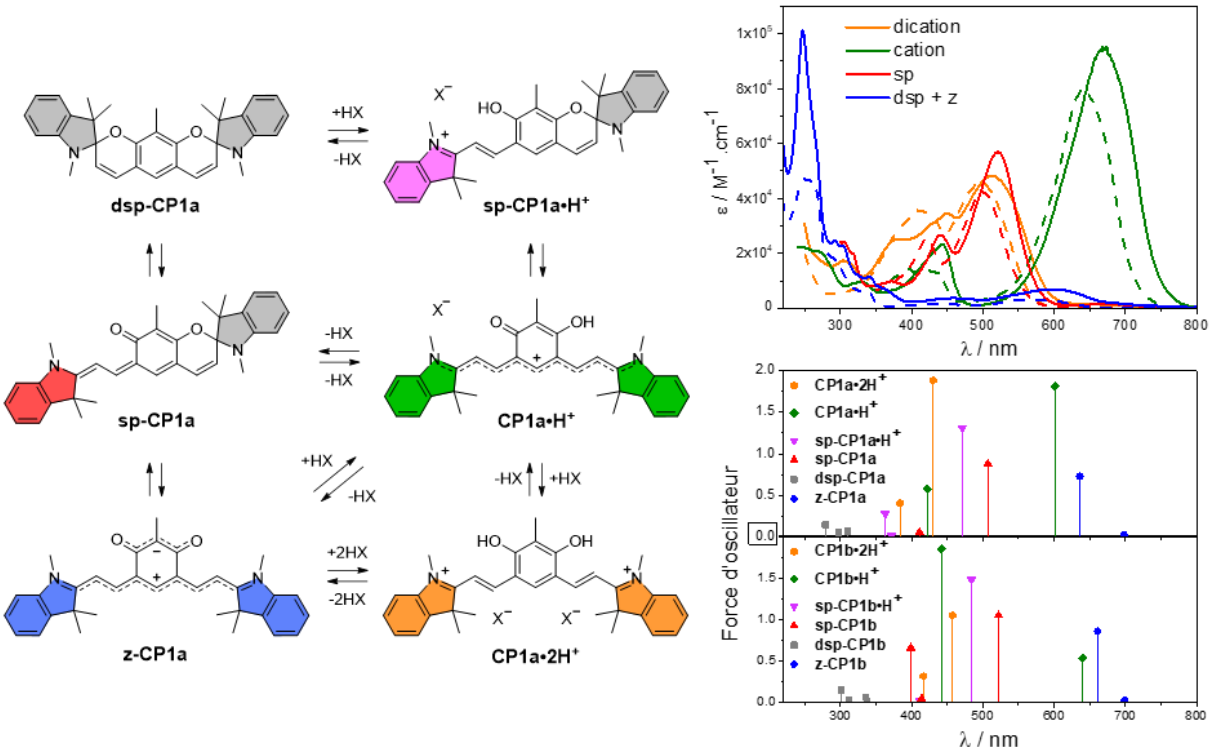


Schéma 37 : Gauche : Les différentes formes et états de protonation de l'espèce **dsp-Ind**. Droite: Haut: spectres d'absorption électronique des différentes espèces issues des composés **CP1a** (tirets) et **CP1b** (trait continu) en solution dans du méthanol neutre, acidifié, ou basifié ; Bas: transitions verticales correspondantes calculées théoriquement.

Les différents états de protonation issus de **dsp-CP1b** suivent la même tendance (en tirets, Schéma 37), avec un effet bathochrome, que celle décrite au cours du paragraphe précédent sur **dsp-CP1a** et ses différents équilibres isomériques et acido-basiques.

De manière curieuse, les espèces **CP1a•H⁺** et **CP1b•H⁺** ne peuvent pas être générées *in situ* par ajout d'acide dans le méthanol, mais elles le sont dans le dichlorométhane. Dans ce solvant, l'ouverture de l'espèce dispirocyclique est totale et instantanée dès l'ajout de TFA (Figure 59), et l'on peut suivre dans le temps l'évolution du spectre d'absorption de l'espèce *leuco* absorbant à 280 nm, vers une espèce **sp-CP1a•H⁺** absorbant dans le visible (~500 nm), puis enfin vers l'espèce cationique **CP1a•H⁺** (~650 nm). L'absorption mesurée pour cette espèce correspond bien au spectre enregistré pour le dérivé cationique **CP1a•H⁺** isolé et caractérisé (Schéma 26). Nous remarquons que plus le nombre d'équivalents de TFA ajouté est élevé, plus la cinétique de génération de l'espèce cationique est rapide, du moins jusqu'à 3 équivalents, puisque l'essai avec 10 équivalents montre une tendance inverse, avec une cinétique bien plus lente, montrant que le système continue d'évoluer après 48 heures en solution. Dans le cas de **dsp-CP1b**, la cinétique semble bien plus rapide, avec une conversion totale de l'espèce dispirocyclique vers l'espèce cationique en moins de 5 heures.

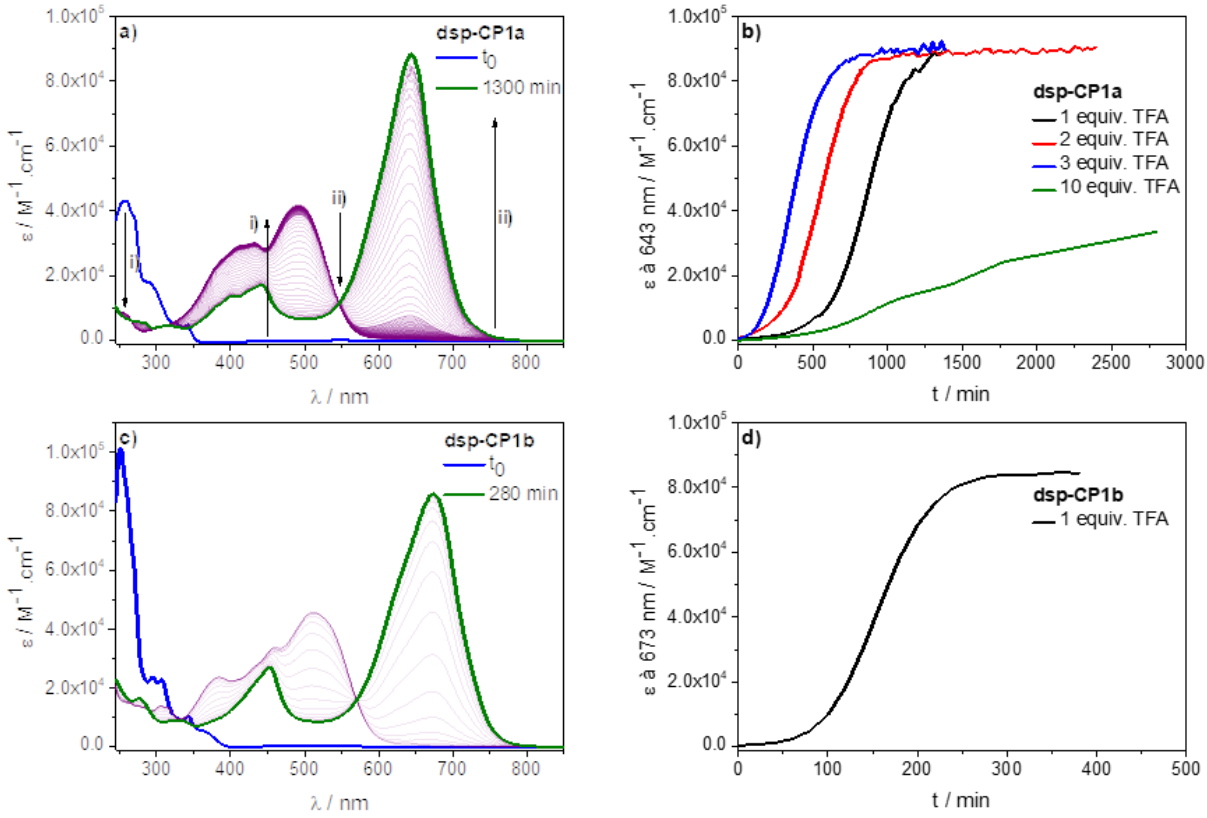


Figure 59 : Evolution de l'absorption d'une solution de **dsp-CP1a** (2×10^{-5} M dans le CH_2Cl_2) après ajout de TFA : a) 1 équivalent ; b) Cinétique de l'ouverture jusqu'à l'espèce cationique avec suivi du coefficient d'extinction molaire à 643 nm ; f) 1 équivalent, mais avec **dsp-CP1b**; g) Cinétique de l'ouverture jusqu'à l'espèce cationique avec suivi du coefficient d'extinction molaire à 673 nm.

Comme suggéré plus tôt concernant l'ouverture spontanée en milieu polaire, la version hydrosoluble **dsp-CP1c** s'ouvre spontanément une fois le composé solubilisé dans l'eau, mettant en évidence une absorbance intense à 627 nm (ε = 5,7×10^4 M^{-1}.cm^{-1}), qui correspondant à l'espèce cationique **CP1c•H$^+$** (courbe verte, Figure 60). L'acidification du milieu par ajout de TFA engendre un déplacement hypsochrome de l'absorption, donnant une coloration orange à la solution, caractéristique de **CP1c•2H$^+$**. Étonnamment, l'ajout de base ne se traduit cette fois pas par la disparition des bandes d'absorption dans le visible et de l'apparition de bandes dans le domaine UV, ce qui serait caractéristique de **dsp-CP1c**, mais d'un déplacement vers le rouge de l'absorbance. Cette nouvelle bande avec un maximum situé à 690 nm est due à l'espèce **z-CP1c**. (courbe bleue, Figure 60).

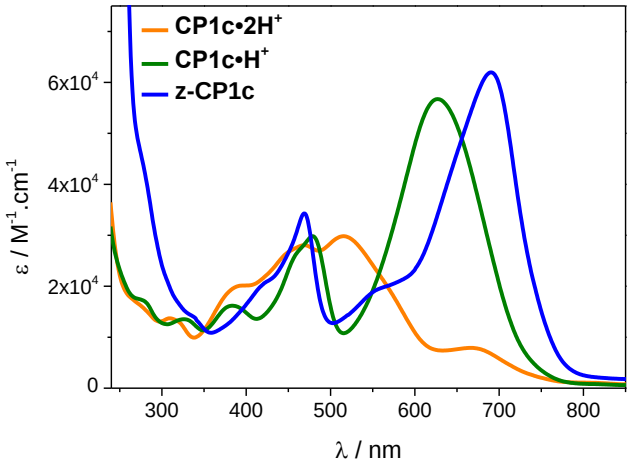


Figure 60 : Spectres d'absorption électronique des espèces dicationique, cationique et zwitterionique générée à partir de **dsp-CP1c**, en milieu aqueux acidifié, neutre ou basifié.

Après avoir identifié les différents états de protonation des dérivés **CP1a** et **CP1b**, incorporant des hétérocycles indoles, intéressons-nous maintenant aux autres chromophores de cette série. De manière surprenante, bien que des exemples de dérivés spirocycliques à base de benzothiazoles ou quinolines aient été décrits dans la littérature,[212,213] la formation de tels composés n'a pas été observée, malgré l'ajout de base à des solutions de **CP1d•2H$^+$** et **CP1e•2H$^+$**. De ce fait, seules trois espèces sont envisageables en solution selon le degré de protonation de la molécule (Schéma 38).[187,188] Il est intéressant de noter que si les espèces dicationiques sont solubilisées dans un solvant non acidifié, alors ces derniers subiront une déprotonation spontanée et instantanée, engendrant l'espèce cationique correspondante, caractérisée par une coloration bleue–verte de la solution. D'un côté, l'ajout d'acide à cette nouvelle solution permet de convertir le chromophore cationique en espèce dicationique, caractérisée par une coloration orange en solution. D'un autre côté, l'ajout de base génère de nouvelles bandes d'absorption déplacées vers le rouge, centrée à 655 (ε = 7,1×10^4 M^{-1}.cm^{-1}), 690 (ε = 7,1×10^4 M^{-1}.cm^{-1}) et 760 (ε = 4,1×10^4 M^{-1}.cm^{-1}) nm respectivement pour les dérivés de **z-CP1d**, **z-CP1e** et

z-CP1f (Figure 61). Au regard des estimations déterminées par calculs théoriques, un tel déplacement bathochrome est caractéristique de la formation de l'espèce zwitterionique (Schéma 38). Le fait d'utiliser un hétérocycle dérivé du benzothiazole, de la quinaldine ou de la lépidine induit des déplacements des maximums d'absorptions ainsi que des coefficients d'extinction molaire. À l'état dicationique, les bandes d'absorptions sont larges et relativement peu intenses, mettant en avant le caractère quadripolaire des composés. Le maximum d'absorption est centré à 473 nm ($\varepsilon = 3{,}4\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$) pour **CP1e•2H⁺**, le passage à des extrémités benzothiazoles engendre un déplacement bathochrome de 200 cm^{-1} ; avec une absorption centrée à 477 nm ($\varepsilon = 3{,}7\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$) pour **CP1d•2H⁺**. L'emploi de groupements terminaux lépidine permet d'atteindre un maximum centré à 490 nm ($\varepsilon = 1{,}9\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$) pour **CP1f•2H⁺**, ce qui représente donc un déplacement vers le rouge de 560 cm^{-1}. La tendance est toutefois différente pour les états cationiques et zwitterioniques.

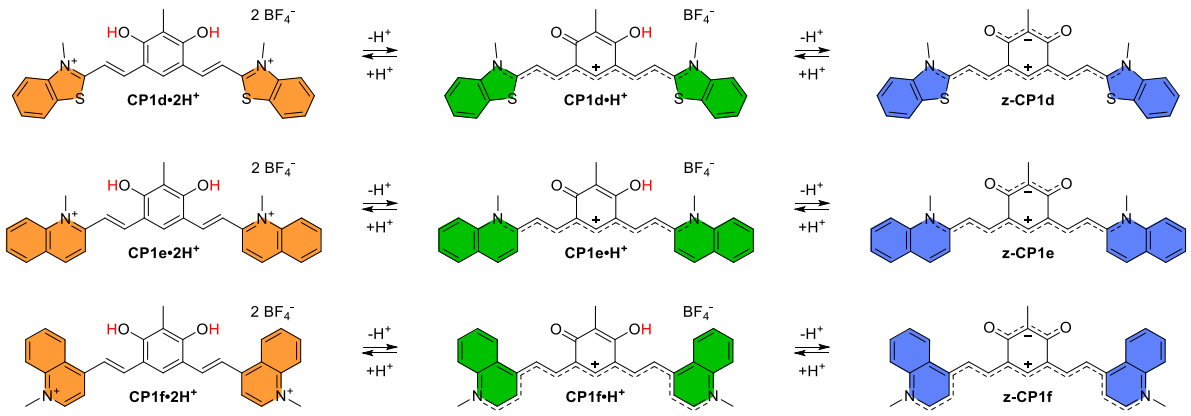


Schéma 38 : Les différents états de protonations possibles pour les molécules **CP1d**, **CP1e** et **CP1f**.

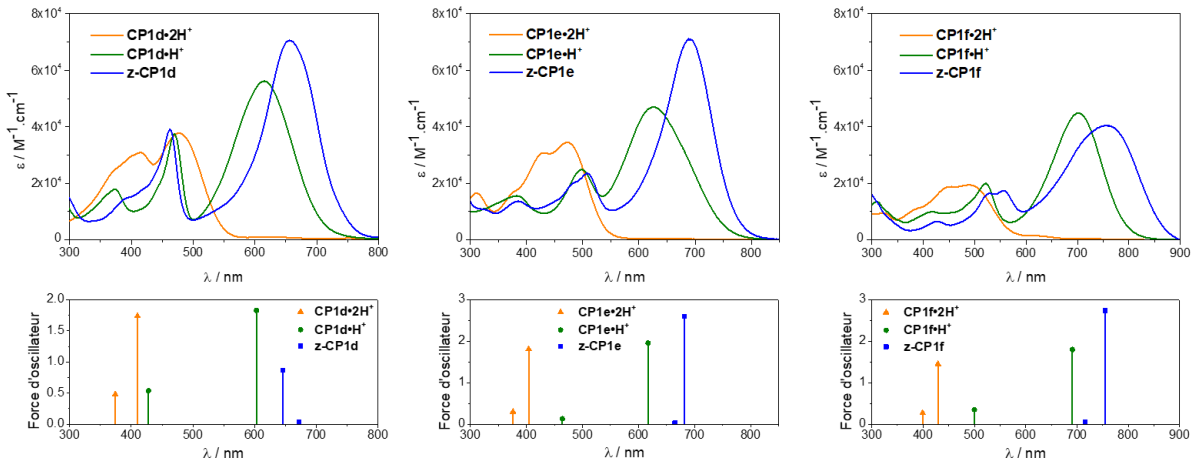


Figure 61 : Haut : spectres d'absorption électronique des espèces **CP1d**, **CP1e** et **CP1f** (de gauche à droite respectivement) dans du méthanol neutre, acidifié ou basifié. Bas : transitions verticales calculées théoriquement pour les différents états de protonations.

À l'état cationique, les absorptions sont relativement intenses et fines, elles sont donc comparables avec des profils de polyméthines cyanines, mais dont la délocalisation électronique est perturbée par la présence de l'unité céto-énol, comme dans le cas de **CP1a•H⁺** et **CP1b•H⁺**. L'espèce **CP1d•H⁺** a un maximum d'absorption centré à 615 nm ($\varepsilon = 5{,}6\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$), ce maximum est déplacé de 300 cm^{-1} vers le rouge dans le cas de **CP1e•H⁺** (626 nm ($\varepsilon = 4{,}7\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$)), puis de 1700 cm^{-1} avec **CP1f•H⁺**, qui possède une absorption centrée à 702 nm ($\varepsilon = 4{,}5\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$). Une même tendance est observable à l'état zwitterionique, avec un premier déplacement vers le rouge de 750 cm^{-1} entre **z-CP1d** et **z-CP1e**, puis de 1300 cm^{-1} entre **z-CP1e** et **z-CP1f**. Les absorptions à de **z-CP1d** et **z-CP1e** sont intenses et relativement fines, ce qui suggère une délocalisation de type cyanine néanmoins perturbée par la présence de la sous-unité oxonol. Dans le cas de **z-CP1f**, cette dernière est moins intense et plus large, ce qui laisse suggérer une prédominance de la forme dipôle de la molécule.

L'étude physico-chimique des équilibres de protonation entre ces différentes espèces a été réalisée en collaboration avec le Dr. Mourad Elhabiri et le Dr. Valérie Mazan au laboratoire ECPM de l'Université de Strasbourg. Les composés **dsp-CP1a**, **dsp-CP1b**, **CP1d•2H⁺** et **CP1a'** ont été suivis par spectroscopie UV-vis-NIR selon des conditions de pH variables dans un mélange méthanol/eau (80:20 massique) contenant 0,1 M de perchlorate de tétrabutylammonium comme tampon. Les gammes de pH ont été étudiées par aller-retour d'un pH acide (pH~2,7) à basique (pH~11), et *vice versa*, en utilisant l'acide perchlorique pour acidifier le milieu, ou l'hydroxyde de tétrabutylammonium pour basifier le milieu. Les valeurs de pK_a caractéristiques des équilibres acido-basiques mis en évidences ont pu être déterminer à partir des points isobestiques observés. Les premiers titrages ont été réalisées de milieu basique à acide. Dans le cas de **dsp-CP1a** (à gauche, Figure 62), une bande d'absorption de faible intensité centrée à 581 nm ($\varepsilon = 0{,}9\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$) est observable, accompagnée d'une bande intense dans l'UV. Ces observations sont cohérentes avec les précédentes expériences dans le méthanol ainsi que les calculs théoriques (Schéma 37), laissant suggérer qu'un équilibre en solution existe entre les espèces **dsp-CP1a** et **CP1a•2H⁺**. Après une première protonation ($pK_a^2 = 5{,}98\pm0{,}02$), un effet bathochrome ainsi qu'un effet hyperchrome marqué sont engendrés sur la bande de basse énergie (λ^{max} = 635 nm, $\varepsilon = 3{,}38\text{x}10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$), ce qui correspond à la formation de l'espèce **CP1a•H⁺**, qui est probablement en équilibre avec l'espèce **sp-CP1a•H⁺**, comme indiquée par la bande d'absorption large à ~500 nm. Une seconde protonation a lieu dans des conditions plus acides ($pK_a^1 = 3{,}49\pm0{,}02$) et se traduit par l'apparition de bandes caractéristiques de l'espèce dicationique dans le visible (λ^{max} = 495 nm, $\varepsilon = 3{,}98\text{x}10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$ et λ^{max} = 409 nm, $\varepsilon = 3{,}44 \times 10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$).

Bien que l'analogue annulé **dsp-CP1b** possède un comportement spectroscopique et des constantes de protonation similaires (pK_a^1 = 3,97±0,03 et pK_a^2 = 6,50±0,02) à celles estimées pour **dsp-CP1a**, avec un déplacement vers le rouge des propriétés d'absorption (au centre, Figure 62), le dérivé de benzothiazole **CP1d** met en évidence un comportement différent. En effet, l'impossibilité de former un état spirocyclique permet l'observation exclusive de l'espèce **z-CP1d** en milieu basique, caractérisée par une absorption intense centrée à 625 nm (ε = 7,45 x 10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$) (à droite, Figure 62). Une première étape de protonation (pK_a^2 = 7,76±0,07) se traduit par un déplacement hypsochrome ainsi qu'un effet hypochrome de l'absorbance, maintenant centrée à 605 nm (ε = 5,99x10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$), due l'état monocationique de l'espèce en solution. Un nouveau déplacement vers le bleu est notable suite à une seconde protonation (pK_a^1 = 4,92±0,07), avec deux maximums à 474 nm (ε = 3,87x10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$) et 413 nm (ε = 3,24x10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$), caractéristique des états dicationiques. De plus, les valeurs de pK_a menant à l'état cationique et dicationique dans le cas de **CP1d** sont plus élevées d'au moins 1,5 unité par rapport à celles mesurées pour **CP1a** et **CP1b**. Les données obtenues pour **CP1a**, **CP1b** et **CP1d** sont cohérentes pour des systèmes possédants deux sites de protonations identiques, mais non-indépendant de par la délocalisation électronique ayant lieu le long du système π conjugué. En effet, la différence de pK_a (ΔpK_a = 2,49, 2,53 et 2,84 pour **CP1a**, **CP1b** et **CP1d**, respectivement) est supérieure à la différence attendue pour deux sites identiques et indépendant (ΔpK_a = 0,6).[214]

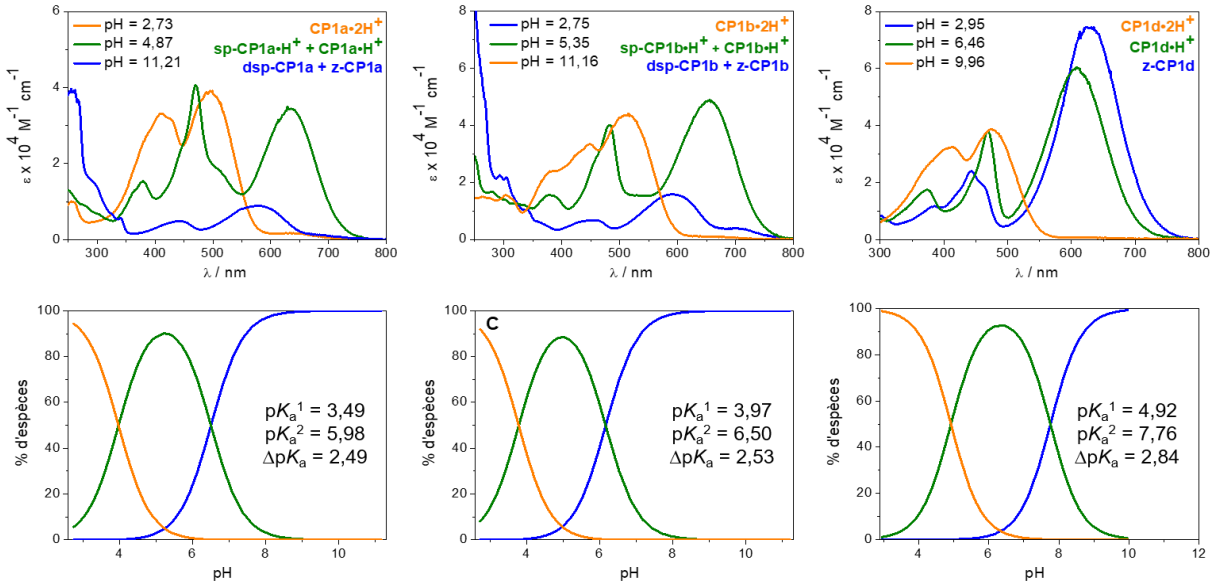


Figure 62 : Spectres d'absorption électronique à différents pH (ligne du haut) et diagrammes de distribution des espèces **dsp-CP1a**, **dsp-CP1b** et **CP1d•2H⁺** (ligne du bas). Solvant : MeOH/H_2O (80:20 massique); [N(*n*Bu)$_4$$ClO_4$] = 0.1 M; T = 25.0 °C; [**dsp-CP1a**] = 2.45 x 10^{-5} M for 2.73 < pH < 11.21; [**dsp-CP1b**] = 2.02 x 10^{-5} M for 2.75 < pH < 11.16; [**CP1d•2H⁺**] = 1.66 x 10^{-5} M for 2.95 < pH < 11.62.

L'espèce zwitterionique **z-CP1d** est potentiellement sensible à l'attaque de groupements hydroxydes en position α de l'azote en milieu basique, menant à une diminution du système π conjugué. Ceci résulte en un déplacement vers le bleu des bandes d'absorption ainsi qu'un effet hypochrome notable (Figure 63). Ce phénomène a été identifié dans le cas d'une *o*-hydroxymérocyanine en 2016 (pK_a = 10,7).[215]

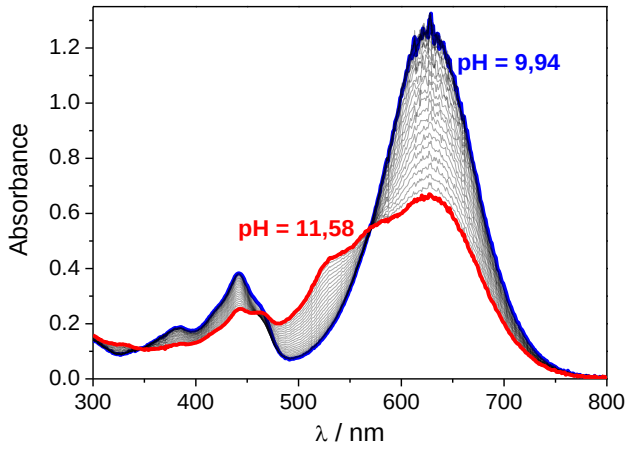


Figure 63 : Spectres d'absorption électronique en fonction du pH pour **CP1d**, de pH 9,94 à 11,58.

Cette attaque d'hydroxyde a été confirmée avec une investigation menée sur le composé **CP1a'** (Figure 64). En effet, l'apparition d'une autre espèce a été observée en basifiant le milieu (pKa^1 = 7,80±0,3), avec une absorption similaire à celle de l'espèce dicationique. Enfin, en pH très basique (pKa^2 = 10,29±0,06), une décroissance de l'absorption visible est observée. Ce phénomène peut être expliqué par la rupture de conjugaison entre la fonction

indole et la fonction méthoxy par rupture du système π conjugué, en résulte une espèce neutre ne présentant pas de transfert de charge intramoléculaire. De plus, un phénomène inverse est observable en réacidifiant le milieu, ce qui suggère que ces réactions sont réversibles (Figure 64).

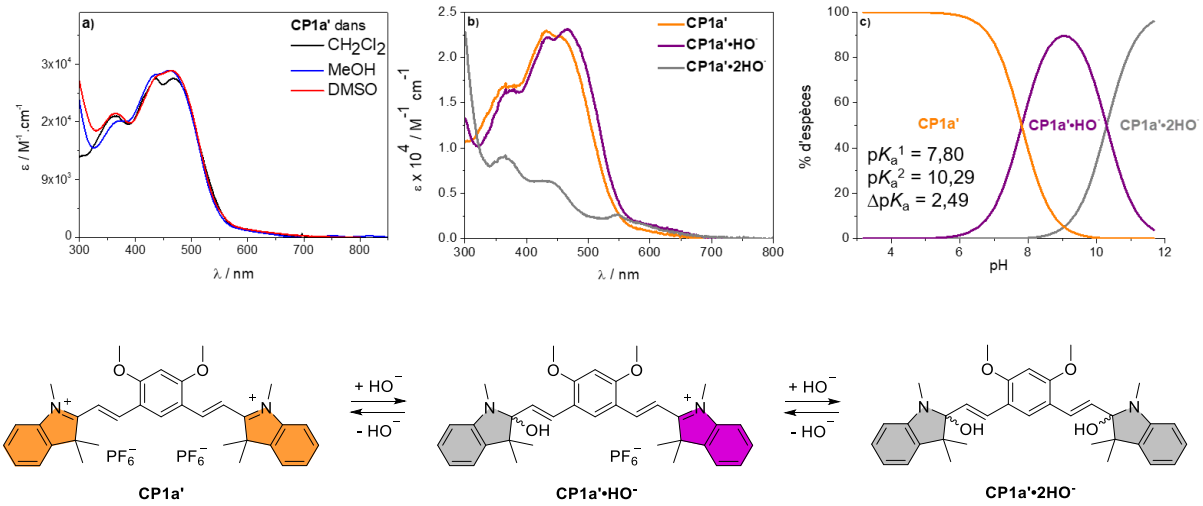


Figure 64 : Haut : a) solvatochromisme de **CP1a'** ; b) spectres d'absorption électronique des différentes espèces observées ; c) diagramme de distribution des espèces en fonction du pH. Bas : Hydroxylation en position α de l'indole.

Enfin, comme nous pourrions nous y attendre, le composé mixte dissymétrique **CP1g•2H⁺** montre des propriétés d'absorption intermédiaires entre **CP1d** et **CP1e**. En effet, à l'état dicationique, le maximum d'absorption est situé à 474 nm, contre 476 et 473 nm pour les dérivés **CP1d•2H⁺** et **CP1e•2H⁺** respectivement (Figure 65). Cette tendance est aussi vraie pour l'état zwitterionique, où le composé mixte a un maximum d'absorption centré à 670 nm, contre 655 et 690 nm pour les dérivés **z-CP1d** et **z-CP1e**, respectivement. Toutefois, à l'état cationique, **CP1g•H⁺** présente un effet bathochrome plus important que les espèces **CP1d•H⁺** et **CP1e•H⁺**, avec un maximum d'absorption à 647 nm, contre 615 et 625, respectivement. Il est aussi intéressant de noter que les valeurs de coefficient d'extinction molaire de ces espèces mixtes sont inférieures à celles des molécules symétriques. De plus, l'observation d'un élargissement de la bande dans un solvant peu polaire (CH_2Cl_2, Figure 65) laisse suggérer un comportement dipolaire de l'espèce cationique (Schéma 39).

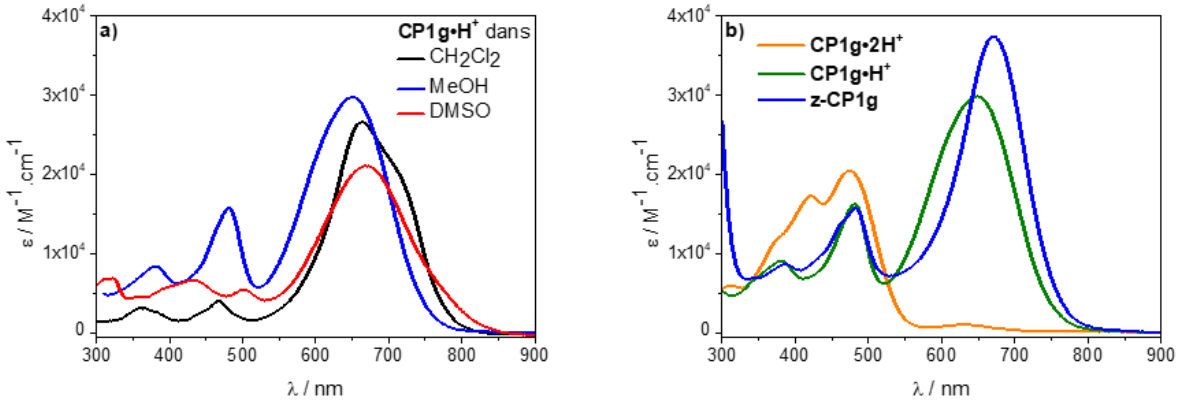


Figure 65 : a) solvatochromisme de **CP1g•H⁺**. b) spectres d'absorption électronique des espèces **CP1g•2H⁺**, **CP1g•H⁺** et **z- CP1g** en solution dans du méthanol acidifié, neutre ou basifiée respectivement.

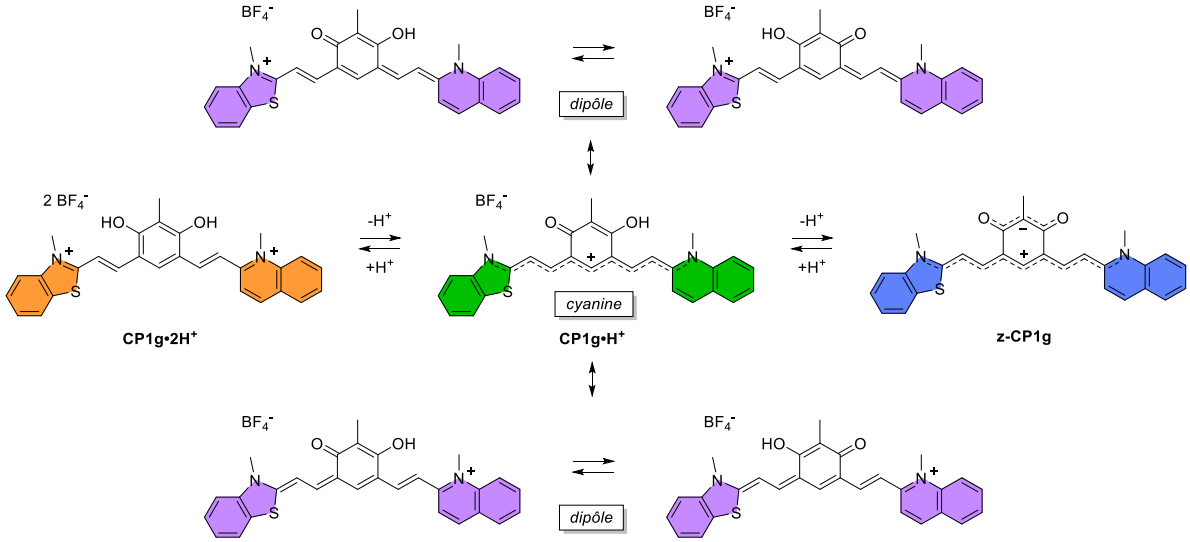


Schéma 39 : Les différents états de protonation de **CP1g**, avec les formes dipôles et cyanine de l'état monocationique.

II – C) 3) Étude de l'acidochromisme à l'état solide

Après avoir exploré les propriétés acidochromes des espèces dispirocycliques **dsp-CP1a** et **dsp-CP1b** en solution, nous avons souhaité exploiter la réversibilité acido-basique entre les états *leuco* neutre et dicationique à l'état solide, en présence de stimuli acides ou basiques gazeux. En effet, la mise en évidence de propriétés vapochromes pourrait être d'un certain intérêt pour la détection de composés volatils nocifs acides ou basiques, et de tels composés sont relativement peu documentés dans la littérature.[216–218] Pour ce faire, des couches minces de **dsp-CP1a** ont été préparées avec des solutions à différentes concentration dans le dichlorométhane, en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP, 10% en masse) afin d'obtenir des dépôts homogènes. Ces solutions ont été déposées par enduction centrifuge sur des substrats en verre, ce qui a permis d'obtenir des dépôts incolores de composé *leuco*. Les dépôts les plus homogènes ont été obtenus avec

utilisation d'une solution de **dsp-CP1a** à 5 mg/mL (Figure 66). Lorsque qu'un substrat est mis en présence de vapeurs d'acide chlorhydrique, une coloration orangeâtre apparait instantanément, caractérisée par l'apparition d'une bande d'absorption large avec un maximum centré à 494 nm et disparition de la bande dans l'UV propre à l'espèce *leuco*. Lorsque le substrat supportant le colorant sous forme dicationique **CP1a•2H⁺** est mis en présence de vapeurs d'ammoniac, l'espèce incolore n'est pas régénérée, mais une coloration verdâtre apparait sur la couche mince, se traduisant par une absorption centrée à 666 nm, mais aussi des bandes à 482 et 383 nm. L'apparition de ces bandes se traduit probablement par un mélange d'espèce cationique **CP1a•H⁺** et d'espèce monospirocyclique déprotonée **sp-CP1a**. Une nouvelle exposition à des vapeurs acides permet le retour à l'espèce dicationique **CP1a•2H⁺**. Cette réversibilité a d'ailleurs été étudiée sur le système obtenu avec la solution à 5 mg/mL de **dsp-CP1a**, en alternant l'exposition à des vapeurs acides et basiques pendant quelques secondes et en mesurant l'absorbance correspondante à 660 nm, mettant en évidence une faible fatigue du système sur au moins six cycles

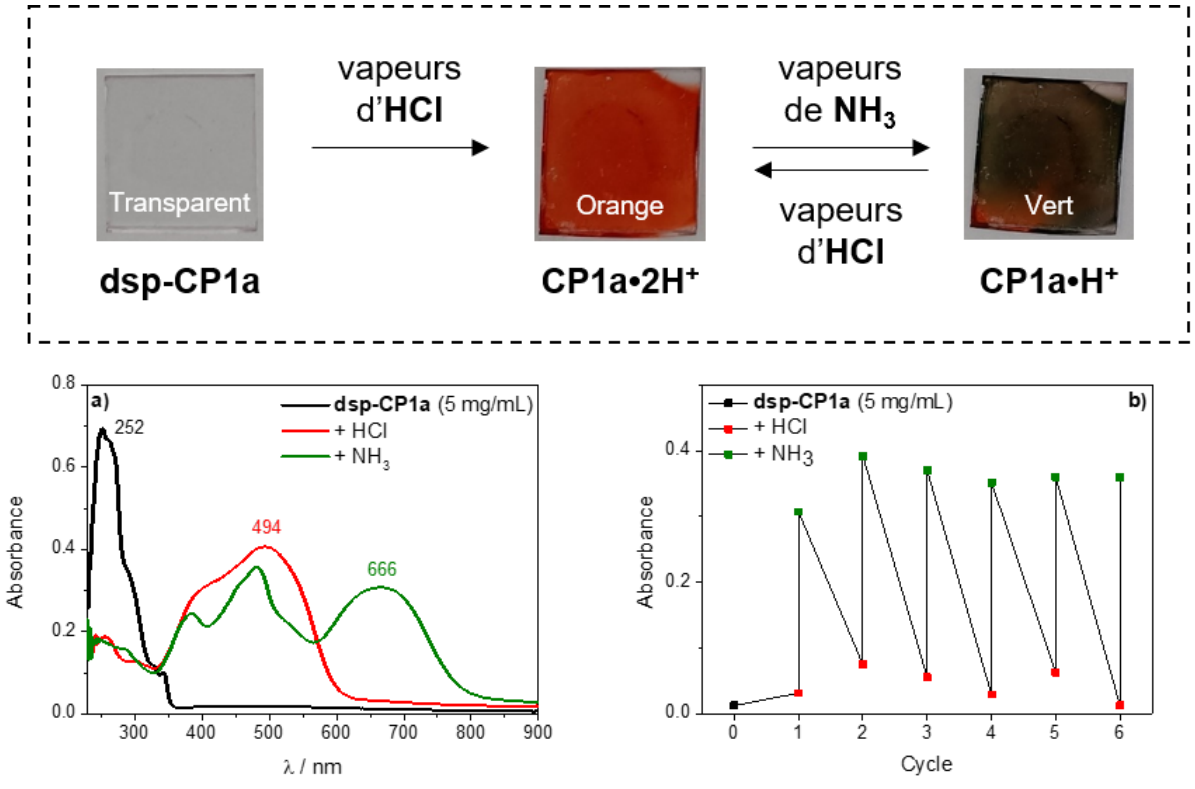


Figure 66 : Étude sur les dépôts en couche mince de **dsp-CP1a**. En haut : photo du dépôt avant exposition à des vapeurs acides, après exposition à des vapeurs acides, puis après exposition à des vapeurs basiques. En bas : a) spectre d'absorption électronique des trois états du dépôt préparé avec la solution à 5 mg/mL. b) mesure de l'absorbance à 660 nm après exposition à des vapeurs acides ou basiques.

II – C) 4) Spectroscopie de fluorescence

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés d'émission des différentes espèces et états de protonation de la série **CP1**. De manière générale, la fluorescence d'une espèce sera confirmée par l'acquisition du spectre d'excitation correspondant. Les rendements quantiques de fluorescence des espèces dicationiques ou monospirocycliques et cationiques ont respectivement été mesurés relativement à la Coumarine 153 (Φ = 38% dans l'éthanol)[219] et à l'Oxazine 725 (Φ = 14% dans l'éthanol).[72] En fonction du pH souhaité, des solutions à 0,5% (en volume) de TFA ou de DBU seront utilisées.

Tout d'abord, les espèces cationiques **CP1a•H⁺** et **CP1b•H⁺** que nous avions pu isoler directement par colonne chromatographique lors des réactions avec traitement acides, ont été étudiées. En solution dans le dichlorométhane ou le méthanol, ces chromophores présentent une fluorescence relativement importante dans le proche infrarouge (*ca*. 695–701 nm et 723–737 nm, respectivement) avec des rendements quantiques de fluorescence de l'ordre de ~30% pour **CP1a•H⁺** et ~15% pour **CP1b•H⁺** (Figure 67). Les déplacements de Stokes (ΔSS) sont relativement faibles, compris entre 42 et 54 nm (soit 860 et 1215 cm^{-1}), ce qui est typique des colorants de structure cyanine.

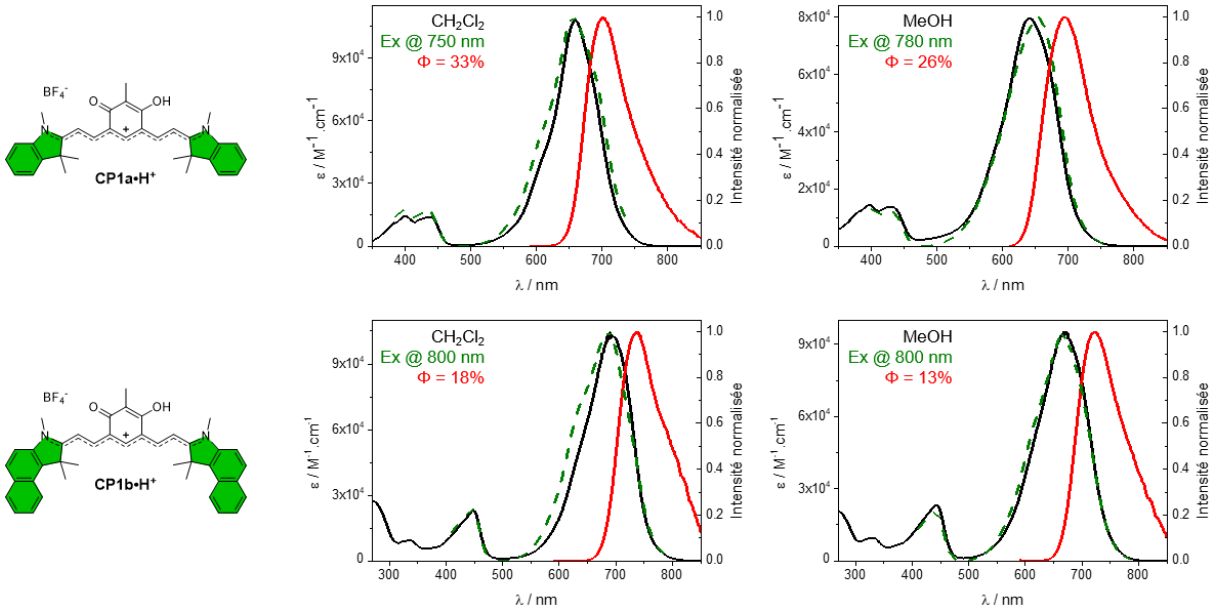


Figure 67 : Spectres d'absorption électronique (ligne noire), d'émission normalisée (ligne rouge) et d'excitation normalisée (tirets verts) des composés **CP1a•H⁺** (ligne du haut) ou **CP1b•H⁺** (ligne du bas) en solution dans le CH_2Cl_2 ou le méthanol.

De plus, des résultats similaires ont été acquis en générant *in situ* l'espèce cationique à partir des espèces spirocycliques avec un équivalent d'acide trifluoroacétique par exemple (voir Annexe 1 et Annexe 2).

Les spectres d'émission des espèces neutres **sp-CP1a** et **sp-CP1b**, ont pu être mesurés à partir des espèces cationiques en présence de DBU et mettent en avant un déplacement vers le bleu des propriétés optiques dû à la restriction de conjugaison du système π. Les spectres d'émission et d'excitation de ces espèces générées *in situ* ont été acquis dans des solutions basiques de méthanol (Figure 68). Les émissions de ces deux composés sont centrées à 548 nm et 560 nm, respectivement, avec des déplacements de Stokes un peu plus élevés compris entre 48 et 38 nm (soit 1750 et 1300 cm^{-1}). De telles valeurs sont cohérentes pour des systèmes de type méropolyméthines. Les rendements quantiques de fluorescence de ces espèces sont cependant faibles, ce qui peut être la conséquence de divers phénomènes d'isomérisation. De manière surprenante, le spectre d'excitation de **sp-CP1a** révèle la contribution d'une espèce absorbant aux alentours de 555 et 580 nm, respectivement. Ces contributions sont probablement dues à l'isomérisation à l'état excité.

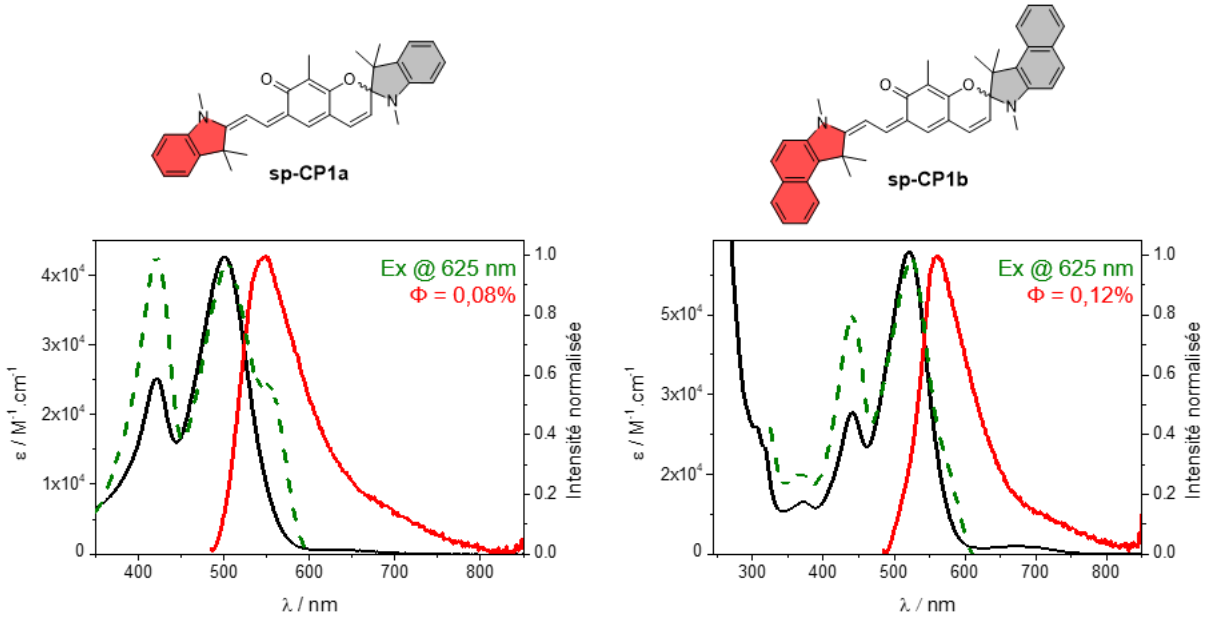


Figure 68 : Spectres d'absorption électronique (ligne noire), d'émission normalisée (ligne rouge) et d'excitation normalisée (tirets verts) des composés **sp-CP1a** et **sp-CP1b** obtenues par dissolution de **CP1a•H⁺** ou **CP1b•H⁺** dans du méthanol basifié (+0,5% vol. de DBU).

Comme attendu, les composés *leuco* **dsp-CP1a** et **dsp-CP1b** sont non fluorescents de par l'absence de transition cyanine ou d'un transfert de charge au sein de la structure. Toutefois, ces derniers peuvent être utilisés afin de générer *in situ* les espèces dicationiques en introduisant un large excès d'acide dans le milieu (solution méthanolique contenant 0,5% vol. de TFA). Ces chromophores présentent des fluorescences peu intenses, centrées dans le domaine du PIR respectivement à 746 et 767 nm et caractérisées par un rendement quantique faible ϕ ~ 2–4% (Figure 69). Il est important de noter que les déplacements de Stokes sont particulièrement importants, compris entre 248 et 254 nm (soit entre 6500 et 6700 cm^{-1}). Ces valeurs élevées suggèrent qu'un

réarrangement a lieu après excitation, entrainant une stabilisation de l'état excité et une diminution de l'énergie émise. Notamment, il serait probable d'observer un comportement photoacide, c'est-à-dire un transfert de proton des groupements hydroxyles vers une molécule de solvant ou d'un anion trifluoroacétate. L'espèce résultante serait alors responsable de l'émission observée dans le domaine des basses énergies.

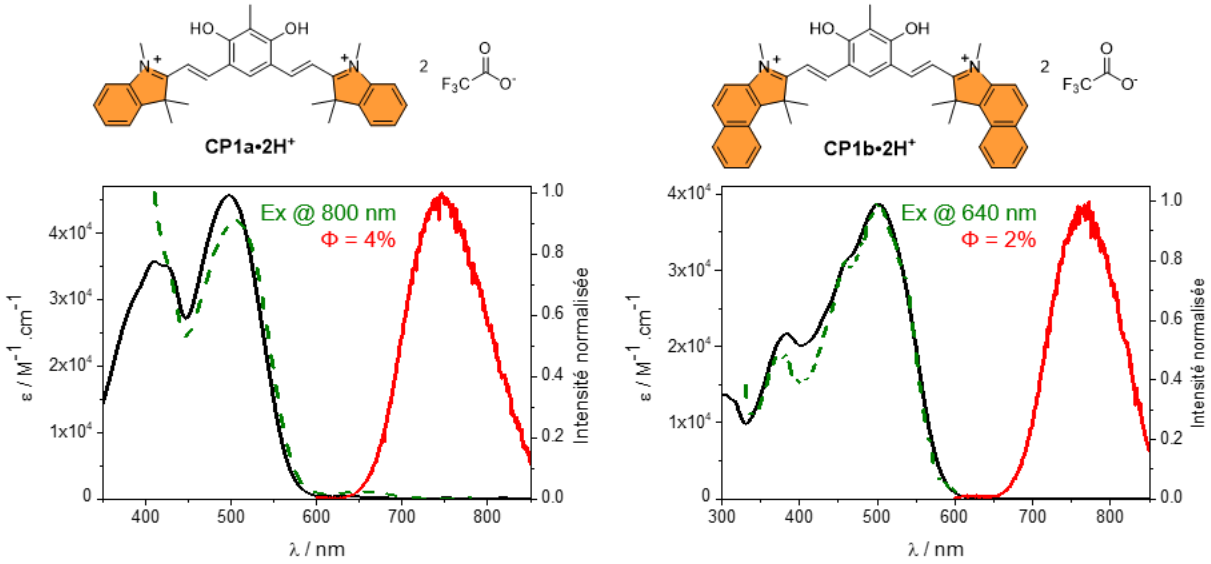


Figure 69 : Spectres d'absorption électronique (ligne noire), d'émission normalisée (ligne rouge) et d'excitation normalisée (tirets verts) des composés **CP1a•2H⁺** et **CP1b•2H⁺** obtenus par dissolution de **dsp-CP1a** ou **dsp-CP1b** dans du méthanol acidifié (+0,5% vol. de TFA).

L'espèce hydrosoluble **dsp-CP1c** a elle aussi été étudiée à différents pH en solution aqueuse, avec des propriétés similaires à celles de **dsp-CP1b**, cependant les spectres d'excitation révélaient des mélanges d'espèces présentes en solution. Les mesures de rendements quantiques n'ont donc pas été effectuées.

La fluorescence de l'espèce dicationique de référence, **CP1a'**, a aussi été mesurée dans le méthanol et est (Figure 70). Nous pouvons observer cette fois-ci, comme dans le cas des aux autres dications, un déplacement de Stokes relativement important (4600 cm^{-1}), ce qui suggère bien que nous n'avons pas affaire à un phénomène d'excitation, suivi d'un transfert de proton puis d'une émission à partir de cette nouvelle espèce.

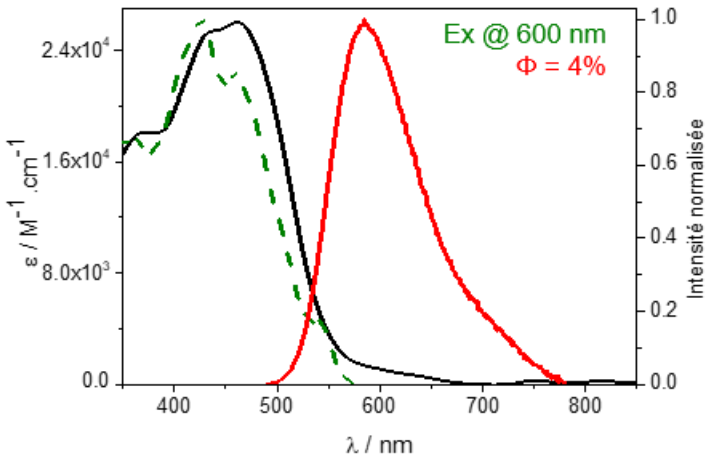


Figure 70 : Spectres d'absorption électronique (ligne noire), d'émission normalisée (ligne rouge) et d'excitation normalisée (tirets verts) du composé **CP1a'** en solution dans le méthanol.

Les trois autres chromophores symétriques ont des comportements similaires. Dans une solution méthanolique acide, les espèces dicationiques **CP1d•2H⁺**, **CP1e•2H⁺** et **CP1f•2H⁺** sont préservées. Ces derniers présentent des émissions à 765, 595 et 638 nm, respectivement. Les valeurs de déplacements de Stokes sont relativement importantes, notamment dans le cas de **CP1d•2H⁺** où cette dernière est de 288 nm (soit 7890 cm^{-1}), contre 121 et 152 nm (soit 4300 et 4830 cm^{-1}) dans le cas de **CP1e•2H⁺** et **CP1f•2H⁺**, respectivement (Figure 71). Ces valeurs élevées suggèrent qu'un réarrangement a lieu après excitation, entrainant une stabilisation de l'état excité et ainsi une diminution de l'énergie émise. Ces émissions sont néanmoins peu intenses et sont caractérisées par des rendements quantiques de fluorescences faibles ϕ ~ 2–4%. Toutefois, il arrive que des traces d'espèces mono-cationiques persistent, que le spectre d'excitation acquis à 800 nm met en évidence dans le cas de **CP1e•2H⁺**, ce qui implique que la mesure de rendement quantique n'a pas de sens pour ce mélange d'espèces. Ces colorants atteignent l'état mono-cationique instantanément une fois dissous dans une solution neutre de méthanol, ce qui permet d'explorer aisément les propriétés de fluorescences des espèces **CP1d•H⁺**, **CP1e•H⁺** et **CP1f•H⁺**. Ces dérivés cationiques présentent des émissions relativement peu intenses, centrées dans le PIR respectivement à 695, 731 et 794 nm et caractérisées par un rendement quantique faible ϕ ~ 2–8%. Cette diminution drastique des propriétés d'émission dans le PIR est dû aux faibles écarts énergétiques entre l'état fondamental et l'état excité. Ce phénomène est décrit tel que la loi du gap énergétique (*energy gap law*).[220–225] Les déplacements de Stokes sont modérés et sont respectivement de 80, 105 et 92 nm (soit 1870, 2290 et 1650 cm^{-1}). Ces valeurs suggèrent que ces composés cationiques possèdent à un comportement dipolaire marqué.

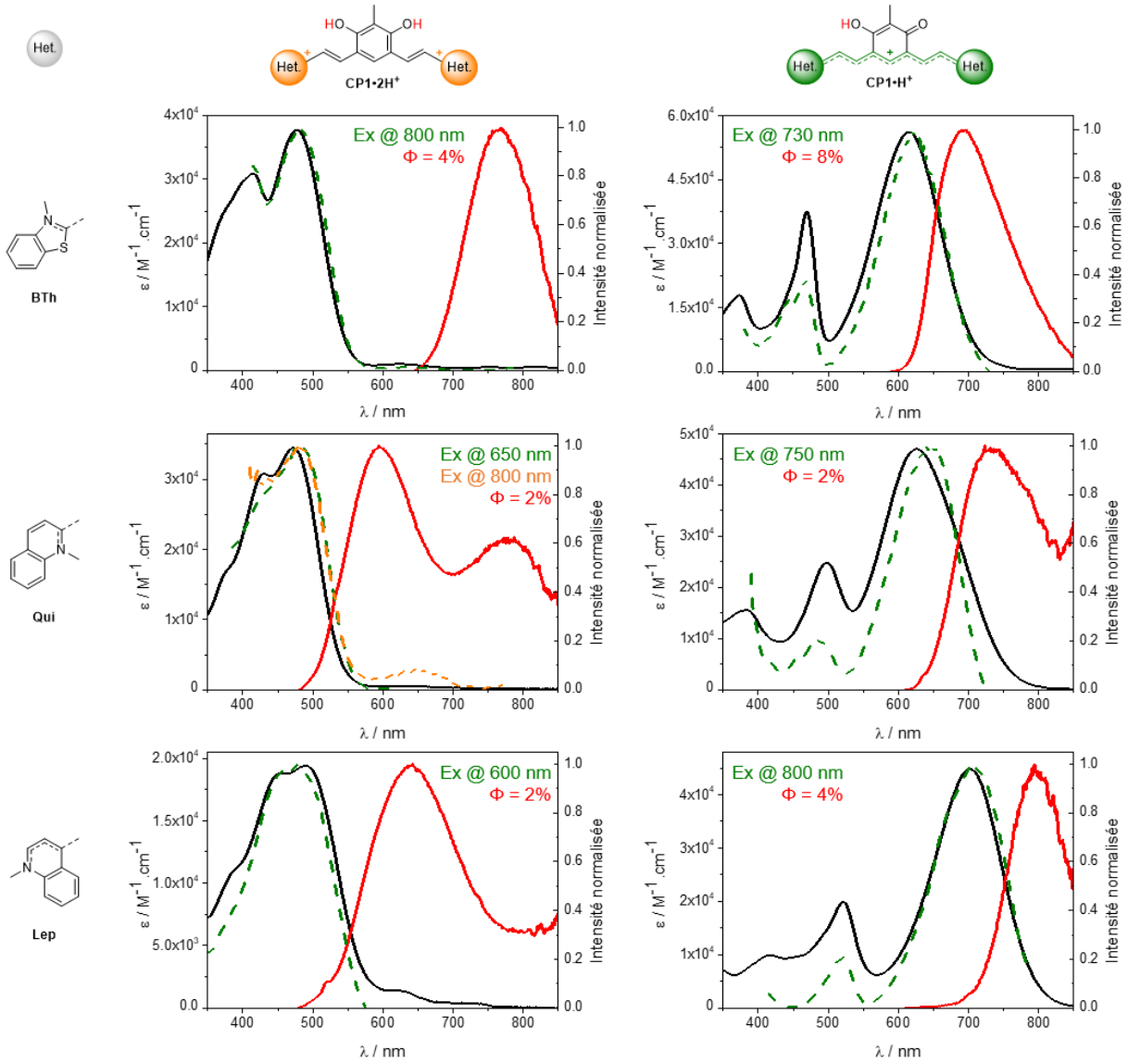


Figure 71 : Spectres d'absorption électronique (ligne noire), d'émission normalisée (ligne rouge) et d'excitation normalisée (tirets verts ou oranges) des composés dicationiques ou cationiques obtenus par dissolution de **CP1d**, **CP1e** ou **CP1f** dans du méthanol acidifié (+0,5% vol. de TFA ; colonne de gauche) ou neutre (colonne de droite).

Concernant le composé dissymétrique **CP1g**, la fluorescence de l'espèce cationique **CP1g•H⁺** a pu être observée par simple dissolution du composé dans du méthanol, ce qui a permis de mettre en évidence une émission peu intense vers 704 nm, comme le montre la valeur de rendement quantique de 1% (Figure 72). L'espèce dicationique, qui a pu être étudiée en utilisant une solution acidifiée de méthanol, révèle deux pics d'émission, un situé à 580 nm et le second à 760 nm. Les spectres d'excitation acquis avec pour longueur d'onde d'excitation à 700 et 800 nm ont permis de mettre en évidence une contribution de l'espèce absorbant à 476 nm, mais aussi des contributions d'espèces absorbants vers 630 nm, ce qui pourrait correspondre à des traces d'espèces cationiques persistantes, comme nous l'avons observé plus tôt dans le cas de **CP1e•2H⁺**. Compte tenu de ce mélange

d'espèces, la mesure de rendement quantique n'avait pas de sens, et n'a donc pas été réalisée.

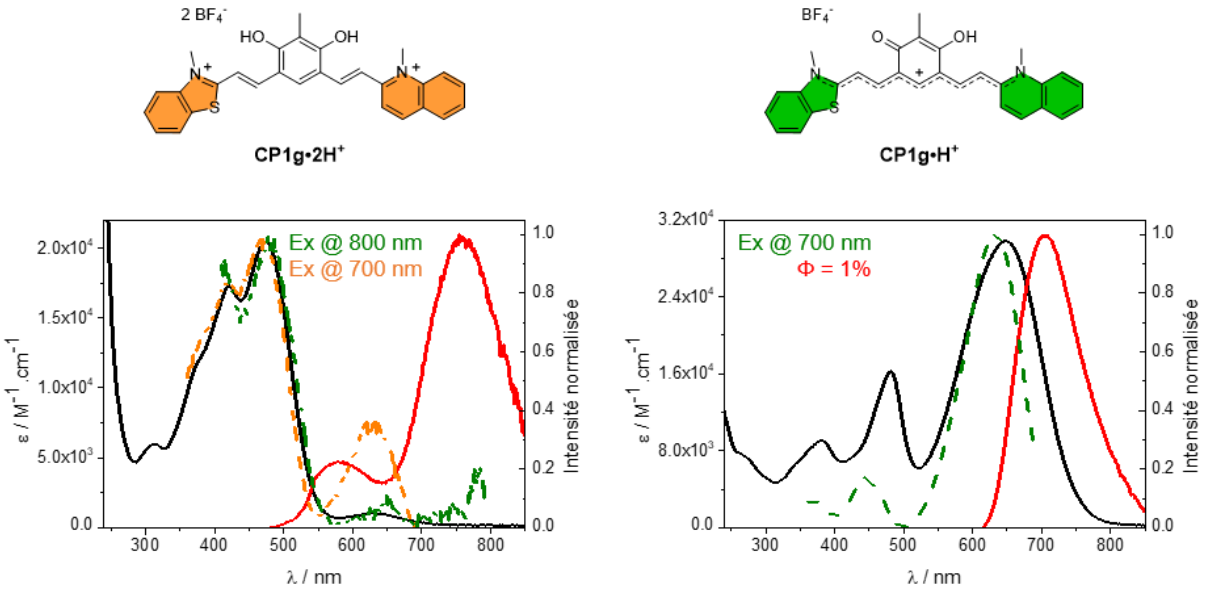


Figure 72 : Spectres d'absorption électronique (ligne noire), d'émission normalisée (ligne rouge) et d'excitation normalisée (tirets verts) des espèces **CP1g•2H⁺** et **CP1g•H⁺** préparées par dissolution de **CP1g•2H⁺** dans du méthanol acidifié (+0,5% vol. de TFA, gauche) ou neutre (droite).

Le Tableau 1 regroupe l'ensemble des données relatives aux propriétés d'absorption et d'émission de cette série **CP1**. Il précise également les conditions de formation *in situ* des différentes espèces et permet une comparaison avec les transitions déduites des modélisations théoriques. De plus, les temps de vie de fluorescence ont été déterminés par le Dr. Simon Pascal au sein du CEISAM et mettent avant des valeurs relativement faibles.

Tableau 1 : Récapitulatif des propriétés optiques d'absorption et d'émission des composés présentés dans ce chapitre.

Données expérimentales							Théoriques	
Espèce	Conditions d'observation	λ_{abs}^{exp} / nm (ε / $M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{em}^{exp} / nm	ΔSS / cm^{-1}	Φ / %	τ / ns[b]	Espèce	λ_{abs}^{theo} / nm (f)[c]
CP1a'	**CP1a'** (MeOH)	461 (26000) 438 (sh, 25400)	585	4600	4	<0,2	**CP1a'**	408 (3,01) 387 (0,39)
CP1a•2H⁺	**dsp-CP1a** (MeOH/TFA[a])	498 (45500) 411 (35700)	746	6700	4[d]	0,5	**CP1a•2H⁺**	430 (1,88) 384 (0,41)
CP1a•H⁺	**CP1a•H⁺** (MeOH)	640 (79500) 429 (13800)	694	1200	26	1,1	**CP1a•H⁺**	601 (1,81) 422 (0,58)
sp-CP1a	**CP1a•H⁺** (MeOH/DBU[a)]	501 (42700) 421 (25200)	549	1700	0.08	<0,2	**sp-CP1a**	507 (0,88) 411 (0,06)
dsp-CP1a + **z-CP1a**	**dsp-CP1a** (MeOH)	340 (5800) 290 (sh, 18400) 251 (47200) 578 (2900) 550 (2800) 444 (1800)	-	-	-	-	**dsp-CP1a** **z-CP1a**	310 (0,07) 298 (0,06) 279 (0,15) 698 (0,03) 636 (0,73)
CP1b•2H⁺	**CP1b** (MeOH/TFA[a])	513 (48200) 450 (34500)	767	6500	2[d]	0,5	**CP1b•2H⁺**	457 (1,05) 417 (0,32)
CP1b•H⁺	**CP1b•H⁺** (MeOH)	670 (94400) 443 (23300)	723	1100	13[d]	0,7	**CP1b•H⁺**	640 (0,54) 442 (1,85)
sp-CP1b	**CP1b•H⁺** (MeOH/DBU[a])	521 (56900) 441 (26700) 372 (9800)	560	1300	0.12	<0,2	**sp-CP1b**	522 (1,05) 414 (0,05) 399 (0,66)
dsp-CP1b + **z-CP1b**	**dsp-CP1b** (MeOH)	360 (sh, 7200) 341 (11500) 292 (24600) 247 (101100) 700 (sh, 2700) 604 (6500) 459 (3400)	-	-	-	-	**dsp-CP1b** **z-CP1b**	337 (0,02) 336 (0,07) 312 (0,04) 301 (0,15) 699 (0,03) 661 (0,86)
CP1c•2H⁺	**dsp-CP1c** (H_2O/TFA[a])	670 (8000) 516 (30000) 461 (28000)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	**CP1c•2H⁺**	n.d.
CP1c•H⁺	**dsp-CP1c** (H_2O)	628 (56000) 479 (30000)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	**CP1c•H⁺**	n.d.
z-CP1c	**dsp-CP1c** (H_2O/DBU[a])	689 (62000) 561 (sh,20000) 468 (34000)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	**z-CP1c**	n.d.
CP1d•2H⁺	**CP1d•2H⁺** (MeOH/TFA[a])	477 (37700) 415 (30865)	769	8000	4	0,5	**CP1d•2H⁺**	410 (1,74) 374 (0,48)
CP1d•H⁺	**CP1d•2H⁺** (MeOH)	615 (56200) 469 (37400)	695	1900	8	1,7	**CP1d•H⁺**	603 (1,83) 428 (0,54)
z-CP1d	**CP1d•2H⁺** **(**MeOH/DBU[a])	656 (70600) 463 (39000)	-	-	-	-	**z-CP1d**	672 (0,03) 646 (0,87)
CP1e•2H⁺	**CP1e•2H⁺** (MeOH/TFA[a])	473 (34500) 430 (30800)	594	4300	2	0,4	**CP1e•2H⁺**	404 (1,81) 376 (0,30)
CP1e•H⁺	**CP1e•2H⁺** (MeOH)	626 (47000) 498 (24800)	731	2300	2[d]	<0,2	**CP1e•H⁺**	617 (1,96) 464 (0,13)
z-CP1e	**CP1e•2H⁺** **(**MeOH/DBU[a])	690 (70900) 508 (23500)	-	-	-	-	**z-CP1e**	665 (0,03) 682 (2,60)

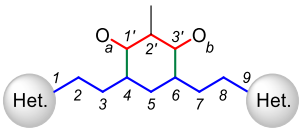
CP1f•2H⁺	**CP1f•2H⁺** (MeOH/TFA[a])	490 (19400) 455 (18900)	642	4800	2	<0,2	**CP1f•2H⁺**	429 (1,45) 399 (0,27)
CP1f•H⁺	**CP1f•2H⁺** (MeOH)	702 (44800) 521 (19900)	794	1700	4[d]	<0,2	**CP1f•H⁺**	691 (1,80) 500 (0,35)
z-CP1f	**CP1f•2H⁺** (MeOH/DBU[a])	757 (40500) 557 (17300)	-	-	-	-	**z-CP1f**	755 (2,74) 716 (0,05)
CP1g•2H⁺	**CP1g•2H⁺** (MeOH/TFA[a])	475 (20000) 421 (17000)	760 578	-	-	1,7 0,6	**CP1g•2H⁺**	n.d.
CP1g•H⁺	**CP1g•2H⁺** (MeOH)	646 (30000) 481 (16000)	704	1300	1[d]	1,7	**CP1g•H⁺**	n.d.
z-CP1g	**CP1g•2H⁺** (MeOH/DBU[a])	671 (37000) 483 (16000)	-	-	-	-	**z-CP1g**	n.d.

[a] Méthanol + 0.5% vol. de TFA ou de DBU. [b] 1 excitation à 438 nm (DeltaDiode). [c] Absorption maximale théorique déterminée dans le méthanol (f: force d'oscillateur). [d] Rendement quantique de fluorescence sous-estimé à cause de la limite détection à 850 nm. sh: *shoulder* (épaulement). n.d. : non déterminé.

II – C) 5) Discussion des résultats

Dans cette section, nous allons raisonner sur les données expérimentales acquises ainsi que sur les modélisations théoriques réalisées afin de proposer une relation structure-propriétés des différents états de protonation des **CP1**. Les distances de liaisons au sein des différentes structures ont pu être extraites des géométries optimisées par DFT (Tableau 2). Ces données permettent d'estimer l'alternation de distance de liaisons (BLA) sur la moitié de la structure (C1–C5 et C9–C5). En effet, dans le cas d'une molécule aromatique, et donc symétrique, la valeur de BLA serait forcément nulle. Ce paramètre, fréquemment mentionné dans le Chapitre I, est utilisé pour décrire les polyméthines, plus la valeur de BLA est faible, plus le système est dit proche de l'état idéal des cyanines, où la densité électronique est parfaitement distribuée le long de la chaîne carbonée insaturée.[226,227] D'autre part, la détermination théorique du NICS (*nucleus-independent chemical shift*), paramètre rendant compte du blindage magnétique au centre d'un cycle, permet de juger du caractère aromatique ou non-aromatique du cycle central des dérivés **CP1**, a été réalisée sur les structures obtenues avec le niveau de théorie B3LYP/6-311+G(d,p), et la solution a été simulée avec la méthode PCM(MeOH).[228]

Tableau 2 : Distance de liaison et BLA extraites des géométries optimisées par DFT, ainsi que la valeur de NICS.



	C4–C1'	C6–C3'	BLA Oa–Ob	BLA C1–C5	BLA C9–C5	NICS(0)
CP1'a	1,413	1,414	0,009	0,067	0,068	-7,16
CP1a•2H$^+$	1,420	1,420	0,000	0,062	0,061	-6,48
CP1a•H$^+$	1,475	1,448	0,104	0,035	0,022	-1,09
z-CP1a	1,496	1.494	0,001	0,008	0,008	+1,82

Ces modélisations théoriques ont aussi permis de déterminer le déplacement de la densité électronique pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ pour chaque état de protonation de **CP1a**, ainsi que la transition $S_0 \rightarrow S_2$ pour l'état zwitterionique **z-CP1a** (Figure 73). Le dication **CP1'a** est utilisé comme référence pour **CP1a•2H$^+$** et montre des BLA non-nulles ainsi que des valeurs de NICS de -7.2, mettant en avant le caractère aromatique du cycle central.[229] Dans le cas de **CP1a•2H$^+$**, la BLA de la sous-unité supérieure est nulle, et le caractère de doubles liaisons est légèrement moins marqué pour C2-C3 et C7-C8, ce qui suggère un poids un peu plus important de la forme mésomère permettant une délocalisation de la charge positive entre les deux atomes d'oxygène. Des modélisations ont été également réalisées sur les différents états des composés **CP1b**, **CP1d**, **CP1e** et **CP1f** (Annexe 3–6).

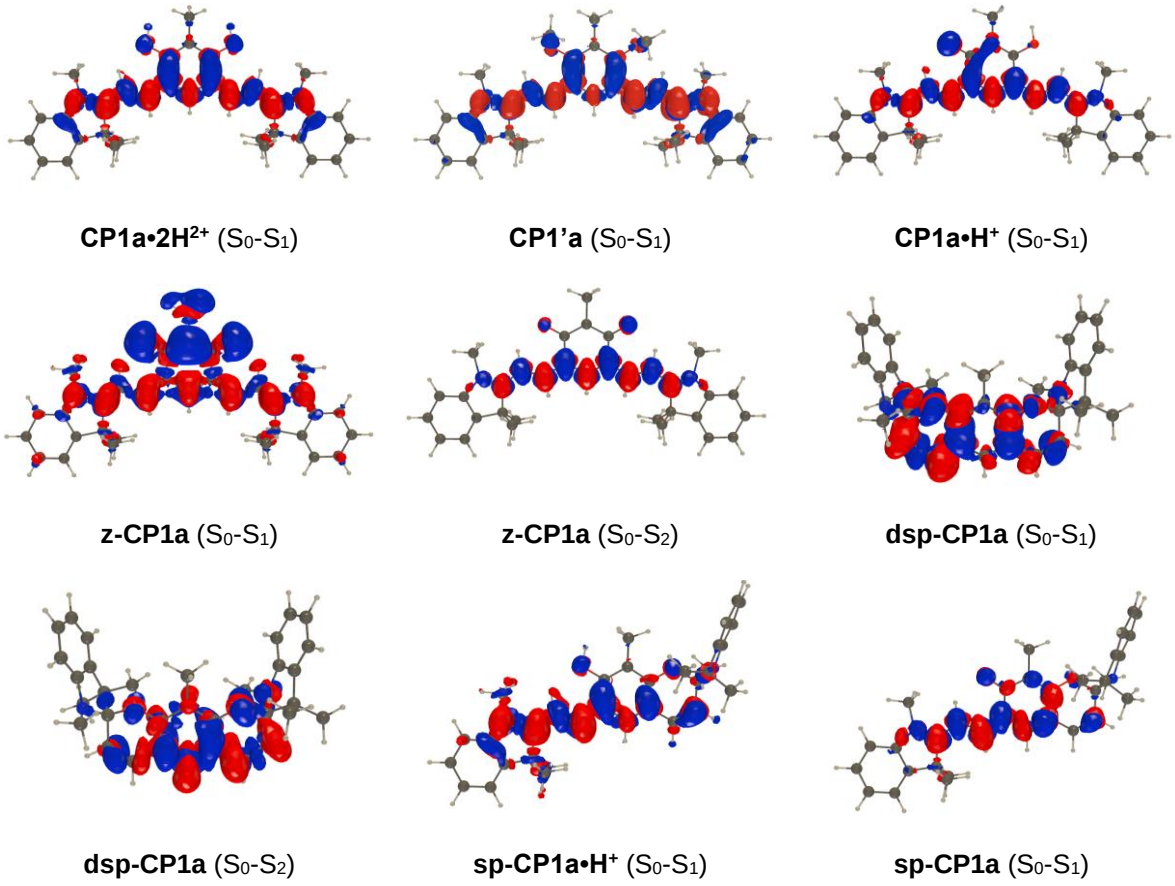


Figure 73 : Déplacement de la densité électronique entre l'état fondamental et le premier et second état excité pour les différents états de protonation de **CP1a**. Les lobes bleus et rouges représentent une diminution et une augmentation de la densité électronique après absorption, respectivement.

En comparant les spectres d'absorption de la référence **CP1'a** et de **CP1a•2H⁺** (Figure 75), des décalages bathochromiques et hyperchromiques plutôt inattendus apparaissent pour ce dernier dication. Cet effet pourrait potentiellement être attribué à un poids plus important d'une forme mésomère triméthine oxonium cationique reliée à une cyanine heptaméthine cationique pour **CP1a•2H⁺**. Cependant, cette hypothèse doit être considérée avec précautions au regard du paramètre NICS estimé à -6.5 pour ce composé, reflétant tout de même un cycle central bel et bien aromatique.

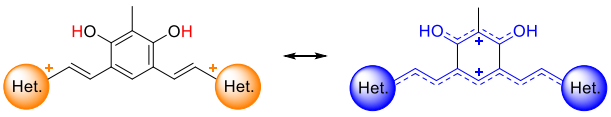


Figure 74 : Forme mésomère hypothétique de triméthine oxonium cationique couplée à une heptaméthine cationique.

Ensuite, la déprotonation des **CP1•2H⁺** dicationiques permet d'atteindre successivement des états cationiques puis zwitterioniques, dont l'absorption est significativement déplacée vers le rouge, comme indiquée sur la Figure 75. Cette observation est en accord avec l'évolution du système π conjugué au sein de la structure. Dans le cas du cation **CP1a•H⁺**, les valeurs théoriques ont permis de mettre en évidence que la sous-unité cationique a des

valeurs de BLA relativement élevées pour des cyanines (comprises entre 0,022 et 0,035 Å), ce qui accentue le fait que l'état cyanine n'est pas parfaitement atteint à cet état de protonation. Tandis que la valeur de BLA concernant la sous-unité hydroxyènone est importante (0,104 Å), ce qui est cohérent pour un système assimilable à une méropolyméthine dipolaire. À l'état cationique cependant, la délocalisation des électrons devient exclusive entre les deux hétérocycles des espèces **CP1•H$^+$**, se traduisant ainsi par un réarrangement électronique d'un état avec un cœur aromatique vers une structure quinoïde, ce qui est confirmé par la valeur de NICS proche de zéro (-1,09, Tableau 2). Le cycle central quinoïde impose la délocalisation d'une charge cationique le long du pont heptaméthine, mais la symétrie n'est pas parfaite et est perturbée par la présence de la sous-unité meropolyméthine neutre. En effet, comme les calculs théoriques le mettent en évidence, un transfert de charge a lieu entre la sous-unité hydroxyénone et la sous-unité cationique. Ce transfert de charge induit alors une hybridation des orbitales moléculaires qui perturbe l'état électronique de la cyanine.

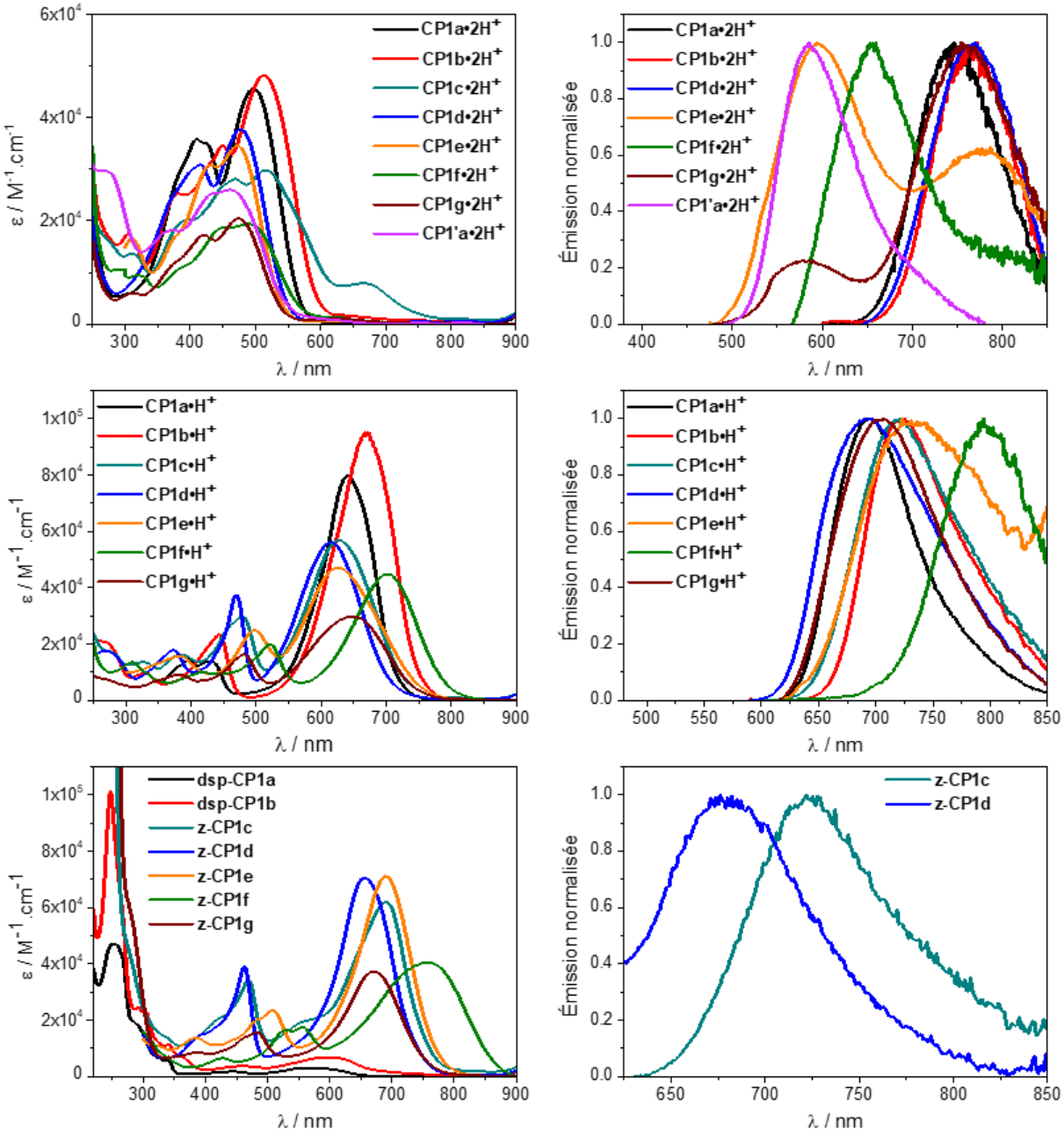


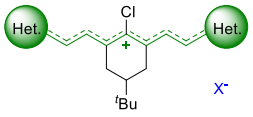
Figure 75 : Récapitulatif des propriétés optiques des différents états de protonation des composés étudiés dans ce chapitre. À gauche l'absorption électronique, à droite les spectres d'émission correspondants.

À titre de comparaison, les propriétés d'absorption électronique des *méso* chloro-heptaméthines avec des groupements terminaux similaires ont été regroupées dans le Tableau 3 ci-dessous. Il est cependant important de prendre en compte que ces composés possèdent un maximum d'absorption fortement déplacé vers le rouge de par la rigidification du système π apporté par le motif cyclohexane central, mais aussi de par la présence de l'atome de chlore en position *meso*, qui favorise l'état cyanine du fait de son caractère électroattracteur.[58] Néanmoins, ces données nous permettent de rationnaliser l'effet de l'hétérocycle sur les systèmes **CP1•H⁺**. En effet, là où la tendance visible dans la

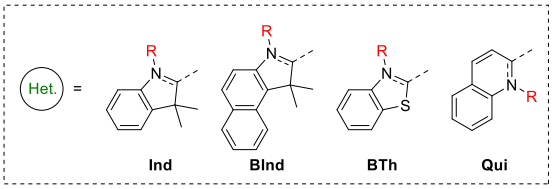
littérature permet de classer les hétérocycles tels que (par ordre croissant de λ_{max}) : **Ind**, **BTh**, **BInd** et **Qui**. Dans le cas des **CP1•H⁺**, le classement est différent et est tel que (par ordre croissant de λ_{max}) : **BTh**, **Qui**, **Ind**, **BInd** et **Lep**. Cette différence peut être expliquée par le fait que les structures de **CP1•H⁺** n'ont pas atteint l'état cyanine. En effet, la présence de l'unité hydroxyénone sur la molécule induit une hybridation des orbitales de l'unité polyméthine, ce qui perturbe à la transition cyanine et résulte en un déplacement vers le bleu des propriétés optiques.[230,231] Une autre conséquence de cette hybridation défavorable à l'état cyanine est la tendance observée des faibles coefficients d'extinction molaire, qui sont compris entre 4,48–9,44×10^4 M^{-1}.cm^{-1}.

Tableau 3 : Données spectroscopiques des différentes *meso* chloro-heptaméthines similaires. Les structures sont représentées sur la droite.

Composé	Solvant	λ_{max} / nm	ε / M^{-1}cm^{-1}	Référence
Cy7-1	CH_2Cl_2	794	350000	[232]
Cy7-2	$CHCl_3$	826	370000	[233]
Cy7-3	CH_3CN	803	188700	[234]
Cy7-4	CH_2Cl_2	861	200000	[235]



Cy7-1 Het. = Ind; R = CH_2Ph; X = Br
Cy7-2 Het. = b[e]Ind; R = C_2H_5; X = $B(Ph(CF_3)_2)_4$
Cy7-3 Het. = BT; R = CH_2Ph; X = Br
Cy7-4 Het. = Q; R = C_2H_5; X = BPh_4



Enfin, les valeurs de BLA pour l'état zwitterionique **z-CP1a** sont très faibles et démontrent que les deux sous-unités cationique et oxonol ont atteint l'état électronique cyanine (0,008 Å et 0,001 Å respectivement). La valeur de NICS positive (+1,82) traduit aussi la perte de l'aromaticité du cycle central. Bien que la théorie prédise un transfert de charge concernant la transition $S_0 \rightarrow S_1$ à l'état zwitterionique, la seconde transition $S_0 \rightarrow S_2$ révèle une transition cyanine. Dans le cas des **z-CP1**, l'effet de l'hétérocycle sur la transition énergétique est classé tel que (par ordre croissant de λ_{max}) : **Ind**, **BTh**, **Qui**, **BInd** et **Lep**. Ce classement se rapproche de celui observée pour les heptaméthines cyanines classiques dans la littérature, à l'exception de **Qui** et **BInd** qui sont inversés. Cependant, les maxima d'absorption sont déplacées vers les hautes énergies pour les dérivés de **z-CP1**, probablement dû au transfert de charge ayant lieu entre l'unité anionique et cationique. Un tableau exhaustif comportant les valeurs de BLA pour **CP1'a** ainsi que pour les différents états de protonation des espèces **CP1a–b** et **CP1c–e** est présent à l'Annexe 7.

II – D) Conclusion du chapitre II

Au cours de ce chapitre, il a été possible d'établir la synthèse de nouveaux chromophores de la famille des polyméthines couplées **CP1** (Figure 76). De plus, la quasi-totalité des états de protonation de ces **CP1** ont pu être isolés ou générés *in situ* et ont été caractérisés. Ces nombreuses expériences ont donc permis de rationaliser les multiples équilibres acido-basiques qui n'avaient pas été complétement assimilés dans les travaux précédents portant sur des analogues de **CP1a** et **CP1d**. Ces travaux ont aussi contribué à élucider l'effet de la sous-unité hydroxénone ou oxonol sur les caractéristiques respectives des « cyanines » cationiques et zwitterioniques.

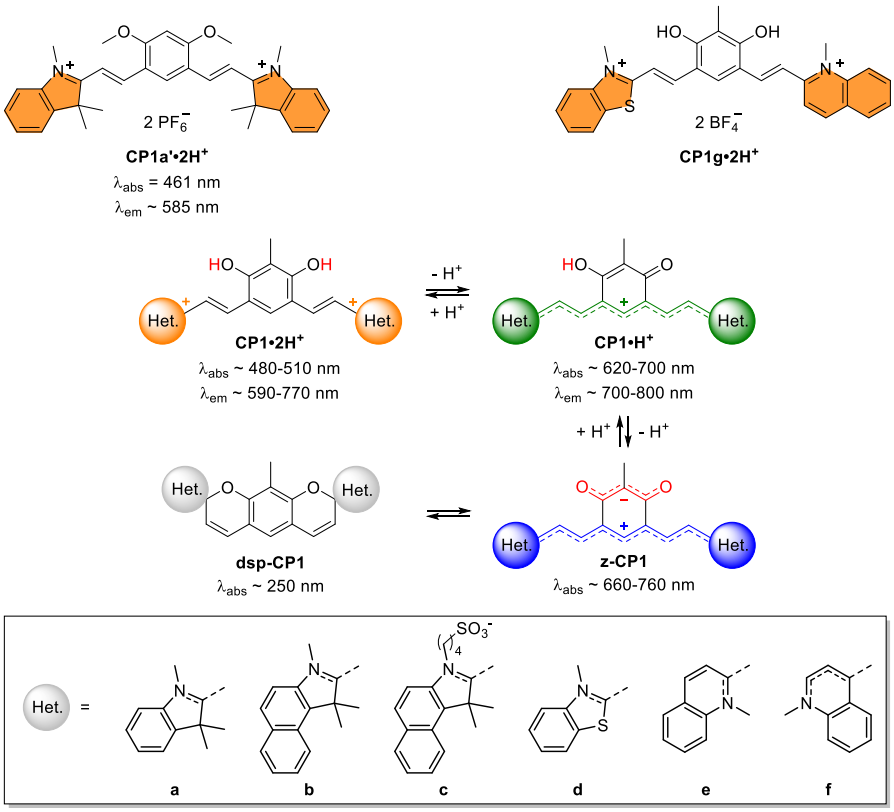


Figure 76 : Récapitulatif des composés **CP1** synthétisés dans ce chapitre.

L'étude spectroscopique a mis en évidence que ces espèces possèdent des propriétés distinctes en fonction de leur état de protonation. En effet, les formes dispiropyranes **dsp-CP1** présentent une absorption intense dans l'UV et sont non fluorescents, tandis que les composés dicationiques **CP1•2H⁺** présentent des absorptions intenses dans le domaine visible (480–510 nm), ainsi que des faibles émissions jusque dans le PIR (590–770 nm) avec des déplacements de Stokes importants. Les états cationiques **CP1•H⁺** quant à eux montrent une transition énergétique intense dans le PIR (620–700 nm), et émettent de manière intense dans le PIR (700–800 nm) avec des rendements quantiques de fluorescences pouvant atteindre 26%. De telles valeurs sont cohérentes, étant donné que

ces structures sont proches de celles des heptaméthines, qui possèdent elles aussi des émissions intenses. Les états zwitterioniques **z-CP1** permettent d'atteindre un déplacement vers le rouge des propriétés optiques (660–760 nm) par rapport aux formes cationiques, avec toutefois une stabilité modérée en solution, ainsi qu'une perte significative des facultés de fluorescences.

II – E) Prolongation et perspectives

II – E) 1) Élongation du système π conjugué

Pour aller plus loin avec cette famille de **CP1**, il serait possible de synthétiser des molécules possédant un système π plus étendu. Cette stratégie permet alors l'accès à des chromophore avec des propriétés optiques déplacées vers le rouge de par l'introduction de deux électrons π supplémentaire au sein du système électronique. L'application d'une stratégie d'élongation mène à des dérivés de nonaméthine ou de undécaméthine (Schéma 40). Les chromophores riches en électrons tels que **$CP_9$1a•2H**, avec un squelette carboné étendu de deux carbones, seraient potentiellement sensibles à des conditions d'oxydation, permettant ainsi la formation la nonaméthine correspondante **$CP_9$1a•H^+**. L'élongation du pont insaturé de quatre atomes de carbone, **CP_{11}1a•$2H^{2+}$**, présente, quant à elle, moins d'intérêts. En effet, les équilibres entre les formes dicationique, cationique et zwitterionique seraient similaires à ceux décrits dans ce chapitre, accompagné d'un potentiel déplacement bathochrome des propriétés optiques. Toutefois, le caractère cyanine du chromophore devient de moins en moins marqué avec l'élongation, au profit d'un caractère dipôle induit par une perte de symétrie, se traduisant par une augmentation de la BLA ainsi qu'un effet hypochrome marqué.[64]

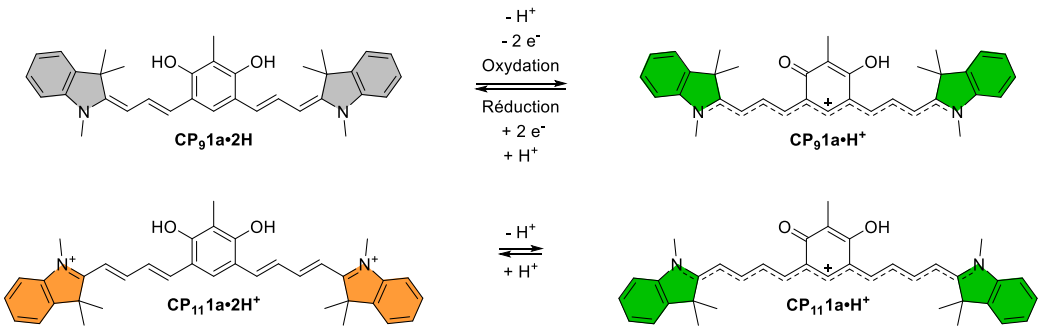


Schéma 40 : Cibles hypothétiques avec deux ou quatre carbones supplémentaires (haut et bas respectivement).

II – E) 1) a) Homologation des hétérocycles

Pour ce faire, une première stratégie largement décrite dans la littérature repose sur la formylation par réaction de Vislmeier-Haack de la base de Fischer correspondante **38** ; afin d'obtenir un dérivé d'aldéhyde α,β-insaturé **39**,[236–240] sur lequel sera mis à réagir un réactif

de Grignard, suivi d'une hydrolyse en milieu acide, afin d'obtenir le dérivé homologué **40** (Schéma 41).[241] Malheureusement, tous nos essais de formylation se sont soldés par des échecs, malgré la synthèse et caractérisation de la base de Fischer correspondante. De plus, afin de vérifier la réactivité du composé **38**, une réaction d'acétylation a été réalisée, ce qui a permis d'obtenir avec un rendement satisfaisant les deux isomères *E* et *Z* de **41**, dont l'isomère *E* a pu être isolé pur en tant que fraction majoritaire par colonne chromatographique, ainsi qu'une seconde fraction contenant un mélange des deux isomères. L'identification des isomères a été réalisée par RMN NOESY.

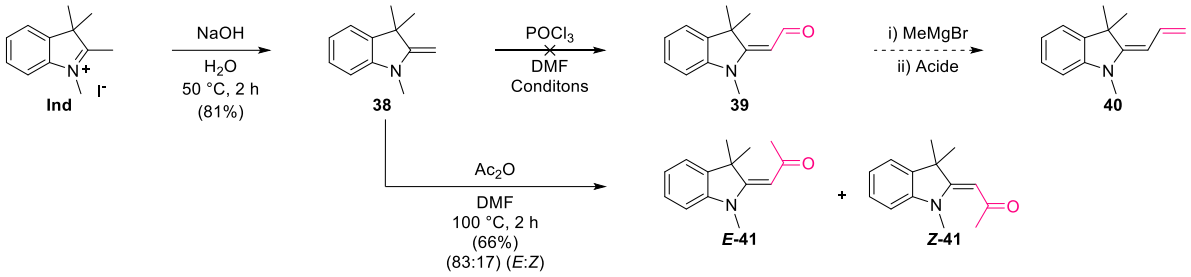


Schéma 41 : Tentative de formylation de la base de Fischer, et acétylation.

Une autre méthode de formation d'aldéhyde sur ces extrémités consiste à préparer des hémi-cyanines, avec un dialdéhyde par exemple,[242] qui pourront potentiellement être attaquées par un réactif de Grignard (Schéma 42). Cependant, l'essai réalisé sur **BTh** s'est soldé par un échec, bien qu'une réaction ait été observée, le suivi par CCM et par RMN du proton n'était pas satisfaisant. Il est probable qu'optimiser les conditions de réactions permettaient d'obtenir la formation de l'hémi-cyanine **42**.

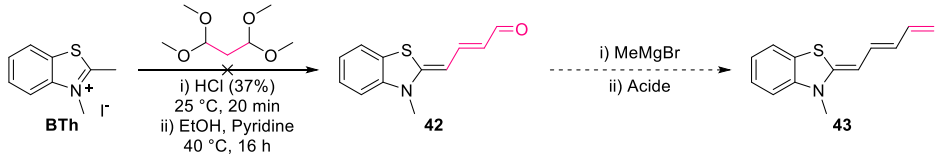


Schéma 42 : Tentative de formation de l'hémi-cyanine **42**, puis d'attaque nucléophile d'un réactif de Grignard suivi d'une déshydratation acide.

II – E) 1) b) Homologation des plateformes isophtalaldéhydes

Une autre approche consiste à réaliser des réactions visant à homologuer la plateforme dialdéhyde. Il est possible de réaliser des réactions de crotonisation avec l'acétate d'éthyle,[243] qui sera ensuite être réduit en aldéhyde (Schéma 43). Cette condensation peut être réalisée en présence de tétrachlorure de titane(IV).[244,245] Toutefois, ces tentatives ont échoué et n'ont pas permis d'observer la formation du produit **44**. Des réactions de condensation d'acétaldéhyde ont aussi été décrites dans la littérature.[246] Cependant, ces dernières tentatives avec emploi d'hydroxyde de sodium, de DBU ou de pyridine comme base ont échoué elles aussi, bien qu'un essai sur le benzaldéhyde ait permis d'obtenir le

ClNaMaldéhyde avec un rendement modéré. Il est probable que la présence des groupements hydroxyles soient la source du problème, en effet ces dernières sont relativement faciles à déprotoner, consommant ainsi les équivalents de bases qui auraient dû servir à la réaction de condensation.

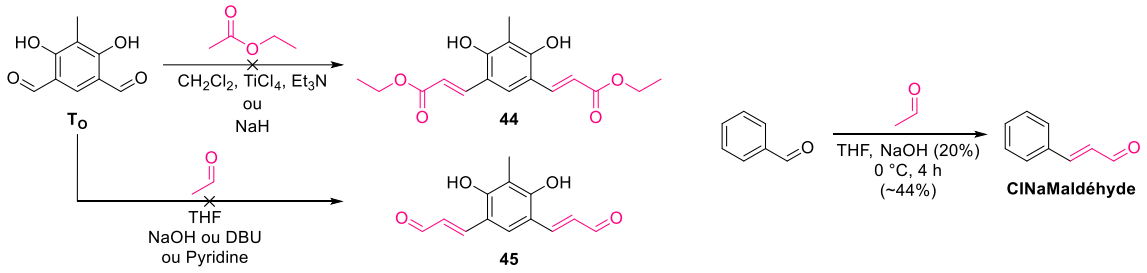


Schéma 43 : Tentative d'homologation par crotonisation de la plateforme $\mathbf{T_O}$.

Une dernière stratégie d'extension consiste à exploiter la présence des fonctions aldéhydes pour réaliser des réactions d'oléfination de Wittig. Des exemples sont décrits dans la littérature sur des dérivés d'hydroxybenzaldéhyde, bien que généralement des protections des groupements hydroxyles sont nécessaires.[247–249] Nous avons tout d'abord préparé différents ylures de phosphore pour ces réactions (Schéma 44). Un premier choix a consisté à préparer un sel de phosphonium à partir de triphénylphosphine **46** et de bromoacétate d'éthyle **47**, qui a ensuite été déprotoné pour donner l'ylure correspondant **48**.[250] Une autre option est de préparer l'ylure correspondant avec du chloroacétaldéhyde.[251] Le chloroacétaldéhyde **49** étant en solution aqueuse (à 55% en masse), une distillation azéotropique par ajout de chloroforme a permis d'éliminer l'eau avec usage d'un Dean-Stark, suite à quoi la triphénylphosphine **46** a été ajoutée au milieu et la réaction a été mise au reflux. En fin de réaction, un simple lavage basique avec une solution aqueuse de NaOH à 1 M a permis la récupération de l'ylure de phosphore **50** correspondant, dont la pureté a été confirmée par mesure du point de fusion, car, bien que le spectre de RMN du proton fût cohérent, ce dernier n'était pas décrit dans la littérature. Toutefois, le spectre du proton avancé par Sigma-Aldrich, qui commercialise ce composé depuis récemment, est similaire à celui acquis expérimentalement. Une dernière option envisagée, était celle de la préparation de sel de phosphonium **51** à partir de chlorométhoxyméthane **MOM-Cl**.[252] Ce dernier sel de phosphonium permettrait d'homologuer d'un carbone par fonction aldéhyde mise en jeu. L'oxyde de triphénylphosphine est souvent difficile à éliminer du milieu, malgré des méthodes de complexation avec du chlorure de zinc(II) qui permettent de l'éliminer par précipitation du complexe formé dans l'éthanol.[253] Le phosphonate **53** correspondant a donc été préparé à partir de triméthylphosphite **52** et de bromoacétate d'éthyle **47**, qui permettra par réaction de Horner-Wadsworth-Emmons (aussi appelée réaction de Wittig-Horner), d'introduire un

motif ester qui pourra être transformer en aldéhyde.[254] Le sous-produit de cette réaction, le sel de dialkylphosphate, est soluble dans l'eau et donc bien plus simple à séparer du produit souhaité, néanmoins, ce dernier est moins basique et nécessitera une base forte pour être déprotoné et réaliser l'attaque nucléophile sur la fonction carbonyle.

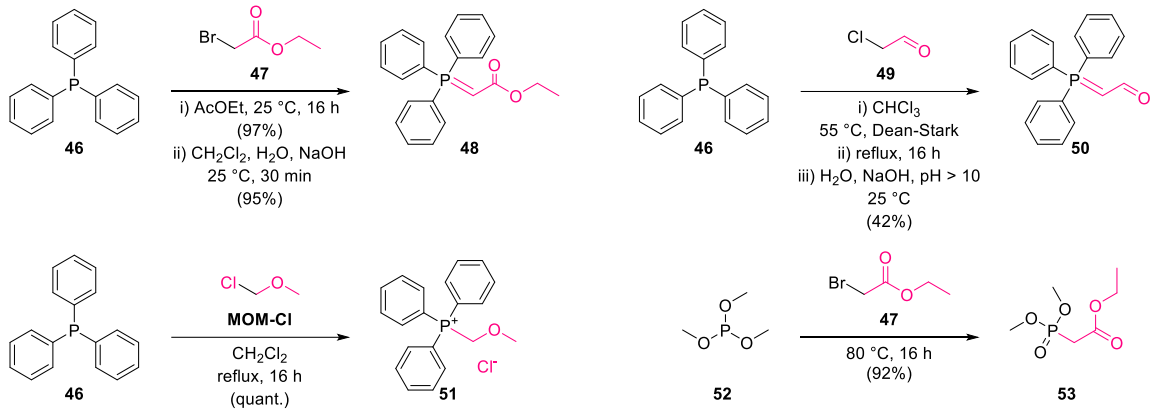


Schéma 44 : Préparation des ylures de phosphore **48** et **50**, du sel de phosphonium **51** et du phosphonate **53**.

Un test réalisé sur le benzaldéhyde a permis d'étudier les réactions de réductions (Schéma 45). Ces essais ont permis de mettre en évidence que la réduction avec du DiBAL-H permet d'obtenir l'alcool primaire **ClNaMol** correspondant avec un rendement relativement faible de 9%, tandis que l'usage de $LiAlH_4$, avec des conditions de réaction plus simples à mettre en œuvre, a permis d'isoler le **ClNaMol** avec un rendement de 58%. L'oxydation n'a cependant pas été testée, mais la littérature décrit l'utilisation de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) comme agent oxydant, par exemple.

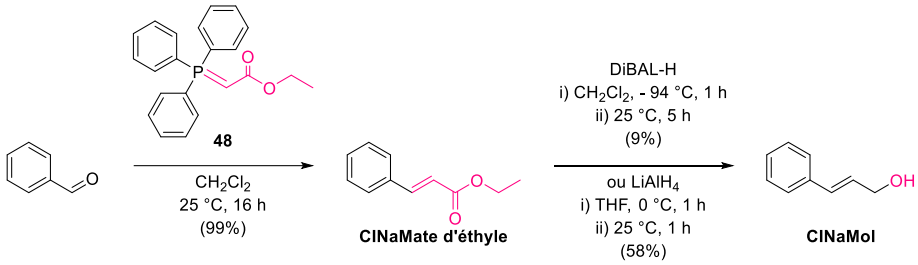


Schéma 45 : Essai d'oléfination de Wittig sur le benzaldéhyde, suivi par les essais de réductions avec du DiBAL-H ou du $LiAlH_4$.

L'ylure de phosphore **48** a été mis en réaction avec la plateforme $\mathbf{T_O}$, dans des conditions douces, ce qui a permis d'observer la formation du composé **44** avec un rendement de 76% (Schéma 46), toutefois l'étape de réduction au $LiAlH_4$ a engendré un produit avec une solubilité très faible, et ce même dans le DMSO. Le spectre du proton acquis dans le DMSO deutéré a permis de mettre en évidence la consommation totale de **44**, ainsi que l'apparition d'un singulet large intégrant pour 2 et de deux doublets avec une constante de couplage élevée (~15 Hz), caractéristique des doubles liaisons en configuration *trans*. Il est donc

possible de supposer que la réduction a fonctionnée, cependant, cette voie de synthèse n'a pas été poursuivie à cause de la faible solubilité du produit **54**. L'utilisation de **50** sur la plateforme $\mathbf{T_O}$ dans des conditions similaires a entraîné la consommation des réactifs, toutefois le brut réactionnel n'était pas satisfaisant, il est probable que des réactions parasites aient lieu entre les fonctions aldéhydes α,β-insaturées et les fonctions hydroxyles.

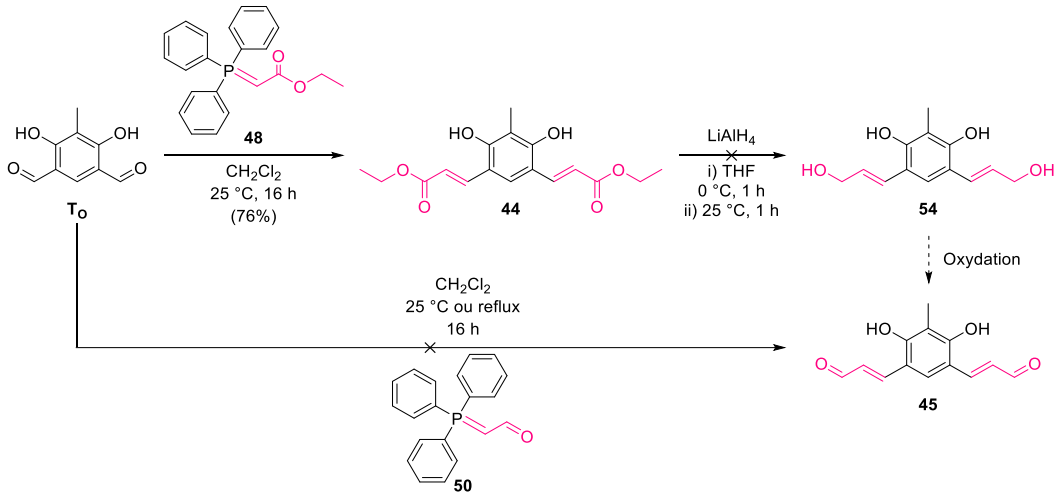


Schéma 46 : Oléfination de Wittig sur la plateforme $\mathbf{T_O}$.

L'emploi du sel de phosphonium **51** n'a pas permis d'observer de réaction, probablement car ce dernier, qui a été déprotoné *in situ*, a joué le rôle de base et a déprotoné les fonctions hydroxyles de $\mathbf{T_O}$ dès son ajout dans le milieu réactionnel, le rendant alors non-réactif. L'usage du phosphate **53** a mené à la même conclusion, le composé $\mathbf{T_O}$ ayant été récupéré après la réaction (Schéma 47).

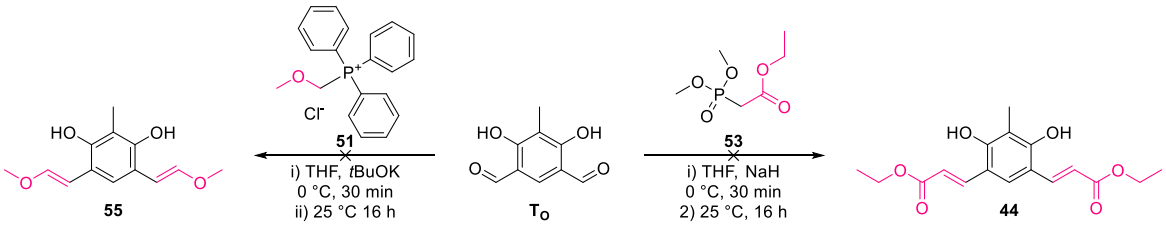


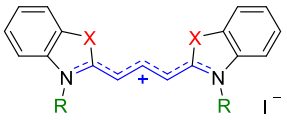
Schéma 47 : Tentatives d'oléfination de Wittig et de Wittig-Horner sur $\mathbf{T_O}$.

II – E) 2) Utilisation de nouveaux hétérocycles

Une potentielle prolongation de ces travaux consisterait à introduire dans les polyméthines couplées des hétérocycles permettant un déplacement vers le rouge des propriétés optiques. Pour ce faire, il est envisageable d'utiliser des hétérocycles avec des atomes plus lourds, tels que des dérivés de benzosélénazoles ou de benzotéllurazoles. Par exemple, un tableau comparatif de triméthine avec des motifs benzothiazoles **Cy3-1**, benzosélénazoles **Cy3-2** et benzotellurazoles **Cy3-3** est visible ci-dessous. L'utilisation de motifs benzosélénazoles engendre un déplacement bathochrome de 600 cm^{-1} par rapport

à une triméthine contenant des hétérocycles benzothiazoles. Un nouveau déplacement vers le rouge de 1000 cm^{-1} est observé en remplaçant l'atome de sélénium par un atome de tellure (Tableau 4). Néanmoins, d'après la littérature, le coefficient d'extinction molaire de **Cy3-c** est relativement faible comparé à **Cy3-a**, et l'information n'a pas été trouvée pour **Cy3-b**. Aussi, d'autres exemples de triméthines basées sur des dérivés de benzothiazoles et de benzosélénazoles sont décrits dans la littérature.[255] D'autres part, la possibilité d'utiliser des hétérocycles annulés (par exemple un dérivé de naptho[2,1-*d*]thiazole) permet de provoquer des déplacements bathochromes plus marqués, néanmoins les propriétés optiques d'une telle triméthine n'ont pas été évaluées.[238]

Tableau 4 : Comparaison des propriétés d'absorption de trois triméthines, afin d'illustrer l'effet d'atome lourd. Les structures comparées sont visibles sur la gauche.



Cy3-1 X = S; R = CH_2CH_3
Cy3-2 X = Se; R = $(CH_2)_4CO_2CH_3$
Cy3-3 X = Te; R = CH_3

Composé	Solvant	λ_{max} / nm	ε / $M^{-1}cm^{-1}$	Référence
Cy3-a	MeOH	557	153000	[256]
Cy3-b	EtOH	575	-	[257]
Cy3-c	DMF	610	6000	[258]

II – E) 3) Introduction d'une polyméthine couplée en jonction brisée d'or

L'utilisation de dérivés polyméthines en tant que fils moléculaire au sein d'une jonction brisée d'or a été étudiée récemment par l'équipe de Anderson.[71] Cette étude nous a encouragé à exploiter le caractère de **dsp-CP1a** à atteindre un état polyméthine **CP1a•H⁺** sous stimuli acide afin de mettre en place un interrupteur de conductance. De plus, la présence d'une seconde sous-unité chromophore peut induire des interférences quantiques permettant d'améliorer les propriétés de conductance.[259] Pour ce faire, puisque la fonctionnalisation directe par une fonction soufrée n'était pas possible sur **dsp-CP1a**, une nouvelle synthèse a été développée à partir du 4-aminothiophénol **56**. Connaissant l'instabilité notable des fonctions thiols, qui ont une forte tendance à dimériser sous forme de pont disulfure, la première réaction consistait en la protection de cette fonction thiol sous forme de 2-(triméthylsilyl)éthyl thioéther (Schéma 48), par un mécanisme radicalaire initié par usage de peroxyde de *tert*-Butyl et de vinyltriméthylsilyl.[260] Cette protection est bien adaptée aux prochaines étapes étant donné sa tolérance aux milieux acides et basiques. Une seconde étape consiste en la formation du chlorure d'hydrazinium **58** correspondant par réduction du sel de diazonium intermédiaire.[261] Des conditions de synthèse d'indole de Fischer sont ensuite employées afin de préparer l'indole **59** correspondant,[262] qui a ensuite été *N*-alkylé avec du iodométhane, ce qui a permis d'isoler **60**.

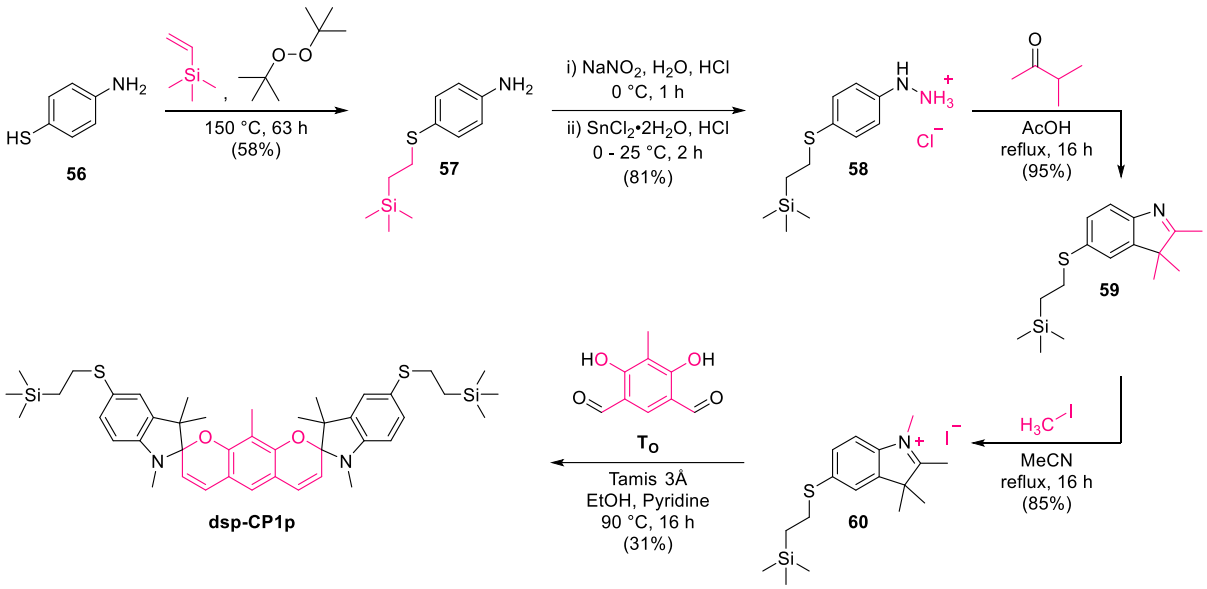


Schéma 48 : Préparation du dispiropyrane soufré **dsp-CP1p**.

Ce sel d'ammonium quaternaire est ensuite mis en réaction avec la plateforme $\mathbf{T_O}$ en conditions basiques et en présence de tamis moléculaire 3Å, afin de piéger l'eau produite au cours de la réaction et de déplacer l'équilibre vers la formation de **dsp-CP1p**. Cette synthèse en cinq étapes a permis d'isoler le produit cible avec un rendement global de 12%. Néanmoins, il est probablement possible d'optimiser cette dernière étape de condensation. Ce composé sera utilisé en collaboration avec le Dr. Dominique Vuillaume, à l'institut IEMN de l'université de Lille, où les fonctions thiols seront déprotégées *in situ* par usage de fluorure de tétrabutylammonium puis greffées sur des jonctions brisées d'or (Schéma 49). L'exploitation de la réactivité en présence de vapeurs d'acides permettra l'ouverture des unités spirocycliques, générant ainsi l'espèce cationique **CP1p•H⁺**. Les polyméthines ayant des propriétés semi-conductrices, il est probable qu'une augmentation de la conductance soit donc notable à l'état protoné.

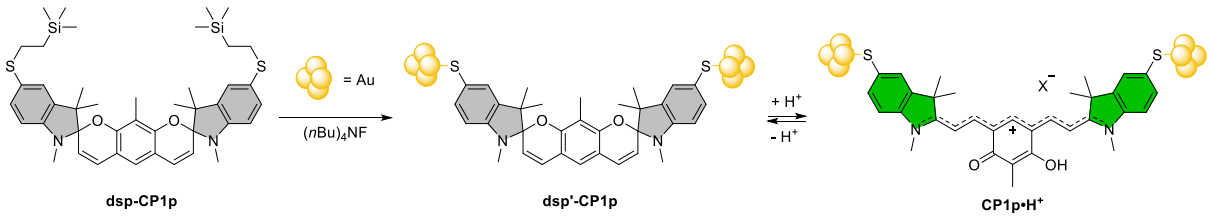


Schéma 49 : Introduction de la molécule **dsp-CP1p** au sein d'une jonction brisée d'or, puis passage à l'état cationique **CP1p•H⁺**.

Chapitre III – Vers des polyméthines couplées étendues dianioniques – CP2

Dans ce chapitre, la synthèse de systèmes **CP2**, comportant une sous-unité triméthine oxonol et une sous-unité pentaméthine ou heptaméthine anionique, est abordée. De telles molécules sont élaborées à partir d'une brique élémentaire de type résorcinol. Ces composés peuvent s'apparenter à des oxonols rigidifiés et étendus, qui sont des composés dont les propriétés optiques peuvent atteindre le proche infrarouge, du fait de la délocalisation importante de la charge négative entre deux hétéroatomes, ce qui se traduit par des absorptions intenses ainsi que des propriétés d'émission significatives, marquées cependant par des déplacements de Stokes relativement faibles. Dans ce chapitre, les différents états de protonation de ces nouvelles molécules seront étudiés afin de déterminer les potentielles espèces formées (Figure 77), pouvant être de nature aromatique neutre (**CP2•2H**), quinoïde et anionique (**CP2^{-}•H**), ou bien bis-oxonol dianionique (**CP2^{2-}**). Il est important de noter que, parmi ces espèces, seules **CP2^{-}•H** et **CP2^{2-}** peuvent être considérées en tant que CoPo, tandis que **CP2•2H** se présente comme un chromophore quadripolaire à cœur aromatique. Cependant, comme dans le chapitre précédent et par soucis de simplicité, ces molécules seront abrégées en utilisant le sigle « **CP2** » avec un premier suffixe lettré déterminant le type d'hétérocycles présents aux extrémités, et un second indiquant l'état électronique de la molécule.

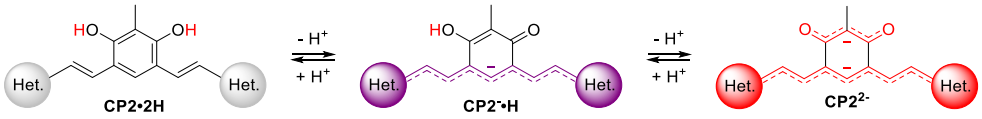


Figure 77 : Les différents états de protonations possible des composés de la famille **CP2**.

Au préalable, ce chapitre présentera les voies de synthèse des divers précurseurs hétéroatomiques, qui jouent le rôle d'unités électroattractrices, nécessaires à l'obtention des cibles. La synthèse des CoPo correspondantes est discutée dans la seconde partie de ce chapitre. Ensuite, les propriétés optiques de ces chromophores sont étudiées en détails à travers des mesures d'absorption électronique, d'émission, de solvatochromisme et d'acidochromisme. Ces résultats sont dès lors confrontés à des modélisations théoriques afin de rationaliser les relations structure-propriétés au sein de cette famille de **CP2**. Enfin, une conclusion, accompagnée de potentielles perspectives, est proposée dans la dernière partie.

III – A) Synthèse des précurseurs

Afin d'obtenir des molécules comportant deux groupements terminaux avec des caractères électroattracteurs forts, il est nécessaire de préparer les précurseurs adéquats. Dans la littérature, des dérivés de malononitrile **Mal**, d'indane-1,3-dione **Inda**, d'isophorone **Iso**, de barbiturate **Barb** ou encore d'hétérocycle dérivé de tricyanofurane **TCF** sont fréquemment utilisés. En somme, il s'agit de fragments conjugués, parfois rigidifiés, permettant une délocalisation électronique efficace jusqu'aux fonctions électroattractrices, tels que des nitriles ou carbonyles. Dans le cadre de ces travaux, différents accepteurs ont été synthétisés pour étudier des potentielles **CP2** dianioniques. Dans un premier temps, l'utilisation d'indane-1,3-dione **Inda** (composé commercial) a permis la préparation, par condensations contrôlées du malononitrile **Mal**, des dérivés de 3-dicyanovinylindane-1-one **DCInda** et 1,3-bisdicyanovinylindane **TCInda**, après recristallisation des bruts réactionnels respectifs dans l'acide acétique (Schéma 50).[263] Il est intéressant de noter que les composés **Inda**, **DCInda** et **TCInda** peuvent se comporter comme des polyméthines oxonols en milieu basique ou polaire, et sont capables de conférer une coloration jaune, rouge et bleue à la solution, respectivement. Le malononitrile **Mal** a aussi été condensé sur l'isophorone **Iso** (composé commercial) en présence d'acétate de sodium, afin d'obtenir le dérivé étendu **DCIso**.[264]

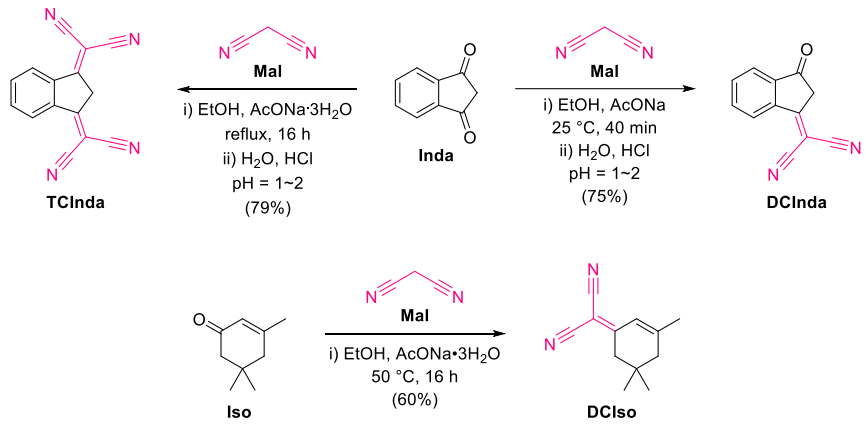


Schéma 50 : Préparation des composés **DCInda**, **TCInda** et **DCIso**.

L'hétérocycle **TCF** a été préparé par double condensation de malononitrile **Mal** sur du 3-hydroxy-3-méthylbutan-2-one **61** en présence de $Mg(OEt)_2$, généré *in situ* par dissolution de magnésium métallique dans l'éthanol du milieu,[265] ce qui a permis d'isoler le **TCF** après recristallisation dans l'éthanol (Schéma 51). Le malononitrile **Mal**, l'indane-1,3-dione **Indane** et l'isophorone **Iso** seront aussi utilisés en tant que groupements terminaux accepteurs dans ces travaux.

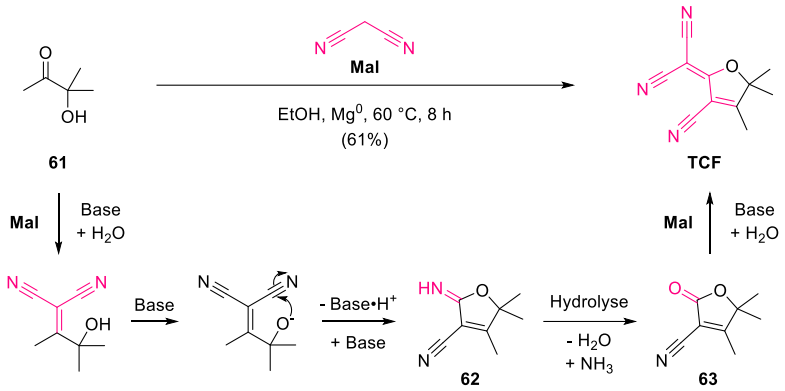


Schéma 51 : Synthèse de l'accepteur **TCF** et mécanisme réactionnel de double condensation.

Aussi, afin de tenter d'innover en synthétisant un nouvel accepteur qui pourrait avoir des propriétés intéressantes, la double condensation du malononitrile **Mal** sur le 2'-hydroxyacétophénone **64** a été investiguée, de manière analogue à la synthèse du **TCF**, dans le but d'obtenir un benzotricyanopyrane **BTCP** (Schéma 52).

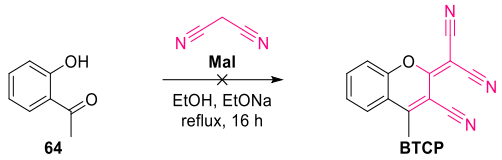


Schéma 52 : Tentative de synthèse du benzoTCP **BTCP**.

Bien que la synthèse de la 3-cyano-4-méthylcoumarine avait été réalisée à partir du 2'-hydroxyacétophénone **64**,[266] il semblerait que les conditions employées ici n'étaient pas satisfaisantes pour réaliser cette synthèse, puisque l'analyse par RMN du proton du brut réactionnel a mis en évidence une multitude de signaux, indiquant un mélange complexe de plusieurs produits de réactions, dont la purification n'était pas aussi évidente que celle du **TCF**. Il est néanmoins possible qu'un protocole alternatif, réalisé avec l'utilisation d'un micro-onde, permette l'obtention du produit souhaité.

III – B) Synthèse des polyméthines couplées de type **CP2**

Les synthèses des **CP2** ont été réalisées avec le précurseur $\mathbf{T_o}$, dont la préparation a été discutée dans la première partie du Chapitre II (page 52). La synthèse de ces systèmes sera discutée par ordre d'extension du système π, allant des systèmes les moins étendus, à ceux qui le sont le plus.

Il est connu qu'il est possible d'utiliser les fonctions aldéhydes pour réaliser des réactions de condensation menant à la formation d'hétérocycles, par exemple de thiazole, d'oxazole ou d'imidazole.[267] Ces réactions consistent en une première étape de formation d'une base

de Schiff, suivi d'une cyclisation par attaque nucléophile du second hétéroatome puis d'une oxydation par du dioxygène présent dans le milieu (Schéma 53).[268]

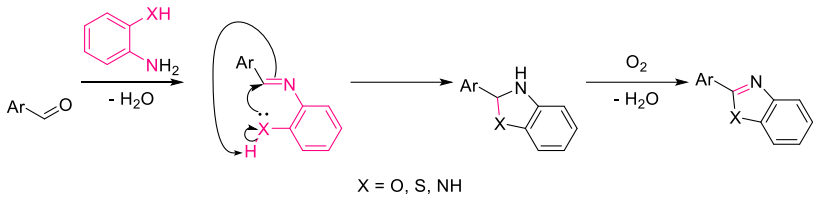


Schéma 53 : Mécanisme de formation des hétérocycles par un mécanisme de condensation et oxydation.

Des réactions de condensation avec des dérivés d'hydroxybenzaldéhydes sont décrites dans la littérature.[269] Ainsi, la présence de deux fonctions aldéhydes sur **T_O** a été exploitée afin d'incorporer deux hétérocycles ayant un caractère attracteur. À cette fin, le précurseur **T_O** a été mis en réaction avec du 2-aminophénol **19**, du 2-aminothiophénol **65** ou de l'*o*-phénylènediamine **22**, en conditions aérobiques dans le DMSO à 180 °C pendant une trentaine de minutes (Schéma 54). Dans le cas de la condensation avec le 2-aminothiophénol **65**, la précipitation d'une poudre jaune a été observée lors de la réaction. Dans le cas du 2-aminophénol **19** et du *o*-phénylènediamine **22**, le milieu réactionnel a été précipité par ajout d'eau après retour à température ambiante, ce qui a permis la récupération des produits respectifs sous forme de poudre. Ces réactions ont permis d'obtenir le dérivé **CP2a•2H** avec un rendement de 81% par filtration du milieu réactionnel, suivi d'un lavage à l'eau puis d'un séchage au *n*-pentane. La structure du produit a été confirmée par RMN du proton dans le DMSO deutéré ainsi que par spectrométrie de masse. Toutefois, étant donné que ce dernier est isolé par précipitation dans le DMSO bouillant, sa solubilité est donc très faible à température ambiante, et seul le spectre RMN ^{1}H a pu être acquis. Dans le cas du 2-aminophénol **19**, l'analyse par RMN du proton a montré de toute évidence un produit de condensation **66** pur. Néanmoins, ce n'est qu'après analyse par spectrométrie de masse qu'il a été possible de conclure que la formation de l'imine avait bien eu lieu, mais que cette base de Schiff intermédiaire n'a pas poursuivie la réaction par l'étape de cyclisation intramoléculaire formant le dihydrobenzoxazole, probablement à cause de la faible nucléophilie de la fonction hydroxyle mise en jeu. Cette étape aurait probablement pu être assistée avec l'ajout d'une base dans le milieu, toutefois il serait nécessaire de la choisir judicieusement afin de pouvoir discriminer les deux types de fonctions hydroxyles présentes sur le composé **66**. Enfin, concernant la condensation de **T_O** avec l'*o*-phénylènediamine **22**, l'analyse RMN ^{1}H réalisée dans le DMSO deutéré semble cohérente, toutefois des impuretés sont présentes (rendement aberrant de 170% après filtration), que les lavages n'ont pas permis d'éliminer. Compte tenu de la faible solubilité

du produit brut **67**, une colonne chromatographique semble inenvisageable et la méthode de purification adéquate reste à déterminer (Schéma 54).

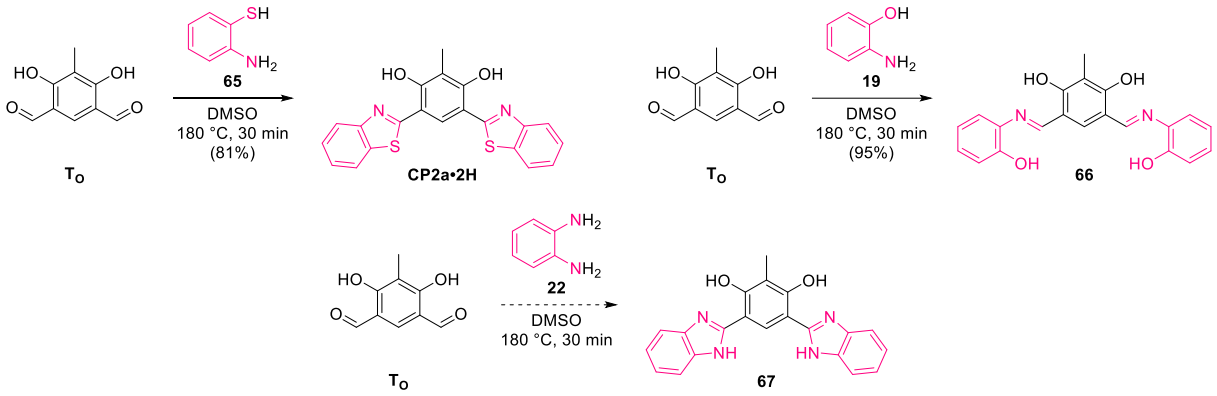


Schéma 54 : Condensation de dérivés d'anilines sur le précurseur $\mathbf{T_O}$.

Bien que des condensations du malononitrile **Mal** sur des dérivés d'hydroxybenzaldéhyde aient été décrites, en présence[270,271] ou en l'absence d'un catalyseur,[272] voire même en utilisant l'eau comme solvant,[273] de telles conditions de réactions n'ont jamais permis d'obtenir le produit désiré **70** (Figure 78). En effet, les différentes conditions de réaction explorées, que ce soit en présence d'une quantité catalytique de pipéridine, avec ou sans chauffage, sans catalyseur, en milieu hétérogène avec de l'alumine basique (réaction 3) ou encore en exploitant le faible point de fusion du malononitrile et en chauffant le milieu réactionnel sans solvant, ont échoué (réaction 5).



Réaction	Solvant	Base	Température / ° C	Temps / h
1	EtOH	Pipéridine	70	16
2	iPrOH	Pipéridine	25	1
3	CH_2Cl_2	Al_2O_3	25	0,5
4	EtOH	-	Reflux	4
5	-	-	50	1 –17

Figure 78 : Tentatives de synthèses du composés **68**, ainsi que les différentes conditions utilisées.

Ces multiples échecs furent cependant expliqués suite à une recherche bibliographique approfondie. En effet, différents exemples de la littérature décrivent de possibles réactions intramoléculaires entre les groupements hydroxyles et les fonctions nitriles, de manière assez similaire au mécanisme réactionnel menant à la formation de l'intermédiaire **62** lors de la synthèse du **TCF**, décrite auparavant (Schéma 51). Il est donc probable d'observer la formation de divers dérivés du chromène, d'après ce qui est décrit dans la littérature, pouvant même aller jusqu'à la création d'un cyclique pyridinique en présence de lumière visible (Schéma 55, **72**).[266,274] Compte tenu de toutes ces informations, l'hypothèse est que

l'espèce **68** n'est pas synthétisable, ou du moins nécessiterait des conditions de synthèses très particulières ou de protection des fonctions hydroxyles, afin d'empêcher des réactions ultérieures.

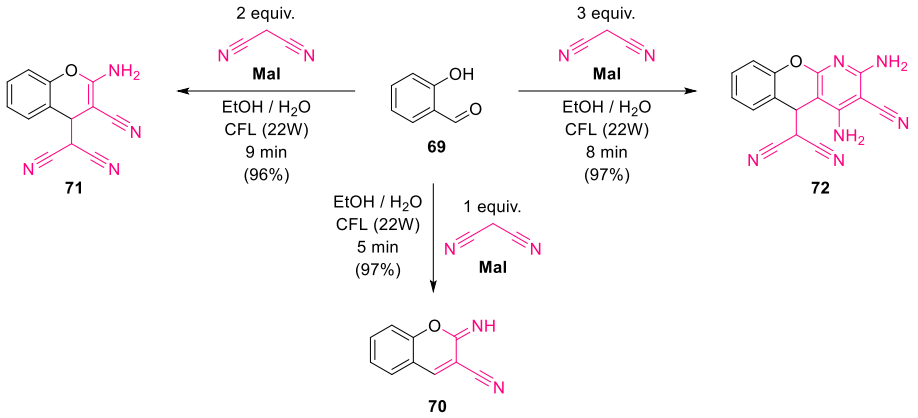


Schéma 55 :: Exemples de réactions entre le 2-hydroxybenzaldehyde **69** et le malononitrile **Mal** décrites dans la littérature. CFL : lampe fluorescente (*Compact Fluorescent Lamp*).

Des essais de condensations avec la plateforme $\mathbf{B_M}$ (voir Chapitre II), dont les deux fonctions hydroxyles sont protégées sous formes d'éthers méthyliques, n'ont mis en évidences que la formation de plusieurs produits, observés par RMN ^{1}H du brut réactionnel, et aussi par CCM, ce qui laisse penser que la condensation n'est pas aussi propre que l'on pourrait l'imaginer, mais que d'autres réactions ont aussi lieu.

Concernant les dérivés d'indane **Inda**, **DCInda** et **TCInda**, les essais de condensations ont été d'abord été réalisés sur l'indane-1,3-dione **Inda**, étant donné que ce dernier avait été acquis commercialement, et donc disponible en plus grande quantité. La littérature décrit des condensations sur des dérivés de phénol en milieu aqueux,[275] malheureusement ces conditions n'ont pas permis la synthèse du composé **CP2c•2H** avec succès. Un premier essai de condensation réalisée dans l'éthanol en présence de pipéridine a permis la récupération d'une très faible quantité de poudre brune de **CP2f•2H** (environ 5 mg, soit 2% de rendement) après filtration du précipité formé et lavage à l'éthanol (Schéma 56).

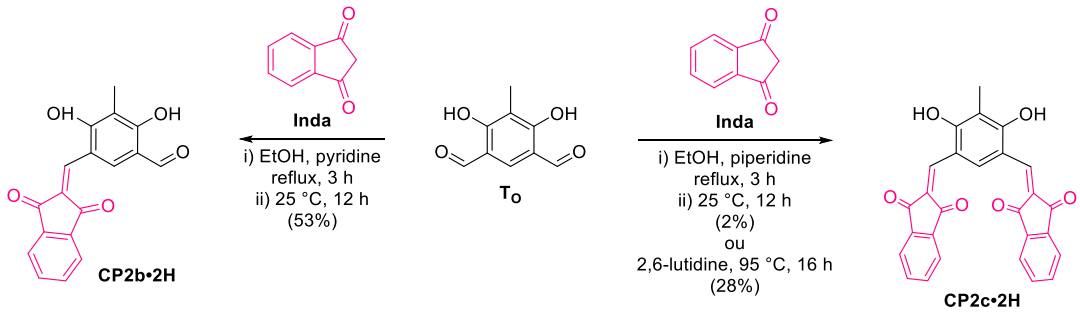


Schéma 56 : Préparation de **CP2b•2H** ainsi que les deux conditions de synthèse du composé **CP2c•2H**.

De manière surprenante, cette réaction n'a pas été reproductible. En effet, les synthèses réalisées antérieurement n'ont permis d'isoler, par simple filtration du milieu réactionnel, que le dérivé mono-condensé **CP2b•2H** avec plus ou moins d'impuretés, pouvant être évincées par colonne chromatographique sur silice. C'est en remplaçant la pipéridine par la pyridine qu'il a été possible d'isoler ce produit de mono-condensation avec un rendement correct, uniquement en réalisant une filtration, ce qui a permis des économies de solvants et de silice liées à l'étape de purification. Il est alors devenu évident que le principal problème de cette synthèse était la solubilité, étant donné que si l'espèce **CP2b•2H** formée précipite dans l'éthanol bouillant, toute poursuite de la réaction vers une seconde condensation semble compromise. Pour pallier ce problème, des conditions plus dures ont été investiguées. C'est finalement en utilisant la 2,6-lutidine comme solvant qu'il a été possible, après précipitation par ajout d'eau, de récupérer par filtration le composé **CP2c•2H** avec un rendement modéré de 28%. De plus, il a été observé que **CP2c•2H** n'est pas stable sur silice, contrairement à son homologue **CP2b•2H**, ce qui empêche d'éventuelles purifications par colonne chromatographique.

Toutefois, l'emploi de conditions similaires avec les dérivés d'indane **DClnda** et **TClnda** n'ont pas permis d'obtenir les composés souhaités. Dans le cas de **DClnda**, une poudre verte a pu être récupérée après précipitation avec de l'eau distillée (Schéma 57), mais l'analyse par RMN ^{1}H réalisée dans le DMSO-d_6 n'a montré qu'une multitude de signaux, dont aucun ne semblait cohérent avec le produit **75**. Dans le cas de **TClnda**, la réaction n'a permis d'isoler que le sel correspondant de 2,6-lutidinium et de **TClnda** déprotoné. Des tentatives de réaction dans l'éthanol ont été réalisées, en présence d'une catalyse basique de pyridine ou de pipéridine, sans succès notable d'après les analyses réalisées sur les bruts réactionnels. Des conditions employant des quantités équimolaires d'acide acétique et de formiate d'ammonium ont été testées sans succès. Ceci est probablement dû au fait que les dérivés **DClnda** et **TClnda** sont très peu solubles dans l'acide acétique, étant donné qu'il s'agit du solvant utilisé pour leur purification par recristallisation.

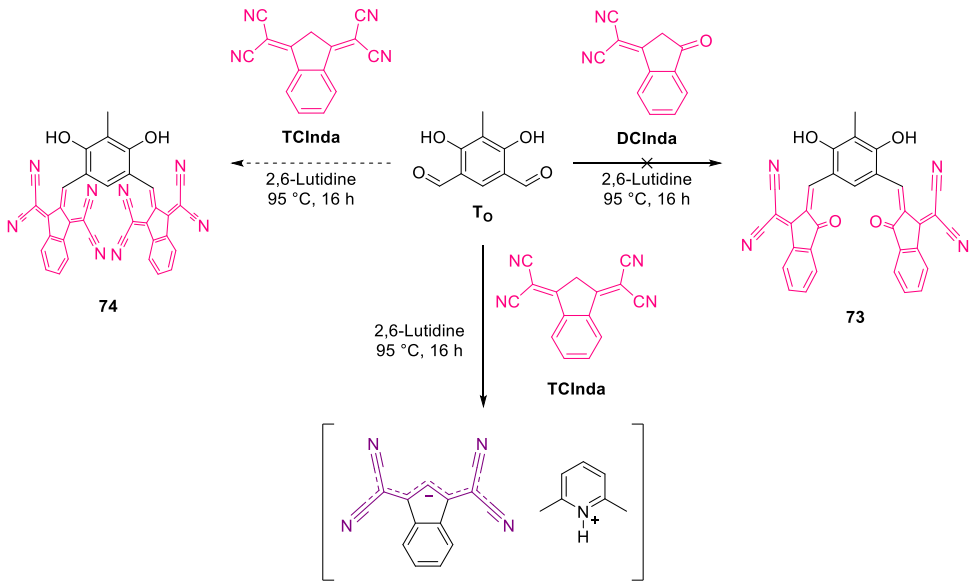


Schéma 57 : Tentatives de synthèses des dérivés **73** et **74**.

Pour tenter de résoudre ce problème de synthèse, l'emploi d'une stratégie d'oléfination de Wittig a été envisagée. Le dérivé **DCInda** a donc été bromé par halogénation oxydante avec du bromure de potassium et du peroxyde d'hydrogène en milieu acide afin d'obtenir le composé **Br-DCInda**,[276] sans purification nécessaire (Schéma 58). Cependant, la seconde étape, consistant en une substitution nucléophile de l'atome de brome par un groupement triphénylphosphine afin de préparer le sel de phosphonium correspondant **P-DCInda**, a échouée. En effet, après réaction et traitement, la triphénylphosphine de départ a été récupérée ainsi que du produit déshalogéné **DCInda**, l'atome de brome ayant été éliminé au cours de cette réaction. Une telle stratégie n'a pas été appliquée à **TCInda**, puisqu'il est probable que la conclusion soit la même.

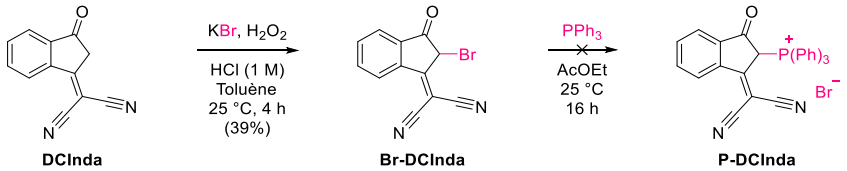


Schéma 58 : Bromation oxydante de **DCInda**, suivi par un essai de préparation du sel de phosphonium **P-DCInda** correspondant.

Concernant l'isophorone **Iso**, bien que les exemples de condensation avec des dérivés d'*ortho*- ou *para*-hydroxybenzaldéhyde sont peu décrits dans la littérature, des conditions de condensations ont été testées conformément à ce qui a été décrit.[277,278] Des conditions en milieu aqueux basique ont été décrites dans la littérature, et ont été testées en présence d'un sel de tétra-*n*-butylammonium comme agent de transfert de phase (Schéma 59). Toutefois après 4 heures de réaction, le suivi par CCM a mis en évidence que seuls les deux réactifs de départ étaient présents en solution.

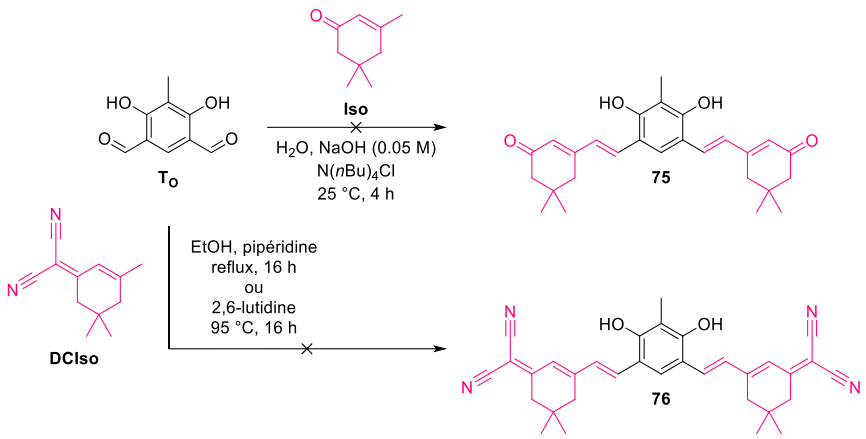
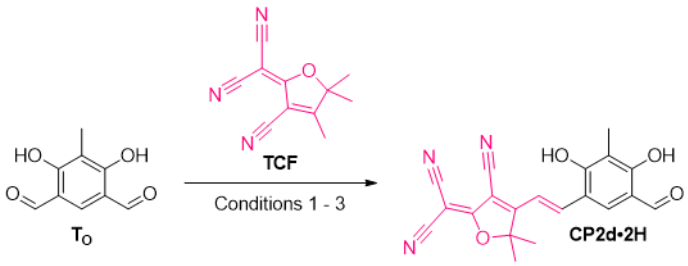


Schéma 59 : Tentatives de synthèses de **75** et **76**.

Des réactions de condensations entre des dérivés de *p*-hydroxybenzaldéhyde et le composé **DCIso** ont été reportées dans la littérature,[279,280] mais aussi sur des dérivés d'*o*-hydroxybenzaldéhyde,[281] ainsi que des cas d'utilisation d'hydroxyisophtalaldéhyde.[282] Des conditions classiques de condensation en présence de pipéridine dans l'éthanol ont donc été testées, en supposant pouvoir au minimum isoler un produit de mono-condensation, comme il a été observé dans le cas de l'indane-1,3-dione **Inda**. Néanmoins, les analyses réalisées sur les bruts réactionnels n'étaient pas concluantes. Parallèlement aux conditions utilisées pour **Inda**, l'utilisation de la 2,6-lutidine en tant que solvant a été expérimentée, sans succès (Schéma 59).

Les synthèses suivantes se sont concentrées sur la condensation du **TCF**, qui semble être la réaction la plus intéressante à réaliser, du fait de son caractère électroattracteur fort laissant présager des chromophores absorbants dans le PIR,[283,284] avec de multiples états de protonation permettant de moduler l'absorption en fonction du pH. Un essai préliminaire de mono-condensation a été réalisé avec utilisation de la pipérazine comme catalyseur basique, à température ambiante, ce qui a permis d'isoler le dérivé mono-condensé **CP2d•2H** par filtration et lavage à l'éthanol (Figure 79).[285] La synthèse de ce composé a permis d'observer la faible solubilité de **CP2d•2H** dans l'éthanol, ce qui peut potentiellement nuire à une seconde condensation. Néanmoins, des essais employant 2,1 équivalents de **TCF** ont été réalisé, dans l'éthanol à reflux, avec une quantité catalytique de pyridine. Suite à la réaction, un rendement de 66% en produit **CP2d•2H** a été obtenu après filtration et lavage à l'éthanol, ce qui a confirmé la faible solubilité du produit. Un second essai dans le méthanol a été réalisé, avec une catalyse à base de pyridine. Cette fois-ci, la réaction s'est avérée être moins propre, étant donné qu'une purification par colonne chromatographique a été nécessaire pour récupérer le produit **CP2d•2H** avec un rendement de 84%. Néanmoins, le produit de double condensation n'a pas été observé dans ces conditions.



Réaction	Équivalent **TCF**	Solvant	Base	Température / ° C	Temps / h	Rendement (%)
1	1,0	EtOH	Pipérazine	25	16	33
2	2,1	iPrOH	Pyridine	25	16	66
3	2,1	MeOH	Pyridine	25	64	84

Figure 79 : Synthèse du produit de mono-condensation **CP2d•2H** et tableau d'optimisation des conditions réactionnelles.

L'emploi de solvants plus polaires tels que le DMF a été expérimenté, avec présence de catalyse à la pyridine ou la pipéridine, en chauffant à 90 °C pendant 16 heures. Ces deux expériences ont montré par suivi CCM la disparition du produit de départ **T$_O$**, mais avec toujours présence du **TCF**, ce qui est logique étant donné l'excès de réactif initialement introduit (2,1 équivalents). L'analyse du brut par RMN ^{1}H a montré la présence de doublets avec une constante de couplage d'environ 15 Hz, valeur caractéristique du couplage entre deux protons éthyléniques en configuration *trans*. Toutefois, comme observé avec **CP2c•2H**, la purification par colonne chromatographique sur silice n'a pas pu être envisagée. De nouveaux essais ont été réalisés en utilisant l'acide acétique comme solvant (6 équivalents), en présence de formiate d'ammonium (6 équivalents) avec chauffage à 100 °C durant 16 heures. La précipitation du milieu réactionnel par ajout d'eau, suivi d'une filtration a permis de récupérer une poudre verte, dont la RMN ^{1}H dans le DMSO-d_6 indiquait la présence du produit mono-condensé **CP2d•2H**, mais aussi d'une autre espèce dont les signaux seraient cohérents avec ceux souhaités. Les conditions réactionnelles ont donc été poussées par ajout d'un équivalent supplémentaire de **TCF**, d'acide acétique et de formiate d'ammonium (3, 12 et 12 équivalents respectivement) (Schéma 60). Dans ces conditions, la poudre obtenue montrait par RMN ^{1}H que **CP2d•2H** avait été totalement consommé durant la réaction, laissant apparaître ainsi des signaux cohérents, dont deux doublets avec une constante de couplage de 16,5 Hz, caractéristique des doubles liaisons éthyléniques en configuration *trans*. Toutefois, le produit était impur, avec notamment présence de plusieurs signaux dans le domaine aliphatique et d'un triplet à 7,07 ppm qui correspond à la présence d'ammonium,[286] provenant sans doute de l'utilisation de formiate d'ammonium. Néanmoins, la précipitation du milieu réactionnel par ajout d'eau aurait dû nous permettre de l'éliminer par filtration. Cette observation laisse penser que l'ammonium est peut-être présent en tant que contre-ion du composé **CP2e^{2-}**, qui serait chargé négativement.

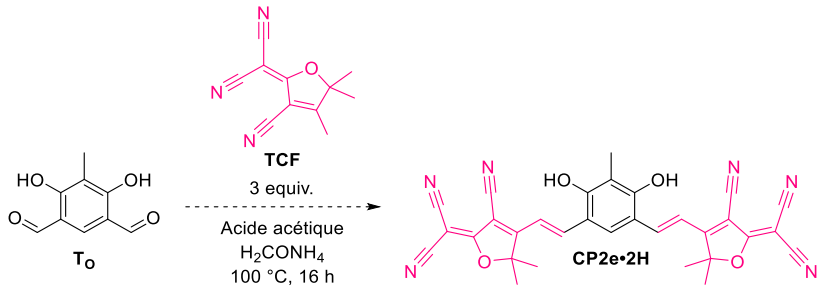


Schéma 60 : Synthèse prometteuse du composé **CP2e•2H**.

Une stratégie de synthèse alternative a été envisagée en suivant la même méthode que pour la préparation du composé **CP2c•2H**, c'est-à-dire en utilisant la 2,6-lutidine comme solvant, avec chauffage à 95 °C pendant 16 heures. Toutefois, la solution orange obtenue après réaction a évolué vers une coloration vert foncé après ajout d'eau dans le but de faire précipiter le produit. Malgré neutralisation du milieu avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 M et évaporation de l'eau en dernier recours, rien n'a pu être récupéré. Enfin, une dernière tentative de condensation dans la 2,6-lutidine, avec précipitation par ajout d'éther diéthylique cette fois-ci (Schéma 61), a permis la récupération par filtration d'une poudre noire. L'analyse de cette poudre par RMN ^{1}H a mis en évidence la présence de deux unités 2,6-lutidine dans la poudre isolée par filtration. Il est en effet curieux que seuls 2 équivalents de 2,6-lutidine n'aient pas été éliminés par l'étape de précipitation à l'éther diéthylique, ainsi qu'aux nombreux lavages réalisés avec de l'éthanol, de l'éther diéthylique et enfin du *n*-pentane. Il en a été conclu que le composé a été isolé sous forme dianionique, avec deux contre-ions 2,6-lutidinium. Notons cependant que le proton du 2,6-lutidinium n'est pas visible sur le spectre obtenu par RMN ^{1}H, probablement du à un échange dynamique avec le deutérium de HDO, présent dans le DMSO deutéré.

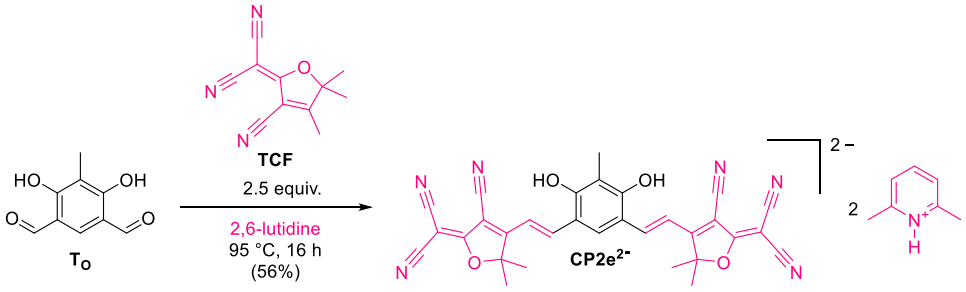


Schéma 61 : Synthèse du composé **CP2e^{2-}**.

Compte tenu de l'obtention de ce composé sous forme dianionique, cela pourrait expliquer la présence d'ammonium persistant dans l'essai précédent, sur lequel nous avions émis l'hypothèse qu'il pourrait s'agir du composé **CP2e** chargé négativement avec deux contre-ions ammonium.

Les cibles obtenues, notamment **CP2a–d•2H**, et **CP2e**$^{2-}$, ont été caractérisés par RMN ^{1}H et ^{13}C, dont les signaux ont été attribuées avec l'aide d'analyses 2D, mais aussi par spectrométrie de masse à haute résolution, spectroscopie infrarouge et par mesure du point de fusion. L'ensemble de ces données est disponible dans la partie expérimentale de ce manuscrit. Les propriétés optiques de ces molécules sont discutées dans la section suivante.

III – C) Étude des propriétés optiques

Dans cette section, la discussion est portée sur les propriétés optiques des chromophores synthétisés dans la partie précédente, et plus précisément au solvatochromisme et à l'acidochromisme de ces espèces. En effet, les différents états de protonation des **CP2** sont observables en modulant le pH de la solution, mais peuvent aussi dépendre du solvant utilisé (proticité, polarité). Des solutions à environ 2×10^{-5} mol.L^{-1} de composé ont été utilisées pour ces études, pouvant contenir du TFA ou du DBU à la concentration de 0,1 M en fonction du pH souhaité. L'absorption électronique de ces espèces a été étudiée dans un premier temps, puis les propriétés d'émissions ont été caractérisées dans un second temps.

III – C) 1) Spectroscopie d'absorption électronique en solution

En premier lieu, le composé **CP2a•2H**, constitué de deux groupements terminaux benzothiazoles électroattracteurs, a été étudié. Les spectres d'absorption électroniques présentés en Figure 80 ont été acquis dans deux solvants polaires aprotiques : l'acétone (E_T(30) = 42,2 kcal/mol) et le DMSO (E_T(30) = 45,1 kcal/mol) ainsi qu'un solvant polaire protique : le méthanol (E_T(30) = 55,4 kcal/mol).[287] De manière générale, des coefficients d'absorption plus faibles sont enregistrés dans le MeOH et sont potentiellement dû à la plus faible solubilité du chromophore dans ce solvant. Les différents états de protonation sont schématisés en Figure 80 et pour chacun, les potentielles formes tautomères (transferts de proton intramoléculaire au sein de **CP2a•2H** et **CP2a^{-}•H**), ou mésomères (**CP2a**$^{2-}$) sont représentées. En présence de TFA (milieu acide) et pour les trois solvants, l'absorption est située dans la gamme UV, en-dessous de 400 nm. En milieu neutre, le profil d'absorption reste similaire, mis-à-part l'apparition d'une nouvelle bande avec un maximum situé à 450 nm (ε = $7,08\times10^{3}$ M^{-1}.cm^{-1}) uniquement dans le DMSO. De plus, une augmentation de l'intensité du pic à 367 nm est également remarquée. Enfin, en présence de DBU (milieu basique), les profils sont similaires dans l'acétone et le DMSO, avec un maximum intense à 450 nm (*ca.* 4×10^{4} et $3,5\times10^{4}$ M^{-1}.cm^{-1} respectivement), ce qui correspond aux pics présents dans le DMSO neutre. L'hypothèse avancée est qu'un mélange entre une forme protonée **CP2a•2H** et une forme déprotonée **CP2a^{-}•H** soit présent dans ces conditions.

D'autre part, la présence de la bande à 450 nm dans le DMSO seul peut être expliquée par le caractère légèrement basique de ce solvant, pouvant potentiellement déprotoner le colorant.

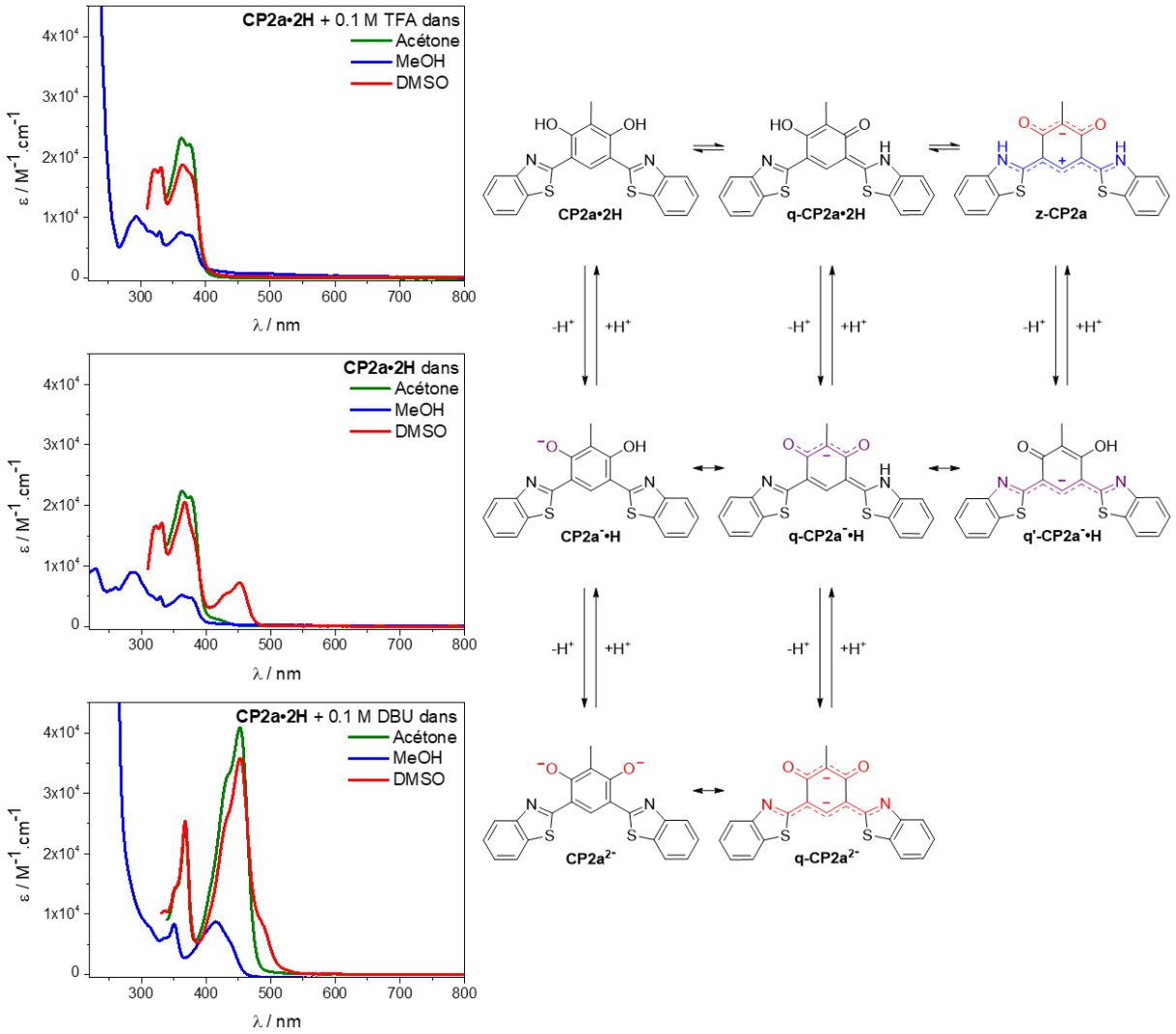


Figure 80 : Spectres d'absorption électronique de **CP2a•2H** dans différents solvants (centre), et en présence de 0.1 M de TFA (gauche) ou de DBU (droite), accompagnés des différents états de protonation de **CP2a•2H** (droite).

Le spectre RMN ^{1}H de **CP2a** enregistré dans le DMSO deutéré ne montre aucun signal correspondant aux protons des fonctions hydroxyles, il est donc difficile de confirmer dans quel état de protonation la molécule a été isolée. Toutefois, compte tenu du comportement acido-basique observé en absorption (Figure 80), et notamment la quasi-absence de changement entre les milieux neutre et acide, il est probable qu'il s'agisse de l'espèce neutre **CP2a•2H** (Figure 80). En effet, les spectres en solvants neutre et acide étant superposables (abstraction faite du DMSO), on peut en conclure que l'acidité du milieu n'a pas eu d'effet sur l'état de protonation de la molécule. Ensuite, en milieu basique la molécule subit une déprotonation, ce qui permet d'atteindre des états anioniques (**CP2a^{-}•H**) et/ou dianioniques (**CP2a^{2-}**).

Ensuite, l'étude s'est portée sur l'espèce **CP2b•2H** incorporant un seul groupement terminal indane-1,3-dione. En milieu acide (0,1 M de TFA), les spectres d'absorption ont la même allure dans les trois solvants (Figure 81, haut), avec une bande principale centrée entre 400 et 420 nm, et avec des coefficients d'extinction molaire comparables (entre 1,9 – 2,0 $\times 10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$). Le profil d'absorption demeure similaire dans le CH_2Cl_2 neutre (présence de **CP2b•2H**), tandis que ce dernier change drastiquement dans le méthanol et le DMSO, témoignant d'une déprotonation (Figure 81, centre). L'absence de déprotonation dans le CH_2Cl_2 peut être expliqué par caractère acide, ainsi que de sa faible polarité ($E_T(30)$ = 40,7 kcal/mol).[287] De plus, ce solvatochromisme marqué peut s'expliquer par la différence de polarité entre ces trois solvants, mais aussi par le caractère protique du méthanol. Enfin, en milieu basique (Figure 81, bas), une allure similaire de l'absorption est observée dans les trois solvants, avec une bande principale centrée entre 510 et 530 nm, accompagnée d'un effet hypochrome notable dans le cas du CH_2Cl_2 ($\varepsilon = 2{,}2\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$), là où cette valeur est plus élevée dans le méthanol et le DMSO, avec des coefficients respectifs de $3{,}5\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$ et $3{,}2\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$.

Étant donné que les spectres acquis dans le CH_2Cl_2 neutre et acidifié sont superposables, il est raisonnable de supposer que **CP2b•2H** est présent sous sa forme neutre dans ces deux conditions de pH, et donc par extension dans le méthanol et le DMSO acide. Dans le méthanol neutre, le déplacement bathochrome laisse présager la présence d'une espèce mono-anionique **CP2b$^-$•H**, tandis que l'espèce **CP2b^{2-}** est probablement responsable de l'absorption dans le DMSO. En milieu basique, il est probable que l'espèce **CP2b^{2-}** soit présente en solution. Toutefois, un mélange de **CP2b^{2-}** et de **CP2b$^-$•H** est observé dans le CH_2Cl_2 basique.

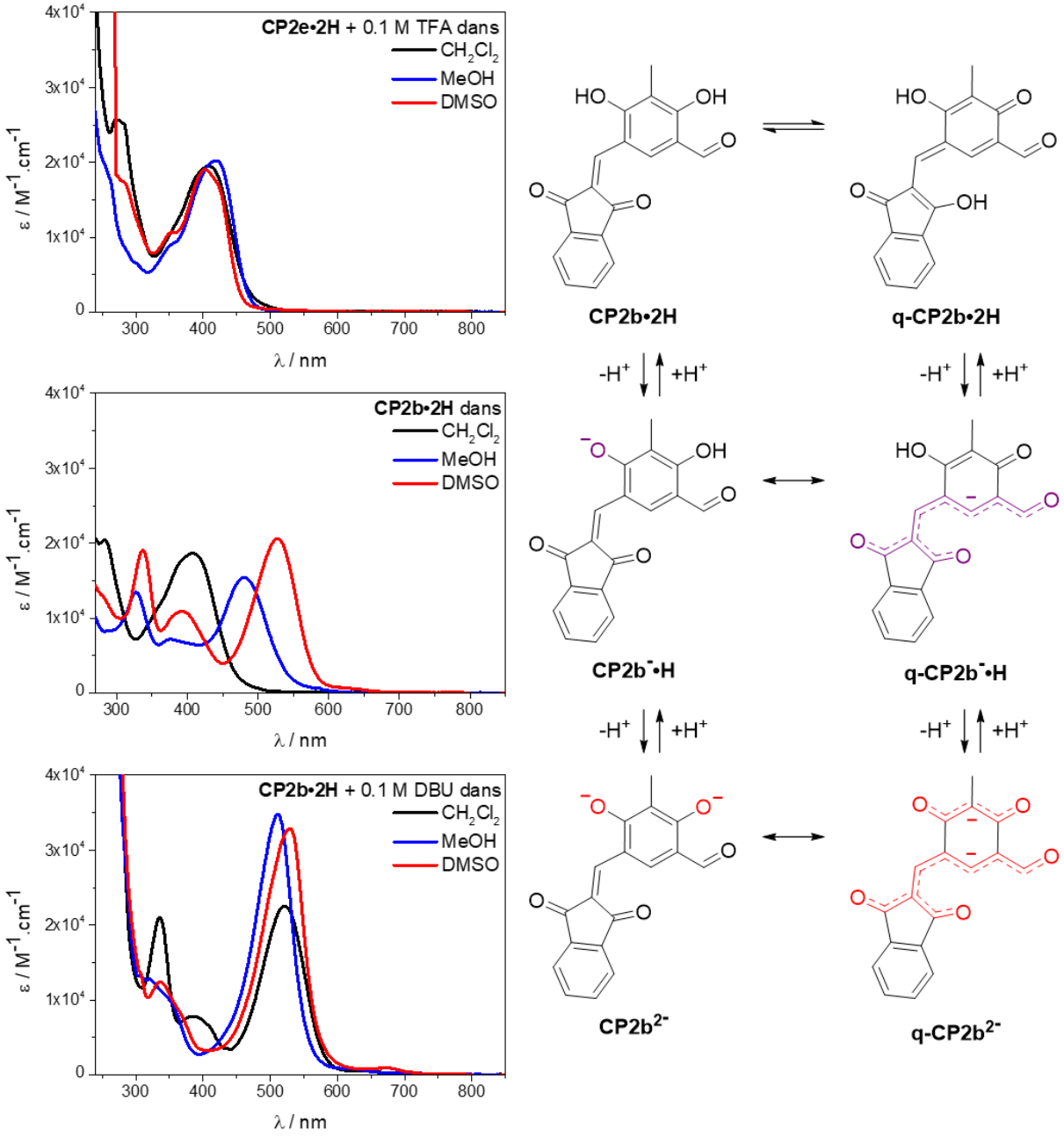


Figure 81 : Spectres d'absorption électronique de **CP2b•2H** dans différents solvants (centre), et en présence de 0.1 M de TFA (haut) ou de DBU (bas), accompagnés des différents états de protonation de **CP2b•2H** (droite).

Le produit de double condensation **CP2c•2H** possédant deux groupements terminaux indane-1,3-dione présente lui aussi des profils d'absorption similaire en milieu acide, avec abstraction du méthanol où le signal est peu intense, potentiellement dû à la faible solubilité du chromophore dans ce solvant (Figure 82, haut). En milieu neutre, la bande observée dans le CH_2Cl_2 conserve la même allure, avec cependant un effet hypochrome (présence de **CP2c•2H**). Dans les autres solvants plus polaires, de nouvelles transitions apparaissent entre 578 et 616 nm (par ordre croissant de λ_{max} : méthanol, THF (E_T = 37,4 kcal/mol), acétonitrile (E_T = 45,6 kcal/mol), acétone, DMF (E_T = 43,2 kcal/mol), et DMSO). [287] Cette absorption contient néanmoins les bandes centrées vers 450–467 nm, ce qui indique un

mélange de **CP2c•2H** et de **CP2c^{-}•H**. Toutefois, le pic de plus basse énergie est nettement plus intense dans l'acétone et le DMF (ε = 4,8×10^{4} M^{-1}.cm^{-1} et 4,1×10^{-4} M^{-1}.cm^{-1}, respectivement), ce qui laisse présager la présence de seulement l'espèce **CP2c^{-}•H** dans ce solvant. Enfin, une nouvelle bande déplacée vers 622–674 nm est observée en milieu basique, qui est probablement liée à la présence de molécules dianioniques **CP2c^{2-}**.

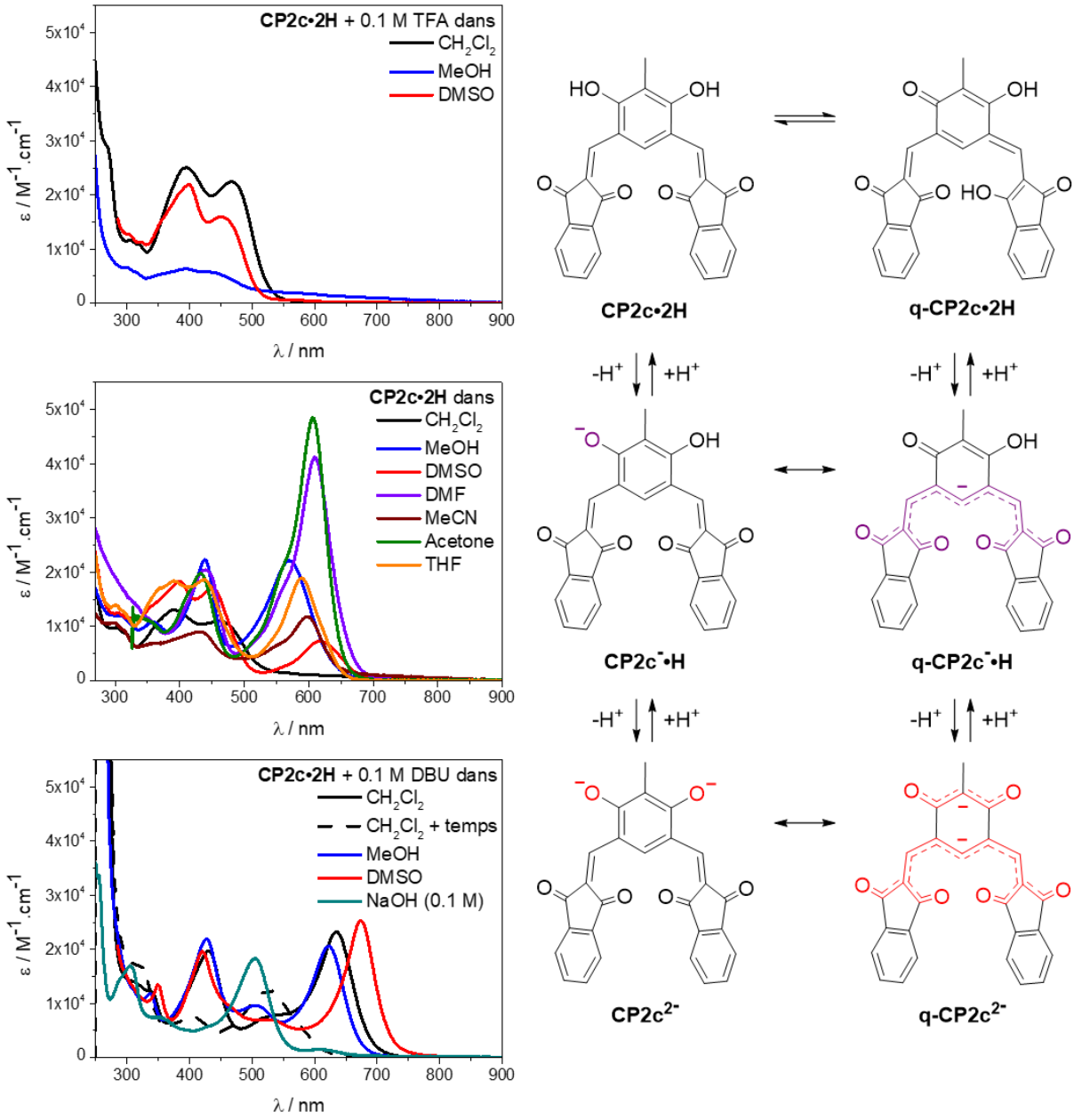


Figure 82 : Spectres d'absorption électronique de **CP2c•2H** dans différents solvants (centre), et en présence de 0.1 M de TFA (haut) ou de DBU (bas), accompagnés des différents états de protonation de **CP2c•2H** (droite).

Intéressons-nous maintenant à la molécule **CP2d•2H** possédant un groupement terminal **TCF**. Lorsqu'elle est dissoute en milieu acide dans le CH_2Cl_2, le méthanol et le DMSO, elle montre un comportement similaire avec une absorption comprise entre 439–463 nm (Figure 83, haut). En milieu neutre, l'allure demeure similaire dans le cas du CH_2Cl_2, mais évolue

dans le méthanol avec l'apparition de bandes à 560 nm (ε = 1,5×10^4 M^{-1}.cm^{-1}), et entre 591–606 nm dans les autres solvants, avec des valeurs de coefficients d'extinction molaire comprises entre 1,2×10^4 et 2,6×10^4 M^{-1}.cm^{-1} (Figure 83, centre). Étonnamment, une bande peu intense de faible énergie située entre 725 et 755 nm peut être observée dans ces mêmes solvants, caractérisée par des coefficients d'extinction molaire compris dans la gamme de 1,5–2,6×10^3 M^{-1}.cm^{-1}. Enfin, les quatre solvants étudiés en condition basique mettent en avant une bande d'absorption entre 593–604 nm, avec notamment un effet hyperchrome notable (ε^{594} = 8,4×10^4 M^{-1}.cm^{-1}) dans le cas du solvant aqueux. Aussi, l'allure des spectres acquis dans le DMSO neutre et basique reste sensiblement la même. Il est donc possible d'en conclure qu'il s'agit de l'espèce doublement déprotonée **CP2d^{2-}** dans ces deux cas de figure. Comme schématisé en Figure 83, cet état dianionique peut soit présenter deux charges négatives localisées sur les atomes d'oxygènes liés à un cycle aromatique (**CP2d^{2-}**), soit présenter deux charges délocalisées sur chacune des deux sous-unités polyméthines (**q-CP2d^{2-}**). Dans ce dernier cas, le phénomène de couplage entre les deux polyméthines anioniques pourrait potentiellement expliquer la bande d'absorption dans les basses énergies ainsi que les coefficients d'absorption élevés observés en milieu basique. De plus, il est possible d'attribuer l'absorption dans le CH_2Cl_2 neutre à l'espèce neutre **CP2d•2H**, puisque le spectre est superposable avec ceux réalisés en milieu acide. Il ne reste que l'espèce mono-déprotonée **CP2d$^-$•H**, qui peut être attribuée grâce au spectre acquis dans le méthanol neutre, puisqu'encore une fois, il n'est superposable avec aucun autre spectre. Le méthanol étant le seul solvant protique parmi la gamme de solvant étudiée, il est probable que ce soit la raison pour laquelle uniquement l'espèce anionique est observée dans ces conditions.

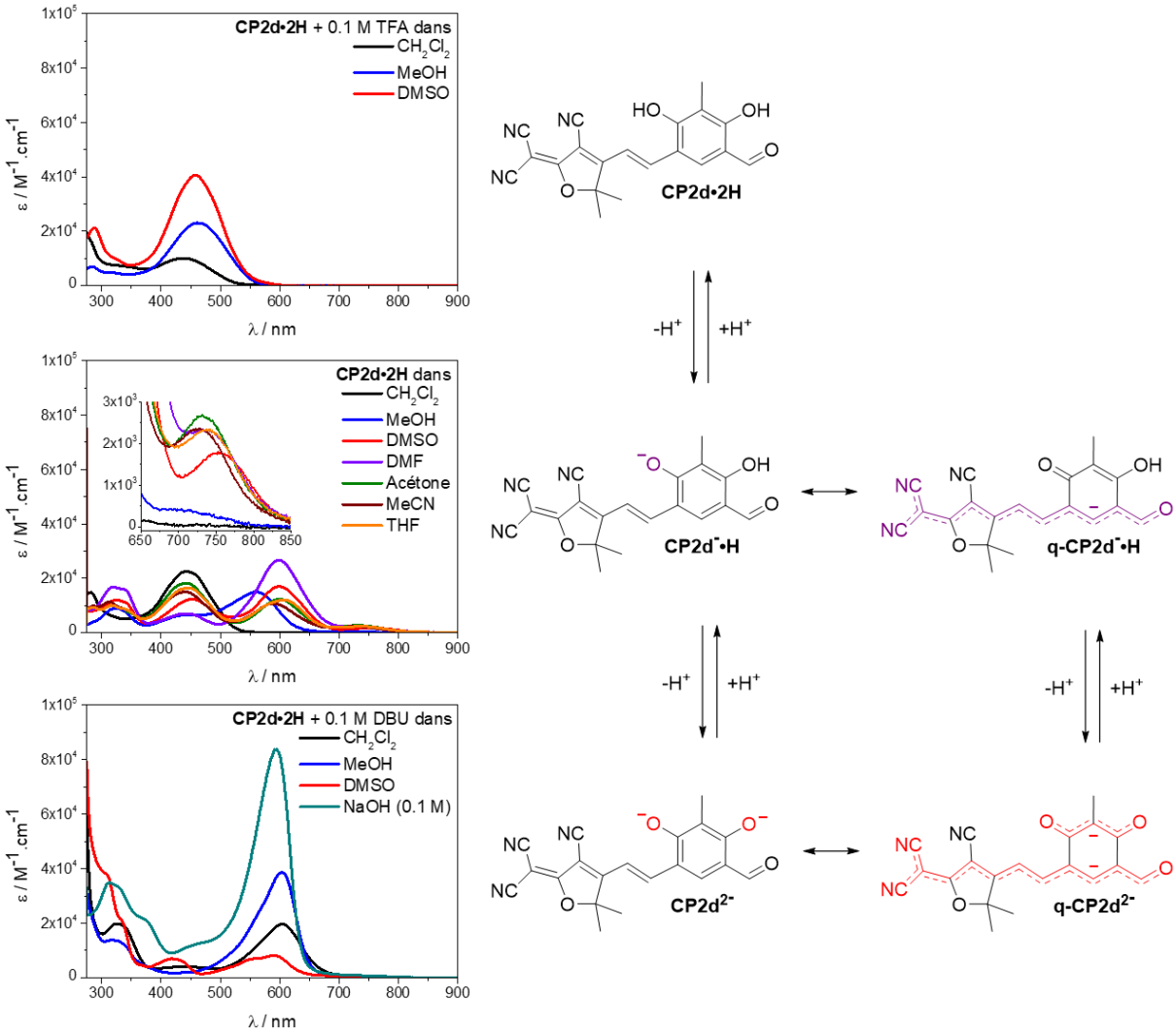


Figure 83 : Spectres d'absorption électronique de **CP2d•2H** dans différents solvants (centre), et en présence de 0.1 M de TFA (haut) ou de DBU (bas), accompagnés des différents états de protonation de **CP2d•2H** (droite).

Pour finir, le chromophore **CP2e^{2-}** incorporant deux groupements terminaux TCF représente un cas assez particulier, car il a été isolé dans sa forme dianionique, avec deux contre-ions 2,6-lutidinium. Néanmoins, en milieu acide le profil d'absorption est comparable entre les trois solvants employés, avec un maximum aux alentours de 476–520 nm (Figure 84, haut). Dans le CH_2Cl_2 neutre, l'allure reste similaire, à l'exception de l'apparition d'une bande de faible intensité à 742 nm (ε = 1,2×10^3 M^{-1}.cm^{-1}) (Figure 84, centre). Dans les autres solvants, l'absorption est plus intense (ε compris entre 9,6×10^3 et 2,5×10^4 M^{-1}.cm^{-1}) et est déplacée à 698 nm dans le cas du méthanol, et entre 741–753 nm dans le cas du DMSO, du THF et de l'acétonitrile, témoignant d'une déprotonation. Curieusement, un déplacement hypsochrome est observé en passant d'un milieu neutre à basique (Figure 84, bas). Il pourrait s'agir de la dégradation du composé en milieu basique. Une preuve allant dans ce sens consiste à comparer le spectre d'absorption réalisé dans le DMF seul avec celui obtenu dans le CH_2Cl_2 basique, ou encore le DMSO basique. Ces trois spectres

présentent des profils similaires, avec un maximum situé à environ 640 nm, et des coefficients d'extinction molaire de ~1,0×10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$. Si l'on admet l'hypothèse d'une dégradation du colorant dans le DMF et en milieu basique, alors il est possible d'identifier chaque état de protonation de la molécule. En effet, comme nous en avons discuté auparavant, l'espèce dianionique **CP2e^{2-}** est observée dans le DMSO, le THF et l'acétonitrile neutres, avec des maximums d'absorption situés à 754, 750 et 741 nm respectivement, ainsi que des coefficients d'extinction molaire variables (2,5×10^4, 2,0×10^4 et 0,9×10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$). Tandis que, à nouveau, l'absorption du colorant dans le méthanol neutre diffère remarquablement des autres solvants, avec une absorbance située à 698 nm (ε = 1,6×10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$), qui pourrait correspondre à l'espèce anionique **CP2e^{-}•H**, générée par protonation de l'espèce dianionique **CP2e^{2-}**, probablement du fait du caractère protique du méthanol. Enfin, le comportement dans le CH_2Cl_2 neutre est comparable avec celui dans les solvants acidifiés, ce qui correspondrait avec l'espèce neutre **CP2e•2H**. À priori, cette molécule neutre devrait présenter un transfert de charge intramoléculaire s'établissant des fonctions hydroxyles vers les hétérocycles TCF, entraînant une absorption large dans la gamme UV-visible comparable aux spectres enregistrés en milieu acide.

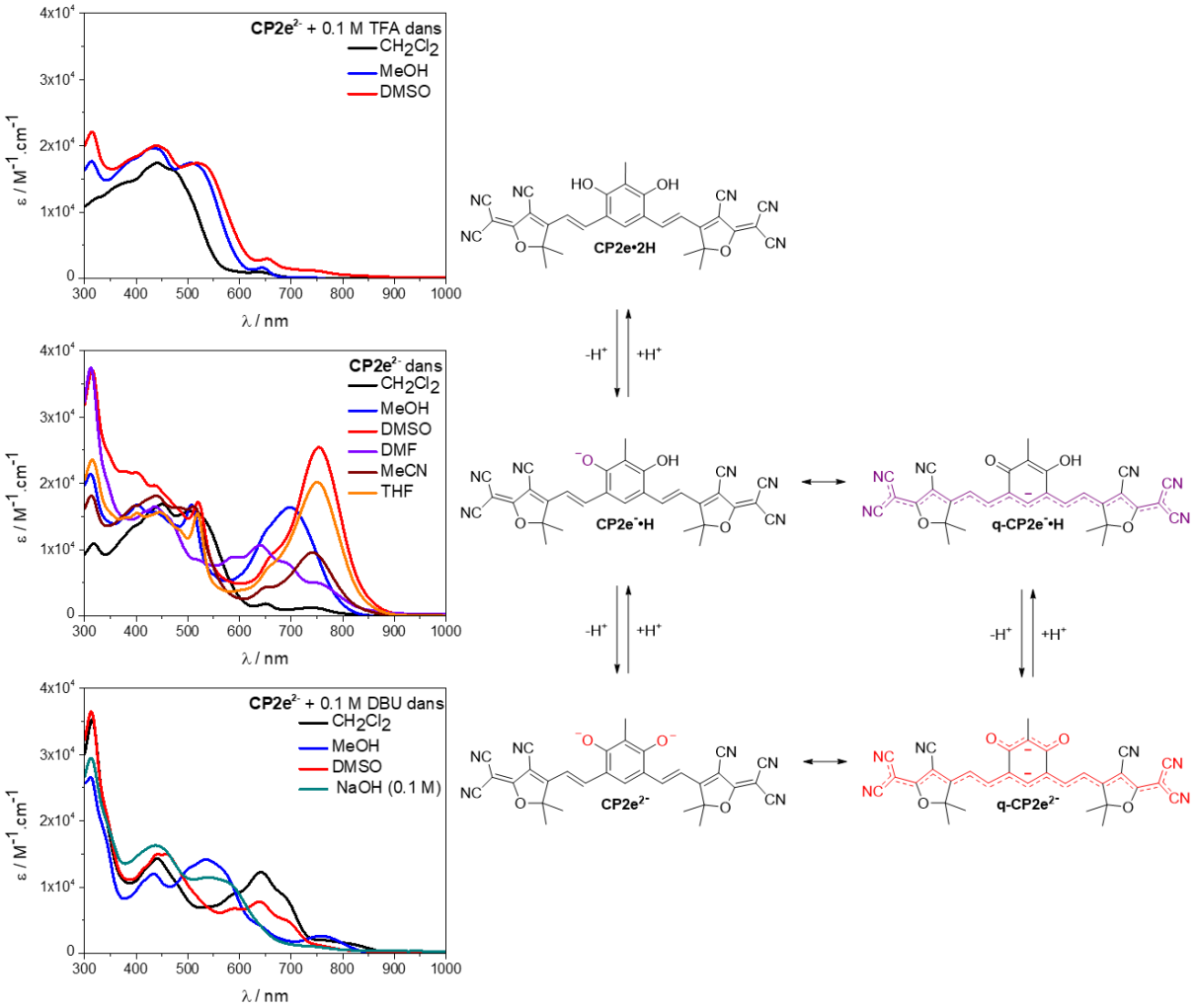


Figure 84 : Spectres d'absorption électronique de **CP2e^{2-}** dans différents solvants (centre), et en présence de 0.1 M de TFA (haut) ou de DBU (bas), accompagnés des différents états de protonation de **CP2e^{2-}** (droite).

Des modélisations théoriques sont actuellement en cours afin de valider l'attribution expérimentale des différents états de protonation ainsi que leurs structures électroniques. Il est important de préciser que les nombreuses tentatives d'obtention de monocristaux de suffisamment bonne qualité pour analyse DRX se sont soldées par des échecs jusqu'à maintenant, ce qui est malheureux étant donné les précieuses informations que de tels monocristaux pourraient fournir, notamment pour évaluer la BLA au sein de chaque sous-unité.

III – C) 2) Spectroscopie de fluorescence

Dans cette partie, les propriétés d'émission des différentes espèces et états de protonation identifiés sont investiguées. La méthodologie employée est la même que celle utilisée dans le Chapitre II. Selon le pH souhaité, des solutions à 0,5% (en volume) de TFA ou de DBU ont été utilisées pour solubiliser les molécules.

Le composé **CP2a•2H** substitué par deux hétérocycles benzothiazole a été étudié dans l'acétone, au vu de sa faible solubilité. L'espèce neutre **CP2a•2H** a été générée en milieu acide et l'espèce déprotonée **CP2a^{2-}** en milieu basique, et les rendements quantiques ont été évalués en comparaison avec l'anthracène. Un déplacement de Stokes relativement important de 9000 cm^{-1} (Δλ = 169 nm) est observé entre le maximum d'absorption de l'espèce **CP2a•2H** protonée et l'émission. De plus, le spectre d'excitation révèle la contribution d'une espèce absorbant vers 500 nm, qui n'est pas observée lors de l'acquisition des spectres d'absorption électronique (Figure 85). Il est possible qu'un phénomène de transfert intramoléculaire de proton à l'état excité (*Excited State Intromolecular Proton Transfer* ou ESIPT) ait lieu. Un tel phénomène est connu pour être la source de déplacements de Stokes relativement élevés, notamment dans le cas de molécules ayant des fonctions benzothiazoles, benzoxazoles ou benzimidazole, capables d'arracher un proton à une fonction hydroxyle relativement proche.[288,289]

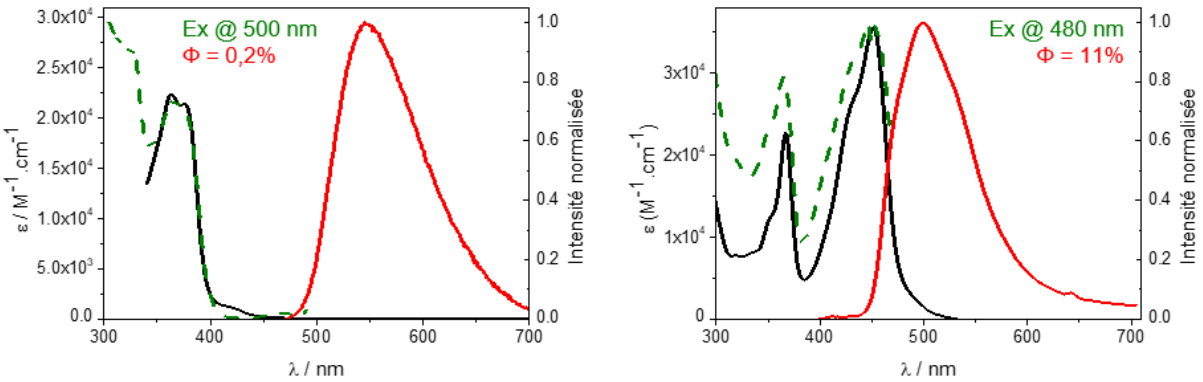


Figure 85 : Absorption électronique (ligne noire), émission normalisée (ligne rouge) et spectre d'excitation normalisée (tirets verts), préparer à partir de **CP2a•2H** dans de l'acétone acidifié à gauche, basifié à droite (+ 0,5 vol.% de TFA ou DBU).

Dans le cas de **CP2a•2H**, il est possible d'observer un transfert de proton d'une fonction hydroxyle à l'unité benzothiazole adjacente (Schéma 62), permettant ainsi d'atteindre une espèce *ortho*-quinone ayant un système π-conjugué plus étendu, et donc pouvant absorber et émettre dans le visible. De plus, un double transfert de proton est envisageable, menant à la formation du tautomère zwitterionique. Des calculs théoriques ont été réalisés pour identifier les transitions des espèces **CP2a•2H** et **q-CP2a•2H**, mettant ainsi en évidence ce phénomène d'ESIPT (*vide infra*). De futures expériences viseront à mesurer l'émission en solvant protique, inhibant ainsi le transfert de proton, ou encore à basse température pour observer l'émission depuis l'état localement excité. En milieu basique, le déplacement de Stokes est relativement faible cette fois-ci, d'environ 2100 cm^{-1} (Δλ = 47 nm), et l'émission est l'image miroir de la bande d'absorption de plus basse énergie, ce qui laisse suggérer qu'aucun phénomène d'ESIPT n'a lieu dans ces conditions. L'absence d'ESIPT est

cohérente avec l'hypothèse qu'il n'y ait plus de protons transférables sur la molécule déprotonée **CP2a^{2-}**.

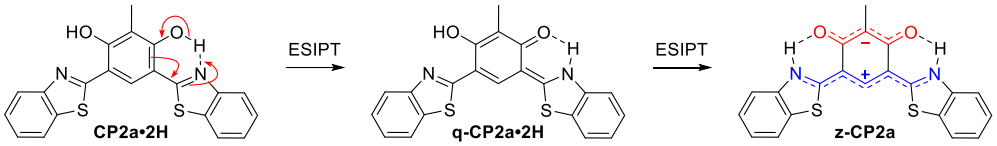


Schéma 62 : Transfert intramoléculaire de proton à l'état excité dans le cas de **CP2a•2H**.

Les spectres d'émission des autres chromophores ont également été étudiées dans du méthanol ou du DMSO, acidifié, neutre ou basique. Dans le cas de **CP2b•2H**, incorporant un groupement terminal indane-1,3-dione, bien que l'espèce en milieu basique ne soit pas émissive, celles en milieux acide et neutre le sont, avec des rendements quantiques de fluorescence respectifs relativement faibles de 3% et 0,03% (Figure 86, a) et b)). L'espèce **CP2c•2H**, possédant deux groupement terminaux indane-1,3-dione, présente aussi un déplacement de Stokes relativement élevé en milieu acide (Figure 86, c)), d'environ 8000 cm^{-1} ($\Delta\lambda$ = 253 nm), ce qui laisse penser qu'un phénomène d'ESPIT a lieu dans ces conditions (*cf*. schéma de la Figure 82).

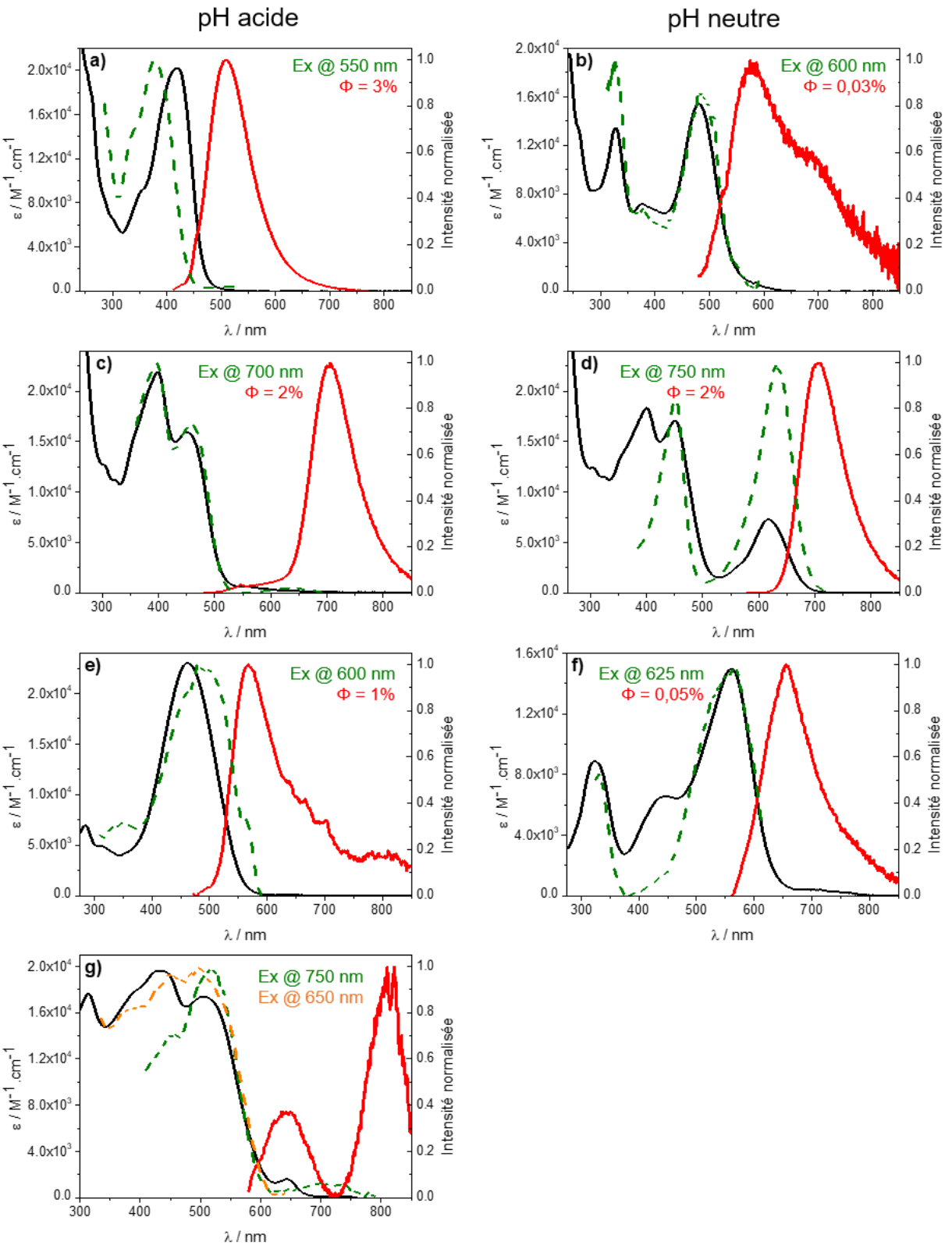


Figure 86 : Absorption électronique (ligne noire), émission normalisée (ligne rouge) et spectre d'excitation normalisée (tirets verts ou oranges), préparer à partir a) & b) **CP2b•2H** dans du méthanol, c) & d) **CP2c•2H** dans du DMSO, e) & f) **CP2d•2H** dans du méthanol et g) **CP2e**$^{2-}$ dans du méthanol. Gauche : acidifié (+ 0,5 % de TFA en volume), à droite : neutre.

Aussi, le spectre d'excitation de **CP2d•2H** en milieu neutre ne coïncide pas parfaitement avec le spectre d'absorption électronique (Figure 86, f)). En effet, l'épaulement à 440 nm

ne semble pas être l'origine de l'émission observée. Une potentielle explication serait qu'il s'agit d'un isomère *cis* (Schéma 63), qui aurait une absorbance déplacée vers le bleu et serait faiblement ou pas fluorescent. Ces exemples d'isomérisation ont déjà été observés au sein des heptaméthines oxonols incorporant des groupements terminaux **TCF**.[283,290] Ces isomérisations sont en équilibre rapides à température ambiante, et pourraient potentiellement être observées par acquisition d'un spectre RMN ^{1}H à basse température ou encore par suivi du spectre d'absorption sous irradiation visible.

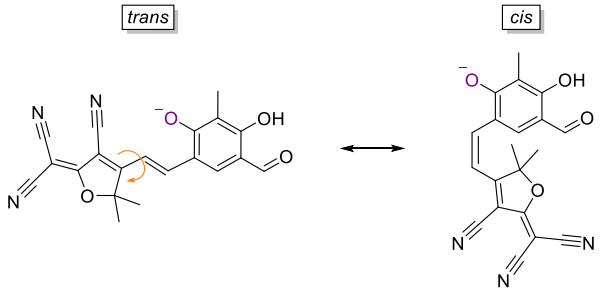


Schéma 63 : Isomérisation de **CP2d^{-}•H** de la configuration *trans* vers *cis*.

Un phénomène similaire pourrait permettre d'expliquer le spectre d'émission de **CP2e^{2-}** en milieu acide qui présente deux pics d'émission, dont les spectres d'excitation correspondants montrent des contributions différentes dans la région d'absorption du composé, ainsi qu'une contribution vers 715 nm pour l'émission situé à 815 nm (Figure 86, g)). En effet, trois diastéréoisomères sont théoriquement observables (Schéma 64). En milieu neutre et basique, plusieurs émissions sont observables, mais les spectres d'excitation correspondants ne permettent pas de mettre en évidence des contributions claires parmi les pics d'absorption électronique, il y a donc possiblement un phénomène similaire.

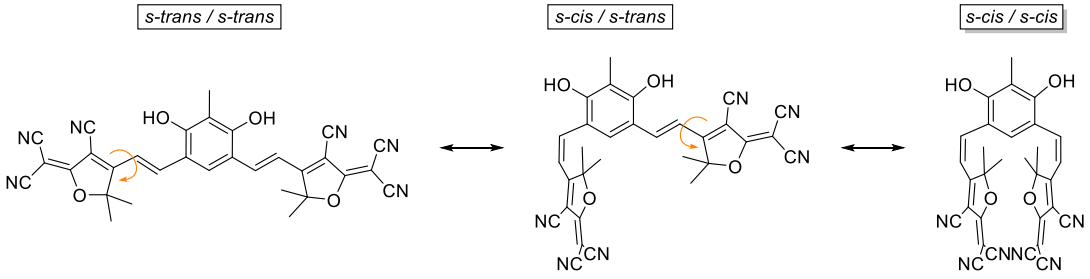


Schéma 64 : Isomérisation de **CP2e•2H** de la configuration *syn* vers la configuration *anti* puis vers la configuration *syn'*.

L'ensemble des données d'absorption et d'émission ont été compilées dans le Tableau 5 ci-dessous, afin d'obtenir un récapitulatif de ces dernières. Les valeurs de temps de vie de fluorescence mettent en évidence un temps de vie de fluorescence très long dans le cas de **CP2a•2H** (τ = 8,6 ns, DMSO), qui pourrait être un phénomène de tautomérie prolongeant le temps de vie de l'état excité. De manière intéressante, quand cette valeur est mesurée

dans un solvant protique, tel que le méthanol, le temps de vie diminue à 2,4 ns, ainsi qu'une disparition du phénomène d'ESIPT.

Tableau 5 : Récapitulatif des propriétés optiques d'absorption et d'émission des composés présentés dans ce chapitre.

Données expérimentales						
Espèces	Conditions	λ_{abs}^{exp} / nm (ε / $M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{em} / nm	ΔSS / cm^{-1}	Φ / %	τ / ns[b]
CP2a•2H	**CP2a•2H** (DMSO/TFA[a])	365 (18000) 331 (18000) 322 (18000)	546	9000	0,2	8,6
CP2a^{2-}	**CP2a•2H** (DMSO/DBU[a])	451 (35600) 430 (sh, 26400) 367 (22400)	498	2100	11	2,2
CP2b•2H	**CP2b•2H** (MeOH/TFA[a])	419 (20000) 349 (sh, 8800)	509	4200	3	n.d.
CP2b^{-}•H	**CP2b•2H** (MeOH)	481 (15500) 377 (7100) 326 (13600)	578	3500	0,03	n.d.
CP2b^{2-}	**CP2b•2H** (MeOH/DBU[a])	511 (34700) 321 (12700)	-	-	-	-
CP2c•2H	**CP2c•2H** (DMSO/TFA[a])	452 (16000) 398 (21900)	704	8000	2	2,3
CP2c^{-}•H	**CP2c•2H** (DMSO)	617 (7400) 452 (17100) 400 (18200)	705	2000	2	1,0
CP2c^{2-}	**CP2c•2H** (MeOH/DBU[a])	674 (25400) 534 (7000) 421 (19700)	-	-	-	-
CP2d•2H	**CP2d•2H** (MeOH/TFA[a])	462 (23400) 284 (7000)	567	4000	1	n.d.
CP2d^{-}•H	**CP2d•2H** (MeOH)	715 (400) 559 (15100) 434 (6400)	657	2700	0,05	n.d.
CP2d^{2-}	**CP2d•2H** (MeOH/DBU[a])	603 (38800) 325 (13600)	-	-	-	-
CP2e•2H	**CP2e^{2-}** (MeOH/TFA[a])	511 (17500) 435 (19700)	812 642	7200 4000	n.d.	n.d.
CP2e^{-}•H	**CP2e^{2-}** (MeOH)	698 (16400) 506 (16700) 439 (15800)	-	-	-	-
CP2d^{2-}	**CP2e^{2-}** (MeOH/DBU[a])	758 (2700) 537 (14200) 436 (12000)	-	-	-	-

[a] Méthanol + 0.5% (en volume) de TFA ou de DBU. [b] 1 excitation à 438 nm (DeltaDiode). sh: *shoulder* (épaulement). n.d. : non déterminé.

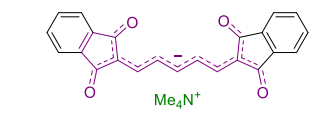
III – C) 3) Discussion des résultats

Dans cette section, une discussion portant sur les données expérimentales acquises est initiée. Tout d'abord, à titre de comparaison, les caractéristiques optiques des oxonols **Ox5** et **Ox7** décrits dans la littérature ont été indiquées dans le Tableau 3 ci-dessous. Dans le

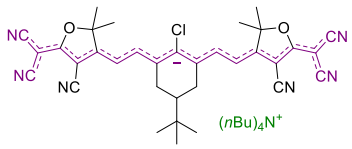
cas de **CP2c^{-}•H** comportant deux motifs indane-1,3-diones, l'espèce mono-anionique absorbe aux alentours de 609 nm dans le DMF, avec un coefficient d'extinction molaire de 4,11×10^{4} M^{-1}.cm^{-1}, ce qui représente un déplacement hypsochrome d'environ 1600 cm^{-1}, ainsi qu'un effet hypochrome, comparé à **Ox5**. Toutefois, bien que la mesure en milieu basique n'ait pas été réalisée dans le DMF, les valeurs obtenues dans le DMSO permettent de mettre en avant que l'espèce dianionique **CP2c^{2-}** absorbe vers 673 nm, avec un coefficient d'extinction molaire de 2,54×10^{4} M^{-1}.cm^{-1}, ce qui représente cette fois-ci un déplacement bathochrome d'environ 300 cm^{-1}, ainsi qu'un effet hypochrome marqué par rapport à **Ox5**. Dans le cas de **CP2e**, un déplacement hypsochrome de l'absorbance est notable, ainsi qu'un effet hypochrome. L'hypothèse avancée est qu'une hybridation des orbitales entre les deux sous-unités perturbe l'état cyanine du composé. De plus, l'encombrement stérique apporté par la sous-unité triméthine favorise une distorsion de la seconde sous-unité, ce qui peut être accompagné des phénomènes d'isomérisation détrimentaires à la délocalisation mentionnés plus tôt (Schéma 64). Il est cependant important de garder à l'esprit que **CP2e^{2-}** peut être assimilé à une polyméthine rigidifiée par un cycle central. Le caractère potentiellement aromatique de ce cycle peut tendre à localiser la charge anionique, ou à favoriser un transfert de charge intramoléculaire, éloignant ainsi les propriétés électroniques du chromophore de celles d'oxonols linéaires plus classiques comme **Ox7**.

Tableau 6 : Données spectroscopies des différentes polyméthines oxonol similaires à celles étudiées. Les structures sont représentées sur la droite.

Composé	Solvant	λ_{max} / nm	ε / M^{-1}cm^{-1}	Référence
Ox$_5$	DMF	662	236 400	[75]
Ox$_7$	CH_2Cl_2	901	325 000	[283]



Ox$_5$



Ox$_7$

Les espèces **CP2** possèdent plusieurs degrés de protonation qui permettent d'atteindre successivement des états anioniques puis dianioniques à partir de composés neutres (Figure 77). De manière générale, les états déprotonés possèdent des caractéristiques optiques déplacées vers le rouge, comme le résume la Figure 87. Cette évolution est en accord avec l'élongation du système π-conjugué au sein de la structure. En effet, à l'état neutre **CP2•2H**, la transition de plus basse énergie correspond probablement à un transfert de charge intramoléculaire des fonctions hydroxyles vers les groupements électroattracteurs. A l'état anionique **CP2^{-}•H**, la délocalisation des électrons devient exclusive entre les deux groupements attracteurs, se traduisant ainsi par un réarrangement électronique d'un état avec un cœur aromatique vers une structure quinoïdale avec un

caractère oxonol, générant une absorption relativement intense et déplacée vers les basses énergies. Néanmoins, il est possible de supposer une hybridation des orbitales de la sous-unité hydroxyénone et de la sous-unité anionique. Enfin, à l'état dianionique **CP2^{2-}**, les propriétés optiques sont déplacées vers le PIR de manière générale, à l'exception de **CP2I^{2-}**, qui subit un déplacement hypsochrome (potentielle instabilité). Toutefois, il est apparent que les espèces dianioniques sont aussi présentes dans une certaine proportion en milieu neutre, ce qui laisse présager que la seconde déprotonation peut se réaliser spontanément, sans ajout de base.

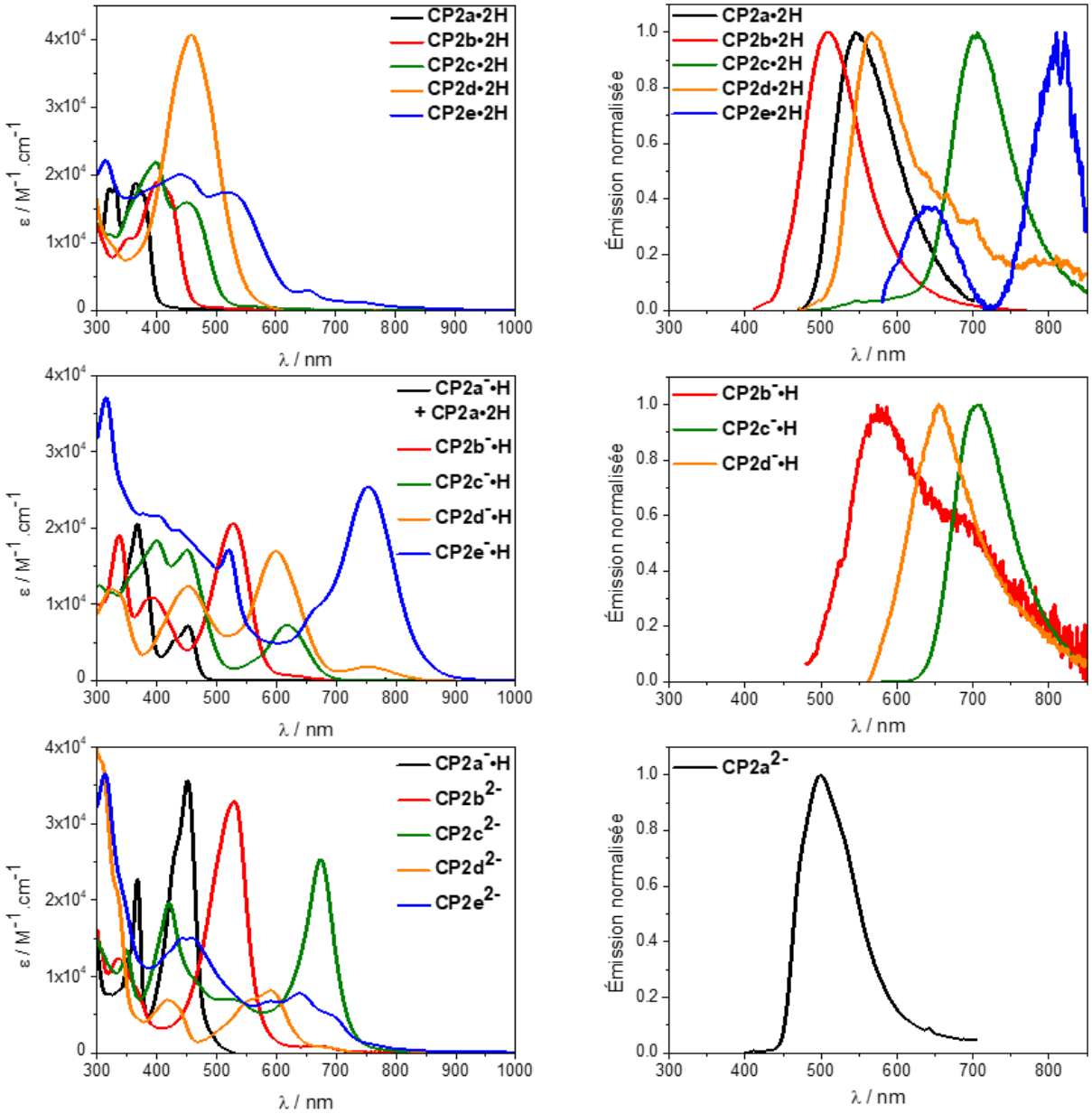


Figure 87 : Récapitulatif des propriétés optiques des différents états de protonation des composés étudiés dans ce chapitre. À gauche l'absorption électronique dans le DMSO, à droite les spectres d'émission correspondants.

Afin d'en apprendre plus sur ces systèmes, des calculs théoriques sont en cours en collaboration avec le Pr. Denis Jacquemin et le Dr. Carmelo Naim. La modélisation des transitions verticales des différentes espèces permettra de déduire les états de protonation au regard des mesures expérimentales.

Jusqu'à présent, ces simulations ont permis de confirmer que l'espèce **CP2a•2H** est bien observée en solution en milieu acide (courbes noire et grise, Figure 88) et devrait présenter une bande d'émission à 414 nm (Figure 88, pointillés bleus à gauche), tandis que l'espèce **q-CP2a•2H**, générée après transfert de proton intramoléculaire à l'état excité, fluoresce à 541 nm (pointillés verte). La fluorescence observée expérimentalement étant situé à 546 nm (tirets rouges), il y a donc bien un phénomène d'ESIPT (Schéma 62). De même, les profils d'absorption théorique et expérimental en milieu basique sont similaires et confirment la présence de l'espèce dianionique **CP2a^{2-}**, dont la fluorescence mesurée expérimentalement est en accord avec la théorie (477 *vs.* 480 nm respectivement).

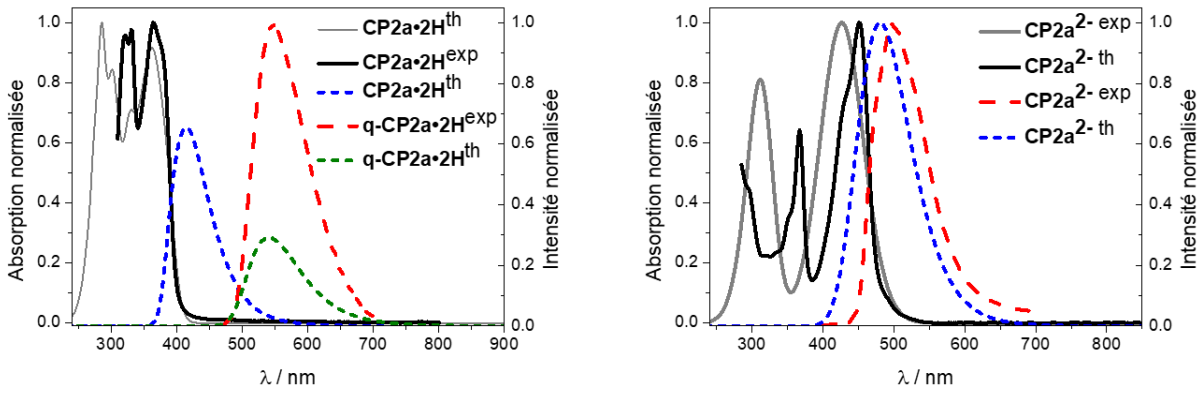
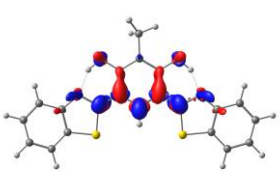
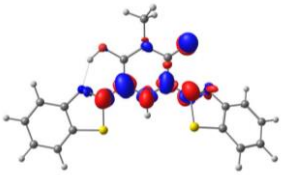


Figure 88 : Spectres d'absorption électronique (traits plein) et émission (tirets) de **CP2a•2H** et **CP2a^{2-}** dans le DMSO. En noir et rouge : courbes expérimentales. En gris, bleu et vert : courbes théoriques. Gauche : en milieu acide. Droite : en milieu basique.

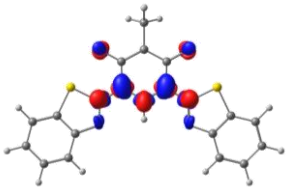
De plus, ces modélisations ont aussi permis de déterminer le déplacement de la densité électronique pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ pour chaque état de protonation de **CP2a** (Figure 89), ainsi que pour son état **q-CP2a•2H** après transfert de proton à l'état excité. Ces données révèlent un transfert de charge entre les deux sous-unités à l'état diprotoné **CP2a•2H** et protoné **CP2a^{-}•H**, avec une transition cyanine pour ce dernier, ainsi qu'un état électronique cyanine pur pour la forme doublement déprotonée **CP2a^{2-}**, ce qui confirme l'état oxonol de tels composés.



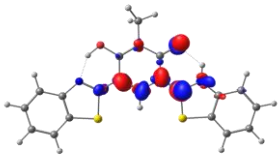
CP2a•2H (S_0-S_1)



CP2a^{-}•H (S_0-S_1)



CP2a^{2-} (S_0-S_1)



q-CP2a•2H (S_0-S_1)

Figure 89 : Déplacement de la densité électronique entre l'état fondamental et le premier état excité pour les différents états de protonation de **CP2a**. Les lobes bleus et rouges représentent une diminution et une augmentation de la densité électronique après absorption, respectivement.

III – D) Conclusion du chapitre III

Au cours de ce chapitre, la synthèse de diverses molécules comportant deux sous-unités oxonols a été réalisée. La Figure 90 reprend les structures des différents **CP2** isolés lors de ces travaux. De plus, les multiples états de protonation de ces espèces ont été étudiés par spectroscopies d'absorption électronique et de fluorescence. Ces expériences ont permis de rationaliser les propriétés de chromophores comportant deux systèmes oxonols couplées, qui étaient jusqu'alors peu documentés.

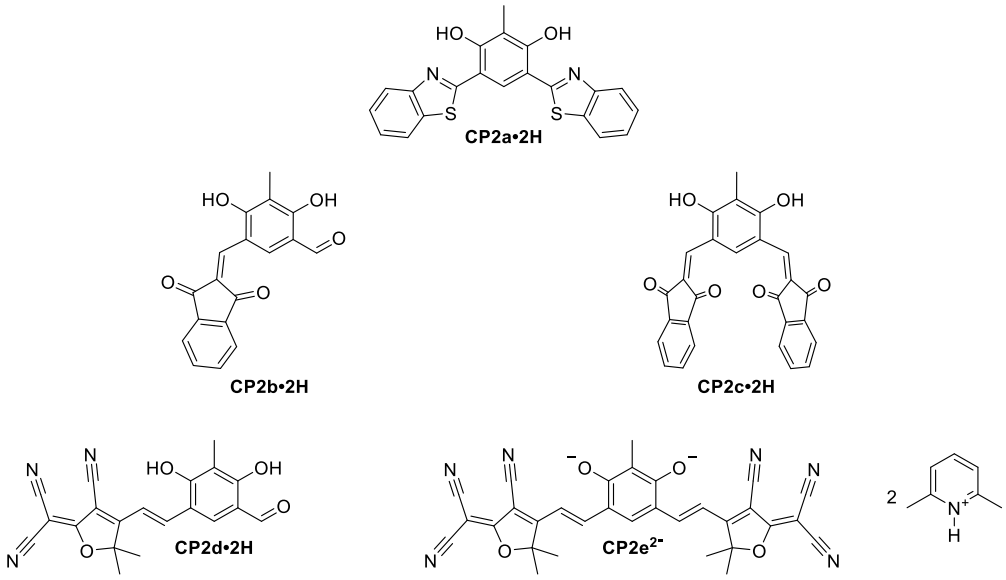


Figure 90 : Rappel des différentes cibles synthétisées au cours de ce chapitre.

Ces expériences ont mis en évidence que ces **CP2** possèdent des propriétés distinctes en fonction du solvant utilisé et du pH du milieu, ce qui a permis d'émettre de solides

hypothèses sur l'état de protonation de chaque molécule dans ces différentes conditions. En effet, les formes neutres **CP2•2H** présentent une absorption intense dans le domaine visible (300–543 nm) ainsi qu'une faible fluorescence jusque dans le PIR (510–810 nm) avec des déplacements de Stokes relativement importants. Les espèces anioniques **CP2^{-}•H** quant à elles montrent des absorptions intenses du domaine visible au domaine PIR (310–750 nm). Néanmoins, ces dernières ne sont pas toutes émissives, et les rendements quantiques de fluorescence restent faibles. Les états dianioniques **CP2^{2-}** permettent en général d'atteindre un déplacement vers le rouge par rapport aux états anioniques, au prix d'une perte des propriétés d'émissions.

III – E) Prolongation et perspectives

III – E) 1) Augmentation du caractère attracteur des sous-unités

Diverses stratégies afin d'augmenter le caractère électroattracteur des extrémités des composés synthétisés sont envisageables. Notamment dans le cas du dérivé d'indane-1,3-dione **CP2c•2H**, où il est potentiellement possible de post-fonctionnaliser avec des groupements dicyanovinyles (Schéma 65), puisque les réactions de condensations avec **TCInda** ont échoué. Néanmoins une limitation notable risque d'être la faible solubilité de **CP2c•2H**.

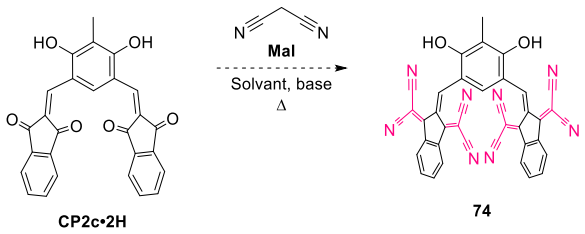


Schéma 65 : Potentiel réaction de post-fonctionnalisation de **CP2c•2H**.

Il est aussi envisageable d'étendre le système π de la sous-unité triméthine. En effet, en milieu basique, la présence d'une fonction carbonyle permettrait la condensation d'une unité de malononitrile **Mal** (Schéma 66). En revanche, il serait nécessaire de choisir judicieusement le solvant afin d'atteindre spécifiquement l'état anionique et ainsi rendre possible la condensation. Les études spectroscopiques ont permis de déduire que les solvants protiques, tels que le méthanol et l'éthanol, favorisaient la présence de ces états anioniques. Des condensations sans ajout de base sont envisageables.

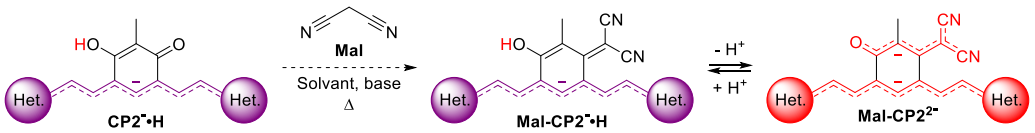


Schéma 66 : Homologation du système π de la sous-unité triméthine par condensation de **Mal**.

III – E) 2) Élongation du système π-conjugué

Une autre idée consisterait à étendre les systèmes π par homologation des accepteurs utilisés ou des fonctions aldéhydes mises en jeu dans les réactions de condensation. L'homologation de $\mathbf{T_O}$ a été discutée dans les perspectives du Chapitre II, se basant sur des condensations de Claisen-Schmidt[245] ou encore en exploitant la réaction de Wittig.[291–293] Des réactions d'homologation du malononitrile **Mal** par condensation avec l'acétaldéhyde ont été décrites dans la littérature, en utilisant de l'alumine ou du bromure de lithium, dans notre cas la réaction a été réalisé en utilisant de l'alumine basique d'activé de Brockmann de type I (Schéma 67).[294,295]

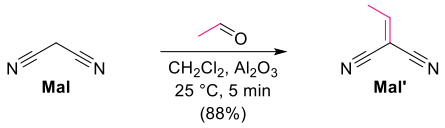


Schéma 67 : Homologation du malononitrile **Mal**.

Toutefois, cette espèce **Mal'** est relativement instable et aucune réaction de condensation n'a pu être réalisée avec cette dernière. Néanmoins, il est possible, bien que non décrit dans la littérature, que des conditions similaires existent afin d'homologuer les dérivés d'indane et le **TCF** (Schéma 68). Pour notre part, les tentatives de ces réactions se sont soldées par plusieurs sous-produits dans le cas de l'indane-1,3-dione **Inda**, probablement par condensation entre deux (ou plus) unités d'indane-1,3-dione,[296,297] et aucune réaction n'a été observée dans le cas du **TCF**.

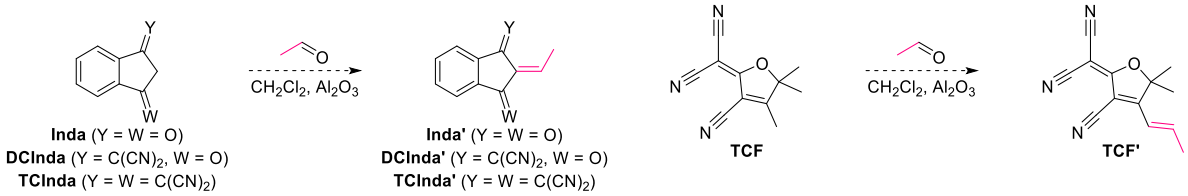


Schéma 68 : Potentielle réactions d'homologation des dérivés d'indane et du TCF.

Ces réactifs permettraient alors la préparation d'espèces **CP2** étendues (Schéma 40). Par exemple, **$CP_9$2e•2H** consisterait en une molécule dianionique très riche en électrons, pouvant être oxydée vers un état quinoïde anionique. Cela consisterait ainsi en une seconde approche pour générer des composés bis-anioniques couplés. L'élongation en undécaméthine oxonol, de manière similaire à ce qui a été décrit dans les perspectives du

chapitre précédent n'apporterait rien de nouveau à ces systèmes, si ce n'est un déplacement des caractéristiques optiques vers les basses énergies. Toutefois, le caractère cyanine du chromophore devient de moins en moins marqué du fait de distorsions de Peierls, au profit d'un caractère dipolaire se traduisant par une augmentation de la BLA ainsi qu'un effet hypochrome marqué.[64]

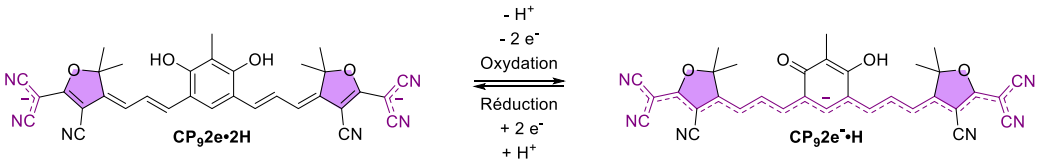


Schéma 69 : Cibles hypothétiques avec deux atomes de carbone supplémentaire.

III – E) 3) Utilisation de nouveaux hétérocycles

Une autre stratégie consiste à introduire un atome possédant de plus grandes orbitales, et donc participant dans le système π-conjugué, comme décrit dans le Chapitre II. Il serait possible de préparer un dérivé de tricyanothiophène **TCT**, en suivant la même procédure que pour la synthèse du **TCF**, mais avec du 3-mercapto-3-méthyle-butan-2-one **77**.[298] Toutefois, ce réactif n'est pas commercial, et devrait être préparé soit par transformation du groupement hydroxyle de la 3-hydroxy-3-méthyl-butan-2-one **61** en bon groupe partant, tel qu'un ester de mésylate ou de tosylate,[299] ou encore par réaction d'Appel sur **61**,[300] suivi par une réaction de substitution nucléophile avec de l'hydrogénosulfure de sodium (Schéma 70). Malheureusement, les rares exemples d'utilisation de **TCT** dans la littérature sont des brevets, et les propriétés optiques ne sont pas mentionnées. Il est néanmoins possible d'envisager la synthèse d'un composé **CP2** afin d'étudier l'impact de la substitution de l'atome d'oxygène par un atome de soufre au sein de l'hétérocycle.

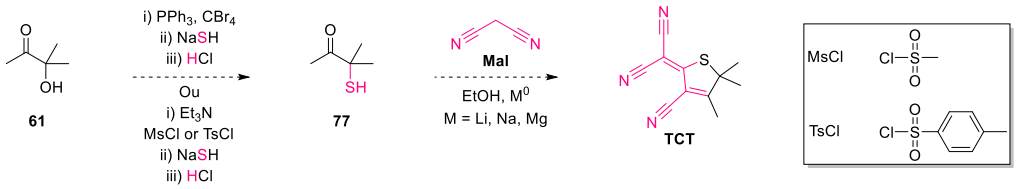


Schéma 70: Voies de préparation possibles du **TCT**.

Bien que la préparation de sélénol[301] et de tellurol[302] soit plus complexe, il est probable que la préparation de dérivés correspondant, **TCS** et **TCTe** soit possible (Figure 91). Toutefois, il est important de noter que ces dérivés de sélénol et de tellurol peuvent être relativement toxiques, ainsi qu'inflammables en présence de dioxygène dans le cas d'alkyltellurol. Ces dérivés pourraient ainsi permettre la synthèse de **CP2**, qui auraient des propriétés graduellement déplacées vers le rouge.



Figure 91: Structure des dérivés TriCyanoSélénophène **TCS** (gauche) et de TriCyanoTellurophène **TCTe** (droite).

III – E) 4) Systèmes dissymétriques

Une dernière perspective intéressante sur ces systèmes acidochromiques serait la préparation de composé asymétriques, présentant un groupement terminal attracteur (un tricyanofurane **TCF** par exemple) et un second groupement donneur (un benzothiazole **BTh**). La préparation de **CP1.5a^{+}•2H** pourrait présenter un challenge synthétique, compte tenu de la faible solubilité des produits de mono-condensation du **TCF** et du **BTh** (respectivement **CP2e•2H** et **33•I**), mais il est probable que l'utilisation de conditions plus dures permettent de pallier ce problème. Le cation **CP1.5a^{+}•2H** pourrait alors atteindre un état méropolyméthine par déprotonation (spontanée) ainsi qu'une forme présentant un couplage entre une sous-unité triméthine oxonol et une seconde de type méropolyméthine (Schéma 71).

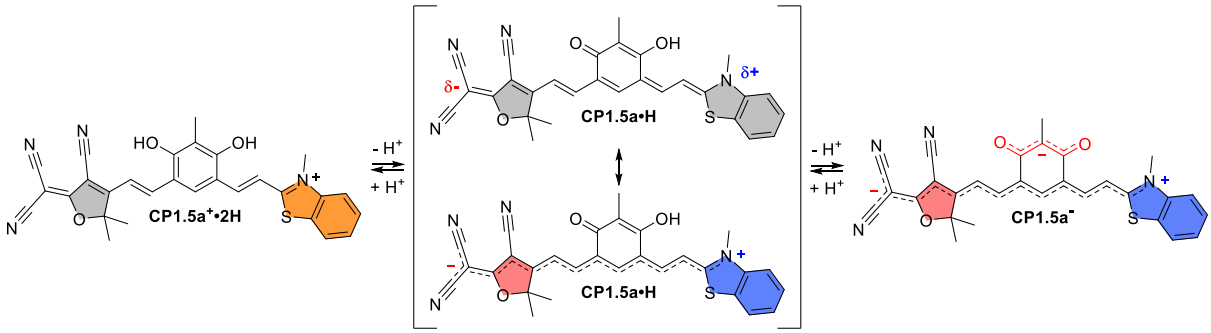


Schéma 71 : Les différents états de protonation de l'espèce hypothétique **CP1.5a^{+}•2H**.

Dans l'éventualité où une telle famille **CP1.5** est synthétisable, il serait alors envisageable de combiner les spécificités observées pour les familles **CP1** et **CP2**. Notamment, il serait alors possible de préparer une espèce spirocylique **sp-CP1.5b•H** ou **sp-CP1.5c•H**, qui présenterait des propriétés acidochromes marquées, à l'instar des espèces dispirocycliques discutées dans le chapitre II, notamment **dsp-CP1a** et **dsp-CP1b**.

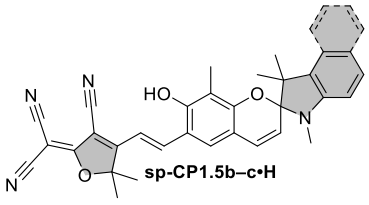


Schéma 72 : Cibles mono-spirocycliques potentielles.

Chapitre IV – Vers des polyméthines couplées étendues dicationiques – CP3

Au cours de ce chapitre, la discussion est portée sur la préparation de nouveaux chromophores constitués d'une sous-unité triméthine et d'une seconde unité cyanine, à partir d'une plateforme de type diaminoisophtalaldéhyde. Au regard de leur distribution électronique, ces composés peuvent être représentés sous une forme dicationique possédant un cycle central aromatique **CP3** ou quinoïde **q-CP3** (Figure 92). Lorsqu'une forme mésomère quinone centrale est privilégiée, ces molécules s'apparentent alors à des polyméthines couplées dicationiques, et il est possible de supposer que ces espèces puissent présenter des bandes d'absorption déplacées vers le PIR.

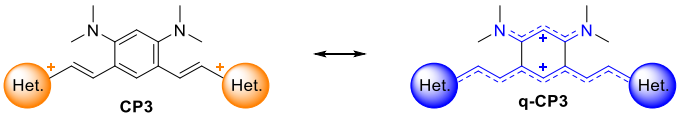


Figure 92 : Formes dicationiques aromatique et quinoïde des composés de la famille **CP3**.

Dans un premier temps, la synthèse des plateformes dérivées de *m*-phénylènediamine est décrite. Cette partie est accompagnée d'un rappel des différents précurseurs hétérocycliques qui sont utilisés pour la préparation des **CP3**. Suite à quoi, les voies d'accès aux dérivés **CP3** sont présentées. Ensuite, les caractéristiques électrochimiques ainsi que les propriétés photophysiques de ces dications sont détaillées. Enfin, une dernière partie est consacrée à la conclusion de ce chapitre, accompagnée d'une section concernant de potentielles perspectives.

IV – A) Synthèse des plateformes dérivées de *m*-phénylènediamine et rappel des précurseurs

Afin d'obtenir des molécules comportant deux hétérocycles terminaux cationiques, il est nécessaire de préparer un dérivé d'isophtalaldéhyde comportant deux fonctions amines tertiaires. La présence de ces deux fonctions amines, en position *méta* l'une par rapport à l'autre, permettra de générer une sous-unité triméthine cyanine. Sur cette plateforme seront ensuite condensés les hétérocycles chargés dont la synthèse a été discutée lors du Chapitre II.[61,63] Ces deux hétérocycles constituent les groupements terminaux de la sous-unité heptaméthine.

La préparation initiale de ces dérivés de *m*-phénylènediamine a consisté en la réalisation d'une double SN_{Ar} sur le 4,6-difluoroisophtalonitrile **3** (synthèse présentée dans le Chapitre II) avec une amine secondaire, permettant ainsi d'obtenir les dérivés bis(diméthylamine) **78**

ou bis(diphénylamine) **80** (Schéma 73). Les fonctions nitriles de **78** sont ensuite réduites en imines par l'action de l'hydrure de diisobutylaluminium (DiBAL-H).[303] Une dernière étape d'hydrolyse acide donne lieu au dérivé d'isophtalaldéhyde **79a**.

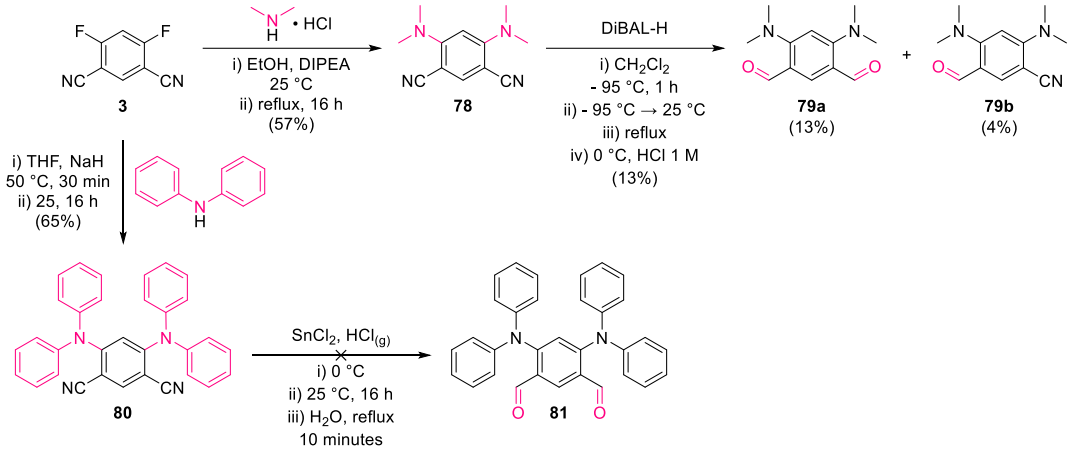
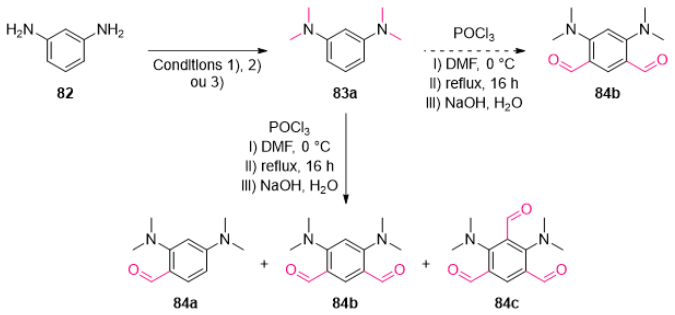


Schéma 73 : Synthèse initiale des plateformes de types *m*-phénylènediamine.

Cependant, la réduction au DiBAL-H est peu efficace du fait de plusieurs limitations. En effet, les étapes de traitements sont compliquées, malgré l'utilisation de tartrate de sodium et de potassium (sel de Rochelle), qui est utilisé afin de piéger l'aluminium du milieu réactionnel par complexation.[304] De plus, les deux produits qui ont été isolés sont le produit de mono-réduction **79b** avec un rendement de 4%, et le produit de double réduction souhaité avec un rendement de 13%. Le choix d'un autre agent réducteur s'est avéré compliqué, étant donné que les autres agents réducteurs communs, tels que $LiAlH_4$, $NaBH_4$, $NaBH_3CN$ ou encore $NaBH(AcO)_3$, réduisent les fonctions nitriles jusqu'à l'amine primaire. D'autres méthodes de réduction sont toutefois possibles, telle que la réduction de Stephen,[305] qui consiste en l'utilisation de chlorure d'étain anhydre en présence de chlorure d'hydrogène. Néanmoins, ces conditions impliquent la préparation de chlorure d'hydrogène gazeux afin de saturer le milieu réactionnel. Le chlorure d'hydrogène a donc été généré par addition goutte-à-goutte d'HCl concentré sur du $CaCl_2$.[306] Toutefois, cet essai de réduction, réalisé sur le dérivé **80**, a échoué.

Une autre stratégie consiste l'utilisation de *m*-phénylènediamine **82**. En effet, une première étape de tétra *N*-méthylation, soit par amination réductrice,[171,307] soit par *N*-alkylation avec des agents alkylants tels que le diméthylsulfate ou l'iodométhane,[308] suivie d'une seconde étape de formylation mettant en jeu des conditions de réaction de Vilsmeier-Haack (Figure 93).[309,310]



Réaction	Conditions	Rendement
1	i) CH_2O_{aq}, $NaBH_3CN$ MeCN, 25 °C, 30 min ii) AcOH, 25 °C, 1 h	9%
2	i)K_2CO_3, Toluène 50 °C, 30 min ii) Me_2SO_4, 110 °C, 16 h	17%
3	CH_3I, K_2CO_3, 18C6 MeCN, reflux, 24 h	88%[a]

Figure 93 : Gauche : tentative de synthèse du dérivé **86b**, droite : les différentes conditions d'alkylation mises en jeu. [a] : produit penta-*N*-methylé cationique **83b**.

Toutefois, cette stratégie ne semble pas viable. En effet, la seconde étape de formylation par réaction de Vilsmeier-Haack a entrainé la formation d'un mélange de trois produits majoritaires : l'espèce mono-formylée **84a**, di-formylée **84b** et tri-formylée **84c** dont la séparation par colonne chromatographique s'est avérée difficile.

Pour pallier ce problème, une stratégie analogue à celle mise en place dans le Chapitre II a été réalisée, consistant en une synthèse d'aldéhyde de Bouveault.[155] Des exemples d'*ortho*-bromation sur des dérivés de *m*-phénylènediamine sont décrits dans la littérature avec utilisation de *N*-bromosuccinimide (NBS).[311,312] L'utilisation de dibrome en présence de fer métallique a permis la préparation du 1,5-dibromo-2,4-bis(diméthylamine)benzène **85**. Toutefois, la synthèse d'aldéhyde de Bouveault a échoué, ne permettant d'isoler que du produit déshalogéné **83a**, ce qui laisse supposer que l'échange halogène-lithium a bien eu lieu, mais que l'espèce dianionique ainsi générée n'était pas suffisamment nucléophile pour attaquer la fonction aldéhyde du DMF introduit dans le milieu réactionnel (Schéma 74). Il est possible que l'utilisation d'un agent coordonnant du lithium, tel que le tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), exacerbe la nucléophilie de l'intermédiaire bis-lithien. D'autres stratégies telles que la formylation par usage d'acétate de formamidine en présence d'anhydre acétique, ainsi qu'en suivant une approche de formylation de Rieche en utilisant du 1,1-dichlorodiméthyléther en présence de $TiCl_4$, ont été expérimentées, sans succès.[158,313]

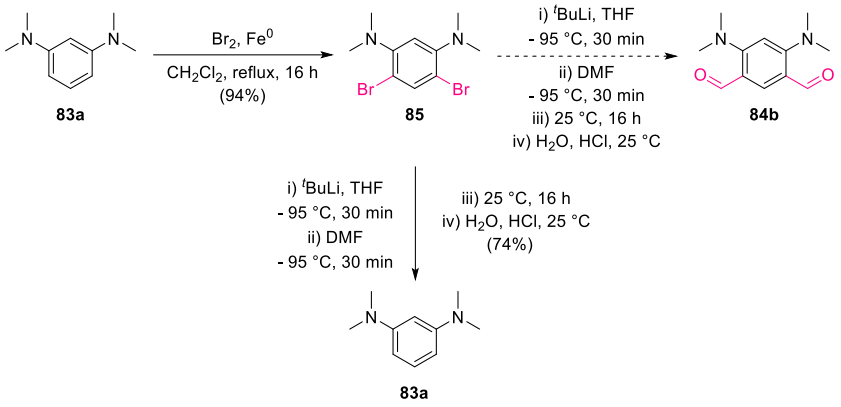


Schéma 74 : Tentative de synthèse d'aldéhyde de Bouveault sur **83a**.

Malgré les échecs précédents, il est évident que l'emploi d'une formylation de Vilsmeier-Haack reste la meilleure stratégie pour introduire des fonctions carbaldéhydes sur les dérivés de *méta*-phénylènediamine. Néanmoins, la réactivé de la position centrale pose problème. Deux stratégies ont été employées pour pallier ce problème : l'utilisation de groupements *N*-alkyles encombrants ou la protection de cette position centrale afin d'empêcher la réaction entre les deux atomes d'azote. Du 2-iodopropane a été utilisé dans un premier temps afin d'encombrer les fonctions amines tertiaires, ce qui a permis d'obtenir le composé **86** avec un faible rendement de 9% (Schéma 75). Toutefois, la seconde étape de formylation a échoué.

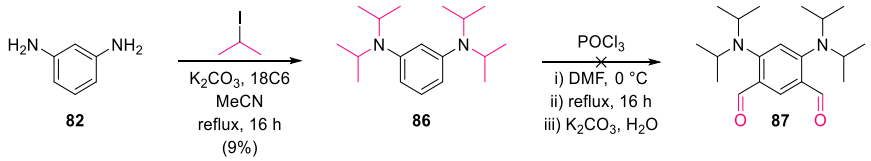


Schéma 75 : Tentative d'encombrement des atomes d'azotes afin d'empêcher une formylation en position centrale.

L'utilisation de 1-bromobutane a été envisagée conformément à la littérature.[309] Cette stratégie a permis d'isoler le dérivé $\mathbf{B_N}$ avec un rendement global de 40% sur deux étapes de synthèses (Schéma 76). L'hypothèse concernant l'encombrement de la position centrale causé par les substituants *N*-alkyles semble donc correcte, puisqu'à partie du dérivé tétrabutylé **88**, seuls les produits de mono-formylation et de di-formylation $\mathbf{B_N}$ ont été détectés dans le brut réactionnel après traitement de la réaction.

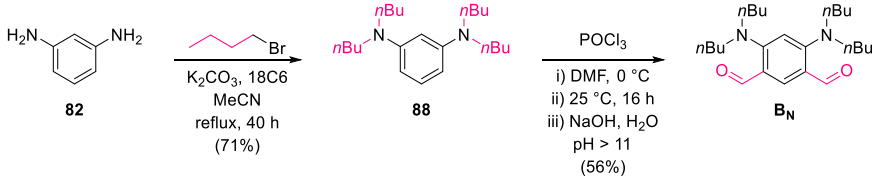


Schéma 76 : Synthèse du dérivé $\mathbf{B_N}$ par réactions de *N*-alkylation, puis de Vilsmeier-Haack.

La seconde stratégie consistant à utiliser une « protection » en position centrale a été réalisée avec du 2,6-diaminotoluène **89**. La réaction de *N*-alkylation a été réalisée avec du iodométhane, afin d'obtenir le dérivé tétraméthylé **90**, qui a ensuite été soumis à des conditions de formylation de Vilsmeier-Haack, ce qui a permis d'isoler $\mathbf{T_N}$ avec un rendement global de 16% (Schéma 77). Le fait de protéger cette position avec un groupement méthyle présente donc stratégie viable, avec certes, un rendement global plus faible, mais des optimisations sont probablement possibles.

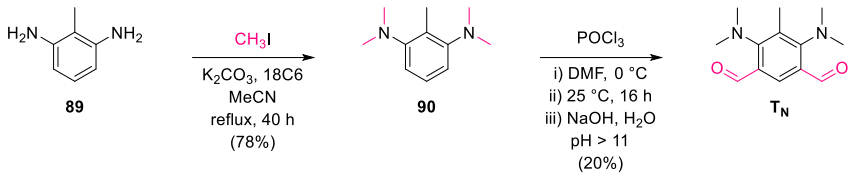


Schéma 77 : Synthèse du dérivé $\mathbf{T_N}$ par réaction de *N*-alkylation, puis de Vilsmeier-Haack.

De plus, étant donné que l'objectif de ce chapitre est de générer des systèmes dicationiques couplés pouvant être stabilisés par mésomérie, il est alors possible de comparer les deux familles qui seront synthétisées dans la partie suivante, notée **CP3** pour les dérivés du benzène, et **CP3'** pour les dérivés du toluène. En effet, les groupements alkyles possèdent un effet inductif donneur qui permet de stabiliser une charge positive par hyperconjugaison. L'hypothèse est que les dérivés **CP3'** synthétisés par la suite pourraient alors présenter des propriétés optiques différentes des espèces **CP3**. Les réactions de condensation discutées dans la partie suivante ont été réalisées avec les hétérocycles chargées présentés en Figure 94, dont la synthèse a été décrite dans le Chapitre II.

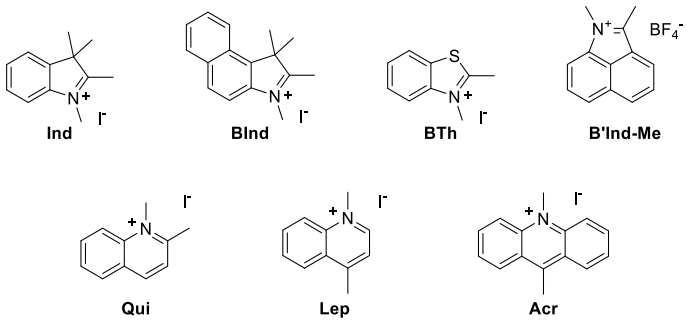


Figure 94 : Structure des hétérocycles qui seront introduits en tant que groupements terminaux dans ce chapitre.

IV – B) Synthèse des polyméthines couplées **CP3**

Cette partie est consacrée à la synthèse de dérivés dicationiques obtenus par condensations d'hétérocycles sur une plateforme bis-aldéhyde aromatique $\mathbf{B_N}$ ou $\mathbf{T_N}$. Les nouveaux chromophores sont ainsi nommés **CP3** (ou **CP3'**), suivi d'un suffixe lettré en fonction de la nature de l'hétérocycle condensé. La stratégie utilisée consiste à mettre en réaction $\mathbf{B_N}$ avec 2,1 équivalents de composés cationiques, dans de l'éthanol à 95 °C en présence d'une quantité catalytique de pipéridine (Schéma 78). Ce protocole a permis d'isoler le composé **CP3a** sous forme de sel d'iodure avec un rendement de 2%, qui a ensuite été converti en sel de tétrafluoroborate par lavage avec une solution aqueuse de $NaBF_4$ à 0,1 M. Ce faible rendement peut potentiellement être expliqué par une faible réactivité de la fonction aldéhyde restante après la première condensation. En effet, cette réaction a aussi permis d'isoler le produit de mono-condensation $\mathbf{CP3a_1}$ avec un rendement de 33%. Une réactivité analogue est observable dans le cas de condensation du dérivé **BInd**, où cette fois-ci la métathèse d'anion a été réalisée directement dans le milieu réactionnel avec ajout de HBF_4 concentré aqueux (48% massique) et agitation pendant environ 1 heure à température ambiante, ce qui a mené à l'obtention de **CP3b** avec un rendement de 3% après purification par colonne chromatographique.

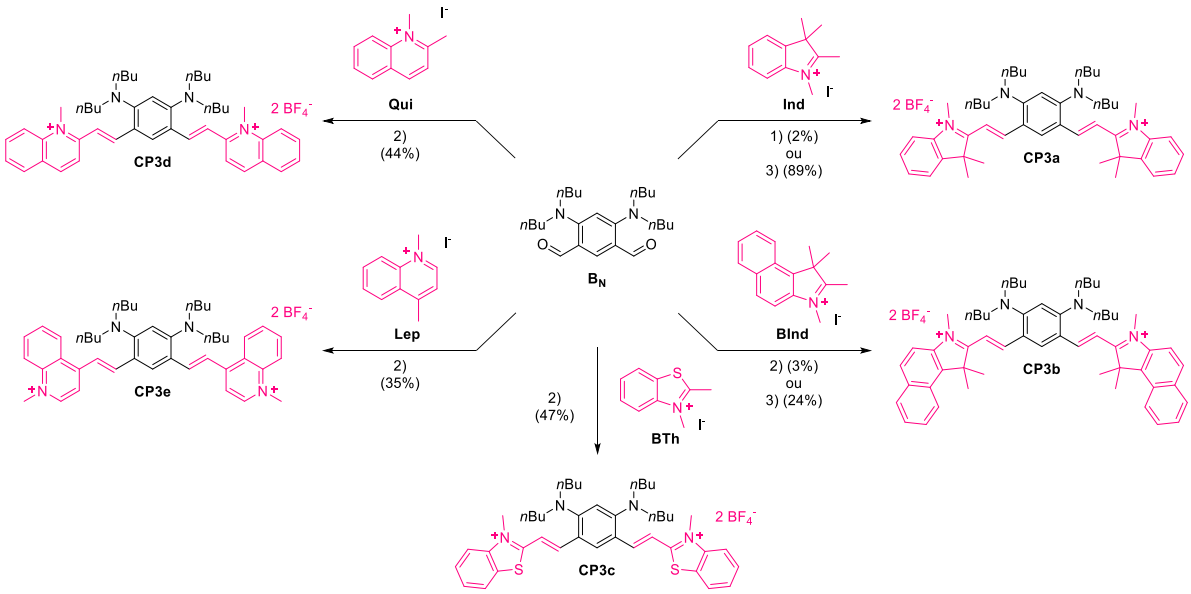


Schéma 78 : Synthèses des composés **CP3** par condensation. 1) EtOH, pipéridine, 95 °C, 16 h, puis $NaBF_4$ (0,1 M_{aq}), 2) EtOH, pipéridine, 95 °C, 16 h puis HBF_4 (48%, aq), 25 °C, 2 h, 3) EtOH, $AcONH_4$, 70 °C, 6 h puis HBF_4 (48%, aq).

De manière intéressante, l'application de ces mêmes conditions réactionnelles avec les dérivés de benzothiazolium **BTh**, quinaldinium **Qui** et de lépidinium **Lep** ont permis l'obtention des produits de doubles condensations **CP3c**, **CP3d** et **CP3e** avec des

rendements modérés (47%, 44% et 35% respectivement) après purification par colonne chromatographique. De plus, l'analyse des bruts réactionnels par RMN ^{1}H n'a pas mis en évidence la présence de produits de mono-condensation, ce qui remet en cause l'hypothèse du manque de réactivité de la fonction aldéhyde après la première condensation. Une autre hypothèse est que **CP3a** et **CP3b** sont instables dans ces conditions réactionnelles et sont consommés pour engendrer une nouvelle espèce. Cette supposition est probable puisqu'une fraction bleue, largement majoritaire, avait été isolée par colonne chromatographique, mais aucun signal cohérent n'était présent lors de l'analyse par RMN ^{1}H. Des conditions de réactions plus douces, utilisant une quantité catalytique d'acétate d'ammonium, ont été utilisées et ont permis d'isoler ces deux composés avec un meilleur rendement (89% et 24%, respectivement) (Schéma 78). Néanmoins, la fraction bleue mentionnée auparavant était toujours présente lors de la purification par colonne chromatographique, mais en moindre quantité cette fois-ci.

Des essais de condensation du benzo[*cd*]indolium **B'Ind-Me** ont été réalisés sur $\mathbf{B_N}$ sans succès, que ce soit en utilisant une quantité catalytique de pipéridine avec des conditions dures, ou d'acétate d'ammonium en conditions plus douces. Dans les deux cas, le produit de départ $\mathbf{B_N}$ était toujours présent dans le brut réactionnel, ainsi qu'une multitude de pics peu intenses supplémentaires, incohérents avec les structures attendues. D'autres essais ont été réalisés avec le 9-méthylacridinium **Acr**, mais malgré sa structure proche de **Lep** les tentatives se sont révélées infructueuses (Schéma 79).

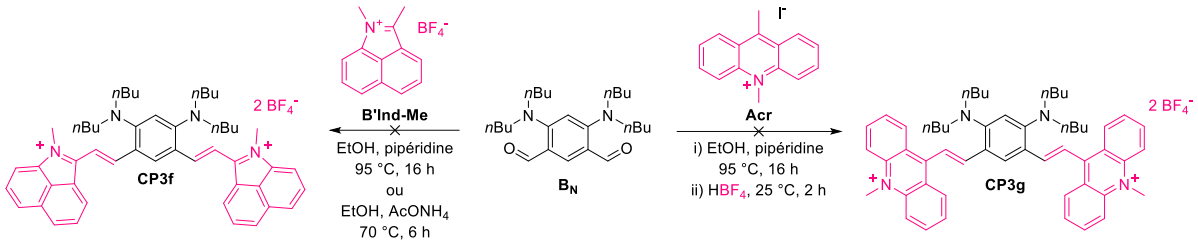


Schéma 79 : Tentatives de synthèse de **CP3f** et de **CP3g**.

De manière analogue avec la synthèse des dérivés de **CP3** (Schéma 78), la seconde série basée sur le bis-aldéhyde $\mathbf{T_N}$ a été obtenue en réalisant des réactions de condensation de Knoevenagel dans l'éthanol absolu, avec une quantité catalytique de pipéridine, suivi d'une métathèse d'anion *in situ* par ajout d'une solution aqueuse concentrée d'HBF_4. Le précipité ainsi formé a été filtré et lavé à l'éthanol. Cette méthode a permis d'obtenir les dérivés **CP3'c**, **CP3'd** et **CP3'e** avec des rendements modérés voire excellents (75%, 96% et 93% respectivement) (Schéma 80). Toutefois, ces conditions n'ont pas permis d'isoler les dérivés incorporant des hétérocycles (benzo)indoleniums **CP3'a** et **CP3'b**. La stratégie employée précédemment et faisant appel à une quantité catalytique d'acétate d'ammonium s'est révélée efficace une fois de plus, permettant ainsi d'isoler les composés **CP3'a** et

CP3'b après purification par colonne chromatographique sur gel de silice avec des rendements de 39% et 35% respectivement.

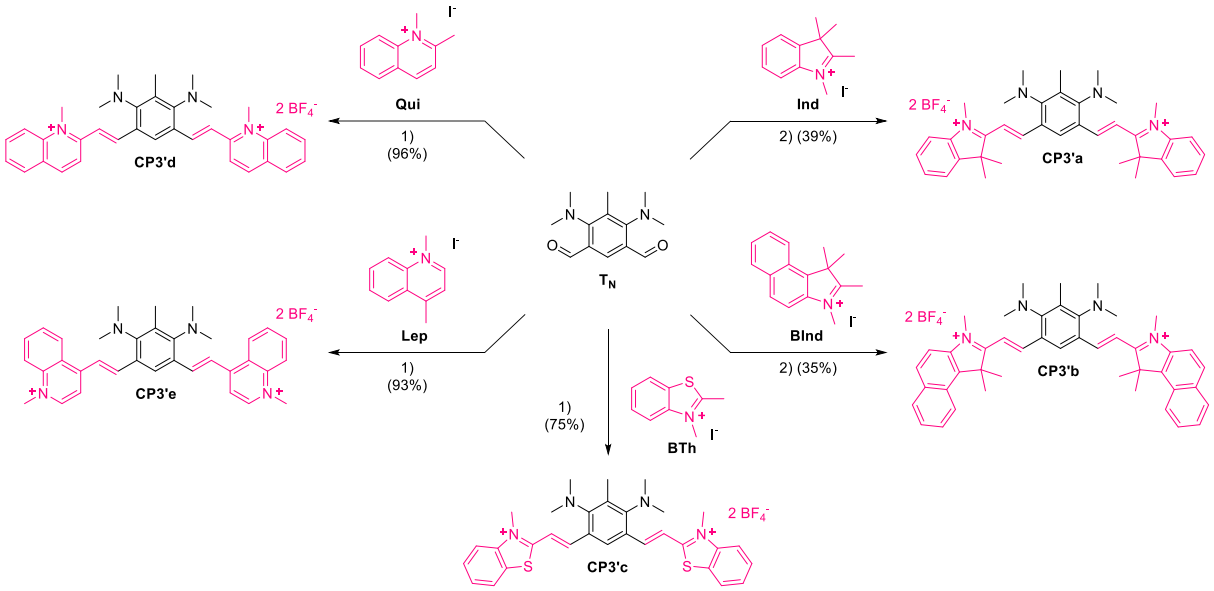


Schéma 80 : Synthèses des composés **CP3'** par condensation. 1) EtOH, pipéridine, 95 °C, 16 h puis HBF_4 (48%, aq), 25 °C, 2 h, 2) EtOH, $AcONH_4$, 70 °C, 6 h puis HBF_4 (48%, aq).

Des essais de condensation avec le benzo[*cd*]indolium **B'Ind-Me** ont aussi été réalisés dans les mêmes conditions qu'avec $\mathbf{B_N}$ (Schéma 79). Ces tentatives ont, sans surprise, échoué, et n'ont permis d'observer que la dégradation du réactif hétérocyclique **B'Ind-Me** (Schéma 81). L'acridinium **Acr** n'a pas été mis en réaction avec $\mathbf{T_N}$, puisqu'il est fort probable que la réaction se solde par un échec, de par les similitudes de réactivités observées entre $\mathbf{B_N}$ et $\mathbf{T_N}$.

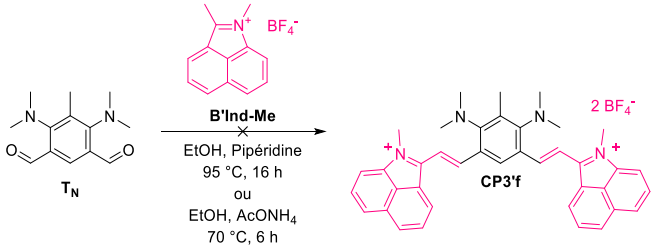


Schéma 81 : Tentative de synthèse de **CP3'f**.

Les chromophores cibles obtenus sous forme de poudres orange–rouge, à savoir **CP3a–e** dans la série dérivé du benzène et **CP3'a–e** dans la série toluénique, ont été caractérisés de la manière la plus exhaustive possible, comme cela a été le cas jusqu'à présent. Une étude électrochimique ainsi que des propriétés optiques de ces molécules sont discutées dans les sections suivantes.

IV – C) Étude électrochimiques des composés **CP3** et **CP3'**

Les composés **CP3** et **CP3'** ont été étudiés par voltamporémétrie cyclique (CV) au sein du laboratoire par le Pr. Gabriel Canard, afin de rationaliser leur comportement rédox. Intéressons-nous tout d'abord aux dérivés **CP3**, pour lesquels de multiples processus d'oxydation sont observées ; deux pour les dérivés d'indole **CP3a** et **CP3b** et quatre pour les dérivés de **CP3c**, **CP3d** et **CP3e** (Figure 95). Pour **CP3a**, la faible quantité de produit disponible induit un voltampérogramme bruité, toutefois, il est possible de déterminer deux oxydations non-réversibles, à 1,11 et 1,21 V *vs* SCE, ainsi que trois vagues de réduction à -0,57, -0,68 et -0,79 V. Quand l'indole est benzannulé, la première oxydation est plus difficile (1,18 V), mais devient un processus réversible, la seconde oxydation est, quant à elle, bien plus difficile à réaliser (1,58 V), les réductions sont cependant peu affectées et sont comprises entre -0,69 et -0,53 V. Pour les trois autres composés, **CP3c**, **CP3d** et **CP3e**, la première oxydation est considérée comme *pseudo*-réversible et est facilitée, avec pour chaque dérivé un potentiel respectif de 0,42, 0,41 et 0,40 V *vs* SCE. Cette tendance (oxydation facilitée) est accompagnée d'une diminution de l'écart électrochimique, qui est compris entre 1,05–1,71 eV en fonction du substituant, avec un écart le plus bas estimé à 1,05 eV pour **CP3c** et **CP3d**.

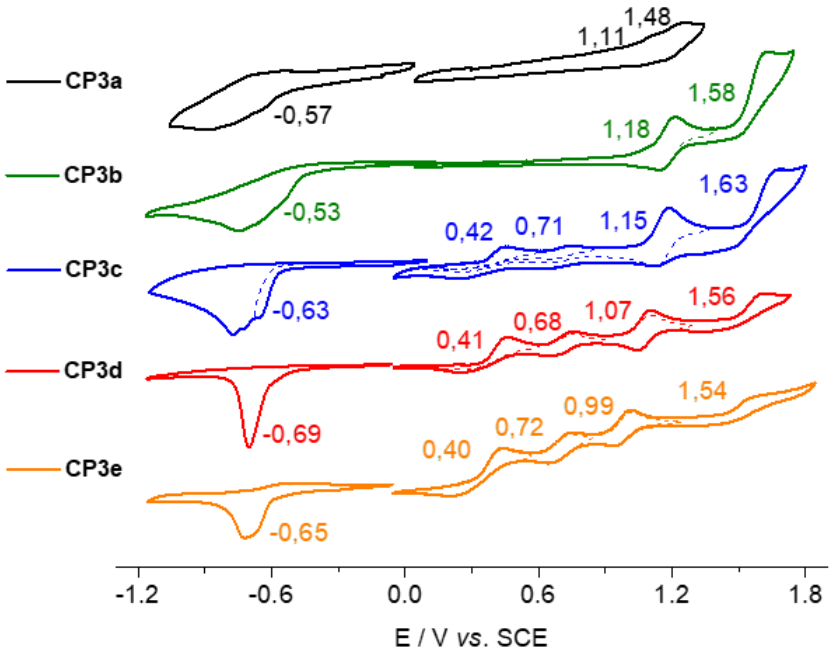


Figure 95: Diagrammes de voltampérométrie cyclique (ligne) et études de réversibilité (tirets) des espèces dérivées de la série **CP3**, enregistrés dans l'acétonitrile (+0,1 M (nBu)$_4$NBF$_4$).

Les composés dérivés de **CP3'** présentent un comportement similaire. Toutefois, ces derniers ont des potentiels d'oxydation légèrement plus faibles, indiquant qu'ils sont légèrement plus faciles à oxyder (E_{ox} = 1,22, 0,40, 0,39, 0,36 et 0,41 V, respectivement

pour **CP3'a**, **CP3'b**, **CP3'c**, **CP3'd** et **CP3'e**). La première réduction est, quant à elle, légèrement plus difficile de par l'introduction du groupement méthyle, et son potentiel est compris entre -0,68 et -0,61 V. En outre, les gaps électrochimiques pour les composés de la série **CP3'** sont sensiblement les mêmes que pour la série **CP3**. De manière surprenante, là où la première oxydation de **CP3a**, **CP3b** et **CP3'a** est comprise entre 1,11 et 1,22 V, **CP3'b** présente une première oxydation dès 0,40 V. Ce comportement singulier peut être rationalisé par une potentielle stabilisation de l'état oxydé électrochimique par l'introduction du groupement méthyle, mais reste pour le moins difficile à expliquer.

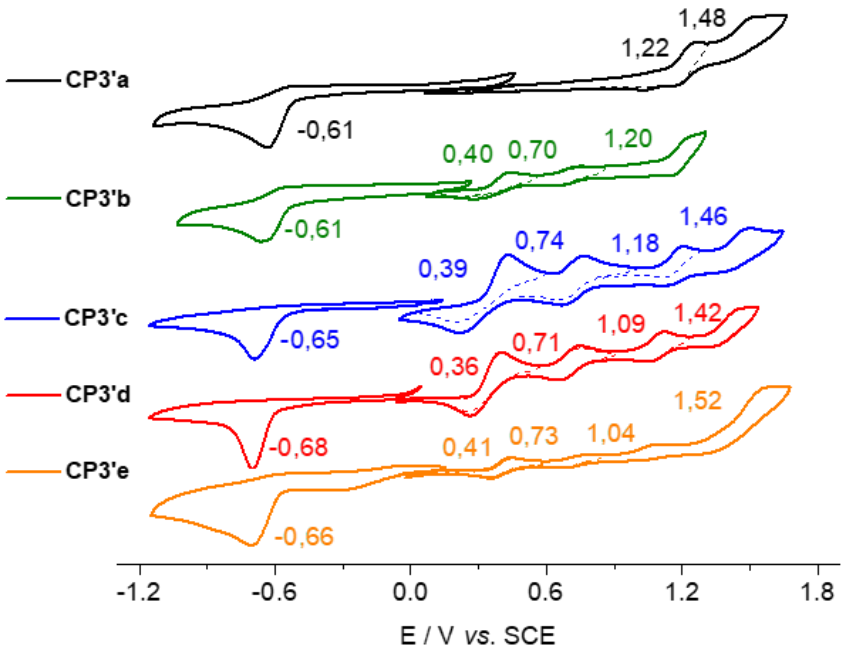


Figure 96: Diagrammes de voltampérométrie cyclique (ligne) et études de réversibilité (tirets) des espèces dérivées de la série **CP3'**, enregistrés dans l'acétonitrile (+0,1 M (nBu)$_4$NBF$_4$).

Concernant les processus d'oxydation et de réduction, la réduction d'indolium en hydroindole ainsi que celle de dérivés de quinolinium en hydroquinoline ou dihydroquinoline est documentée dans la littérature, et est généralement réalisée avec un agent réducteur tel que du $NaBH_4$,[314,315] dans le cas de dérivé de thiazolium, du cyanoborohydrure de sodium permet la réduction en dihydrothiazole.[316] Aussi, une étude cinétique a permis de mettre en évidence que la forme réduite peut jouer le rôle d'agent réducteur vis-à-vis de la forme oxydée.[317] Il est donc probable que ces processus soient observés en réduction, il est de plus possible que la réduction d'une unité impacte la réduction de la seconde unité, ce qui permettrait d'expliquer la présence de plusieurs processus indiscernables en réduction. Du côté des processus d'oxydation, il est difficile de se prononcer sur la nature des produits d'oxydation sans une étude plus approfondie, bien qu'il soit probable que les fonctions amines tertiaires aromatiques puissent être oxydées en iminiums.

L'ensemble des valeurs de ces potentiels rédox est compilé dans le Tableau 7 ci-dessous, accompagné de la valeur de gap électrochimique pour chaque espèce.

Tableau 7: Compilation des potentiels d'oxydoréduction[a] des composés **CP3** et **CP3'**, mesuré dans l'acétonitrile.

Composé	réduction			oxydation				ΔE
	$E_{1/2}$ red_3	$E_{1/2}$ red_2	$E_{1/2}$ red_1	$E_{1/2}$ ox_1	$E_{1/2}$ ox_2	$E_{1/2}$ ox_3	$E_{1/2}$ ox_4	(eV)
CP3a	-0,79 (-0,83)[b]	-0,68 (-0,73)[b]	-0,57 (-0,61)[b]	1,11 (1,14)[b]	1,21 (1,24)[b]	-	-	1,68
CP3b	-0,72 (-0,75)[b]	-0,63	-0,53	1,18 (69)[c]	1,58 (1,63)[b]	-	-	1,71
CP3c	-0,76 (-0,78)[b]	-0,71 (-0,73)[b]	-0,63 (-0,66)[b]	0,42 (0,45)[b]	0,71 (99)[c]	1,15 (69)[c]	1,63 (1,69)[b]	1,05
CP3d			-0,69 (-0,70)[b]	0,41 (0,44)[b]	0,68 (106)[c]	1,07 (63)[c]	1,56 (1,62)[b]	1,10
CP3e			-0,65 (-0,72)[b]	0,40 (0,44)[b]	0,72 (112)[c]	0,99 (66)[c]	1,54 (1,63)[b]	1,05
CP3'a			-0,61 (-0,64)[b]	1,22 (1,26)[b]	1,48 (1,56)[b]			1,83
CP3'b			-0,61 (-0,67)[b]	0,40 (0,44)[b]	0,70 (0,75)[b]	1,20 (1,26)[b]		1,01
CP3'c			-0,65 (-0,69)[b]	0,39 (0,43)[b]	0,74 (96)[c]	1,18 (71)[c]	1,46 (1,49)[b]	1,04
CP3'd			-0,68 (-0,70)[b]	0,36 (0,40)[b]	0,71 (101)[c]	1,09 (67)[c]	1,42 (1,48)[b]	1,04
CP3'e			-0,66 (-0,71)[b]	0,41 (0,44)[b]	0,73 (109)[c]	1,04 (118)[c]	1,52 (1,61)[b]	1,07

[a] Potentiel de demi-vague (V *vs* SCE) dans l'acétonitrile avec un sel de fond (nBu)$_4$NBF$_4$ (0,1 M), avec une électrode de platine et une vitesse de scan de 100 mV.s^{-1}. [b] Les valeurs des potentiels de pics Ep_a et/ou Ep_c pour les processus irréversibles. [c] La valeur ΔEp (en mV) pour les processus réversibles.

IV – D) Étude des propriétés optiques

IV – D) 1) Spectroscopie d'absorption électronique en solution

Cette section est consacrée à l'investigation des propriétés de solvatochromisme des espèces **CP3** et **CP3'**, en solution à des concentrations aux alentours de 2×10^{-5} mol.L^{-1}.

Ces dérivés sont globalement assez solubles dans une gamme étendue de solvant, avec tout de même une solubilité accrue dans le cas des dérivés de **CP3**, de par la présence de quatre groupements butyles. Mesurer l'absorption de tels chromophores dans différents solvants est particulièrement intéressant afin d'identifier de potentielles variation de structures électroniques (*i.e.* cycle central aromatique *vs* quinoïde) induites par la polarité de l'environnement. La polarité relative des solvants est présentée dans le tableau en Annexe 8. On note que, malgré la présence de deux fonctions amines tertiaires protonables, ces molécules ne montrent pas de charactère acidochrome.

Dans un premier temps, l'espèce **CP3a$_1$**, qui comporte un hétérocycle indole, a été dissoute dans différents solvants afin d'établir un point de comparaison entre ce dérivé mono-condensé et le produit de double condensation **CP3a** (Figure 97). **CP3a$_1$** présente une absorption intense à 568 nm dans le CH_2Cl_2 ($\varepsilon = 4{,}4\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$), solvant présentant le déplacement bathochrome le plus notable (compris entre 680 et 1050 cm^{-1} en fonction des solvants comparés avec le CH_2Cl_2). L'ajout d'un second hétérocycle (**CP3a**) induit un déplacement attendu de 827 cm^{-1} ($\Delta\lambda$ = 29 nm) vers les basses énergies, accompagné cependant d'un effet hypochrome ($\varepsilon^{597} = 2{,}2\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$). De manière prévisible, varier le caractère donneur de l'hétérocycle engendre des déplacements notables de l'absorption. En effet, avec des groupements terminaux benzoindoles (**CP3b**), l'absorption est déplacée à 600 nm dans le CH_2Cl_2, tandis elle est décalée à 568 nm avec des hétérocycles benzothiazoles (**CP4c**). Parmi les dérivés de quinoléines, **CP3d** présente une bande centrée à 516 nm, ainsi qu'un épaulement à 572 nm, alors que dans le cas de **CP3e**, qui présente un système π plus étendu, ces bandes se retrouvent respectivement à 553 et 609 nm. De manière générale, les maxima d'absorption sont déplacés vers les basses énergies dans le CH_2Cl_2.

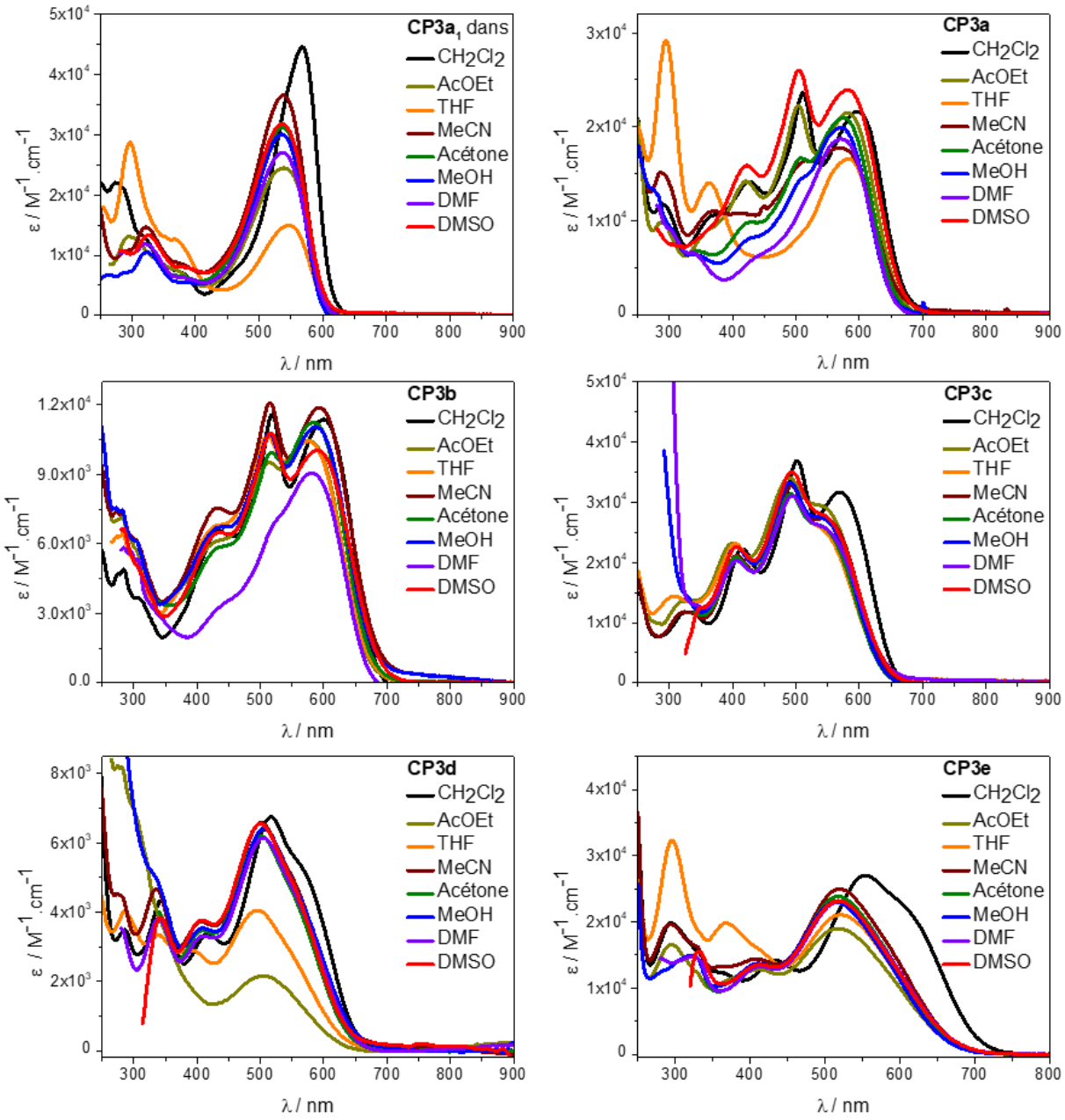


Figure 97 : Spectres d'absorption électronique des **CP3** acquis dans différents solvants.

Concernant les dérivés méthylés de la série **CP3'**, un déplacement vers les hautes énergies est généralement observé comparé çà la série précédente (Figure 98). En effet, dans le cas de **CP3'a** et de **CP3'b**, qui incorporent respectivement deux indoles et deux benzo[*e*]indoles, les maxima d'absorption sont déplacés à 562 et 575 nm, soit un déplacement hypsochrome compris entre 700–1000 cm^{-1}. Dans le cas de **CP3'c**, **CP3'd** et **CP3'e**, la bande la plus intense est aussi sujet à un déplacement hypsochrome. Néanmoins, une bande d'absorption peu intense apparaît dans le domaine des basses énergies dans certains solvants (*cf.* zooms de la Figure 98). En effet, pour **CP3'c** ce massif d'absorption à basse énergie apparaît à 706 nm (ε = 1,2×10^3 $M^{-1}.cm^{-1}$, CH_2Cl_2), 687 nm (ε = 1,0×10^3 $M^{-1}.cm^{-1}$, DMSO & DMF), 685 nm (ε = 1,3×10^3 $M^{-1}.cm^{-1}$, acétone), 679 nm (ε = 9,5×10^2

$M^{-1}.cm^{-1}$, acétonitrile) et n'apparaît pas dans le méthanol. Pour **CP3'd**, qui est constitué de deux hétérocycles quinaldine, cette bande apparaît à 725 nm ($\varepsilon = 5{,}2\times10^{2}$ $M^{-1}.cm^{-1}$, CH_2Cl_2), 705 nm ($\varepsilon = 1{,}3\times10^{3}$ $M^{-1}.cm^{-1}$, DMF & acétone), 703 nm ($\varepsilon = 1{,}0\times10^{3}$ $M^{-1}.cm^{-1}$, DMSO), 701 nm ($\varepsilon = 5{,}1\times10^{2}$ $M^{-1}.cm^{-1}$, acétonitrile) mais n'apparaît pas non plus dans le méthanol. Dans le cas de **CP3'e**, cette bande apparaît à 779 nm ($\varepsilon = 1{,}1\times10^{3}$ $M^{-1}.cm^{-1}$, acétone) et à 770 nm ($\varepsilon = 1{,}7\times10^{3}$ $M^{-1}.cm^{-1}$, DMF).

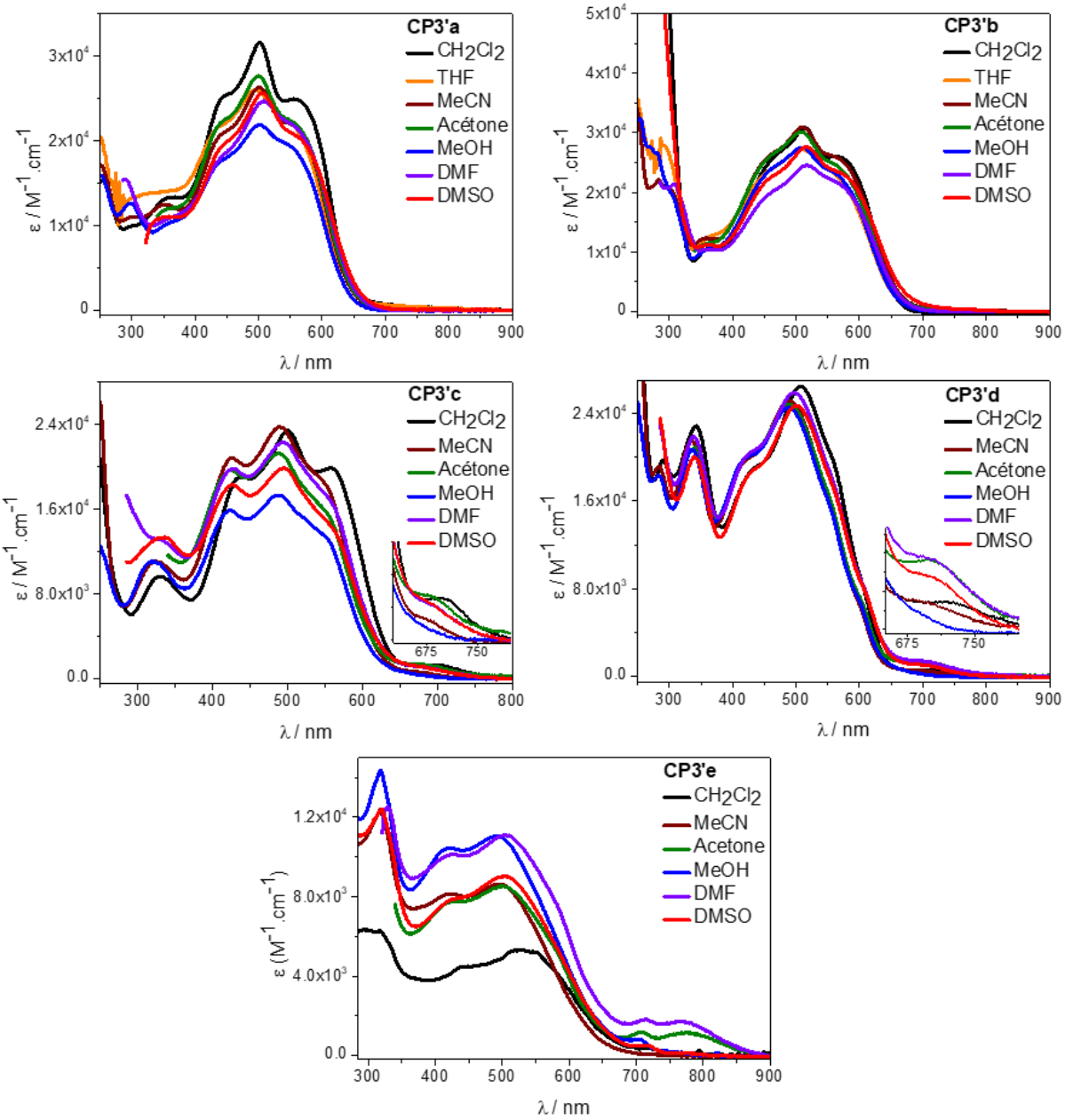


Figure 98 : Spectres d'absorption électronique des **CP3'** acquis dans différents solvants.

De manière générale, les composés de la série **CP3'** ont des transitions électroniques dans un domaine d'énergie plus élevée que ceux de la série **CP3**, ce qui se traduit par un déplacement hypsochrome des bandes d'absorption. Néanmoins, certains composés de **CP3'** présentent des bandes d'absorption peu intenses déplacées vers le PIR. Le fait que

CP3'a et **CP3'b** ne présentent pas cette bande de basse énergie est surprenant. Néanmoins, la pureté des espèces **CP3'c–e**, déterminées par RMN, ne permet pas de penser que la présence d'impuretés soit responsable de ces bandes d'absorption innatendues. De plus, comme précisé auparavant, l'apparition de ces bandes semble dépendre du solvant. Il peut donc s'agir d'un phénomène de solvatochromisme. Une hypothèse allant dans ce sens serait la stabilisation des structures électroniques **CP3'c–e** sous la forme de polyméthines couplées où les dications ne seraient plus localisés sur les groupements terminaux hétérocycliques mais délocalisés sur chacune des sous-unités (Figure 92). Cependant, des indices supplémentaires sont nécessaires afin d'étayer cette théorie.

Des modélisations réalisées par le Dr. Carmelo Naim et le Pr. Denis Jacquemin nous permettent de comparer l'absorption théorique de **CP3'c** aux spectres expérimentaux. La superposition de ces données présentée en Figure 99, nous montre que la transition présente à 700 nm n'est pas prédite par les calculs. Il devient alors évident qu'il s'agit d'un phénomène particulier. D'autres modélisations sont actuellement en cours afin d'élucider la cause de cette transition énergétique inattendue dans le cas de **CP3'c**, ainsi que pour **CP3'd** et **CP3'e**.

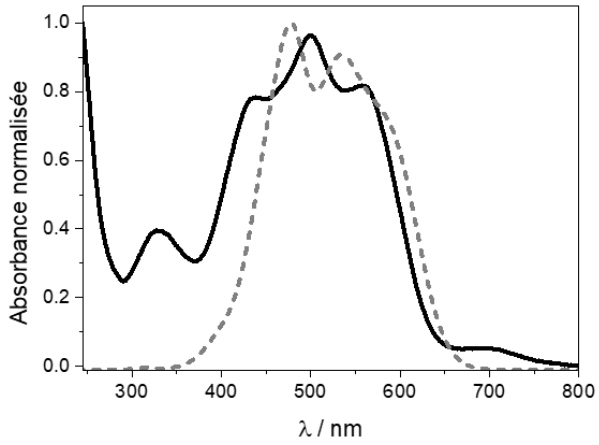


Figure 99 : Spectres d'absorption électronique expérimentale (ligne noire) et théorique (tirets gris) de **CP3'c** dans l'acétone.

Pour en apprendre plus sur cette transition de plus basse énergie et d'identifier la potentielle formation d'agrégats, l'absorption de **CP3'c** a été enregistrée sur une large gamme de concentration dans l'acétone (Figure 100). Cette expérience a révélé l'absence de la bande de basse énergie à concentration élevée (2×10^{-4} M), ainsi que son apparition à des concentrations inférieures à 1×10^{-4} M. Étant donné que les phénomènes d'agrégation sont observés à concentrations élevées, puis disparaissent à basse concentration, il est alors raisonnable d'éliminer cette hypothèse. Toutefois, la proportion de cette bande ne semble pas varier entre 1×10^{-4} et 5×10^{-6} M. Il est néanmoins important de noter la variation

importante du coefficient d'extinction molaire, ce qui suggère une mauvaise solubilité de cette espèce. Il y a donc clairement un effet de la concentration, qui peut être la formation d'une nouvelle espèce à faible concentration, comme cela a été observée avec l'**ICG** dans le chapitre I.[93] Il conviendrait de répéter cette étude en concentration pour les autres composés présentant cette bande, à savoir **CP3'd** et **CP3'e**.

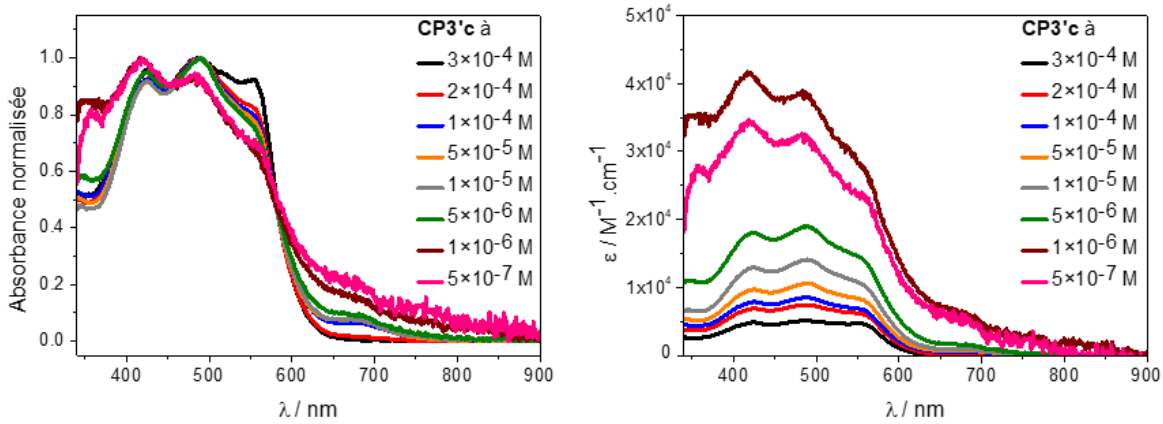


Figure 100 : Spectres d'absorption électronique normalisés (gauche) et selon le coefficient d'extinction molaire (droite) acquis pour **CP3'c** dans l'acétone, pour des concentrations comprises entre 3×10^{-4} et 5×10^{-7} M.

IV – D) 2) Spectroscopie de fluorescence

Dans cette partie, les propriétés d'émission des différentes espèces sont explorées. Le Tableau 8 regroupe l'ensemble des données relatives aux propriétés d'absorption et d'émission des composés des familles **CP3** et **CP3'** et est disponible à la fin de cette section.

Les dérivés étudiés dans ce chapitre étant relativement bien solubles en solvant organique, les spectres d'émission et d'excitation ont été acquis dans du CH_2Cl_2. Les dérivés de **CP3** émettent entre 600 et 800 nm avec des rendements quantiques relativement faibles (Figure 101), à l'exception de **CP3b** et **CP3c**, qui ont des valeurs de rendements quantiques modérés (11% et 22% respectivement). Les déplacements de Stokes observés sont relativement élevés et sont compris entre 1400 et 4900 cm^{-1}.

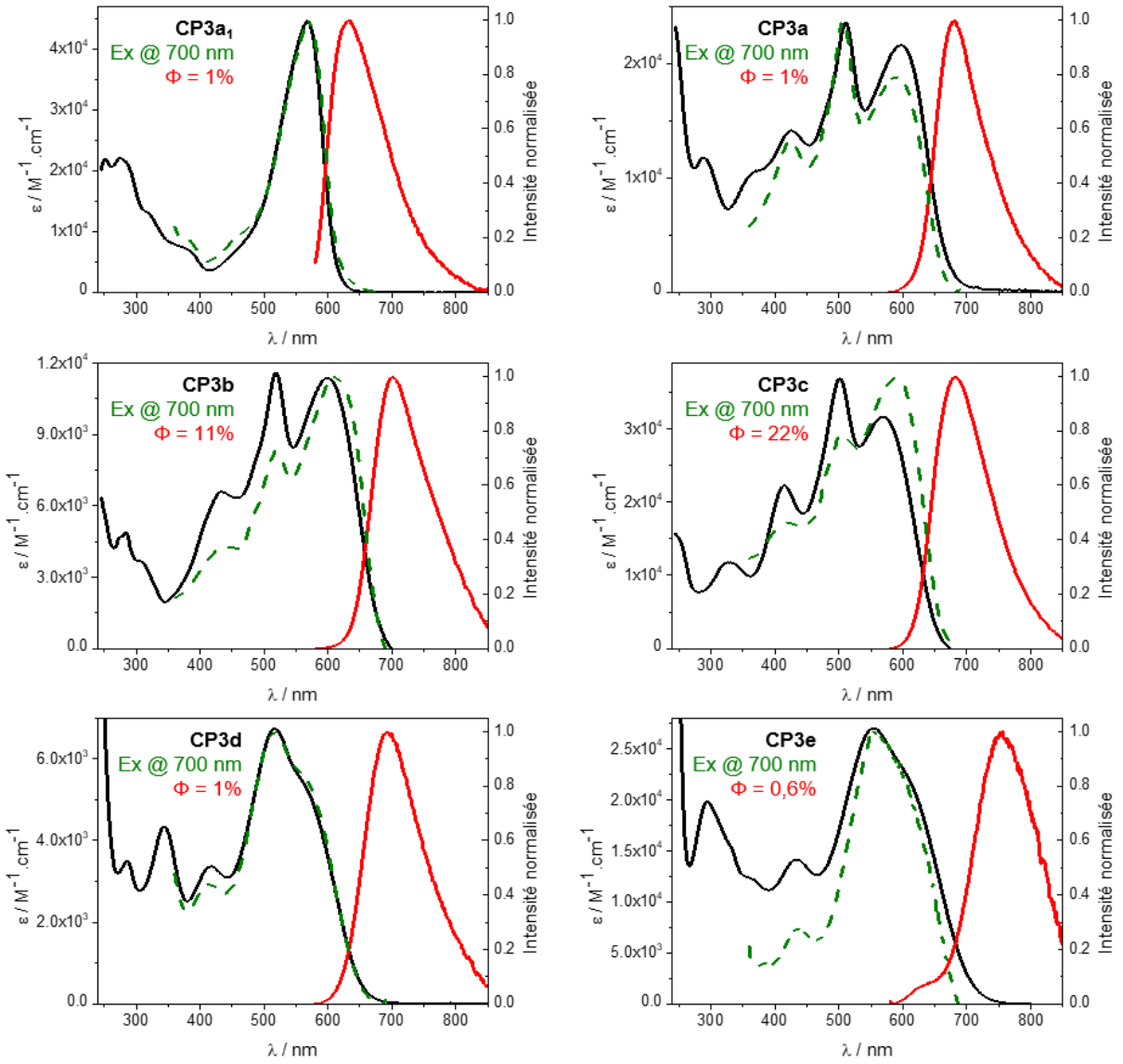


Figure 101: Absorption électronique (ligne noire), émission normalisée (ligne rouge) et spectre d'excitation normalisée (tirets verts), les données ont été acquises avec les dérivés de **CP3** dans du CH_2Cl_2.

Les analogues de la série méthylée **CP3'** émettent aussi entre 600 et 800 nm, avec des rendements quantiques de fluorescence relativement faibles compris entre 1% et 5%, à l'exception de **CP3'a** et **CP3'b**, qui présentent des valeurs de rendements quantiques respectifs de 10% et 12% (Figure 102). Il est intéressant de rappeler que dans la série CP1 du second chapitre, les dérivés (benzo)indoles présentaient également les rendements quantiques de fluorescence les plus élevés de la série. Les déplacements de Stokes sont aussi plutôt élevés et sont compris entre 2900 et 4700 cm^{-1}. Toutefois, il est intéressant d'observer que la bande de basse énergie présente dans le cas de **CP3'c** et **CP3'd** ne contribue pas à l'émission, comme le mettent en évidence les spectres d'excitation obtenus. De ce fait, il est possible de conclure que cette absorption est la conséquence d'une autre espèce présente en solution. L'hypothèse d'une isomérisation de la double liaison vers une

conformation *cis* est peu probable, puisqu'une telle isomérisation entraîne un déplacement de l'absorbance vers les hautes énergies.

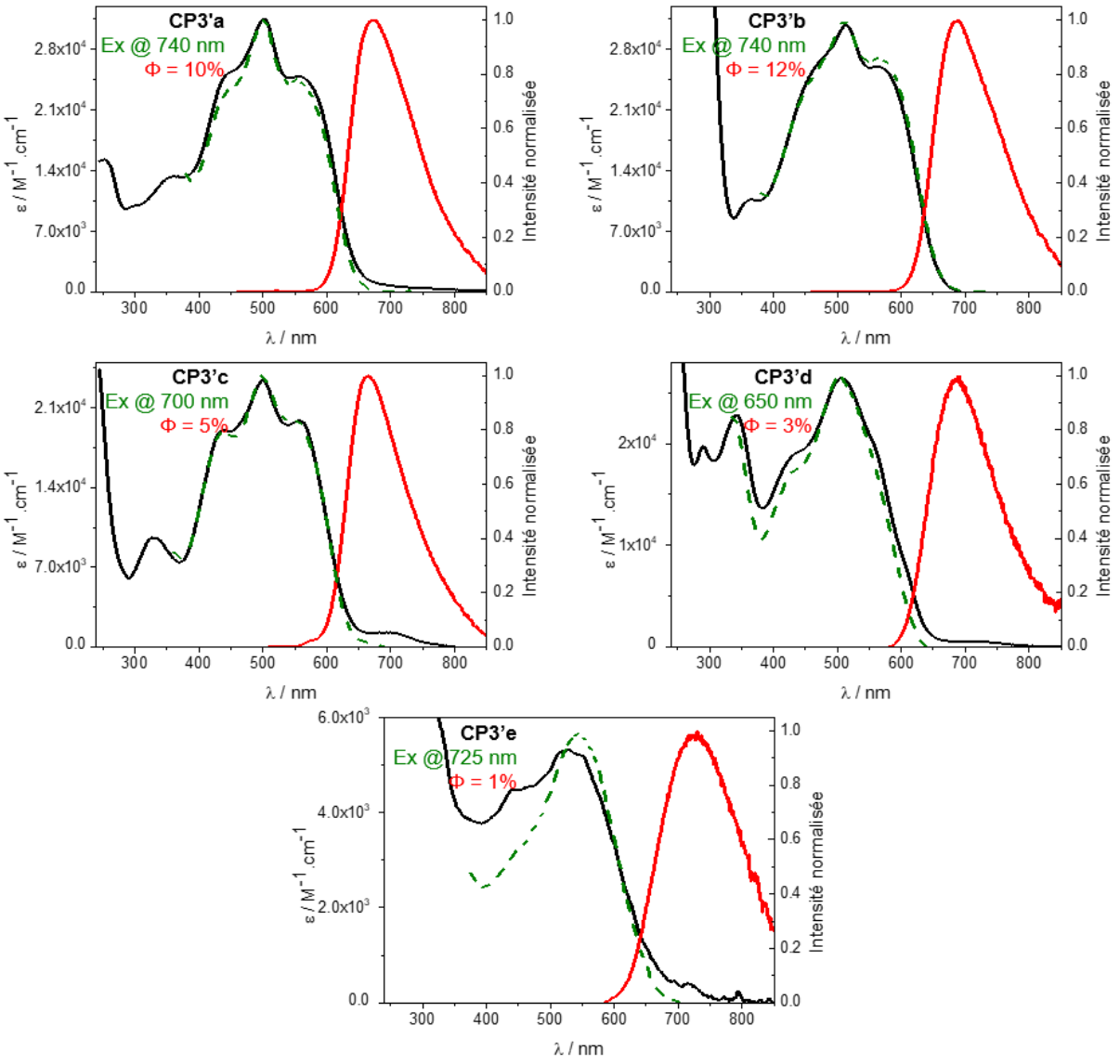


Figure 102: Absorption électronique (ligne noire), émission normalisée (ligne rouge) et spectre d'excitation normalisée (tirets verts), les données ont été acquises avec les dérivés de **CP3'** dans du CH_2Cl_2.

Afin d'en apprendre plus, dans le cas de **CP3'c**, il a été possible d'observer des signaux d'émission avec un maximum vers 766 nm en variant la longueur d'onde d'excitation aux alentours de 700 nm (Figure 103). Un tel signal diffère de l'émission observée à 666 nm, en excitant dans le reste du spectre d'absorption. Cette expérience révèle donc qu'il s'agit d'une bande d'absorption d'une autre espèce que **CP3'c**. Les spectres d'excitation obtenus pour cette émission mettent bien en avant les contributions de la bande de basse énergie ainsi que du reste de l'absorption dans le visible. Ceci peut être expliqué par le chevauchement des deux émissions. Néanmoins, cette bande d'émission à 766 nm est peu intense, ce qui peut être expliqué par une faible proportion d'espèces émettrices en solution

ou un rendement quantique particulièrement faible. Comme précisé précédemment, le spectre RMN ^{1}H acquis pour ce composé, ainsi que l'analyse par CCM, mettent en évidence un composé pur, il semble donc peu probable qu'il s'agisse d'une impureté.

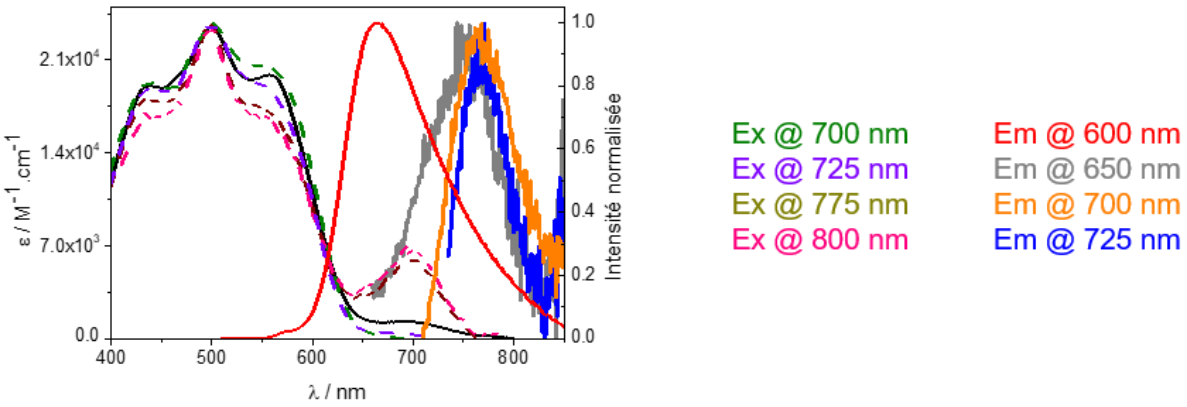


Figure 103: Absorption électronique (ligne noire), émission normalisée (ligne rouge, grise, orange et bleu) et spectre d'excitation normalisée (tirets verts, violets, marrons et roses), les longueurs d'ondes respectives sont explicitées à droite. Les données ont été acquises avec **CP3'c** dans du CH_2Cl_2.

Tableau 8 : Récapitulatif des propriétés optiques d'absorption et d'émission dans le CH_2Cl_2 des composés présentés dans ce chapitre.

Données expérimentales					
Espèce	λ_{abs}^{exp} / nm (ε / $M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{em}^{exp} / nm	ΔSS / cm^{-1}	Φ / %	τ / ns[a]
CP3a$_1$	568 (44500)	632	1800	1	n.d.
CP3a	596 (21600) 509 (23600)	680	2100	1	n.d.
CP3b	600 (11400) 519 (11600)	701	2400	11	1,7
CP3c	570 (31600) 501 (36900)	683	2900	22	2,3
CP3d	570 (sh, 5100) 517 (5800)	693	3100	1	0,7
CP3e	616 (sh, 21000) 554 (27000)	754	3000	1[c]	1,3
CP3'a	562 (24900) 501 (31600)	672	2900	10	n.d.
CP3'b	569 (25800) 514 (30900)	684	2900	12	n.d.
CP3'c	696 (1400) 560 (19800) 499 (23500)	664	2800	5	2,2
CP3'd	707 (620) 558 (sh, 19900) 506 (26300)	686	3300	3	0,7
CP3'e	538 (5300) 440 (4500)	725	4800	1[c]	1,9

[a] Excitation à 438 nm (DeltaDiode). sh: *shoulder* (épaulement). n.d. : non déterminé.

IV – E) Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation de deux plateformes de type diaminoisophtalaldéhyde $\mathbf{B_N}$ et $\mathbf{T_N}$, ainsi que des produits de condensations de Knoevenagel **CP3** et **CP3'** ont été établies (Figure 104). Leurs propriétés d'absorption et de fluorescence ont été étudiées. Ces dications absorbent dans la gamme visible (538–707 nm) et ne présentent pas de propriétés solvatochromiques marquées, sauf dans le CH_2Cl_2 (déplacements de bandes jusqu'à ~1800 cm^{-1}). Les bandes de fluorescences sont situées dans rouge (lointain) et le PIR, entre 664 et 754 nm, avec des rendements quantiques de fluorescences compris entre 1 et 22%. De manière surprenante, des bandes d'absorption peu intenses de basses énergies ont été observées pour les dérivés **CP3'c–e**, avec des maxima d'absorption respectifs situés à 685 nm, 705 nm et 779 nm dans l'acétone. Toutefois, l'origine de ces bandes reste à déterminer à travers une évaluation plus systématique de l'agrégation de ces chromophores, mais également une exploration de leur évolution vis-à-vis d'oxydants ou réducteurs chimiques.

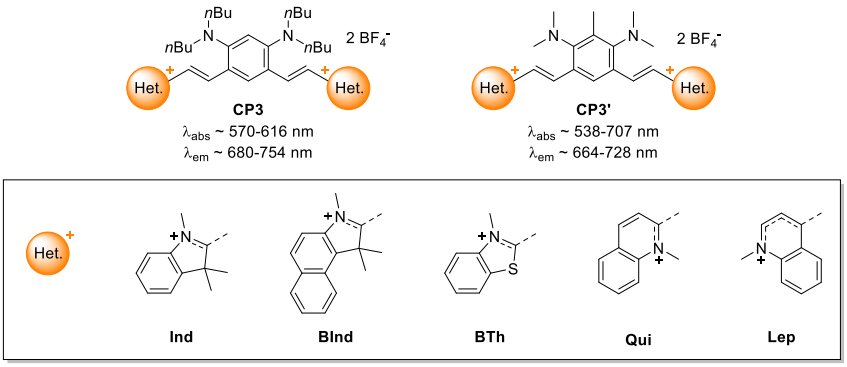


Figure 104 : Récapitulatif des composés **CP3** et **CP3'** synthétisés dans ce chapitre.

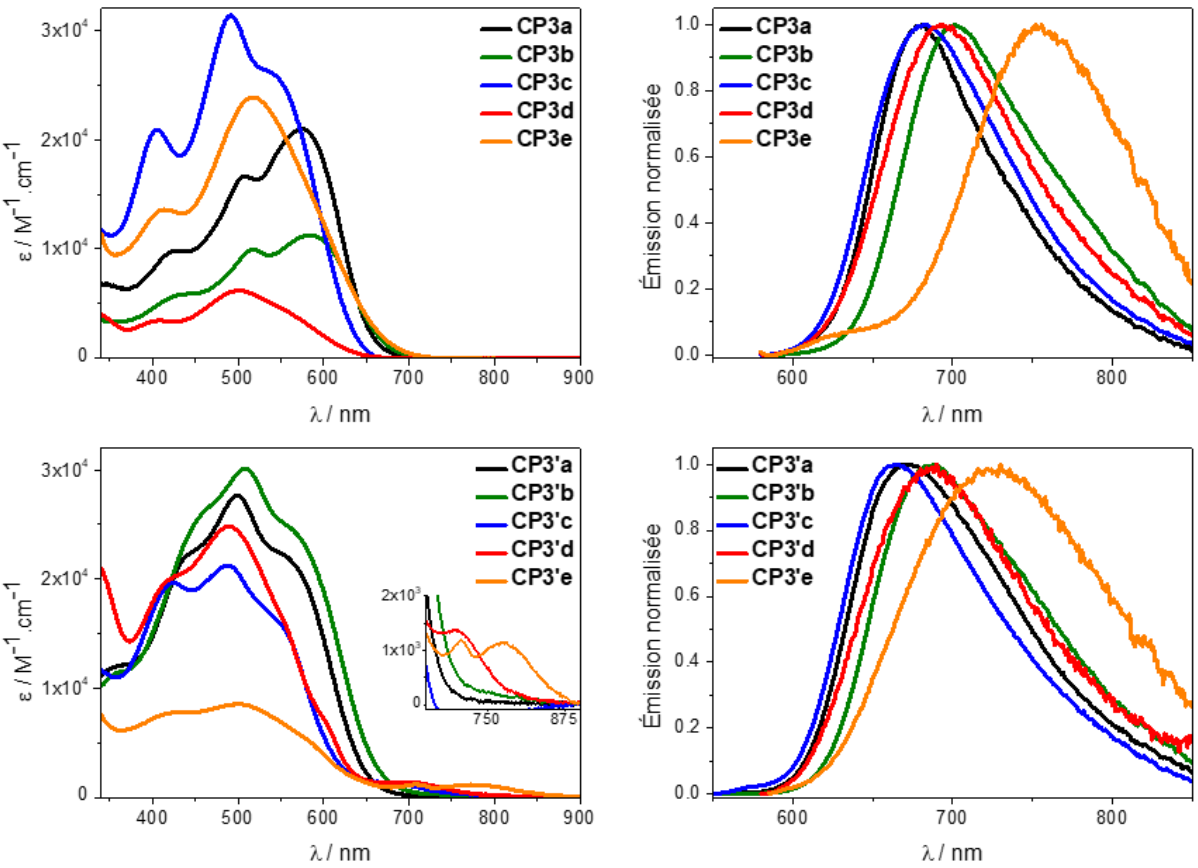


Figure 105 : Récapitulatif des propriétés optiques des différents composés **CP3** (haut) et **CP3'** (bas) étudiés dans ce chapitre. À gauche l'absorption électronique dans le CH_2Cl_2, à droite les spectres d'émission correspondants.

IV – F) Prolongation et perspectives

IV – F) 1) Stabilisation de l'état cationique

De possibles perspectives pour persévérer dans la préparation de dérivés similaires à **CP3** et **CP3'** sont envisageables afin qu'ils puissent potentiellement atteindre un état de polyméthine couplée. Par exemple, l'introduction d'une fonction avec un caractère électrodonneur plus important que le groupement méthyle central présent dans les **CP3'** pourrait permettre de stabiliser l'état triméthine cationique de la sous-unité. Ces fonctions pourraient être des groupements alkoxy, thioalkoxy ou encore dialkylamine, qui ont des caractères donneurs forts pouvant permettre de favoriser la présence de la charge positive sur la sous-unité triméthine. L'introduction de ces groupements nécessiterait de nouvelles étapes de synthèses à partir d'un dérivé commercial d'acide chloro-dinitrobenzoïque **91** (Schéma 82). Cet acide peut être décarboxylé dans des conditions dures afin d'obtenir le 2-chloro-1,3-dinitrobenzène **92**.[318] Une seconde étape de substitution nucléophile aromatique permet d'introduire la fonction souhaitée. Par exemple, un brevet mentionne une substitution réalisée avec du méthoxyde de sodium,[319] des dérivés soufrés[320] ou azotés.[321] Diverses méthodes de réduction peuvent ensuite être employées afin de réduire

les fonctions nitro en amines. Ces fonctions amines seront ensuite alkylées en suivant des protocoles similaires à ceux utilisés pour synthétiser **B_N** et **T_N**. Une dernière étape de formylation par réaction de Vilsmeier-Haack pourrait cependant s'avérer difficile. En effet, les groupements introduits sont *ortho* et *para* orienteurs et *méta* désactivant. Or, c'est en position *méta* par rapport à ces nouveaux groupements qu'il est intéressant d'introduire les fonctions carbaldéhydes.

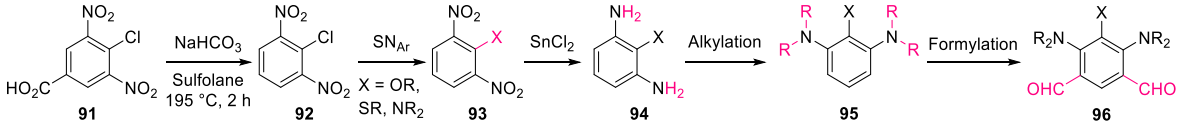


Schéma 82 : Préparation de nouvelles plateformes diaminoisophtalaldéhyde.

IV – F) 2) Élongation du système π conjugué

Afin d'étendre le système π-conjugué des molécules **CP3**, différentes stratégies sont envisageables. L'homologation des hétérocycles cationiques a été discutée en perspective des chapitres précédents. L'homologation des composés **B_N** et **T_N** suit une voie similaire à celle du composé **T_O**, présentée dans le chapitre II. Cette stratégie permet alors l'accès à des chromophores avec des propriétés optiques déplacées vers le rouge de par l'introduction de deux électrons π supplémentaires au sein du système électronique. L'application d'une stratégie d'élongation peut donner accès à des dérivés de nonaméthine (Schéma 40). De tels dérivés avec un squelette carboné étendu de deux atomes de carbone, tels que **$CP_9$3a**, sont potentiellement sensibles à des conditions d'oxydation par voie chimique, permettant ainsi la formation la CoPo **q-$CP_9$3a** correspondante. Cette stratégie permettrait de résoudre le problème rencontré avec la série **CP3**, où l'état couplé n'est pas accessible par mésomérie.

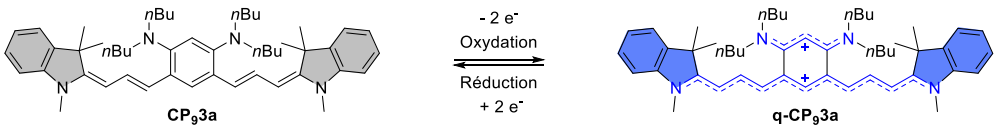


Schéma 83 : Cibles hypothétiques avec deux atomes de carbone supplémentaires.

II – E) 1) a) Homologation des plateformes isophtalaldéhydes

Au travers d'expériences préliminaires, les ylures de phosphores **48** et **50** ainsi que le sel de phosphonium **51**, préparés au cours du chapitre II, ont été mis en réaction avec **B_N** et **T_N**. Bien que la littérature montre des exemples de réaction de Wittig entre des dérivés de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde et **48**,[322] **50**,[323] ou encore **51**,[324] ces tentatives de réactions ont échouées avec **B_N** et **T_N** (Schéma 84). En utilisant des conditions douces, les deux réactifs de départs étaient récupérés. En revanche, en employant des conditions plus dures, telles qu'une réaction durant une nuit dans le toluène bouillant, seul le dialdéhyde

de départ a été récupéré, l'ylure **50** n'étant pas détecté par analyse du brut réactionnel. L'hypothèse est que **50** a réagi sur lui-même plutôt qu'avec $\mathbf{T_N}$ (ou $\mathbf{B_N}$).

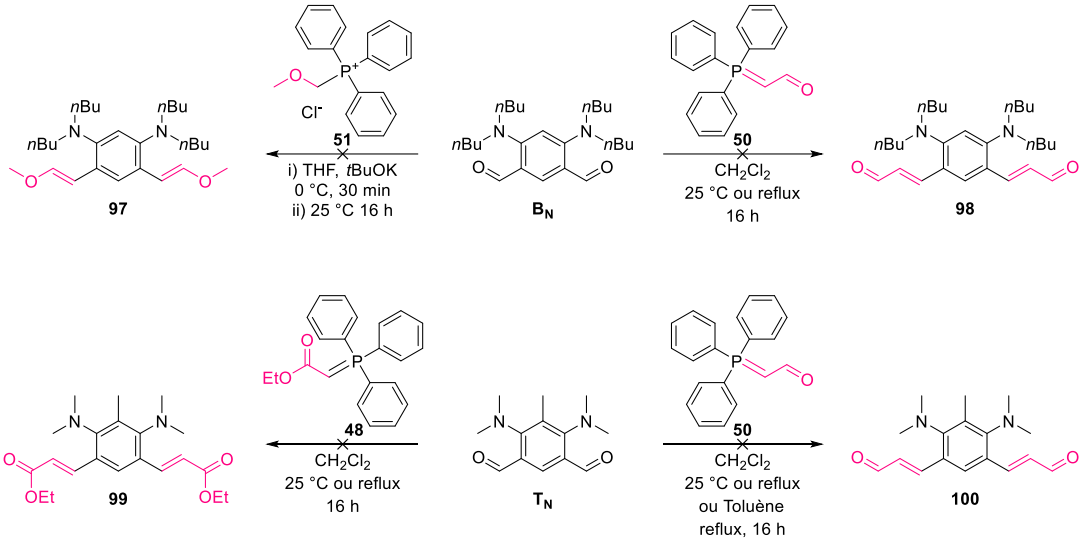


Schéma 84 : Les différentes tentatives de réaction de Wittig sur les molécules $\mathbf{B_N}$ et $\mathbf{T_N}$.

IV – F) 1) Présence d'un proton arrachable

Une autre perspective consiste en la préparation de dérivés d'amines secondaires et non tertiaires. Il serait alors possible de déprotoner les fonctions amines afin d'étudier le caractère acidochrome de ces espèces (Schéma 85). Néanmoins, de telles molécules s'apparentent alors à des CoPo zwitterioniques, et auraient probablement un comportement proche de la famille **CP1** présentée dans le chapitre II. Toutefois, leur préparation pourrait consister en une première étape de SN_{Ar} sur **3**. L'intermédiaire diaminoisophtalonitrile serait alors réduit en présence de DiBAL-H afin d'obtenir un dérivé de **101**. Des molécules **CP3"•2H** pourraient alors être préparées par double condensation de Knoevenagel. Ces dernières pourraient probablement être déprotonées ou s'isomériser en **CP3"•H**, où la délocalisation électronique serait exclusive entre les deux hétérocycles introduits, se rapprochant ainsi d'un état électronique cyanine. Une seconde déprotonation induirait une espèce zwitterionique **CP3"**, qui s'apparente alors à un système comportant deux chromophores polyméthines.

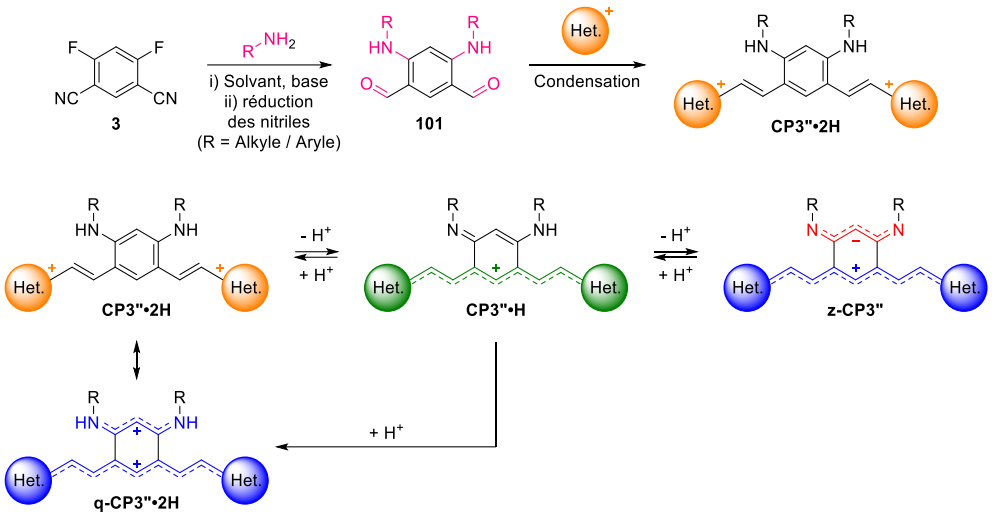


Schéma 85 : Préparation de **CP3"•2H** (haut) ainsi que les différents états de protonation des **CP3"•2H**.

Toutefois, des essais préliminaires réalisés au laboratoire par le Dr. Simon Pascal avec des dérivés de **101** (R = *n*-Bu ou $PhNMe_2$) n'ont pas permis de réaliser avec succès des réactions de condensation. Néanmoins, une optimisation des conditions réactionnelles est probablement possible.

Chapitre V – Les polyméthines couplées de types heptaméthines cyanine – CP4

Ce chapitre porte sur la préparation de systèmes **CP4** qui comprennent une sous-unité triméthine cyanine et une sous-unité oxonol, élaborés à partir d'une brique élémentaire de type diaminobenzène. De manière analogue aux travaux présentés dans le chapitre IV, l'objectif est ici d'explorer un potentiel réarrangement électronique des molécules **CP4**, ce qui permettrait de passer d'un état aromatique neutre **CP4** à un état bis-cyanine zwitterionique **z-CP4** par mésomérie (Figure 106). Les chromophores synthétisés dans ce chapitre seront désignés par le terme « **CP4** » avec un préfixe précisant, s'il y a lieu, la structure électronique et un suffixe lettré déterminant le type d'hétérocycles présents aux extrémités.

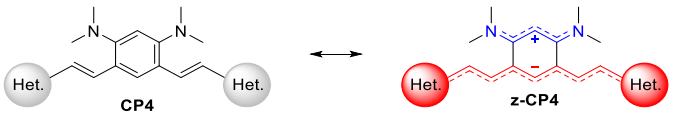


Figure 106 : États aromatique neutre et quinoïde zwitterionique des chromophores de type **CP4**.

Au préalable, ce chapitre rappelle les divers précurseurs utilisés pour préparer les dérivés **CP4**, puis leur synthèse est discutée dans une seconde partie. Ensuite, les propriétés optiques de ces chromophores sont examinées en détails à travers des mesures d'absorption électronique et d'émission. Leurs propriétés de solvatochromisme et d'acidochromisme sont également étudiés. Ces résultats permettront dès lors de discuter de la structure électronique des chromophores **CP4.** Enfin, une conclusion, accompagnée de potentielles perspectives, est proposée dans la dernière partie.

V – A) Précurseurs utilisés dans ce chapitre

V – A) 1) Précurseurs électroattracteurs

Les différents groupements électroattracteurs présentés au cours du chapitre III (Figure 107) sont utilisés pour la préparation des **CP4**. Ces molécules comportent des fonctions méthylènes activées, ce qui permet de réaliser des réactions de condensation de Knoevenagel en présence d'un réactif bis-aldéhyde.

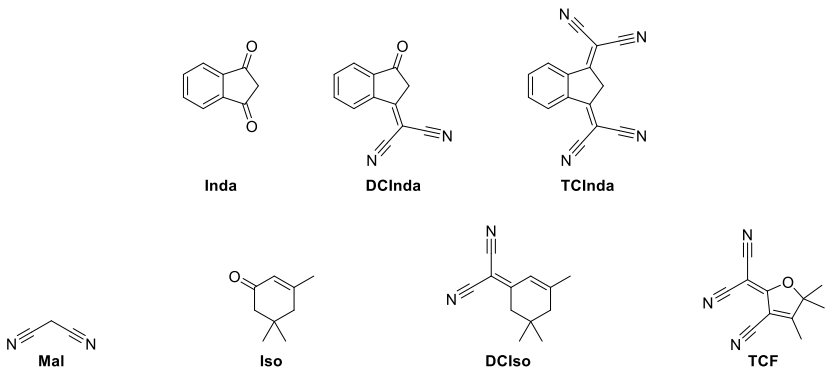


Figure 107 : Rappel des molécules électroattractrices synthétisées auparavant.

De nouveaux accepteurs ont été synthétisés dans le cadre de ce chapitre. Le groupement électroattracteur malononitrile a parfois été remplacé par le cyanoacétate d'éthyle **CAE**, groupement donnant facilement accès à une fonction acide cyanoacétique permettant d'ancrer les chromophores sur des nanoparticules de TiO_2, en vue de leur potentielle utilisation dans des cellules solaires à colorants.[325,326] Dans un premier temps, le précurseur **CAE** a été synthétisé par estérification de Fischer de l'acide cyanoacétique **102** en présence d'acide sulfurique et d'un large excès d'éthanol.[327] **CAE** a ensuite été mis en réaction avec l'isophorone **Iso** dans le but d'obtenir un système π plus étendu.[277] Cependant, le rendement de la réaction est de 10%, ce qui est relativement faible comparé à ce qu'indique la littérature (32%). Afin d'améliorer le rendement de **CAIso**, des conditions de condensation en présence de $TiCl_4$ et de pyridine dans du THF anhydre ont été explorées. Un protocole similaire a été décrit dans le cas de la condensation du malonate d'éthyle.[277] Toutefois, bien que le produit **CAIso** désiré se forme, une multitude d'autres sous-produits non identifiés sont présents dans le brut réactionnel, ce qui rend la purification de **CAIso** bien plus compliquée que dans les conditions utilisées dans le Schéma 86.

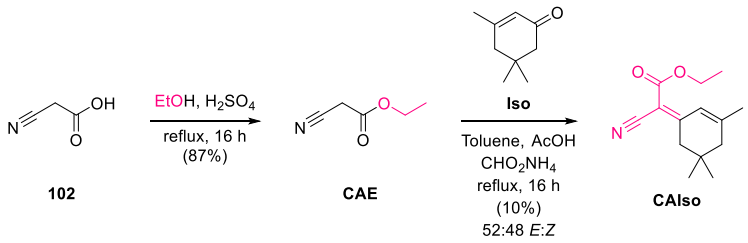


Schéma 86 : Préparation de **CAE** et **CAIso**.

Une nouveau fragment électroattracteur **BThCN** a pu être isolé avec un rendement de 96% suite à la réaction entre le malononitrile **Mal** avec du 2-aminophénol **19**, du 2-aminothiophénol **65** et du *o*-phénylènediamine **22** dans un mélange acide acétique / éthanol (Schéma 87).[328] En revanche, bien que la préparation des hétérocycles analogues **BOxaCN** et **BImiCN** soit décrite dans la littérature,[329,330] leur synthèse a échoué et des conditions réactionnelles plus dures seraient nécessaires. D'autre part, il est intéressant de

noter que, comme dans le Chapitre III, ces trois dérivés d'anilines **19**, **22** et **65** pourront être utilisés directement afin d'obtenir des dérivés comportant deux fonctions attractrices benzoxazole, benzothiazole ou benzimidazole, respectivement.

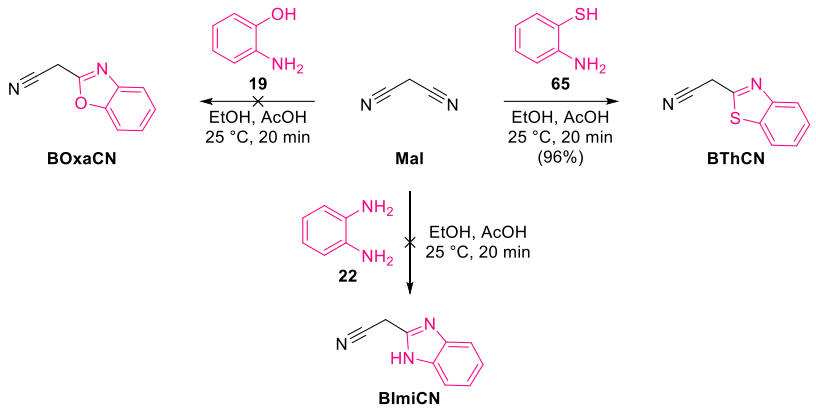


Schéma 87 : Synthèse du 2-benzothiazoleacétonitrile **BThCN**, et tentatives de synthèse des dérivés **BOxaCN** et **BImiCN**.

V – B) Synthèse des polyméthines couplées de type **CP4**

Les synthèses des **CP4** ont été réalisées avec les précurseurs bis-aldéhyde $\mathbf{B_N}$ et $\mathbf{T_N}$, dont la préparation a été discutée dans la première partie du Chapitre IV (Schéma 76 et Schéma 77 respectivement). La synthèse de ces systèmes sera discutée par ordre d'extension du système π, allant des systèmes les moins étendus, à ceux qui le sont le plus.

Les composés synthétisés à partir de $\mathbf{T_N}$ sont globalement moins solubles en solvants organiques, et il est donc possible de les isoler par simple filtration du milieu réactionnel dans la majorité des cas. Par exemple, en engageant le malononitrile **Mal** ou le cyanoacétate d'éthyle **CAE** avec la plateforme $\mathbf{T_N}$ dans l'éthanol, en présence d'une quantité catalytique de pipéridine (Schéma 88), les deux produits **CP4'd** et **CP4'e** sont isolés par filtration avec des rendements satisfaisants de 79% et 78% respectivement.

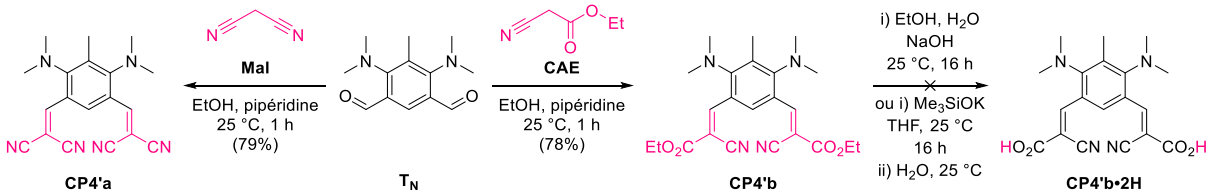


Schéma 88 : Synthèses des dérivés **CP4'a** et **CP4'b**, et tentatives de préparation de **CP4'b•2H**.

Des tentatives de déprotection des fonctions ester ont été réalisées dans l'objectif d'utiliser le composé **CP4'e•2H** pour des applications en cellules solaires de Grätzel. En effet, la présence de fonctions acides carboxyliques est essentielle pour l'adsorption sur le

semi-conducteur. Un premier essai consiste en une réaction de saponification avec de l'hydroxyde de sodium dans un mélange éthanol / eau n'a abouti qu'à la récupération de la molécule **T_N**, probablement dû à deux réactions de rétro-Knoevenagel. Une autre stratégie consistant en l'utilisation de triméthylsilanolate de potassium permet de déprotéger spécifiquement les fonctions acides carboxyliques masquées sous forme d'esters, en suivant deux potentiels mécanismes réactionnels. Le premier consistant en une transestérification, suivi d'une hydrolyse, l'autre en une substitution nucléophile ayant pour groupe partant la fonction carboxylate (Figure 108). Toutefois, l'utilisation de ces conditions dans le cas de **CP4'e** s'est révélée être un échec d'après la complexité du brut réactionnel. Il a été noté plus tard que Me_3SiOK pouvait aussi réagir avec les fonctions nitriles.[331] De plus, une décarboxylation a été observée à posteriori d'une réaction sur un dérivé analogue comportant un groupement cyanoacétate d'éthyle.

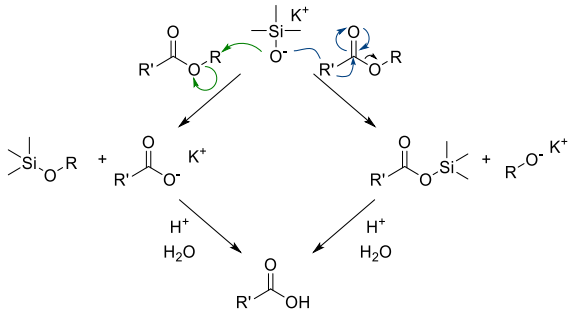


Figure 108 : Mécanismes réactionnels de désestérification par le triméthylsilanolate de potassium. En vert : par substitution nucléophile, en bleu : par transestérification.

L'acide barbiturique **Barbi** est communément utilisé en tant qu'accepteur pour la synthèse de colorants dans la littérature.[332–335] Cet hétérocycle a donc été mis en réaction avec **T_N** dans l'éthanol bouillant, en présence d'une quantité équimolaire de pipéridine et d'acide acétique (Schéma 89).[336] Un précipité est apparu après cinq minutes de réaction. Ce précipité a été collecté après une heure et a permis d'obtenir une poudre blanche avec un rendement satisfaisant. Bien que l'analyse par spectrométrie de masse ait indiqué la présence d'un produit de masse exacte cohérente, le spectre ^1H indiquait quant à lui deux singulets avec une intégration de quatre protons chacun et d'un singulet intégrant pour six. De plus, le spectre ^{13}C réalisé avec une séquence DEPT-135 a révélé la présence de deux carbones distincts hybridés *sp*^{2}.

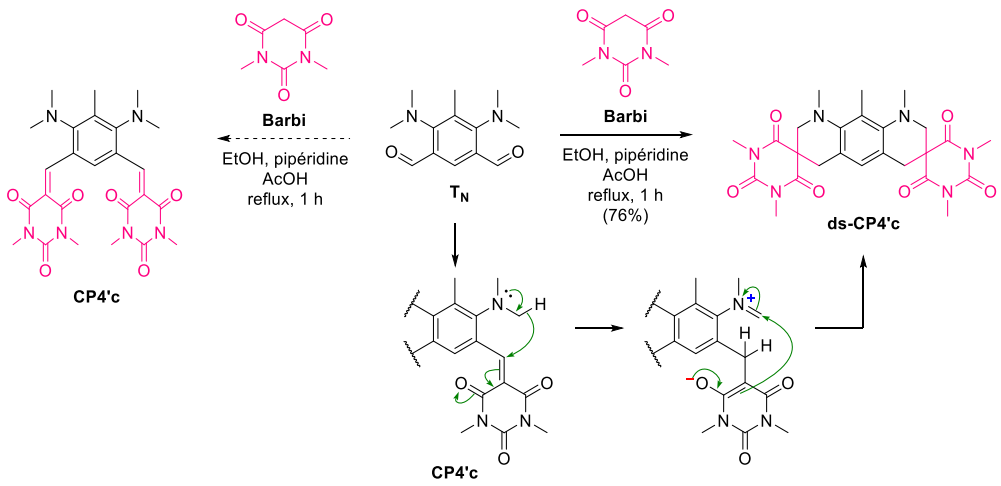


Schéma 89 : Tentative de synthèse de **CP4'c** menant à **ds-CP4'c**, suivant un mécanisme probable mis en évidence par les flèches vertes.

La littérature a cependant montré qu'un réarrangement est possible au sein de la molécule **CP4'c**, permettant d'obtenir une espèce spirocyclique par une réaction dû à l'effet des amines tertiaires (*tert-amino effect reaction*).[337–339] Un tel réarrangement a lieu par transfert d'un hydrogène en position α par rapport à l'atome d'azote vers le carbone éthylénique, dont les électrons de la double liaison se retrouvent délocalisés sur la sous-unité du barbiturate, donnant ainsi une espèce zwitterionique, qui peut se cycliser afin d'aboutir à une espèce spirocyclique. Les spectres ^{1}H et ^{13}C observés sont dès lors cohérents avec la structure de **ds-CP4'c**. Selon les nombreux exemples de spirobarbiturate décrits dans la littérature, cette réaction de cyclisation ne semble pas réversible.

Concernant les dérivés **CP4** incorporant des groupements électroattracteurs dérivés de l'indane, à savoir **Inda**, **DCInda** et **TCInda**, les protocoles classiques de condensation dans l'éthanol en présence d'une base azotée n'ont pas permis d'obtenir les produits souhaités, malgré la description de telles conditions dans la littérature.[340] Cependant, des conditions mettant en jeu des quantités équimolaires d'acide acétique et de cyclohexylamine dans le toluène ont été décrites (Schéma 90).[341] Ce mode opératoire a permis d'isoler le composé **CP4d** après purification par colonne chromatographique. En revanche, la purification s'est avérée bien plus difficile pour **CP4'd** et n'a pas permis d'isoler le produit souhaité. En effet, une réaction de cyclisation intramoléculaire due à l'effet des amines tertiaires est aussi possible ici,[342] ce qui complexifie le mélange à séparer. Une optimisation des conditions de purification est néanmoins possible. Bien que ces conditions aient permis de condenser **Inda**, ces dernières n'ont pas permis de faire réagir les dérivés **DCInda** et **TCInda** avec succès.

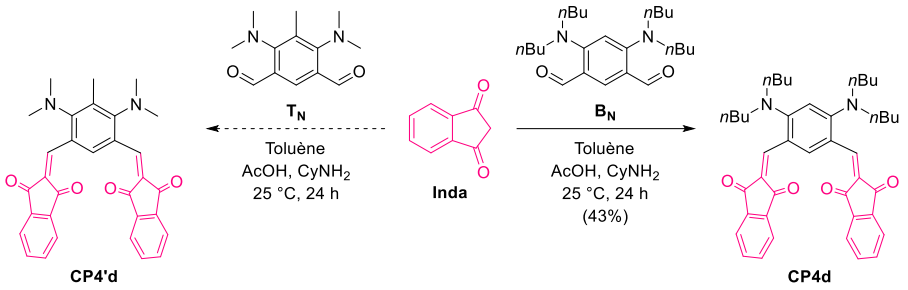


Schéma 90 : Synthèse du composé **CP4d** par condensation avec **Inda**.

En utilisant une stratégie similaire à celle employée dans le Schéma 88, il a été possible de condenser le 2-benzothiazoleacétonitrile **BThCN** sur $\mathbf{T_N}$ et $\mathbf{B_N}$ (Schéma 91). En effet, après trois heures au reflux dans une solution éthanolique de triéthylamine, **CP4'e** a été isolé par simple filtration du milieu réactionnel, tandis que la préparation de **CP4e** a nécessité une colonne chromatographique.

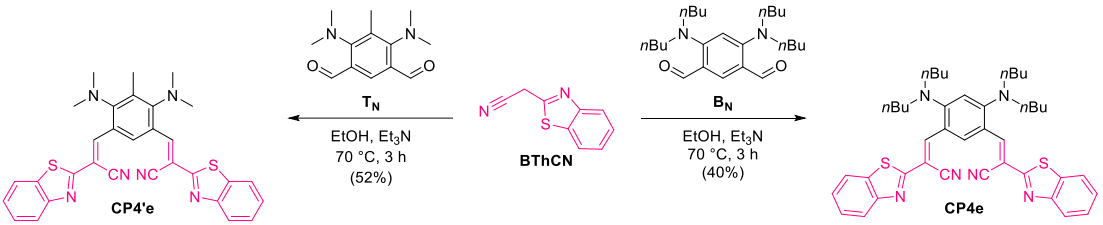


Schéma 91 : Synthèses des composés **CP4'e** et **CP4e**.

Des conditions de condensation de l'isophorone **Iso** sont décrites dans une solution éthanolique d'hydroxyde de sodium (Schéma 92).[277] De telles conditions ont permis d'isoler **CP4'f** par précipitation en diluant le milieu avec de l'eau. Toutefois, la dilution aqueuse n'a pas permis de faire précipiter **CP4f**. En effet, il a été remarqué que **CP4f** est une huile dans les conditions normales de pression et de température, ce qui expliquerait l'échec de la précipitation.

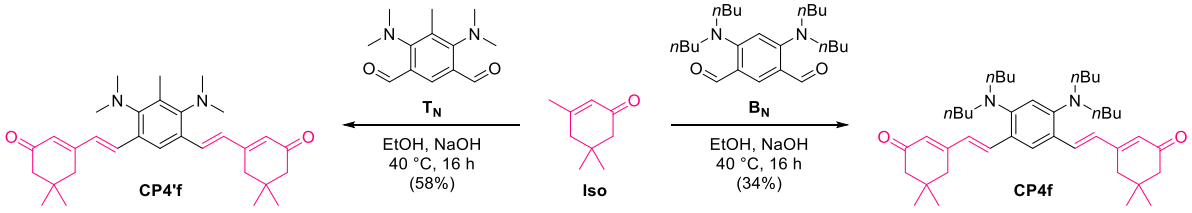


Schéma 92 : Synthèses des composés **CP4'f** et de **CP4f**.

Bien qu'il soit probablement possible de post-fonctionnaliser les composés **CP4'f** et **CP4f** avec du malononitrile **Mal** afin d'augmenter le caractère électroattracteur de l'hétérocycle terminal, des essais de condensation avec **DCIso** avec $\mathbf{T_N}$ ou $\mathbf{B_N}$ ont été directement expérimentés (Schéma 93). Des conditions communes de condensation, avec

une quantité catalytique de pipéridine,[277] ont permis d'isoler **CP4'g** par précipitation avec ajout de *n*-pentane et **CP4g** par colonne chromatographique sur gel de silice.

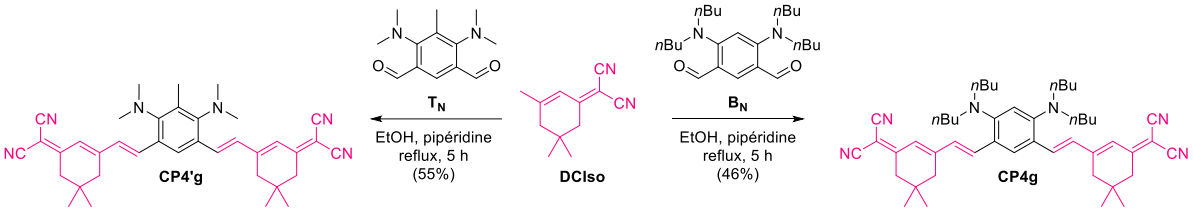


Schéma 93 : Préparation des molécules **CP4g** et **CP4'g**.

Malgré les similarités de structures entre **DCIso** et **CAIso**, les tentatives de condensation réalisées sur les plateformes $\mathbf{T_N}$ et $\mathbf{B_N}$ ont engendré des bruts réactionnels relativement complexes, dont les essais de purification n'ont pas été fructueux (Schéma 94). Bien qu'il soit probablement possible d'isoler les molécules **103** et **103'**, ces composés n'ont pas d'intérêts pour des application en cellules Grätzel s'il est impossible de déprotéger sélectivement les fonctions ester, comme observé avec les essais effectués sur **CP4'b**.

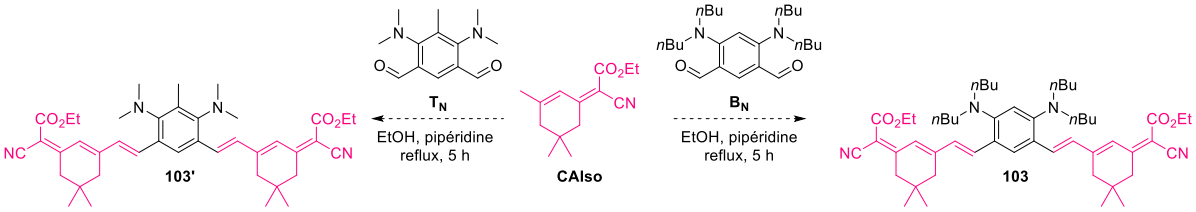


Schéma 94 : Tentatives de préparation des molécules **103** et **103'**.

Divers essais de condensation des bis-aldéhydes $\mathbf{T_N}$ ou $\mathbf{B_N}$ avec le **TCF** ont été réalisés, en utilisant de l'acétate de sodium dans l'anhydride acétique, de la pipéridine ou encore de la triéthylamine dans l'éthanol, puisque de telles conditions sont décrites dans la littérature, avec des exemples de condensation sur des dérivés de *p*-aminobenzaldéhyde ainsi qu'un exemple mettant en évidence la condensation de deux dérivés de **TCF** sur $\mathbf{B_N}$ par Xu et son équipe en 2019.[309,343] La formation de trois produits a été observée lors des tentatives de réaction entre **TCF** et $\mathbf{B_N}$ en présence de triéthylamine (Schéma 95) : le produit de mono-condensation $\mathbf{CP4h_1}$, celui de di-condensation **CP4h** ainsi qu'un troisième produit inconnu, identifié par une tâche verte en CCM. Il est intéressant de noter que la proportion de cette tâche verte augmente avec le temps de réaction, jusqu'au point où il s'agit du seul produit si le temps de réaction est trop long (~48 h). Cette observation permet de supposer que ce sous-produit est lié à une nouvelle réactivité de l'espèce **CP4h**, c'est-à-dire potentiellement un produit de sa dégradation. Néanmoins, les composés $\mathbf{CP4h_1}$ et **CP4h** ont pu être isolés par colonne chromatographique avec de faibles rendements (12% et 13% respectivement). Ce n'est qu'avec des conditions mettant en jeu une quantité catalytique d'acétate d'ammonium qu'il a été possible d'obtenir **CP4h** avec un excellent rendement de

90%. Malgré l'utilisation de conditions douces, le sous-produit de dégradation est toujours présent et n'a pas pu être identifié. De plus, ces conditions ont aussi permis d'isoler le composé **CP4'h** après filtration du milieu réactionnel.

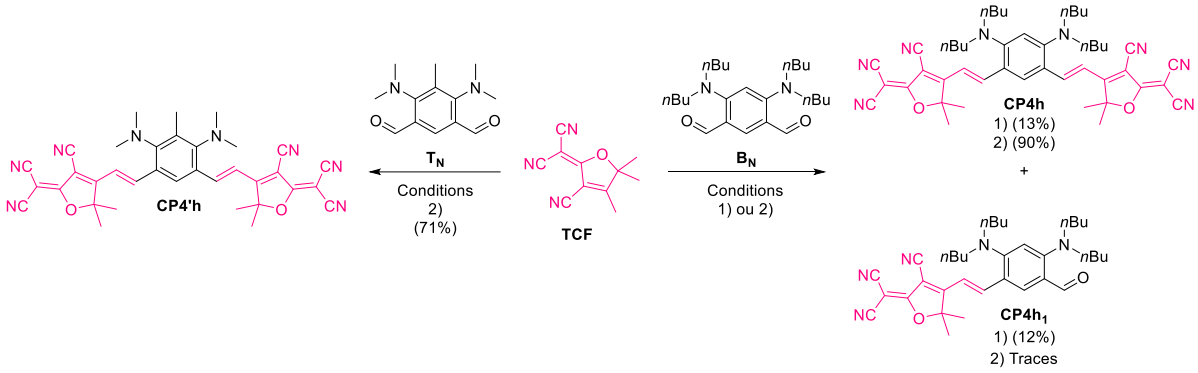


Schéma 95 : Synthèses des composés **CP4h$_1$**, **CP4h** et **CP4'h**.
Conditions : 1) éthanol, Et_3N, reflux, 8 h ; 2) éthanol, $AcONH_4$, 70 °C, 7 h.

Curieusement, bien qu'il ait été possible d'acquérir un spectre RMN ^{13}C pour le composé **CP4h**, cela n'a pas été possible pour **CP4'h**, qui semble se dégrader avec le temps d'après les différents spectres du proton acquis. Il est possible que l'utilisation de $CDCl_3$, qui peut contenir des traces d'acide chlorhydrique DCl soit la cause de cette instabilité.[344]

Cette section a présenté en détails les voies de synthèses de nouveaux chromophores dérivés de **B$_N$: CP4d**, **CP4e**, **CP4f**, **CP4g**, **CP4h$_1$** et **CP4h** ainsi que dérivés de **T$_N$** : **CP4'a**, **CP4'b**, **ds-CP4'c**, **CP4'e**, **CP4'f**, **CP4'g** et **CP4'h**. Ces cibles ont été entièrement caractérisés comme dans les chapitres précédents. Une étude électrochimique ainsi que des propriétés optiques de ces molécules sont discutées dans les sections suivantes.

V – C) Étude électrochimiques des composés **CP4** et **CP4'**

Les composés **CP4** et **CP4'** ont été étudiés par CV au sein du laboratoire, comme cela a été le cas dans le chapitre IV. L'ensemble des valeurs de ces potentiels rédox est indiqué dans le Tableau 9 ci-dessous. Tout d'abord, la discussion porte sur les espèces **CP4** ne présentant pas de groupement méthyle sur le cycle central (Figure 109). De manière générale, une première oxydation est identifiée pour les dérivés d'isophorone **CP4f** et **CP4g** à 0,74 et 0,78 V respectivement, tandis que le potentiel de première oxydation est plus élevé pour les espèces **CP4d**, **CP4e** et **CP4h** (1,09, 1,13 et 1,09 V *vs*. Fc/Fc^+ respectivement). Une seconde vague d'oxydation est remarquée dans le cas de composés ayant une fonction dicyanovinyle (**CP4g** et **CP4h**, qui comportent respectivement des groupements **DCIso** et **TCF**) à 1,32 et 1,58 V respectivement. En fonction des composés, entre une et quatre réductions sont mises en évidence. Le dérivé d'isophorone **CP4f** est le plus dur à réduire (-1,53 V) tandis que celui de tricyanofurane **CP4h** est le plus simple à réduire (-0,62 V), ce qui est cohérent avec l'évolution du caractère électroattracteur de ces

groupements terminaux. On note de plus que le gap électrochimique des composés diminue avec l'augmentation du caractère attracteur des groupements terminaux, et est compris entre 1,71 et 2,36 V, borné par **CP4e** et **CP4h**, ce qui correspond respectivement aux dérivés de 2-benzothiazoleacétonitrile et de tricyanofurane.

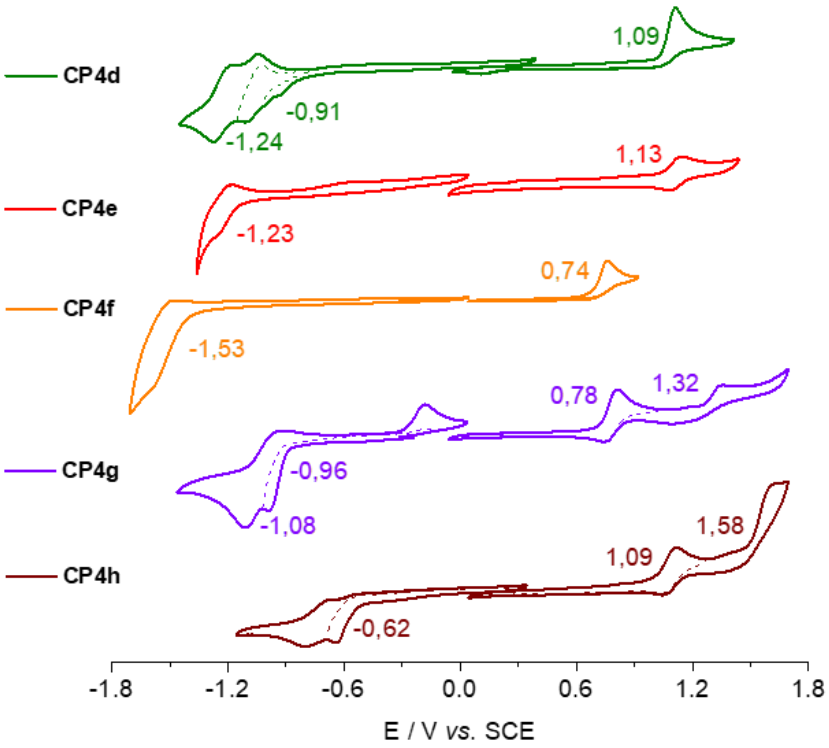


Figure 109 : Diagrammes de voltampérométrie cyclique (ligne) et études de réversibilité (tirets) des espèces de **CP4d–h** dans l'acétonitrile.

Le comportement des composés **CP4'** est assez similaire à celui des **CP4**. En effet, la première vague d'oxydation est comprise entre 0,80 et 1,36 V, ce qui représente tout de même des potentiels légèrement plus élevés (+0,03–0,08 V) que pour les dérivés de **CP4**. La première réduction est, quant à elle, légèrement facilitée (+0,02–0,05 V), à l'exception de **CP4'f** qui garde sensiblement le même potentiel de réduction (potentiel compris entre -1,54 et -0,57 V). Toutefois, il est important de garder à l'esprit que de telles différences ne sont pas significatives et qu'il s'agit globalement du même comportement dans les deux cas. Les valeurs d'écart électrochimique pour les dérivés de **CP4'** sont comprises 1,70 et 2,50 eV, avec l'écart le plus faible observé pour l'espèce comportant les groupements les plus attracteurs **CP4'h**.

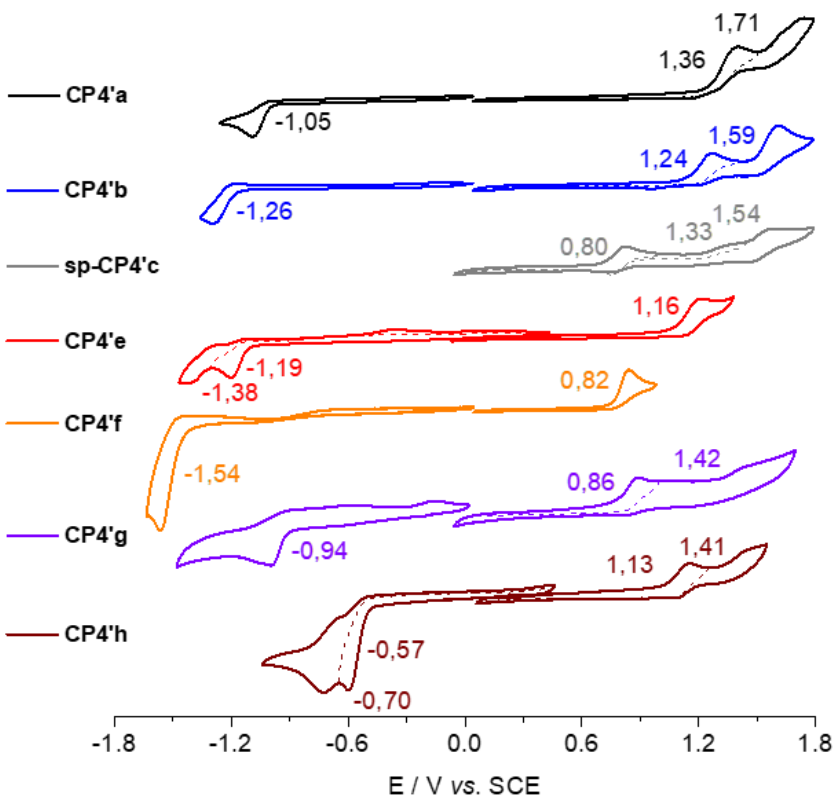


Figure 110 : Diagrammes de voltampérométrie cyclique (ligne) et études de réversibilité (tirets) des espèces de **CP4'** dans l'acétonitrile.

Tableau 9 : Compilation des potentiels d'oxydoréduction[a] des composés **CP4** et **CP4'**, mesuré dans l'acétonitrile.

Composé	réduction				oxydation			ΔE (eV)
	$E_{1/2}$ red$_4$	$E_{1/2}$ red$_3$	$E_{1/2}$ red$_2$	$E_{1/2}$ red$_1$	$E_{1/2}$ ox$_1$	$E_{1/2}$ ox$_2$	$E_{1/2}$ ox$_3$	
CP4d	-1,24 (-1,27)[b]	-1,07 (-1,11)[b]	-1,00 (-1,02)[b]	-0,91 (-0,94)[b]	1,09 (1,11)[b]			2,00
CP4e				-1,23 (-1,26)[b]	1,13 (62)[c]			2,36
CP4f				-1,53 (-1,60)[b]	0,74 (0,77)[b]			2,27
CP4g			-1,08 (-1,11)[b]	-0,96 (-0,99)[b]	0,78 (0,81)[b]	1,32 (1,36)[b]		1,74
CP4h			-0,75 (-0,80)[b]	-0,62 (-0,64)[b]	1,09 (68)[c]	1,58 (1,64)[b]		1,71
CP4'a				-1,05 (-1,08)[b]	1,36 (1,40)[b]	1,71 (1,75)[b]		2,41
CP4'b				-1,26 (-1,30)[b]	1,24 (1,28)[b]	1,59 (1,63)[b]		2,50
ds-CP4'c					0,80 (71)[c]	1,33 (1,40)[b]	1,54 (1,58)[b]	-
CP4'e			-1,38 (-1,42)[b]	-1,19 (-1,21)[b]	1,16 (1,20)[b]			2,35
CP4'f				-1,54 (-1,56)[b]	0,82 (0,85)[b]			2,36
CP4'g				-0,94 (-1,00)[b]	0,86 (0,89)[b]	1,42 (1,45)[b]		1,80
CP4'h			-0,70 (-0,72)[b]	-0,57 (-0,60)[b]	1,13 (1,16)[b]	1,41 (1,48)[b]		1,70

[a]Potentiel de demi-vague (V *vs* SCE) dans l'acétonitrile avec un sel de fond (nBu)$_4$NBF$_4$ (0,1 M), avec une électrode de platine et une vitesse de scan de 100 mV.s^{-1}. [b] Les valeurs des potentiels de pics Ep_a et/ou Ep_c pour les processus irréversibles. [c] La valeur ΔEp (en mV) pour les processus réversibles.

V – D) Étude des propriétés optiques

V – D) 1) Spectroscopie d'absorption électronique en solution

Cette section est consacrée à l'investigation des propriétés de solvatochromisme des espèces **CP4** et **CP4'**. Ces dérivés sont globalement assez solubles dans une gamme étendue de solvant, avec tout de même une solubilité accrue dans le cas des dérivés de **CP4**, de par la présence de quatre groupements *n*-butyles. Parmi les solvants utilisés, certains sont apolaires, d'autres polaires aprotiques ou encore polaire protique,[287] dans le but d'étudier des phénomènes de solvatochromisme, comme dans le chapitre III. La présence d'un groupement benzothiazole dans le cas de **CP4e** et **CP4'e** leur confère un caractère acidochrome qui est étudié avec l'aide de solution à 0,1 M de TFA. Ces études sont typiquement conduites à des concentrations aux alentours de 2×10^{-5} mol.L^{-1}.

Les spectres d'absorption électronique de la série **CP4** sont présentés en Figure 111 et montrent différents profils d'absorption selon la nature des groupements électroattracteurs terminaux incorporés. De manière générale, l'utilisation de différents solvants n'entraîne pas de déplacements majeurs des bandes, mis-à-part dans le cas de **CP4f** et **CP4g**, où l'utilisation de *n*-pentane entraîne un déplacement vers les hautes énergies de l'absorption. Alors que le dérivé d'isophorone **CP4f** possède un maximum d'absorption entre 371–402 nm (ε ~ $2{,}4\times10^4$ M^{-1}.cm^{-1}), l'espèce homologuée **CP4g** présente un déplacement bathochrome à 448–495 nm (ε ~ $3{,}0\times10^4$ M^{-1}.cm^{-1}), soit un décalage de 4600 cm^{-1} vers les basses énergies dû à l'introduction de deux fragments malononitrile. Les chromophores les moins étendus, **CP4d** et **CP4e**, qui comportent respectivement des unités indane-1,3-dione et benzothiazole-2-acétonitrile, présentent des bandes d'absorption intenses dans le domaine visible. **CP4d** possède une bande intense située vers 458–468 nm (ε ~ $4{,}3\times10^4$ M^{-1}.cm^{-1}), avec apparition d'un épaulement à 523–528 nm dans les solvants polaires, notamment le DMSO et le méthanol. Cet épaulement peut être la conséquence d'un équilibre céto-énolique ayant lieu sur l'unité indane-1,3-dione. Dans le cas de **CP4e**, la bande majoritaire est centrée entre 431–445 nm (ε ~ $2{,}5\times10^4$ M^{-1}.cm^{-1}) et présente un épaulement à 484 nm dans le DMSO. La protonation de **CP4e** provoque l'apparition d'une bande à 537 nm (ε ~ $2{,}3\times10^4$ M^{-1}.cm^{-1}) dans le CH_2Cl_2, soit un déplacement de 4300 cm^{-1} ($\Delta\lambda$ = 101 nm). La protonation a probablement lieu sur l'unité benzothiazole, étant donné qu'aucun caractère acidochromique a été mis en évidence pour les autres chromophores de la série **CP4**. L'espèce **CP4h$_1$**, qui comporte une seule entité tricyanofurane, présente une bande intense située entre 531 et 574 nm (ε compris entre $2{,}6\times10^4$ et $3{,}7\times10^4$ M^{-1}.cm^{-1}). Ce produit de mono-condensation illustre bien le caractère attracteur important des groupements tricyanofurane, étant donné qu'il présente une absorption plus déplacée vers

les basses énergies que les autres dérivés comportant deux entités attractrices terminales. L'introduction d'un second motif tricyanofurane (**CP4h**) permet de déplacer les caractéristiques optiques entre 577 et 634 nm en fonction du solvant et entraîne de fortes variations du coefficient d'extinction molaire dans cette gamme spectrale (ε compris entre $1{,}5\times10^4$ et $3{,}4\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$), le DMSO étant celui présentant le déplacement bathochrome le plus important.

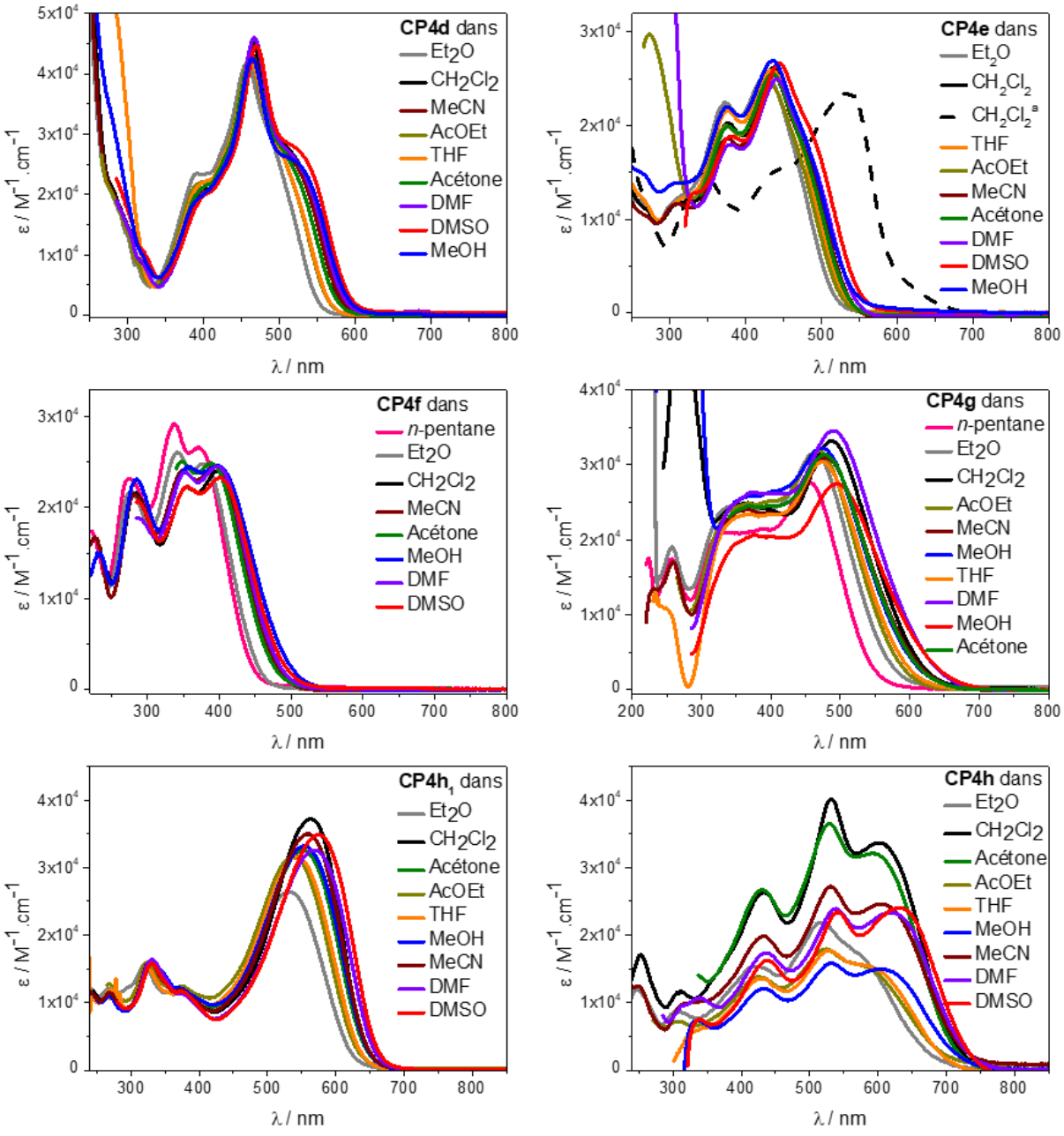


Figure 111 : Spectres d'absorption électronique des **CP4** acquis dans différents solvants. [a] CH_2Cl_2 + 0,1 M TFA.

Concernant les composés méthylés **CP4'**, les chromophores les moins étendus, à savoir **CP4'a**, **CP4'b** et **CP4'e**, présentent des profils d'absorption similaires, avec des maxima situés à 408–419, 403–412 et 434–437 nm en fonction des solvants (Figure 113).

L'introduction d'une fonction nitrile (**CP4'a**) à la place d'une fonction ester (**CP4'b**) induit un déplacement de 300–400 cm^{-1} vers les basses énergies. Tandis que la substitution d'une fonction nitrile (**CP4'a**) par un groupement benzothiazole (**CP4'e**) induit un nouveau déplacement de 1000–1500 cm^{-1}. De plus, ce groupement terminal benzothiazole peut être protoné, ce qui décale l'absorption à 585 nm (ε = 2,9×10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$) et qui représente une différence énergétique de 5600 cm^{-1} ($\Delta\lambda$ = 145 nm). Ce déplacement bathochrome peut être expliqué par l'extension de la délocalisation électronique rendue possible au sein de la molécule après protonation (Figure 112). En effet, une première protonation permet la délocalisation de la charge positive sur sept carbones, sous la forme d'une *p*-quinone **q-CP4e•H$^+$**, tandis qu'une seconde protonation induit une délocalisation d'une charge cationique sur chaque sous-unité du système. Néanmoins, des études supplémentaires pour déterminer le degré de protonation sont requises.

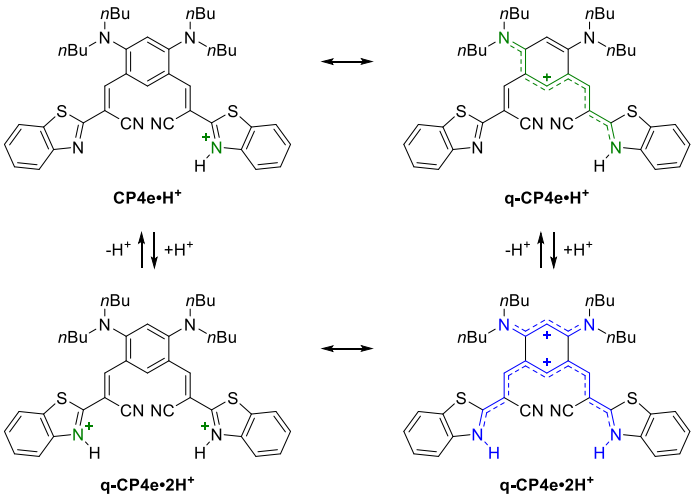


Figure 112 : Protonation et délocalisation de la charge au sein de la molécule **CP4e**.

Bien que le système π conjugué de **CP4'f** soit plus étendu, ce dernier présente une absorption à des niveaux d'énergie plus élevés vers 348–360 nm, accompagnée d'un épaulement vers 390–400 nm. L'homologation de ce dernier par un groupement dicyanovinyle (**CP4'g**) engendre un déplacement à 460–486 nm (soit 3900–4400 cm^{-1} en fonction du solvant). La solubilité de cette espèce est néanmoins faible dans le méthanol, comme en témoigne son coefficient d'extinction molaire particulièrement faible dans ce solvant (ε = 1,1×10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$). Enfin, l'utilisation d'un hétérocycle avec un caractère attracteur marqué, tel que le tricyanofurane **TCF** induit un déplacement vers les basses énergies important de 4100–5500 cm^{-1} ($\Delta\lambda$ = 113 nm entre **CP4'g** et **CP4'h**), avec des valeurs de ε comprises entre 2,4×10^4 et 3,3×10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$. L'espèce dispirocyclique **ds-CP4'c** présente une absorption intense dans le domaine UV (233 et 317 nm), ce qui est cohérent avec la présence d'un unique cycle aromatique et l'absence de système conjugué étendu. Cependant, il a été observé qu'en présence de TFA, une bande apparaît à 532 nm

après une dizaine de minutes, ce qui pourrait être l'indice d'une ouverture de l'espèce spirocyclique, bien que la littérature ne référence pas de telles ouvertures. Il serait néanmoins nécessaire d'approfondir les études d'ouverture des unités spirocyclique sur ce composé. Il est intéressant de noter que **CP4'e** présente un déplacement bathochrome important en milieu acide de 6200 cm^{-1} ($\Delta\lambda$ = 156 nm). Cet écart est probablement dû à la délocalisation de la charge cationique rendue possible au sein de la même, comme cela a été décrit dans le cas de **CP4e** ci-dessus (Figure 112).

Aucune tendance claire n'est visible quant à l'influence du méthyle présent sur le cycle central, en comparant les familles **CP4** et **CP4'**. En effet, **CP4e** et **CP4h** présentent des bandes d'absorption à des énergies plus basses que **CP4'e** et **CP4'h**, tandis que **CP4f** et **CP4g** ont leurs transitions à des énergies supérieures par rapport à celles de **CP4'f** et **CP4'g**. De plus, la protonation des dérivés **CP4'e** et **CP4e** présentant des groupements 2-benzothiazoleacétonitrile présente une tendance inverse à celle décrite plus tôt, et le déplacement bathochrome le plus important est observé pour **CP4'e•H$^+$** cette fois-ci.

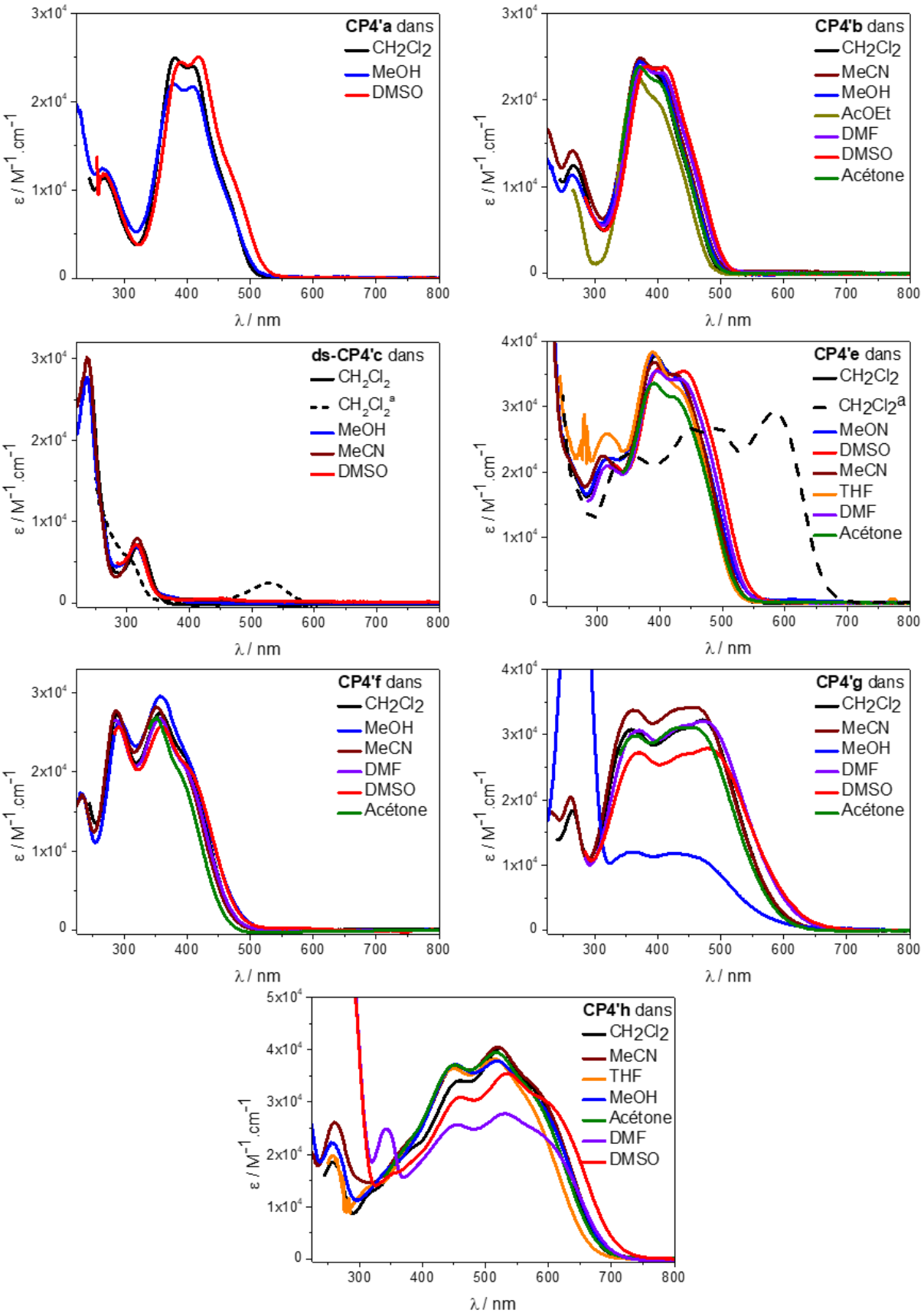


Figure 113 : Spectres d'absorption électronique des **CP4'** acquis dans différents solvants. [a] : CH_2Cl_2 + 0,1 M TFA.

V – D) 2) Spectroscopie de fluorescence

Cette section aborde l'exploration des propriétés d'émission des différentes espèces **CP4** et **CP4'**. Les formes protonées de **CP4e** et **CP4'e** ont été investiguées et ne sont pas émissives. L'ensemble de ces données sont compilées dans le Tableau 10 localisé à la fin de cette section.

Les dérivés étudiés dans ce chapitre étant relativement solubles, les spectres d'émission et d'excitation ont été acquis dans du CH_2Cl_2. Les dérivés de **CP4** émettent entre 600 et 800 nm avec des rendements quantiques relativement faibles allant jusqu'à 7% (Figure 114). Les déplacements de Stokes observés sont relativement importants et sont compris entre 2400 et 10500 cm^{-1}. Des valeurs aussi élevées pour **CP4f** et **CP4g**, qui incorporent deux motifs isophorone et dicyanoisophorone respectivement, suggèrent un transfert de charge intramoléculaire entrainant une réorganisation de la densité électronique et de la sphère de solvatation du chromophore, aboutissant à une émission d'un état énergétique stabilisé. Un indice supplémentaire allant dans ce sens est apporté par les spectres d'excitation acquis pour **CP4f** et **CP4g**. En effet, ces derniers ne correspondent pas à l'absorption respective des espèces, et mettent en avant de nouvelles bandes légèrement déplacées vers les basses énergies. Cette observation est toutefois étrange puisque les transitions par transfert de charge sont censées redonner un spectre d'excitation cohérent.

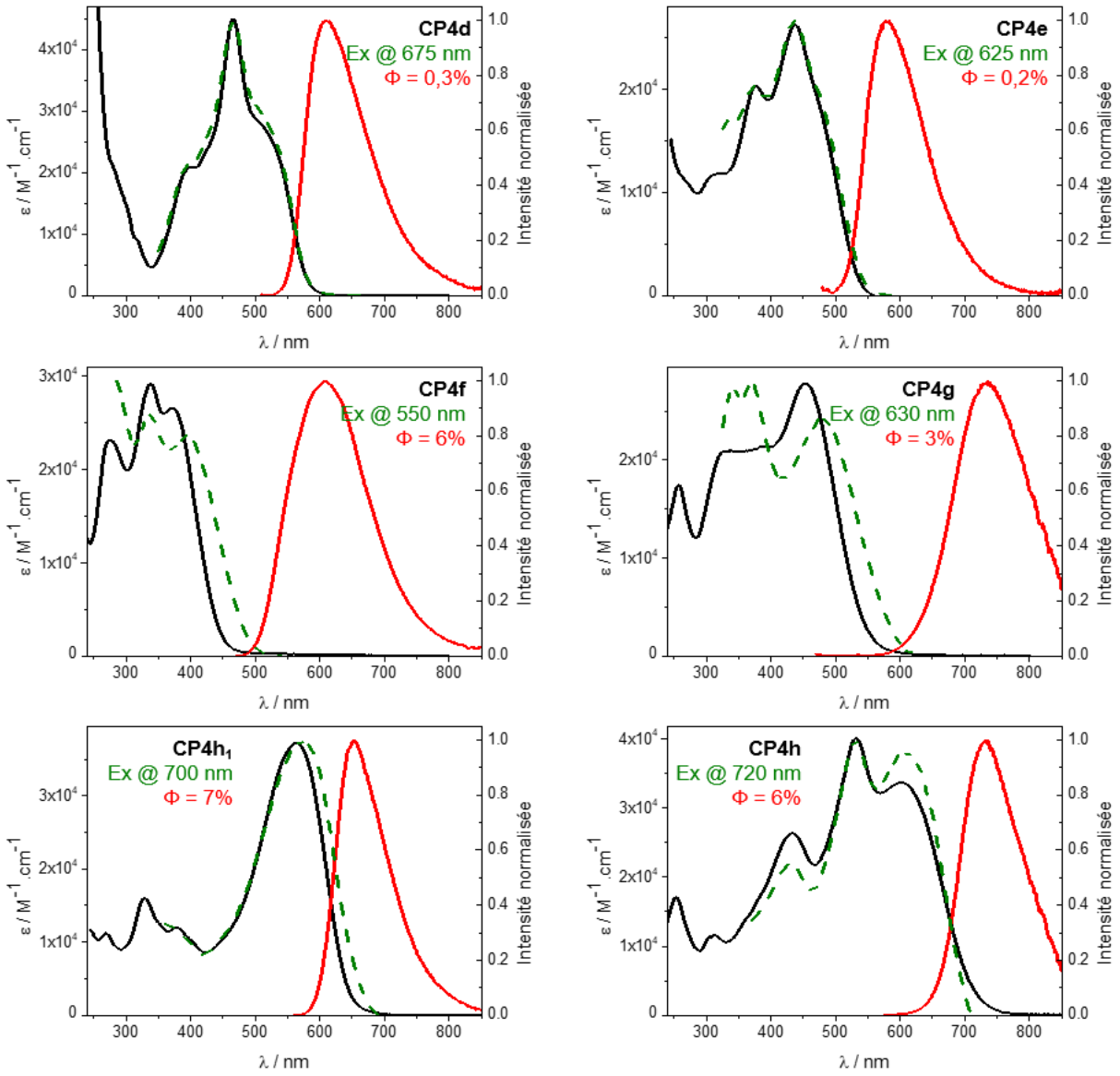


Figure 114 : Absorption électronique (ligne noire), émission normalisée (ligne rouge) et spectre d'excitation normalisée (tirets verts), les données ont été acquises avec les dérivés de **CP4** dans du CH_2Cl_2.

Leurs analogues méthylés (série **CP4'**) émettent aussi entre 600 et 800 nm (Figure 115), avec des rendements quantiques de fluorescence sensiblement similaires (compris entre 0,1% et 9%). Les ΔSS observés sont relativement élevés et sont compris entre 3100 et 8100 cm^{-1}. Étant donné que les valeurs de déplacements de Stokes sont toujours particulièrement élevées pour les composés incorporant des motifs isophorones **CP4'f** et **CP4'g**, il est possible d'un transfert de charge ou un réarrangement électronique ait lieu à l'état excité. Curieusement, à l'instar des composés **CP4f–g**, les spectres d'excitation de **CP4'f** et **CP4'g** sont cohérents et se superposent relativement bien à leur absorption respective. La fluorescence observée dans le cas de l'espèce **ds-CP4'c** provient probablement d'impuretés présentes dans le CH_2Cl_2 et non du composé dispirocyclique, étant donné que les spectres d'excitation obtenus ne se superposent pas avec le spectre

d’absorption électronique. Bien que **CP4e** et **CP4'e** présentent des propriétés d’émission similaires, le temps de vie de fluorescence de l’analogue méthylée (**CP4'e**) est plus long (1 ns pour une valeur inférieure à 0,2 ns pour **CP4e**).

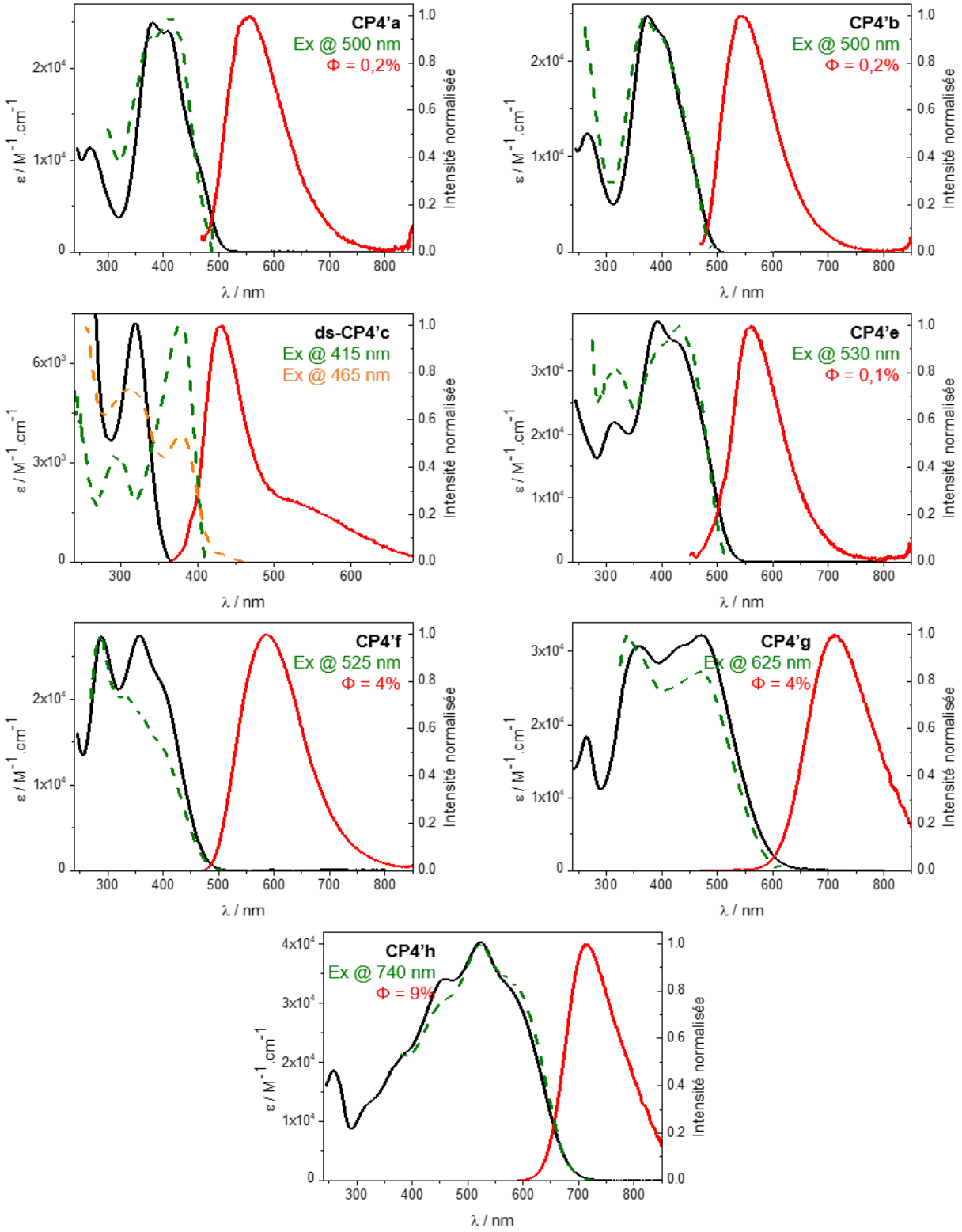


Figure 115 : Absorption électronique (ligne noire), émission normalisée (ligne rouge) et spectre d'excitation normalisée (tirets verts ou oranges), les données ont été acquises avec les dérivés de **CP4'** dans du CH_2Cl_2.

Tableau 10 : Récapitulatif des propriétés optiques d'absorption et d'émission dans le CH_2Cl_2 des composés présentés dans ce chapitre.

Données expérimentales					
Espèce	λ_{abs}^{exp} / nm (ε / $M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{em}^{exp} / nm	ΔSS / cm^{-1}	Φ / %	τ / ns[a]
CP4d	512 (sh, 27000) 465 (44800)	611	3200	0,3	0,2
CP4e	437 (26000)	579	5600	0,2	<0,2
CP4e•H⁺	531 (23700) 438 (15000)	-	-	-	-
CP4f	373 (26600) 337 (29400)	610	10500	6	1,1
CP4g	453 (27900) 330 (21000)	733	8400	3[b]	1,3
CP4h$_1$	563 (37100)	652	2400	7	n.d.
CP4h	603 (33600) 531 (40000)	730	2900	6[b]	1,4
CP4'a	409 (24000) 380 (25000)	554	6400	0,2	0,2
CP4'b	404 (sh, 22700) 374 (24600)	544	6400	0,2	<0,2
sp-CP4'c	319 (7200)	-	-	-	-
CP4'e	431 (34600) 393 (37900)	560	5300	0,1	1,0
CP4'e•H⁺	587 (29300) 491 (26700)	-	-	-	-
CP4'f	398 (sh, 22000) 358 (27500)	587	8100	4	1,7
CP4'g	472 (32300) 428 (30300)	712	7100	4[b]	0,7
CP4'h	585 (sh, 32000) 524 (40400)	714	3100	9[b]	n.d.

[a] Excitation à 438 nm (DeltaDiode). sh: *shoulder* (épaulement). n.d. : non déterminé.

V – E) Conclusion du chapitre V

Dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation des produits de condensation **CP4** et **CP4'** ont été établies (Figure 104). Leurs propriétés d'absorption et de fluorescence ont été étudiées. Ces espèces présentent des transitions optiques s'étendant du domaine UV au visible (Figure 117) en fonction du caractère attracteur des groupements condensés. De plus, des émissions dans la région 544–733 nm sont observées, avec des rendements quantiques de fluorescences compris entre 0,1 et 9%.

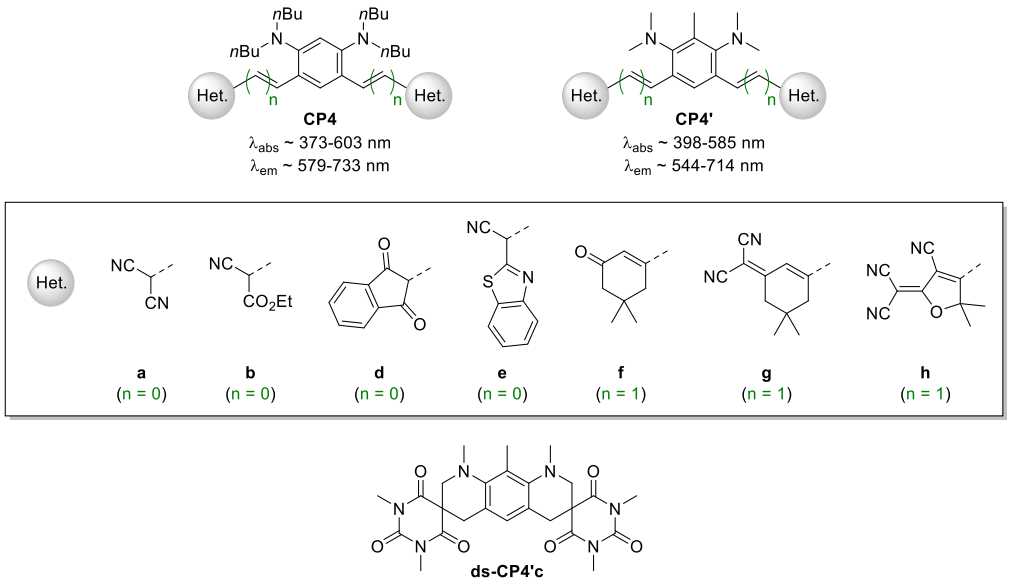


Figure 116 : Récapitulatif des composés **CP4** et **CP4'** synthétisés dans ce chapitre.

Néanmoins, de tels composés, bien que capables d'absorber relativement loin dans le domaine visible, ne semblent pas présenter de propriétés de couplages entre les deux sous-unités polyméthines. De plus, l'introduction du groupement méthyle, dans le cas des composés **CP4'**, n'induit pas de différences significatives sur les caractéristiques optiques. En effet, dans certains cas un déplacement hypsochrome est observé (dérivé de **BThCN** et de **TCF** par exemple), tandis que dans le cas des dérivés d'**Iso** et d'**DCIso**, un déplacement bathochrome est noté. Toutefois, cette tendance n'est pas systématiquement retrouvée sur les propriétés d'émission. Effectivement, si l'absorption de **CP4'g** est déplacée vers le PIR comparée à celle de **CP4g**, son émission s'en retrouve décalée vers les hautes énergies (712 nm *vs.* 733 nm, respectivement). Contrairement à ce qui a été observé dans le chapitre IV, l'introduction de ce groupe méthyle n'induit pas l'apparition de bandes de basses énergies. Il est donc fort probable qu'il s'agisse de composés avec un cycle aromatique central plutôt que d'espèces zwitterioniques. Des études sur l'ouverture des unités spirocyclique de **ds-CP4'c** sont néanmoins à poursuivre, ainsi que sur la détermination du degré de protonation des formes acidifiées de **CP4'e** et **CP4e**.

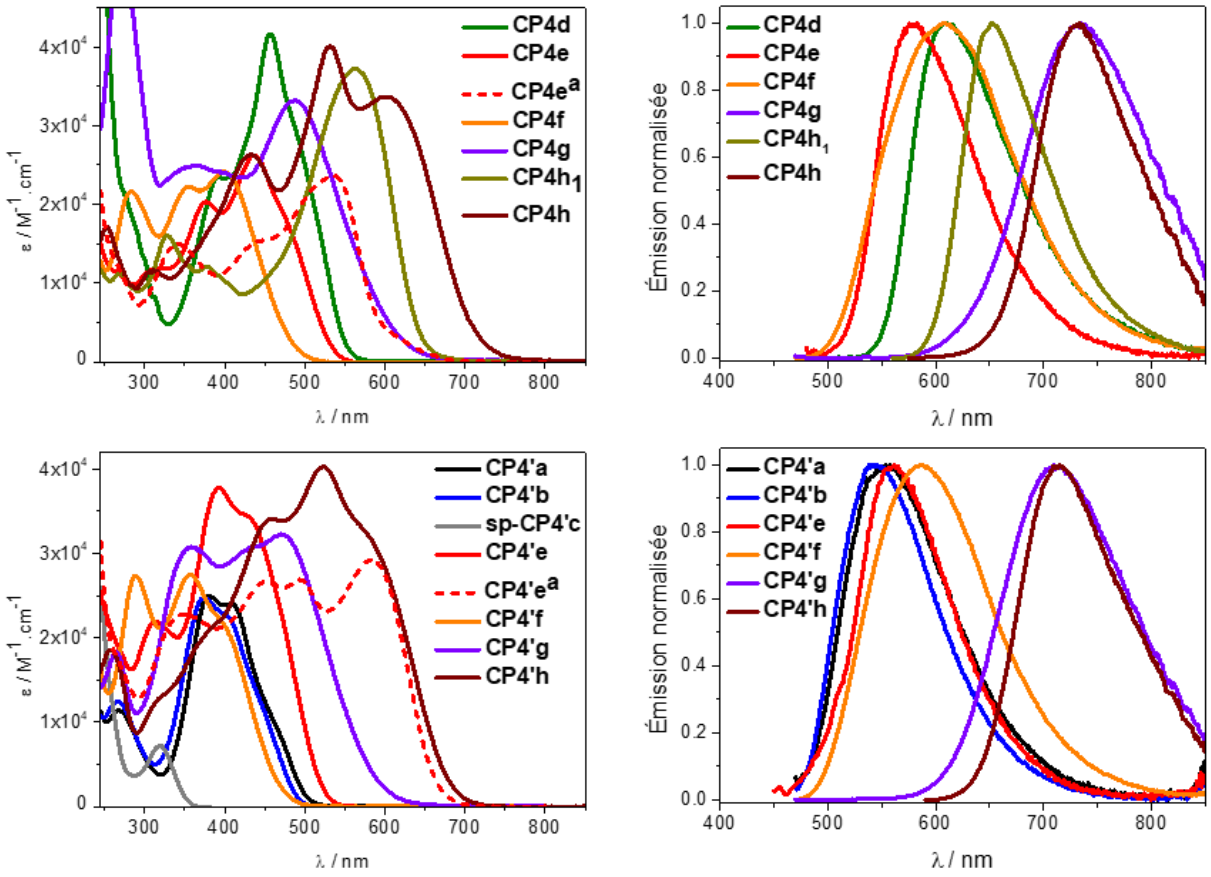


Figure 117 : Récapitulatif des propriétés optiques des différents composés **CP4** (haut) et **CP4'** (bas) étudiés dans ce chapitre. À gauche l'absorption électronique dans le CH_2Cl_2, à droite les spectres d'émission correspondants. [a] : CH_2Cl_2 + 0,1 M TFA.

V – F) Perspectives du chapitre V

V – F) 1) Homologation du système π

De manière analogue avec les perspectives réalisées au cours des chapitre III et IV, il est possible d'étendre le système π-conjugué des espèces **CP4** et **CP4'**. L'homologation des groupements électroattracteurs et du cœur aromatique ont été discutés dans les perspectives des chapitres précédents. De telles stratégies permettraient la préparation de **$CP_9$4** (Figure 118). La richesse électronique du précurseur **$CP_9$4h** permet d'envisager l'accès à une CoPo zwitterionique par oxydation. **z-$CP_9$4h** consisterait en un système couplé comportant une sous-unité à six électrons π et une seconde à dix-huit électrons π. Cette stratégie semble d'autant plus intéressante étant donné que le passage d'un état aromatique à zwitterionique est, à priori, impossible par mésomérie, comme observé avec les nombreuses molécules préparées lors de ce chapitre.

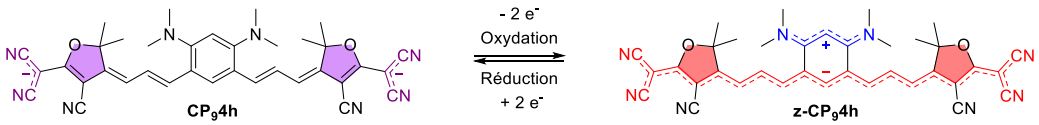


Figure 118 : Cibles hypothétiques avec deux ou quatre carbones supplémentaires (haut et bas respectivement).

V – F) 2) Présence d'un proton arrachable

Comme présenté en perspective du chapitre IV, la préparation d'un dérivé d'amine secondaire **103** permettrait la préparation de **CP4"•2H** (Schéma 96). De tels dérivés pourrait subir un réarrangement électronique par déprotonation pour atteindre l'état anionique **q-CP4"•H**. Il serait alors envisageable de reprotoner le système pour atteindre un état zwitterionique **z-CP4"•2H**, ou d'arracher le second proton de la sous-unité supérieure, ce qui permettrait d'obtenir un état dianionique **q-CP4"**. Un tel état dianionique s'apparenterait aux composés **CP2** préparés dans le chapitre III.

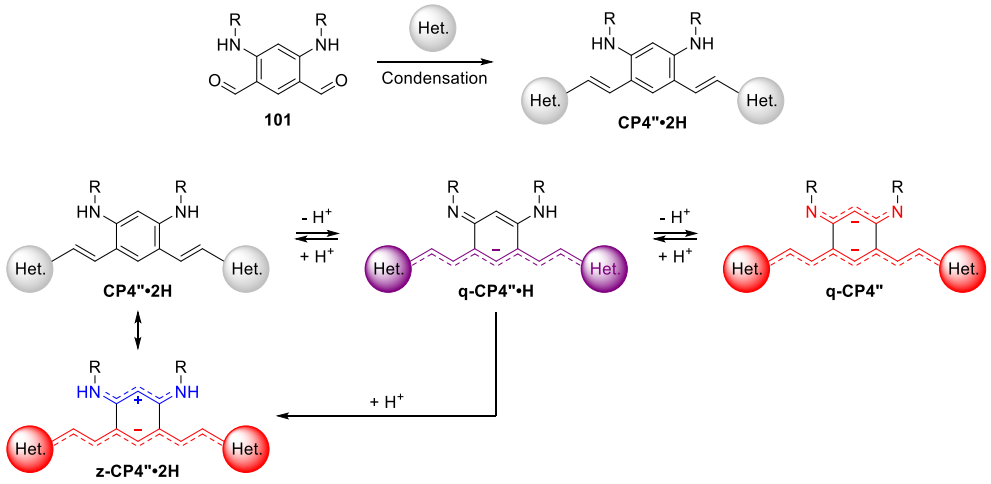


Schéma 96 : Préparation de **CP4"•2H** (haut) ainsi que les différents états de protonation des **CP4"•2H** (bas).

Chapitre VI – Vers des méropolyméthines couplées – CP5

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la synthèse de systèmes **CP5** comportant deux sous-unités méropolyméthines D–A. Des composés similaires ont été discutés dans le chapitre I (Figure 119) et présentent un potentiel fort pour développer de nouveaux chromophores. L'extension de ces molécules peut se faire soit du côté du donneur (de l'atome d'azote), soit du côté de l'accepteur (de l'atome d'oxygène). L'incorporation de groupements électrodonneurs par substitution nucléophile aromatique a préalablement été envisagée au laboratoire, mais cette tâche s'est rapidement révélée particulièrement difficile d'un point de vue synthétique. Néanmoins, la condensation de groupements électroaccepteurs (ou électrodonneur) sur un bis-aldéhyde permet de pallier ce problème du côté du groupement accepteur (ou donneur).

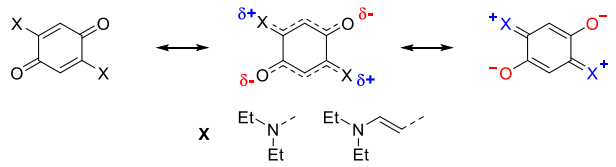


Figure 119 : Rappels des méropolyméthines couplées présentées dans le chapitre I.

Ces travaux se concentrent sur l'élongation de l'unité électroattractrice de ces molécules (Figure 120). De tels composés seraient alors de nature aromatique neutre (**CP5**) ou bien avec une structure *o*-quinone zwitterionique (***o*-CP5**). De plus, une oxydation du cycle aromatique pour atteindre un état *p*-quinone diiminiums (***q*-CP5**) est envisageable. Les molécules discutées dans ce chapitre seront abrégées en utilisant le sigle « **CP5** » avec un suffixe lettré déterminant le type d'hétérocycles présents aux extrémités.

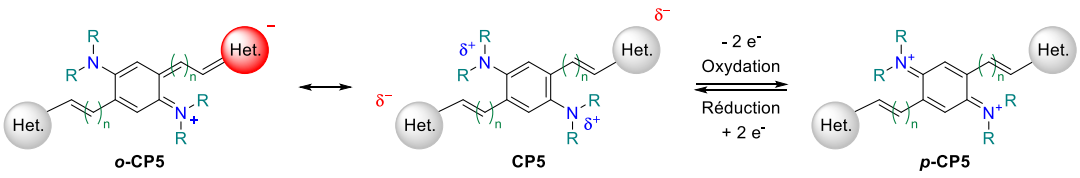


Figure 120 : Les différentes formes mésomères des **CP5**.

Au préalable, ce chapitre révèle la préparation de la plateforme diaminotéréphtalaldéhyde qui est utilisée pour synthétiser les dérivés de type **CP5** par condensation sur les fonctions aldéhydes présentes. Après un bref rappel des différents synthons électroattracteurs utilisés pour la synthèse des chromophores, la préparation des CoPo correspondantes est discutée dans la seconde partie de ce chapitre. Ensuite, les structures de **CP5** obtenues par analyse DRX de monocristaux sont étudiées. Suite à quoi,

une étude complémentaire par électrochimie est réalisée sur ces molécules, accompagnée d'une investigation détaillée des propriétés optiques de ces chromophores au travers de mesures d'absorption électronique (solvatochromisme, acidochromisme) et d'émission. Ces résultats sont dès lors discutés afin de rationaliser les relations structure-propriétés au sein de cette famille de **CP5**. Enfin, une conclusion, accompagnée de potentielles perspectives, est proposée dans la dernière partie.

VI – A) Synthèse de la plateforme aromatique

Comme mentionné lors de l'introduction de ce chapitre, une plateforme dérivée de diaminotéréphtalaldéhyde est requise pour la préparation des **CP5** par condensation de Knoevenagel. Un premier essai a été réalisé à partir de la *p*-phénylènediamine **104** (Schéma 97), où une première étape de *N*-alkylation a été effectuée afin d'isoler le dérivé tétraalkylé **105**, suite à quoi une double formylation par réaction de Vislmeier-Haack a été envisagée.

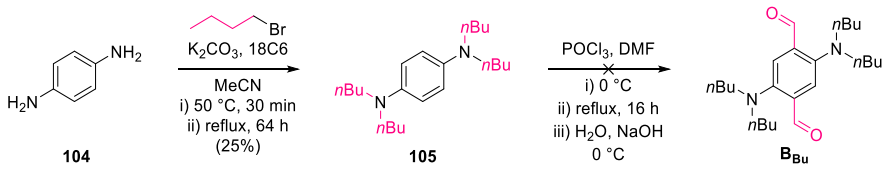


Schéma 97 : Tentative de synthèse de la plateforme $\mathbf{B_{Bu}}$.

Non sans surprise, cette seconde étape de formylation n'a pas abouti, avec seulement la formation du dérivé mono-carbaldéhyde, ainsi que des traces du produit de double formylation observées sur le spectre RMN ^{1}H du brut réactionnel. En effet, les dialkylamines étant des substituants *ortho*- et *para*-directeurs, et également *méta*-désactivant, cette réaction ne semble pas favorable (Figure 121). Cette remarque est d'autant plus vraie puisque l'intermédiaire obtenu avant hydrolyse lors de cette réaction est *ortho*- et *para*-désactivant, mais aussi *méta*-activant, ce qui favorise un autre produit que celui souhaité. Cette voie de synthèse a donc été abandonnée.

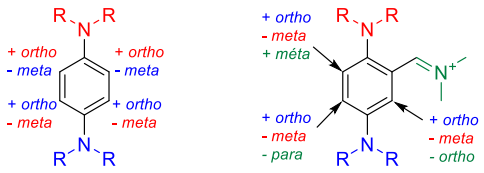


Figure 121: Orientation par les groupements dialkylamine (gauche), et avec ajout d'un groupement iminium en position benzylique (droite).

Il est connu que de nombreuses réactions pallado-catalysées permettent la préparation d'amine aromatique à partir d'halogénure d'aryle. Notamment, des couplages de Stille mettant en jeu un aminostannate,[345] et son successeur, les couplages de Buchwald–

Hartwig. Afin de préparer des précurseurs utilisables lors de réaction de couplages croisés, le térephtalaldéhyde **106** a été mis en réaction avec du NIS (*N*-iodosuccinimide) ou du NBS en milieu acide afin de réaliser une halogénation *méta* dirigée, respectivement à chaque motif aldéhyde (Schéma 98).[346] Tandis que l'étape de bromation a permis d'isoler l'espèce **107a** avec un rendement de 82% sans purification, la tentative d'iodation de **106** a échouée, et seule la sublimation de diiode a été observé au cours de la réaction.

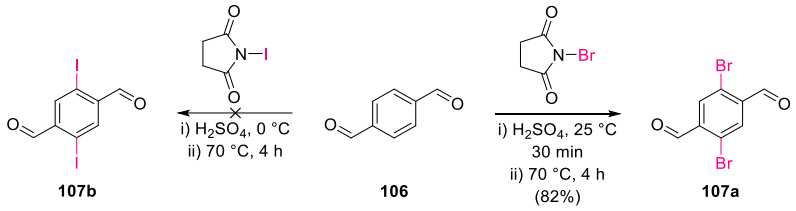


Schéma 98 : Tentative d'iodation du térephtalaldéhyde **106** ainsi que sa bromation.

La prochaine étape consiste en l'introduction d'un groupement amine sur la position bromée. Le choix de l'amine s'est porté sur la diphénylamine, grâce au caractère riche en électron de cette dernière. La littérature décrit différentes approches, notamment l'utilisation de dérivés d'aminostannates pour réaliser des couplages de Stille.[347] Malgré la rareté d'exemples d'anilinostannates observés dans la littérature, un essai de préparation de diphénylaminostannate **108** a été réalisé (Schéma 99). Cette réaction s'est soldée par un échec, avec récupération de la diphénylamine de départ après traitement du milieu réactionnel. L'emploi de base lithiée permet cependant d'assurer la déprotonation de la diphénylamine, le problème réside donc dans la faible réactivité du diphénylamidure généré *in situ*.

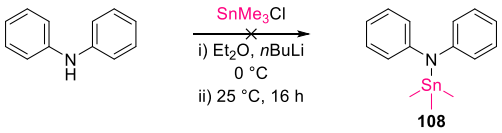


Schéma 99 : Tentative de synthèse du dérivé d'aminostannate **108**.

Un couplage de Buchwald–Hartwig a donc été envisagé. Cette stratégie semble plus prometteuse compte tenu de l'abondance de littérature sur des couplages d'alkyle, de dialkyles, d'aryles, de diarylamines, et même d'amides.[348] De plus, la synthèse de la cible souhaitée $\mathbf{B_{Ph}}$ est décrite dans la littérature en exploitant une réaction de couplage palladocatalysée,[349,350] ou bien en synthèse multi-étape en partant du succinylsuccinate de diméthyle.[351] Ces procédures de couplages ont donc été suivies et optimisées (Schéma 100), puisque les rendements obtenus n'étaient pas en adéquation avec ceux décrits dans la littérature. Pour cela, différentes sources de palladium d'état d'oxydation 0 ou +II et différents ligands phosphorés ont été utilisés. La nature de la base employée, inorganique

ou organique, a aussi été explorée. Enfin, le solvant de la réaction, la température ainsi que la durée de la réaction ont été variés. L'ensemble des données expérimentales concernant l'optimisation des conditions de réactions sont listées dans le Tableau 11 ci-dessous.

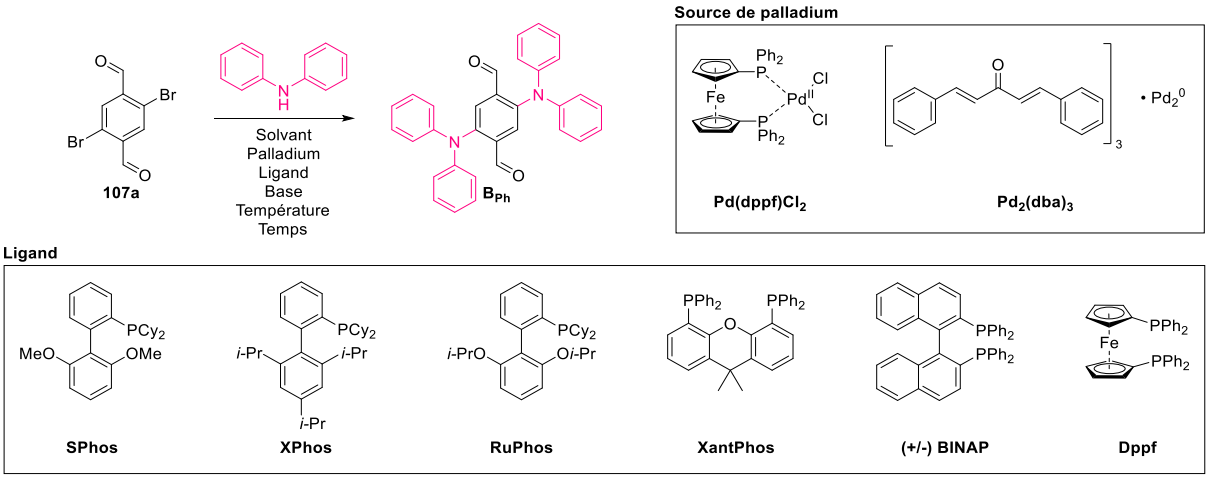


Schéma 100 : Synthèse du composé **B_{Ph}** par couplage palladocatalysé, ainsi que les différents ligands phosphorés et sources de palladium utilisés. Cy : cyclohexyle, Ph : Phényle, ^{i}Pr : *iso*-propyle.

Tableau 11 : Optimisation des conditions de réaction du couplage palladocatalysé.

Réaction	Solvant	Catalyseur (mol%)	Ligand (mol%)	Base (equiv.)	Θ (°C)	Temps (h)	Rendement (%)
1	Toluène	$Pd_2(dba)_3$ (1,8)	RuPhos (6)	Cs_2CO_3 (2,8)	110	16	3
2	**Toluène**	**$Pd_2(dba)_3$ (1,8)**	**RuPhos (6)**	**Cs_2CO_3 (2,8)**	**110**	**40**	**14**
3	Toluène	$Pd_2(dba)_3$ (18)	RuPhos (6)	Cs_2CO_3 (2,8)	110	16	4
4	Toluène	$Pd_2(dba)_3$ (1,8)	Sphos (6)	Cs_2CO_3 (2,8)	110	16	Traces
5	Toluène	$Pd_2(dba)_3$ (2)	XPhos (8)	Cs_2CO_3 (2,8)	110	16	-[a]
6	Toluène	$Pd_2(dba)_3$ (2)	XPhos (8)	^tBuONa (2,4)	110	16	-[b]
7	Toluène	$Pd(OAc)_2$ (2,5)	$^tBu_3P$ (10)	Cs_2CO_3 (2,4)	110	16	Traces
8	Toluène	$Pd(OAc)_2$ (2,5)	$^tBu_3P$ (10)	^tBuONa (2,4)	110	16	-[b]
9	Toluène	$Pd(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$ (10)		^tBuONa (2,7)	110	16	-[b]
10	Toluène	$Pd(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$ (10)		Cs_2CO_3 (2,7)	110	16	-[b]
11	Toluène	$Pd_2(dba)_3$ (2)	BINAP (6)	Cs_2CO_3 (3,0)	110	16	-[a]
12	Toluène	$Pd_2(dba)_3$ (2)	XantPhos (6)	Cs_2CO_3 (3,0)	110	16	-[a]
13	Toluène	$Pd_2(dba)_3$ (2)	Dppf (6)	Cs_2CO_3 (3,0)	110	16	-[a]
14	Toluène	$Pd(PPh_3)_4$ (10)	RuPhos (20)	Cs_2CO_3 (3,0)	110	16	Traces
15	Toluène:^tBuOH (5:1)	$Pd_2(dba)_3$ (10)	RuPhos (25)	MeONa (3,0)	110	16	Traces
16	Toluène (+50mol% H_2O)	$Pd_2(dba)_3$ (2)	RuPhos (6)	Cs_2CO_3 (3,0)	110	16	10
17	**Toluène (+50mol% H_2O)**	**$Pd_2(dba)_3$ (5)**	**RuPhos (25)**	**Cs_2CO_3 (3,0)**	**110**	**64**	**15**
18	**Toluène (+50mol% H_2O)**	**$Pd_2(dba)_3$ (50)**	**RuPhos (90)**	**Cs_2CO_3 (3,0)**	**110**	**16**	**15**
19	DMF	$Pd_2(dba)_3$ (2)	RuPhos (6)	Cs_2CO_3 (3,0)	130	16	-[b]
20	**1,4-Dioxane**	**$Pd_2(dba)_3$ (10)**	**RuPhos (25)**	**Cs_2CO_3 (3,0)**	**110**	**16**	**21**

[a] Produits de départs **107a** et diphénylamine récupérés. [b] Diphénylamine récupérée uniquement.

Une première tendance évidente est que l'utilisation de base organique nuit à la réaction. En effet, dans de tels cas de figure (réactions 6, 8, 9, Tableau 11), seule la diphénylamine est récupérée, tandis qu'aucun sous-produit et aucune présence de **107a** non consommé n'ont été détectés. En revanche, dans le cas de l'utilisation d'une base inorganique (carbonate de césium), les réactions ont soit entraînées la formation de $\mathbf{B_{Ph}}$, soit la récupération des deux produits de départs, à l'exception de la réaction réalisée avec du 1'1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène]dichloropalladium(II) en tant que catalyseur (réaction 10, Tableau 11). De plus, augmenter la charge en catalyseur ainsi qu'en ligand ne semble à priori qu'accélérer la réaction. Effectivement, un rendement de 15% est observé pour la réaction 17 après 64 heures dans le toluène bouillant, tandis que ce même rendement a été atteint après 16 heures de réaction avec des quantités de complexe de palladium et de ligand phosphine multipliées par 10 et 3,6 respectivement (réaction 18). Enfin, l'exploration

d'autres solvants, tels que le DMF, un mélange toluène/*tert*-butanol et 1,4-dioxane ont permis de mettre en évidence que le 1,4-dioxane semble être le meilleur solvant pour cette réaction, avec un rendement de 21% (réaction 20), qui a pu être reproduit trois fois. Bien que ce rendement soit toujours faible comparé à ce qui a été décrit dans la littérature, ces conditions de réaction (réaction 20) sont satisfaisantes pour la suite de ces travaux.[348]

Il est important de noter que la préparation d'un dérivé similaire avec des groupements carbazoles, à la place des groupements diphénylamines, a été envisagée. Toutefois, l'utilisation des conditions réactionnelles optimisées (réaction 20) n'a pas permis que de récupérer le 9H-carbazole de départ.

VI – B) Synthèse des polyméthines couplées de type **CP5**

La synthèse des **CP5** est réalisée par condensation de Knoevenagel sur la molécule $\mathbf{B_{Ph}}$. Les différentes molécules électroattractrices utilisées pour ces réactions sont rappelées sur la Figure 122. La synthèse de ces systèmes sera discutée par ordre d'extension du système π, allant des systèmes les moins étendus, à ceux qui le sont le plus.

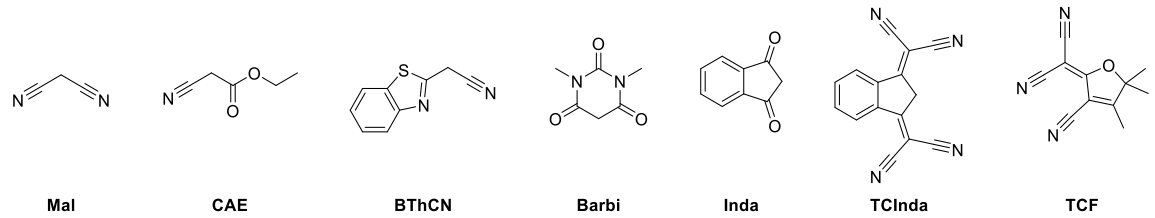


Figure 122 : Rappel des différentes unités électroattractrices qui seront utilisées pour l'élaboration des **CP5**.

Concernant la synthèse de tels composés, quelques exemples sont décrits dans la littérature. Notamment, une réaction de condensation avec un dérivé de thiazolidinone **109** (Schéma 101),[352] ou encore avec des dérivés de phénylacétonitrile **111a–e**.[349] Des dérivés de pyridine-4-acétonitrile ont aussi été condensé sur cette plateforme $\mathbf{B_{Ph}}$.[353]

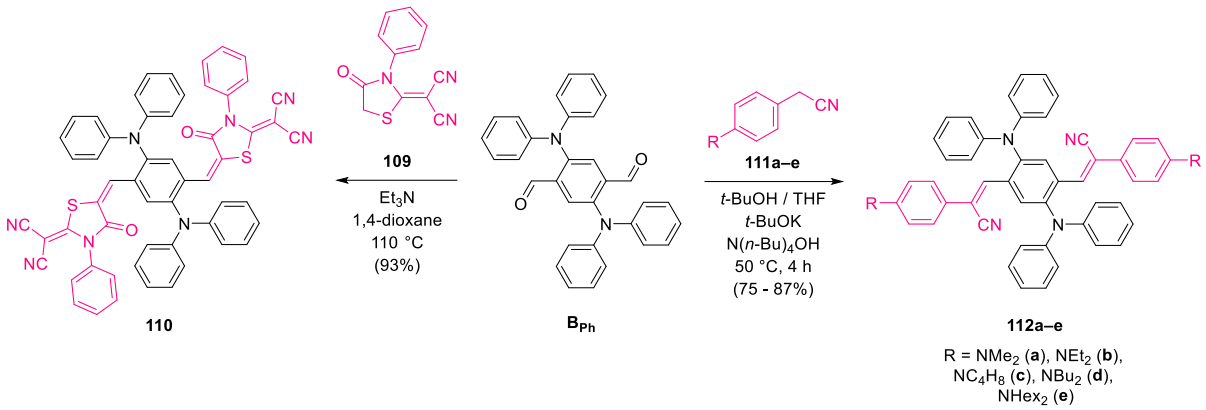


Schéma 101 : Réactions de condensation sur $\mathbf{B_{Ph}}$ décrites dans la littérature.

D'autres réactions de condensation sont indiquées dans des brevets, mentionnant la condensation de malononitrile **Mal**, de cyanoacétate d'éthyle **CAE**, d'indane-1,3-dione **Inda**. Toutefois, ces protocoles sont variés, et font appel à des quantités catalytiques d'hydroxyde de sodium, ou simplement une condensation par chauffage dans des mélanges d'éthanol et de THF.[350,354] Les essais de condensations de **Mal** réalisées avec une quantité catalytique de pipéridine s'étant soldées par des échecs, la stratégie évoquée dans ce brevet a été adaptée en utilisant une faible quantité d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol à température ambiante (Schéma 102). De telles conditions ont permis d'isoler **CP5a** après filtration du milieu réactionnel. Bien que cette stratégie ait été décrite pour la condensation du cyanoacétate d'éthyle **CAE**, cette réaction a échoué. La condensation du 2-benzothiazoleacétonitrile **BThCN**, n'ayant pas été décrite par le passé, a été explorée dans ces conditions et a permis d'obtenir le composé de condensation correspondant **CP5b** avec un bon rendement par simple filtration et lavage à l'éthanol. Toutefois, il a été remarqué que **CP5b** semble instable à l'échelle de concentration nécessaire pour l'acquisition de spectres RMN. En effet, l'acquisition d'un spectre ^{13}C s'est avérée complexe sur le long terme. Néanmoins l'acquisition d'un spectre ^{13}C en une trentaine de minutes à partir d'un tube concentré a permis d'obtenir un spectre convenable. De plus, des monocristaux de qualité suffisantes pour analyses DRX ont été obtenus (*vide infra*).

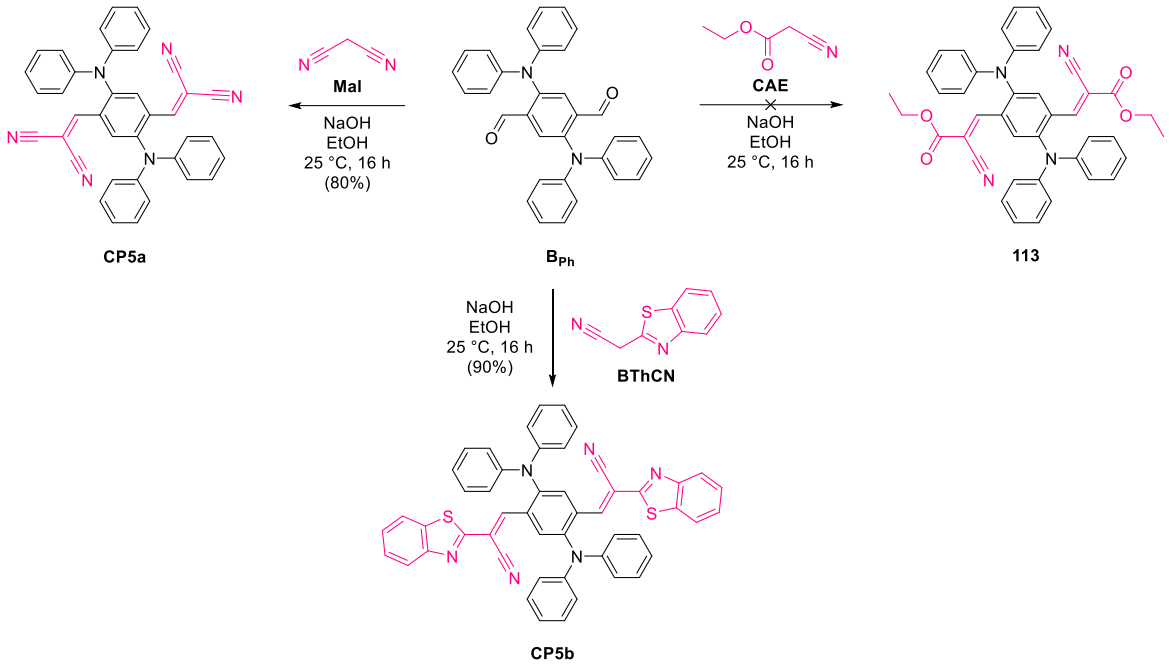


Schéma 102 : Synthèses des composés **CP5a** et **CP5b**.

Le brevet mentionné met aussi en avant des synthèses de bases de Schiff par condensation de *tert*-butylamine et d'aniline.[350] De telles conditions ont permis la synthèse des dérivés d'aldimines secondaires **CP5c** et **CP5d** avec des rendement satisfaisant en filtrant le milieu réactionnel (Schéma 103). Bien que les fonctions imines sont des accepteurs relativement faibles, il est néanmoins possible de les protoner afin d'exacerber leur caractère électroattracteur. Similairement à **CP5b**, l'acquisition d'un spectre ^{13}C s'est révélée difficile, étant donné l'instabilité des espèces **CP5c** et **CP5d** constatée au regard de l'évolution des spectres ^{1}H au cours le temps. Il est possible que le caractère acide du chloroforme deutéré en soit la cause.[344] Néanmoins, la structure cristallographique de **CP5e** a pu être obtenue et a permis de confirmer sa structure (*vide infra*).

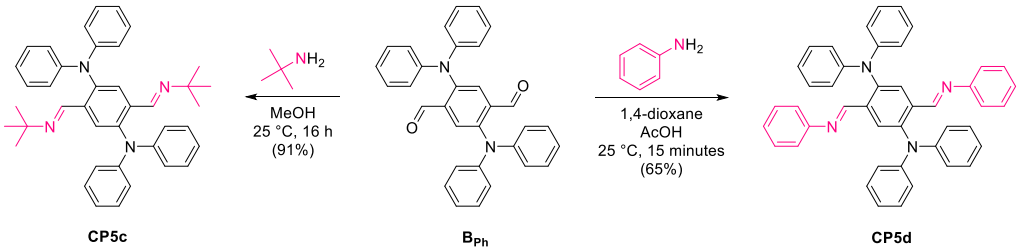


Schéma 103 : Synthèses des composés **CP5d** et **CP5e**.

Des conditions similaires ont été employées avec les accepteurs **Barbi**, **Inda** et **TCF** sans succès (Schéma 104). En effet, les spectres ^{1}H des bruts réactionnels obtenus avec **Barbi** et **Inda** ont montré la disparition du produit de départ $\mathbf{B_{Ph}}$. Néanmoins, les signaux des multiples sous-produits ne semblaient pas cohérents avec les structures attendues. Aussi, aucune réaction n'a été observée en mettant en jeu le **TCF**. L'hypothèse avancée

est que le faible volume d'éthanol utilisé n'a pas permis de solubiliser le **TCF** à température ambiante, étant donné sa faible solubilité. Une stratégie de condensation de **TCInda** sur des dérivés de 4-formyltriphénylamine a été décrite dans la littérature par chauffage dans l'anhydride acétique.[355] Malgré la similitude entre $\mathbf{B_{Ph}}$ et la 4-formyltriphénylamine, la tentative de condensation dans l'anhydride acétique a échoué.

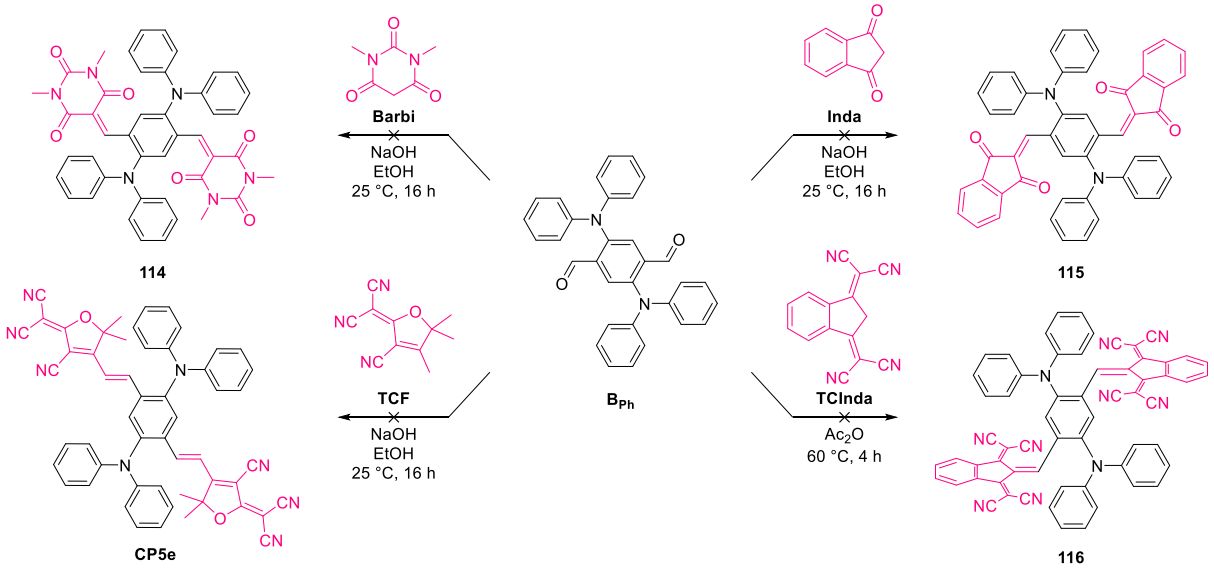


Schéma 104 : Tentatives de synthèses des dérivés **114–116** et **CP5e**.

Une nouvelle tentative de synthèse avec le **TCF** en utilisant une base plus faible, telle que l'acétate d'ammonium, a été réalisée à 70 °C dans l'éthanol, afin de pallier le problème de solubilité du **TCF** (Schéma 105). Ces nouvelles conditions réactionnelles ont permis d'isoler le composé **CP5e** avec un bon rendement. Toutefois, une purification par colonne chromatographique a été nécessaire dans ce cas de figure.

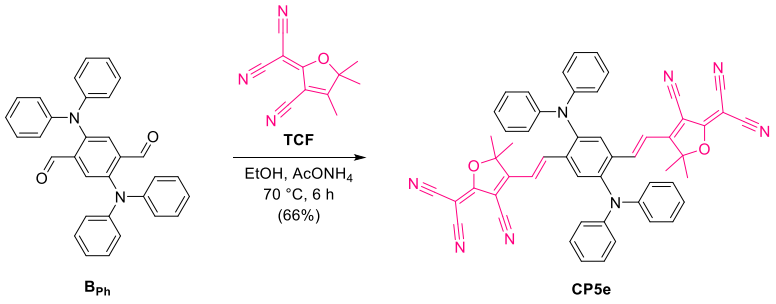


Schéma 105 : Synthèse de l'espèce **CP5e**.

Des problèmes de stabilité ont été aussi remarqués avec **CP5h**. Sa dégradation est observable par l'évolution de son spectre RMN ^{1}H au cours du temps. Néanmoins, des monocristaux ont pu être obtenus, ce qui a permis de confirmer, encore une fois, la structure du produit formé **CP5h**. L'ensemble des structures obtenues par DRX sont discutées dans la partie suivante de ce chapitre.

VI – C) Analyse de monocristaux par diffraction des rayons X

De manière générale, les monocristaux des espèces présentées ci-dessous ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de CH_2Cl_2. Les analyses par DRX ont été réalisées par Michel Giorgi, ingénieur de recherche au sein de la plateforme Spectropole de Marseille.

Les structures cristallographiques de **B_{Ph}**, **CP5a** et de **CP5c** sont exposées sur la Figure 123. Le cycle central est plan et les groupements phényles de chaque amine sont de part et d'autre du plan. De plus, ces structures présentent un centre de symétrie. Les distances de liaisons mesurées révèlent des structures avec centre aromatique. En effet, les distances interatomiques au sein du cycle central sont en moyennes de 1,397 Å, ce qui correspond à la longueur de liaison moyenne pour les systèmes aromatiques.[356] De plus, les distances de liaisons carbone–donneur (et carbone–accepteur) sont caractéristiques de liaisons simples (1,412 et 1,481 Å pour **B_{Ph}** par exemple). Il est intéressant de noter que dans le cas de **CP5c**, un désordre est présent sur la position du cycle benzothiazole, où une simple rotation de 180° était observé, inversant ainsi la position des atomes d'azote et de soufre. La structure majoritaire de **CP5c** révèle ainsi une conformation « s-*trans* » du motif 2-vinylbenzothiazole.

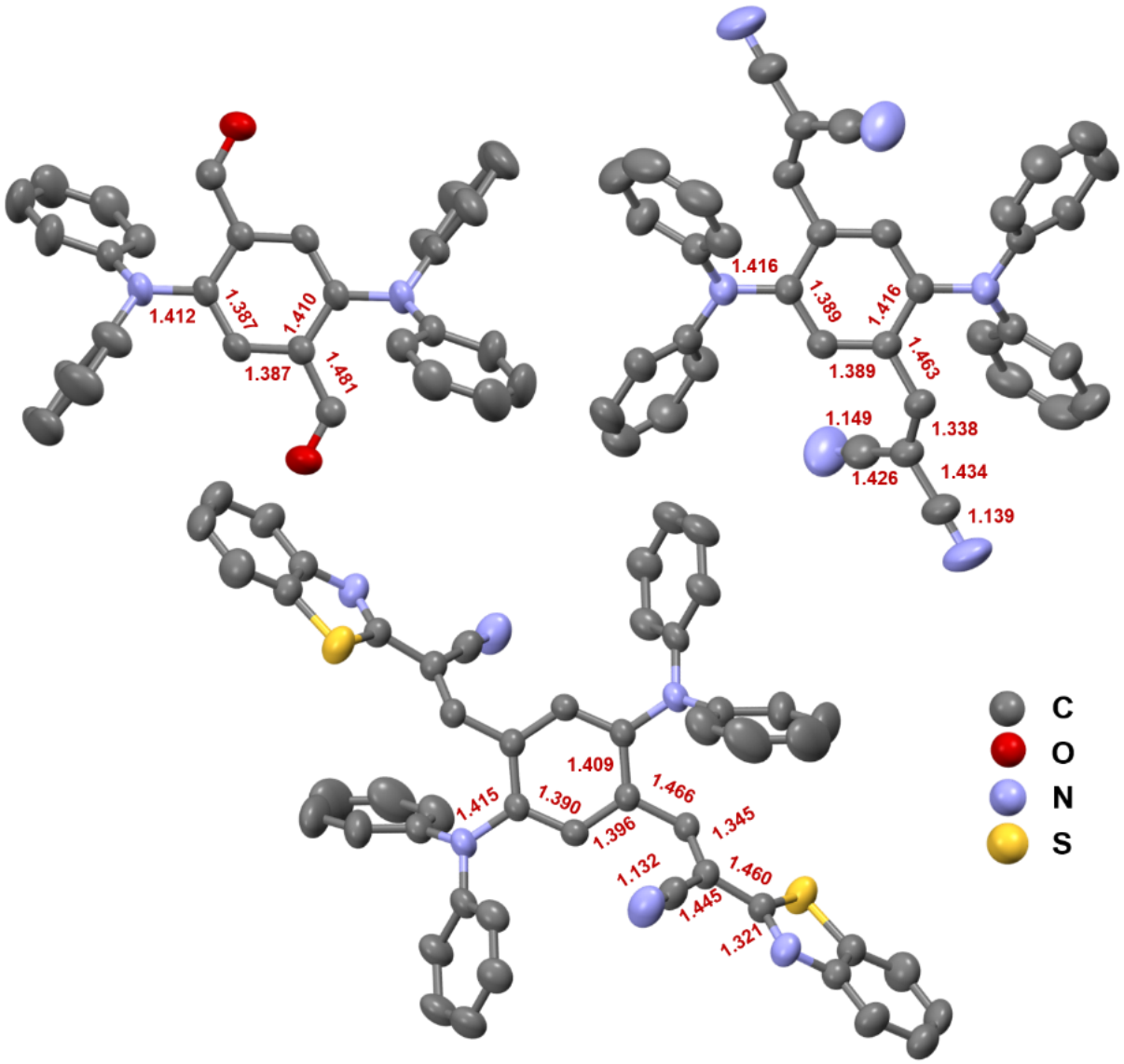


Figure 123 : Structures cristallographiques obtenues par DRX de monocristaux de $\mathbf{B_{Ph}}$ (gauche), de **CP5a** (droite) et de **CP5c** (bas), accompagnée des distances de liaisons (en Å). Les atomes d'hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

Les structures de **CP5e** et de **CP5h** sont présentées sur la Figure 124. Le cycle central est aussi plan dans ces systèmes, et les groupements phényles de chaque amine sont aussi de part et d'autre du plan. D'ailleurs, le pont carboné reliant le motif diphénylamine au groupement TCF est dans le même plan que le cycle aromatique. Ces structures présentent elles aussi un centre de symétrie ainsi qu'un cycle aromatique central. La BLA entre l'unité donneuse diphénylamine et le groupement attracteur est estimée respectivement à 0,034 Å et 0,059 Å. Il est intéressant de noter **CP5h** contient une molécule de CH_2Cl_2 dans sa structure cristalline (omise sur la Figure 124).

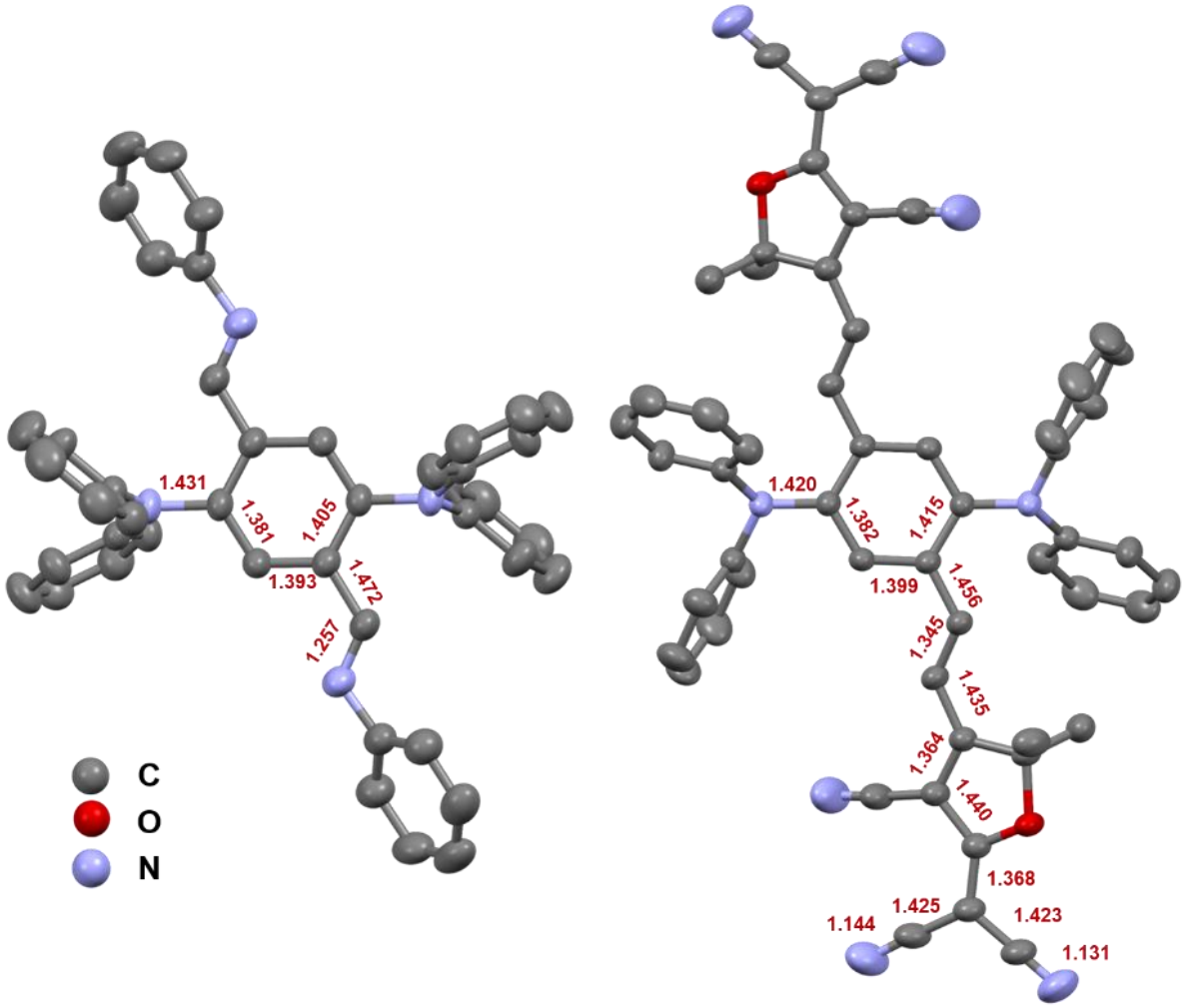


Figure 124 : Structures cristallographiques de **CP5e** (gauche), de **CP5h** (droite), accompagnée des distances de liaisons (en Å). Les atomes d'hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

VI – D) Étude électrochimique des **CP5**

Les composés **CP5** ont aussi été étudiés par CV. De manière générale, ces molécules possèdent une première oxydation réversible (Figure 125) comprise entre 1,00–1,16 V (Tableau 7). Une seconde vague d'oxydation, qui n'est pas forcément réversible, est remarquée entre 1,27 et 1,44 V. En fonction des composés, une ou deux vagues de réduction sont mises en évidence. Le potentiel de la première réduction varie énormément en fonction du groupement électroattracteur introduit, et est compris entre -1,84 et -0,23 V, suivant l'ordre des substituants *t*-butylamine **CP5c**, aniline **CP5d**, carbaldéhyde $\mathbf{B_{Ph}}$, 2-benzothiazoleacétonitrile **CP5b**, malononitrile **CP5a** et tricyanofurane **CP5e**. De manière générale, les processus d'oxydation et de réduction sont des processus mono-électroniques, ce qui suggère une communication entre les sites d'oxydation et de réduction. Toutefois, certains processus de réduction, notamment dans le cas de **CP5c** et de **CP5e**, sont bi-électroniques, ce qui laisse penser que les radicaux anions formés sont isolés l'un de l'autre et sont donc indépendants. En outre, l'écart électrochimique de ces

composés diminue avec l'augmentation du caractère attracteur des groupements terminaux, et est compris entre 1,48 et 2,84 eV, correspondant respectivement à **CP5e** et **CP5c**. L'ensemble des valeurs de ces potentiels rédox est indiqué dans le Tableau 7 ci-dessous.

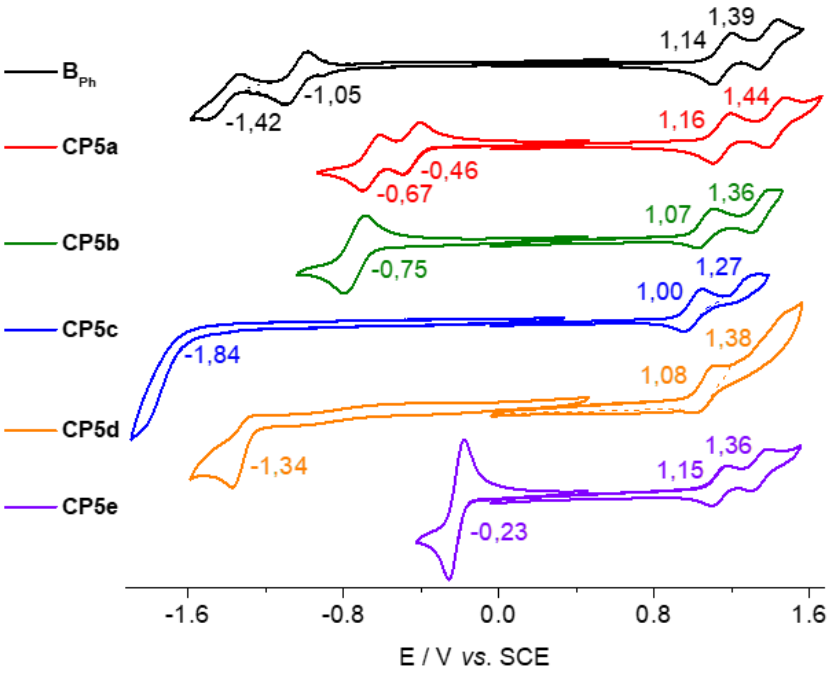


Figure 125 : Diagrammes de voltampérométrie cyclique (ligne) et études de réversibilité (tirets) des espèces de la série **CP5**.

Tableau 12: Compilation des potentiels d'oxydoréduction[a] des composés **CP5** mesurés dans le CH_2Cl_2.

Composé	Réduction		oxydation		ΔE (eV)
	$E_{1/2}$ red$_2$	$E_{1/2}$ red$_1$	$E_{1/2}$ ox$_1$	$E_{1/2}$ ox$_2$	
B_{Ph}	-1,42 (-1,48)[b]	-1,05 (102)[c]	1,14 (102)[c]	1,39 (113)[c]	2,19
CP5a	-0,67 (88)[c]	-0,46 (86)[c]	1,16 (93)[c]	1,44 (106)[c]	1,62
CP5b		-0,75 (102)[c]	1,07 (89)[c]	1,36 (98)[c]	1,82
CP5c		-1,84 (-1,94)[b]	1,00 (81)[c]	1,27 (1,32)[b]	2,84
CP5d		-1,34 (-1,37)[b]	1,08 (1,12)[b]	1,38 (1,46)[b]	2,42
CP5e		-0,23 (67)[c]	1,15 (80)[c]	1,36 (86)[c]	1,48

[a] Potentiel de demi-vague (V *vs* SCE) dans le CH_2Cl_2 avec un sel de fond (nBu)$_4$NBF$_4$ (0,1 M), avec une électrode de platine et une vitesse de scan de 100 mV.s^{-1}. [b] Les valeurs des potentiels de pics Ep_a et/ou Ep_c pour les processus irréversibles. [c] La valeur ΔEp (en mV) pour les processus réversibles.

VI – E) Étude des propriétés optiques

VI – E) 1) Spectroscopie d'absorption électronique en solution

Cette section est consacrée à l'investigation des propriétés de solvatochromisme des espèces **CP5**. Ces dérivés sont globalement assez solubles dans une gamme étendue de solvant, et cette étudie a été réalisée avec des solutions à environ 2×10^{-5} mol.L^{-1}. La présence de groupements benzothiazole dans le cas de **CP5b**, et aldimine dans celui de **CP5c** et **CP5d**, leur confèrent un caractère acidochrome qui est étudié avec l'aide de solution à 0,1 M de TFA.

De manière générale, ces espèces présentent une absorption intense dans l'UV, accompagnée d'une bande large et peu intense dans le domaine visible. En effet, l'aldimine **CP5c** présente un maximum d'absorption centré entre 408 et 418 nm (ε compris entre $1,4\times10^3$ et $3,3\times10^3$ M^{-1}.cm^{-1}). Ce solvatochromisme est observé en passant d'un solvant apolaire (Et_2O) à très polaire (DMSO ou méthanol) (Annexe 8). L'aldimine enrichie **CP5d** présente ainsi un maximum d'absorption décalé à 463–474 nm (ε compris entre $1,7\times10^3$ et $3,0\times10^3$ M^{-1}.cm^{-1}), ce qui représente en un déplacement bathochrome de 2800–2900 cm^{-1}.

B_{Ph} possède une bande centrée 427 et 515 nm (ε compris entre $2,3\times10^3$ et $3,4\times10^3$ $M^{-1}.cm^{-1}$). Curieusement, un déplacement vers les hautes énergies est observé dans le méthanol. Étant donné qu'il s'agit du seul solvant protique de la gamme étudiée, il y a fort à parier que l'implication de liaisons hydrogène entre le solvant et les fonctions aldéhydes en soit la cause. Le dérivé étendu de 2-benzothiazoleactéonitrile **CP5b** présente un maximum situé dans la gamme 533–561 nm, avec des coefficients d'extinction molaire compris entre $1,9\times10^3$ et $4,7\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$. En substituant ce groupement par un attracteur plus fort, le dérivé de malononitrile **CP5a** montre une absorption déplacée vers les basses énergies de 600–900 cm^{-1}, ce qui se traduit par un nouveau maximum compris entre 550 et 586 nm, avec observation d'un solvatochromisme positif dans le CH_2Cl_2. Enfin, la molécule **CP5e**, qui incorpore deux groupements terminaux tricyanofurane ainsi qu'un système π conjugué étendu, présente une absorption dans toute la gamme visible, avec une bande centrée entre 607 et 674 nm, avec des coefficients d'extinction molaire compris entre $3,4\times10^3$ et $5,6\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$. Une telle évolution du profil d'absorption laisse penser qu'une forte délocalisation électronique a lieu au sein de la molécule, entre les atomes d'azote et les groupements électroattracteur. Une telle délocalisation est permise par mésomérie, à l'état *o*-quinone (Figure 120). Néanmoins, les molécules ***o*-CP5** sont asymétriques, de ce fait le spectre ^1H, ainsi que les structures obtenues par DRX, devraient retranscrire cette perte de symétrie. Cette observation, ainsi que le solvatochromisme positif, permettent d'exclure un état fondamental zwitterionique pour l'ensemble de cette série, ce qui n'empêche pas la présence d'un transfert de charge entre le donneur diphénylamine et l'accepteur situé en *ortho*. De plus, les bandes d'absorption résultant d'un transfert de charge sont généralement large, comme celles observées dans le domaine visible pour la série **CP5**. Toutefois, ces transitions semblent peu affectées par la polarité du milieu, ce qui laisse présager un transfert de charge plutôt restreint.

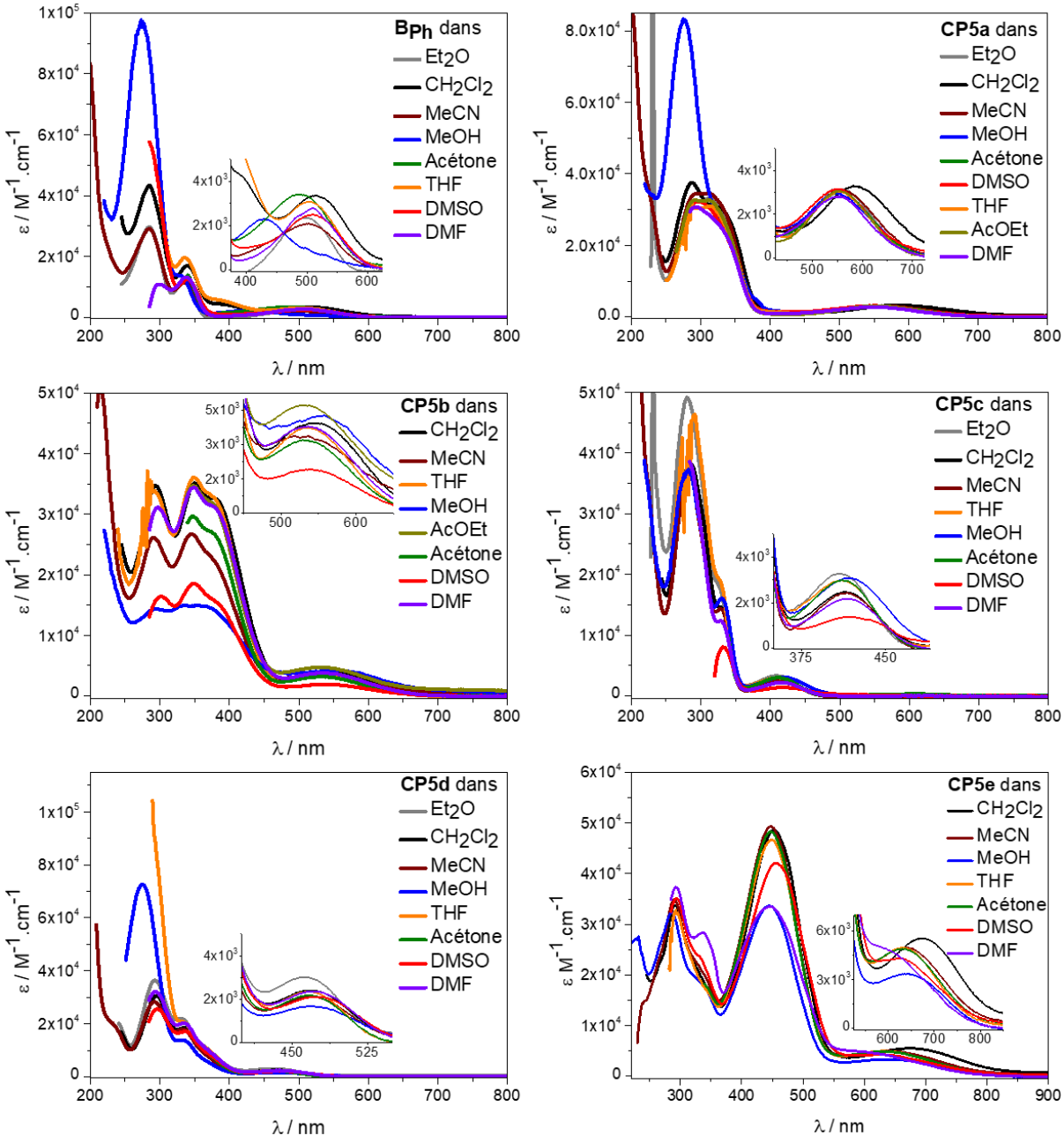


Figure 126 : Spectres d'absorption électronique des **CP5** acquis dans différents solvants.

Les propriétés acidochromiques de **CP5b**, **CP5c** et **CP5d** ont été étudiées par ajout de TFA dans le solvant (Figure 127). Ces expériences mettent en avant que **CP5c** est protonée dans tous les solvants, sauf l'éther diéthylique et le THF, ce qui induit un déplacement bathochrome de l'absorbance de 4900–8700 cm^{-1}, avec un nouveau maximum centré vers 511–642 nm en fonction du solvant. **CP5d** suit une tendance similaire, c'est-à-dire qu'il ne se protone pas dans l'éther diéthylique et le THF, et son maximum d'absorption est décalé vers 490–654 nm en fonction du solvant. Curieusement, dans l'acétonitrile et le CH_2Cl_2, cette protonation se traduit par l'apparition d'une bande relativement intense à 429–431 nm ($\varepsilon \sim 2{,}6\times10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$) ainsi que de trois bandes de faibles intensités dans le visible à 556 (549), 600 (591) et 655 (644) nm dans le CH_2Cl_2 (dans l'acétonitrile). Un comportement

similaire est observé pour **CP5b**, avec apparition uniquement dans le CH_2Cl_2 d'une bande intense à 430 nm ($\varepsilon = 3{,}3\times10^4\ M^{-1}.cm^{-1}$), accompagnée de trois bandes peu intenses à 555, 600 et 655 nm. Curieusement, **CP5b** ne semble pas se protoner dans les autres solvants.

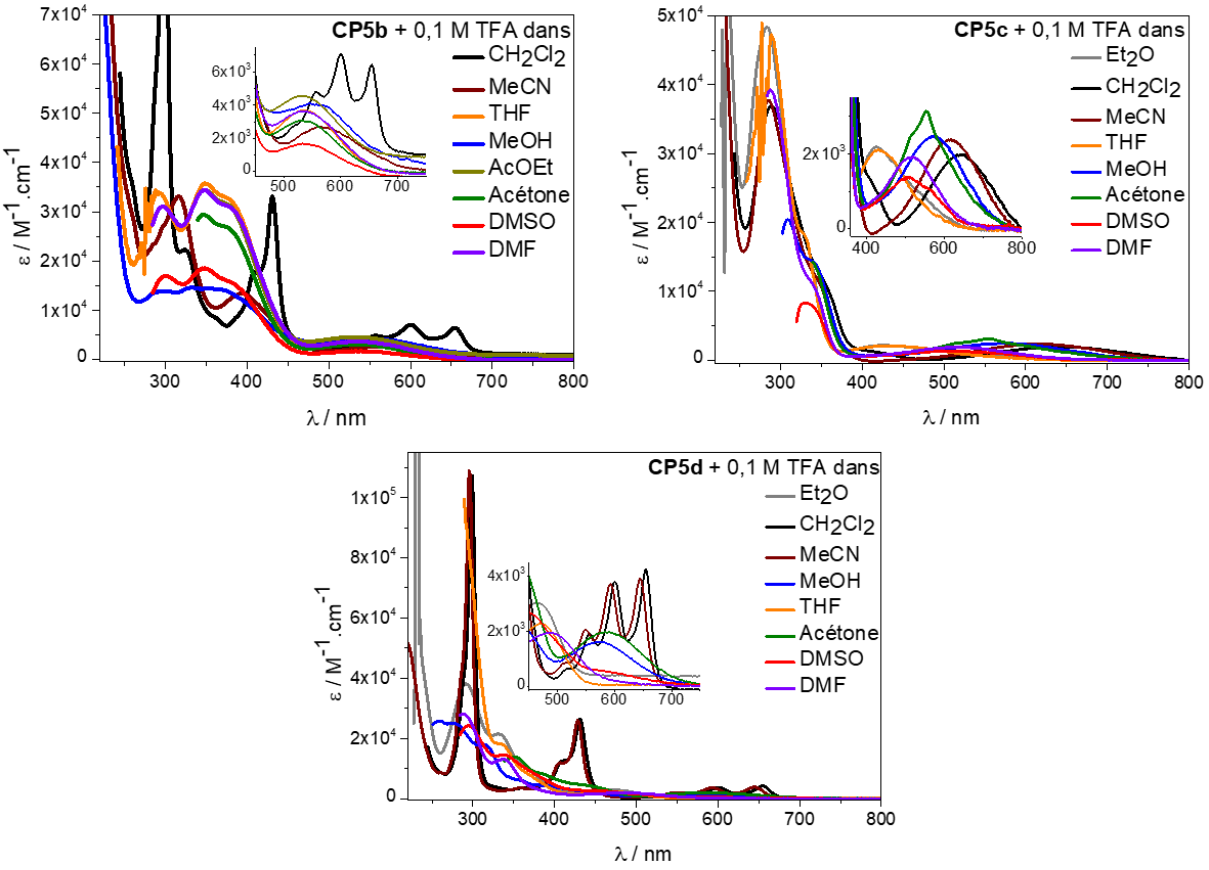


Figure 127 : Spectres d'absorption électronique de **CP5b**, **CP5c** et **CP5d** acquis dans différents solvants acidifiés (+ 0,1 M TFA).

Ces transitions de basses énergies peuvent être rationalisés par la délocalisation rendue permise entre le groupement diphénylamine et l'atome d'azote protoné lorsque le cycle central est sous forme d'*o*-quinone (Figure 128). Dans cette organisation, la protonation du second groupement attracteur ne peut pas induire de délocalisation supplémentaire. Toutefois, cette seconde protonation n'est pas exclue, et des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer le degré de protonation réel de ces espèces.

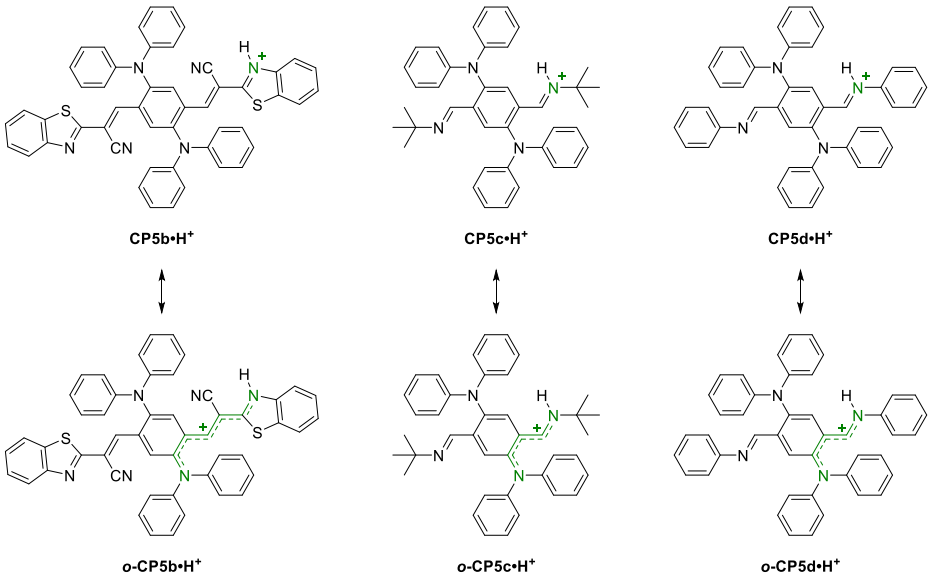


Figure 128 : Protonation de **CP5b–d**, induisant une délocalisation électronique sous la forme d'*o*-quinone.

VI – E) 2) Spectroscopie de fluorescence

Cette section est dédiée à l'étude des propriétés d'émission des différentes espèces de la série **CP5.** Les formes protonées de **CP5b**, **CP5c** et **CP5d** ont été investiguées et ne sont pas émissives. L'ensemble de ces données optiques est regroupé dans le Tableau 13 ci-dessous.

Les chromophores étudiés dans ce chapitre étant relativement solubles, les spectres d'émission et d'excitation ont été acquis dans du CH_2Cl_2. Alors que **CP5a** n'est pas émissif, les autres dérivés de **CP5** émettent entre 520 et 787 nm avec des rendements quantiques très variables (Figure 129). Les déplacements de Stokes observés sont relativement importants et sont compris entre 4700 et 5600 cm^{-1}. Tandis que $\mathbf{B_{Ph}}$ et **CP5b** présentent des rendements quantiques de fluorescence inférieurs à 1%, les molécules **CP5c** et **CP5d** incorporant un accepteur imine sont plus brillantes et montrent des rendements quantiques respectifs de 28% et 15%. Toutefois, avec l'équipement de fluorescence utilisé, aucune fluorescence n'a été observée pour **CP5e**, mais cela n'exclue pas que ce dernier puisse être fluorescent dans le PIR. De plus, le temps de vie de fluorescence des espèces **CP5c** et **CP5d** sont relativement importants (19,6 et 16,8 ns respectivement).

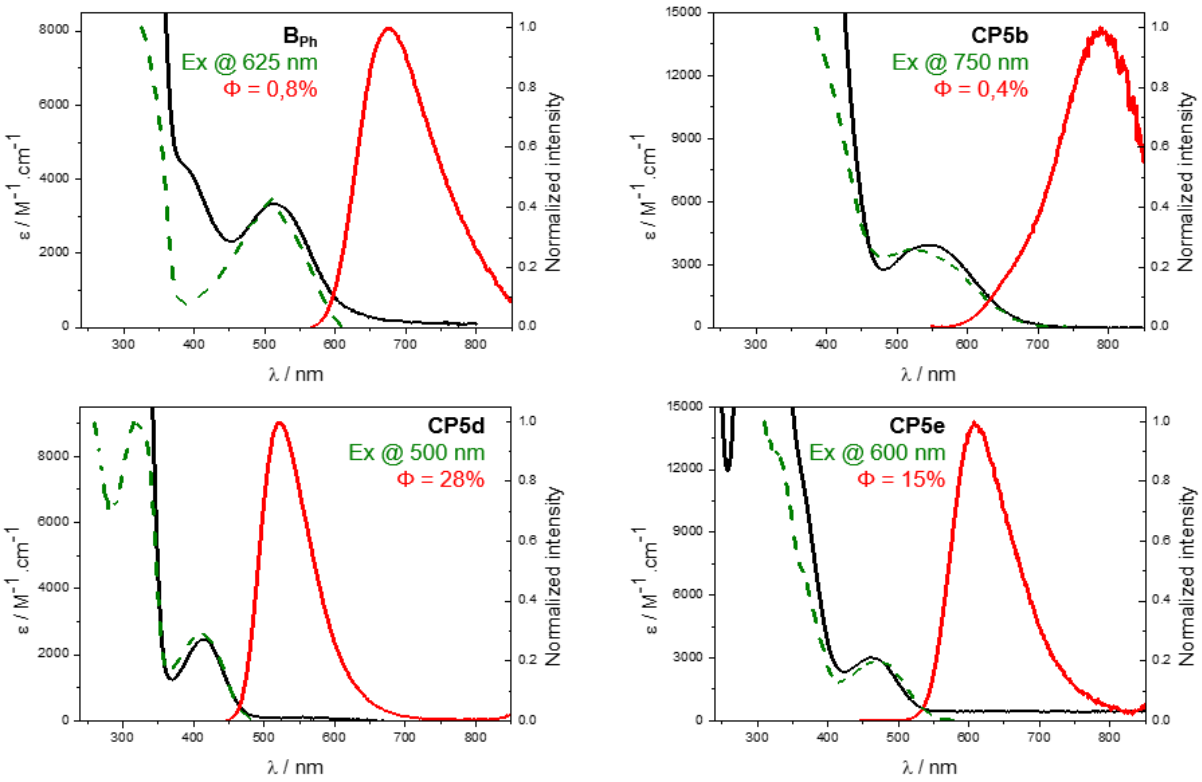


Figure 129 : Absorption électronique (ligne noire), émission normalisée (ligne rouge) et spectre d'excitation normalisée (tirets verts), les données ont été acquises avec **B$_{Ph}$**, **CP5b**, **CP5c** et **CP5d** dans le CH_2Cl_2.

Tableau 13 : Récapitulatif des propriétés optiques d'absorption et d'émission dans le CH_2Cl_2 des composés présentés dans ce chapitre.

Données expérimentales					
Espèce	λ_{abs}^{exp} / nm (ε / $M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{em}^{exp} / nm	ΔSS / cm^{-1}	Φ / %	τ / ns[a]
B_{Ph}	513 (3300) 393 (4400)	676	4700	0,8	1,2
CP5a	586 (3300) 331 (sh, 30200)	-	-	-	-
CP5b	548 (4000) 380 (32600)	788[b]	5600	0,4	1,2
CP5b•H⁺	655 (6400) 600 (7000)	-	-	-	-
CP5c	415 (2500) 328 (sh, 14500)	522	4900	28	19,6
CP5c•H⁺	645 (2000) 411 (sh, 1300)	-	-	-	-
CP5d	468 (2400) 336 (sh, 18600)	608	4900	15	16,8
CP5d•H⁺	655 (4200) 600 (3800)	-	-	-	-
CP5e	674 (5600) 452 (48600)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

[a] Excitation à 438 nm (DeltaDiode). [b] Rendement quantique de fluorescence sous-estimé à cause de la limite détection à 850 nm. sh: *shoulder* (épaulement). n.d. : non déterminé.

VI – F) Conclusion du chapitre VI

Dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation des produits de condensation **CP5** ont été établies (Figure 104). Leurs propriétés d'absorption et de fluorescence ont été étudiées dans une large gamme de solvants organiques. Ces espèces présentent des transitions optiques s'étendant du domaine UV au visible en fonction du caractère attracteur des groupements condensés. Certains de ces chromophores peuvent être protonés en milieu acide, ce qui se traduit par un déplacement bathochrome de l'absorption. De plus, des émissions dans la région 522–688 nm sont observées, avec des rendements quantiques de fluorescences compris entre 0,4 et 28%.

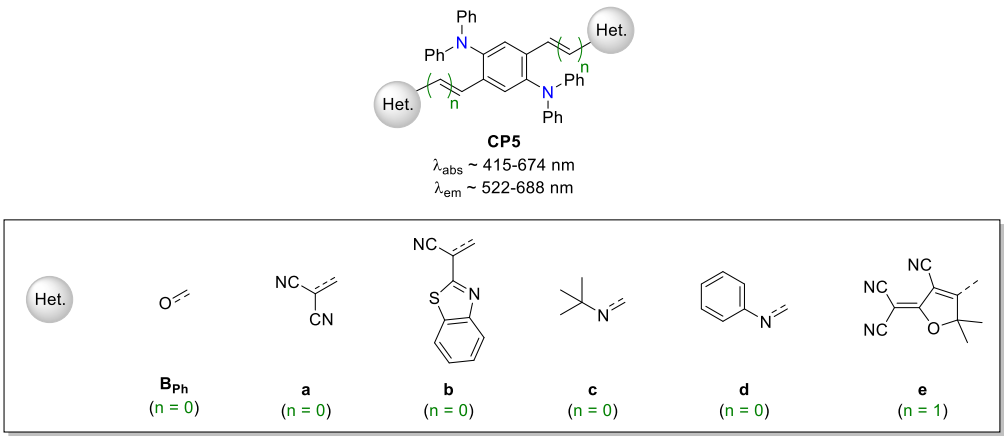


Figure 130 : Récapitulatif des composés **CP5** synthétisés dans ce chapitre.

Néanmoins, de tels composés, bien que capables d'absorber relativement loin dans le domaine visible, ne semblent pas présenter de propriétés de couplages entre les deux sous-unités méropolyméthines. En effet, les structures cristallographiques ne permettent pas de mettre en évidence un cycle central sous forme quinoïde. De ce fait, ces chromophores peuvent être simplement assimilés à des dérivés aromatiques présentant un transfert de charge entre la diphénylamine donneuse et le groupement attracteur condensé en *ortho*. Le temps de vie de fluorescence particulièrement long des composés incorporant des accepteurs imines est une découverte curieuse et il sera très intéressant dans le futur d'étendre la série avec d'autres accepteurs du même type afin d'en apprendre plus.

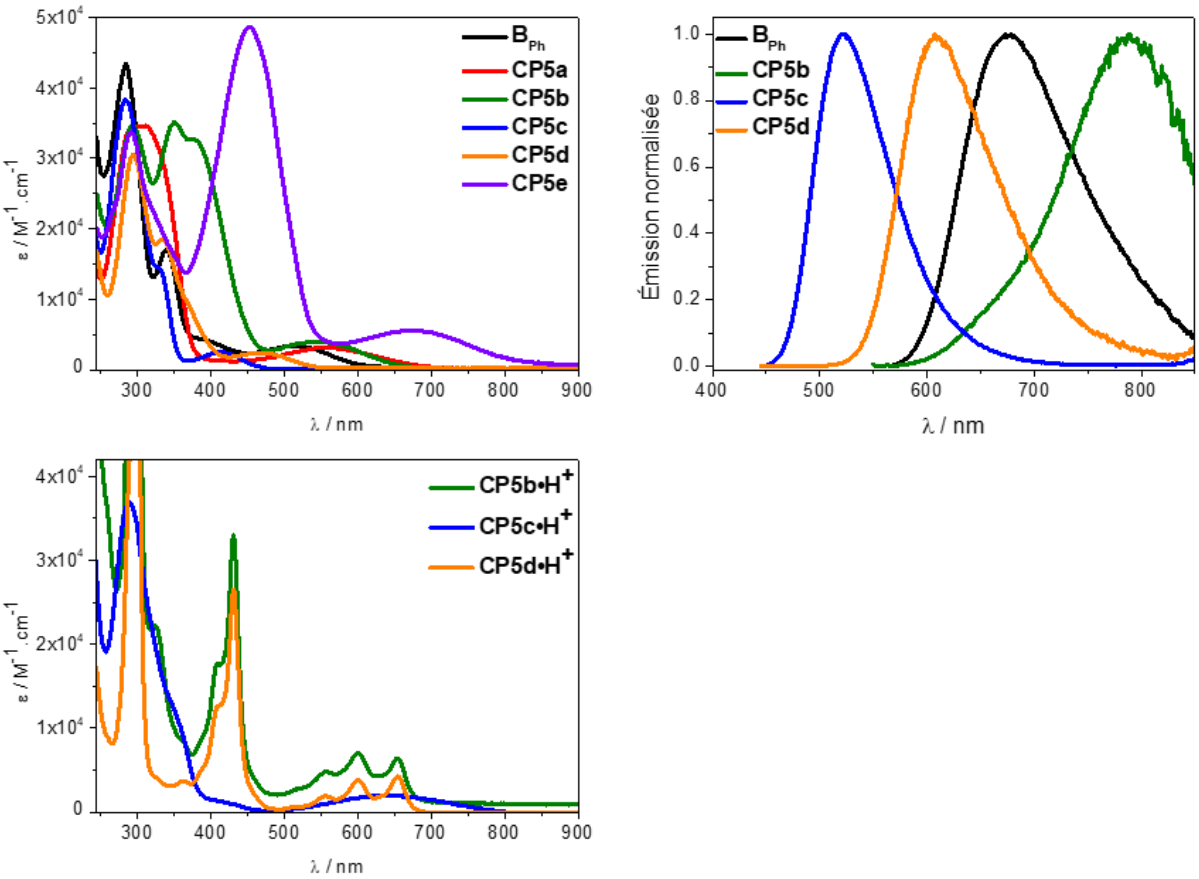


Figure 131 : Récapitulatif des propriétés optiques des différents composés **CP3** (haut) et **CP4'** (bas) étudiés dans ce chapitre. À gauche l'absorption électronique dans le CH_2Cl_2, à droite les spectres d'émission correspondants.

V – F) Perspectives du chapitre VI

V – F) 1) Condensation de diverses amines

Les dérivés d'aldimines **CP5c** et **CP5d** présentent des propriétés de fluorescences intéressantes, notamment avec des temps de vie de fluorescence relativement élevés (16,8–19,6 ns). Dès lors, l'emploi d'amine aromatique avec un caractère donneur (ou attracteur) pour préparer de nouvelles amines pourrait permettre d'exacerber ce caractère (Figure 132).

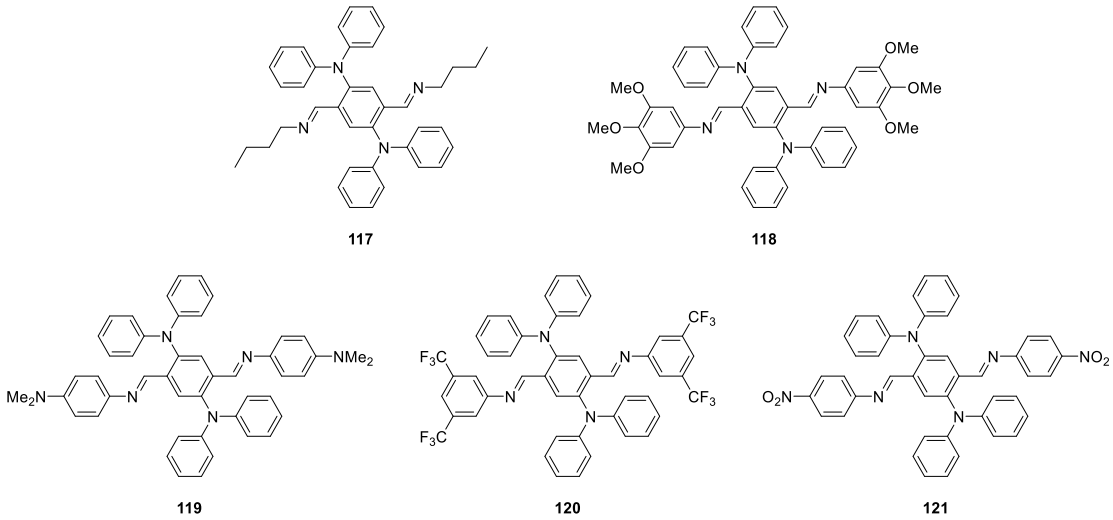


Figure 132 : Potentielles cibles **117–121** pour de futures imination.

V – F) 2) Oxydation chimique

L'oxydation chimique des espèces **CP5** pourrait être étudiéé afin de former des quinones diiminiums ***p*-CP5** (Figure 133). En effet, le potentiel de première oxydation de ces molécules est compris entre 1,00 et 1,16 V *vs.* SCE, et celui de la seconde oxydation entre 1,27 et 1,42 V *vs*. SCE. Il serait alors possible de réaliser la mono-oxydation ou la di-oxydation sélectivement. Toutefois, il serait nécessaire de déterminer un oxydant adapté, mais il pourrait s'agir d'oxydants tels que le DDQ, le cérium^{IV} ammonium nitrate (CAN) ou encore l'hexachloroantimonate de tris(4-bromophényl)aminium (*magic blue*). Des expériences de suivies par spectroscopie UV-visible sont prévues à cet effet. De telles molécules seraient cependant capables d'absorber dans le proche infrarouge, comme cela a été observée avec des dérivés de *N*,*N*,*N*′,*N*′-tétraphényle-*p*-benzoquinone-bis(iminium).[357]

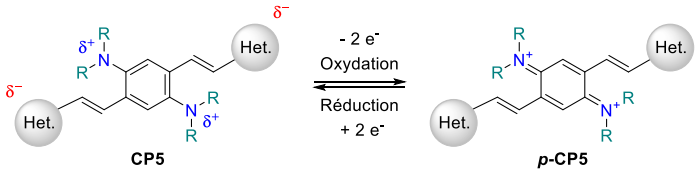


Figure 133 : Oxydation des **CP5** aromatiques en quinone diiminium ***p*-CP5**.

V – F) 3) Extension du côté des groupements terminaux donneurs

Une autre perspective envisageable consisterait à développer une voie d'accès à de potentielles méropolyméthines couplées avec une extension de l'extrémité donneuse de la molécule (Figure 134). En effet, la préparation du 2,5-dihydroxytéréphtalaldéhyde est décrite à partir du 1,4-dihydroxybenzène **122**, soit par réaction de Vislmeier-Haack,[358] soit par synthèse d'aldéhyde de Bouveault.[359] Des réactions de condensation réalisées sur **123**

permettrait ainsi d'isoler des dérivés de **CP6^{2+}•2H**. De tels chromophores seraient susceptibles à des conditions basiques pouvant induire un état délocalisé ***o*-CP6^{+}•H** ou un état conjugué mais non délocalisé ***p*-CP6^{2+}**.

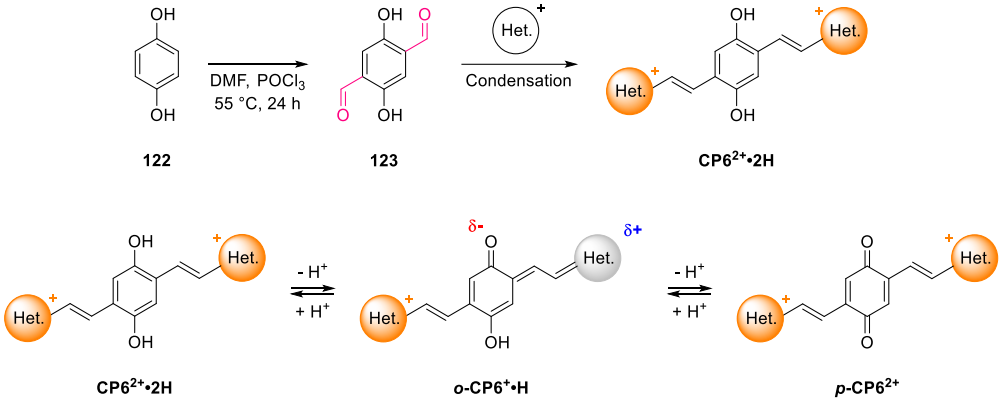


Figure 134 : Synthèses de méropolyméthines couplées avec extension du côté du donneur.

Il est important de noter que de potentielles espèces dispirocycliques peuvent être formées avec des dérivés d'indole (Figure 135).[360] De tels dérivés présenteraient probablement des propriétés acidochromiques marquées, comme l'ont montré les discussions sur les composés **dsp-CP1a** et **dsp-CP1b** réalisées dans le chapitre I.

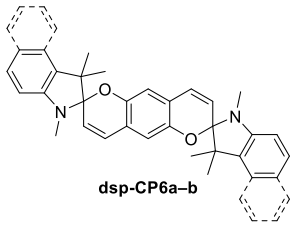


Figure 135 : Structure dispiropyrane issue de la série **CP6**.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont permis le développement de chromophores inédits. Ces colorants, ainsi que les produits intermédiaires ont été complétement caractérisés. De plus, une étude rigoureuse des propriétés optiques, d'absorption, d'émission, de solvatochromisme et d'acidochromisme a été menée et, combinée à des calculs théoriques, ont permis de rationaliser les différentes formes observées pour chaque espèce en fonction du milieu. En effet, les expériences réalisées sur les molécules **CP1** montrent qu'il est possible d'outrepasser l'aromaticité en exploitant des équilibres acido-basiques. Les multiples formes ont été identifiées pour toutes les **CP1**, dont des états cationiques **CP1•H$^+$** et zwitterioniques **z-CP1** présentant deux sous-systèmes π-conjugués. En outre, ces composés sont des interrupteurs acidochromiques doubles allant du domaine UV au PIR. Les **CP2** réagissent de manière similaire à des stimuli acido-basiques et sont ainsi un rare exemple de dérivés polyméthines anioniques voire même dianioniques, qui absorbe du domaine UV au rouge lointain. De plus, certains composés ont présenté des propriétés d'*ESIPT* qui offre de nouvelles voies vers lesquelles diriger les recherches, et qui déboucheront peut-être sur de futures applications. Les **CP3–5** sont, quant à eux, de nouveaux chromophores *push–pull* avec des propriétés optiques dans le visible et des propriétés électrochimiques très riches. Les études menées sur ces espèces ont permis de vérifier s'il était possible d'atteindre des structures CoPo à l'état fondamental par mésomérie. Malheureusement, cette stratégie ne semble pas viable pour atteindre des états couplés. Il est aussi intéressant de noter que, malgré ces travaux, les dérivés toluéniques **CP3'**, incorporant deux hétérocycles cationiques, semblent encore nous réserver des surprises, de par la présence d'une bande de faible énergie inexistante chez les **CP3** benzéniques.

L'accès à des CoPo par acidochromie s'est révélée être une bonne stratégie pour outrepasser l'aromaticité du chromophore et former des systèmes couplés avec un cycle central quinoïde. En revanche, jouer sur les différents groupements terminaux ou la polarité du solvant pour atteindre des CoPo par mésomérie ne semble pas être une stratégie adaptée. L'homologation permet d'introduire deux atomes de carbone sur la sous-unité la plus longue et permet ainsi d'espérer rompre l'aromaticité du cycle central par oxydation chimique. En effet, les nonaméthines présentées dans les différentes perspectives sont quasiment toujours des molécules riches en électrons, il y a donc de fortes chances que l'oxydation en quinone soit aisée, voire spontanée, formant ainsi une CoPo.

Aussi, il n'est pas à exclure que de potentielles applications sont possibles avec ces nouvelles molécules. En effet, l'espèce **dsp-CP1c**, qui comporte deux benzo[*e*]indoles

fonctionnalisés par une chaîne butanesulfonate, présente un potentiel intérêt pour des utilisations en imagerie biologique, de par son caractère acidochrome, il serait alors possible d'observer une différence de coloration en fonction du pH du milieu. Une telle sonde d'acidité peut se révéler utile pour des études de mécanismes biologiques, ou même à la détection de tumeur, dont l'environnement est plus acide. Pour rappel, le composé di-spirocyclique acidochromique **dsp-CP1f** préparé dans le chapitre II peut être potentiellement introduit dans des jonctions brisées d'or pour générés des interrupteurs de conductance particulièrement intéressant de par la présence d'une seconde sous-unité chromophore.

Partie expérimentale

General remarks and analysis conditions

Reagents and solvents. All reagents and solvents were purchased from Merck, Fluorochem or Alfa Aesar and were used as received. When heating was required, oil bathes were used. Column chromatography were performed on silica gel 60 (230–400 mesh). Optical properties were recorded in spectroscopic grade solvents.

Analytical methods and apparatus. Melting points (M.P.) were measured in open capillary tubes with a STUART SMP30 melting points apparatus and are uncorrected. NMR spectra were recorded with a Jeol 400 MHz NMR Spectrometer and a Bruker Avance III 600 MHz NMR Spectrometer equipped with a BBFO+ probe. NMR chemical shifts are given in ppm (δ) relative to Me_4Si with solvent resonances used as internal standards ($CDCl_3$: 7.26 ppm for ^1H and 77.2 for ^{13}C; CD_3OD: 3.31 ppm for ^1H and 49.0 for ^{13}C; DMSO-d_6: 2.50 ppm for ^1H and 39.5 for ^{13}C; Acetone-d_6: 2.05 ppm for ^1H and 206.3 ppm for ^{13}C, TFA-*d*: 11.50 ppm for ^1H and 164.2 for ^{13}C). NMR peak assignments were confirmed using COSY, DEPT-135, HMQC and HMBC methods. The following abbreviations are used for multiplicity of NMR signals: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, qt = quintuplet, sext = sextuplet, sept = septuplet, m = multiplet, bs = broad singlet and app = apparent multiplicity. FTIR spectra were recorded on an Agilent Cary 630 FTIR equipped with an attenuated total reflectance (ATR) sampling. UV-Vis-NIR absorption spectra were recorded on a Cary 50 Scan UV-Visible-NIR spectrophotometer at room temperature with a 300 nm/min scan rate. UV-Vis-NIR thin layer absorption spectra were recorded on a Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer, with 0% and 100% transmittance correction. HRMS analyses were performed on a QStar Elite (Applied Biosystems SCIEX) or a SYNAPT G2 HDMS (Waters) spectrometers by the “Spectropole” of the Aix-Marseille University. These two instruments are equipped with an ESI or MALDI source and a TOF mass analyzer.

Fluorescence. Emission spectra were measured using a Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer equipped with a three-slit double-grating excitation and a spectrograph emission monochromator with dispersions of 2.1 nm mm^{-1} (1200 grooves per mm). A 450 W xenon continuous wave lamp provided excitation. The luminescence of diluted solutions was detected at right angle using 10 mm quartz cuvettes. Fluorescence quantum yields Φ

were measured in diluted dichloromethane solution with an optical density lower than 0.1 using the following equation (eq. 1):

$$\frac{\Phi_x}{\Phi_r} = \left(\frac{\mathrm{A}_r(\lambda)}{\mathrm{A}_x(\lambda)}\right)\left(\frac{n_x^2}{n_r^2}\right)\left(\frac{\mathrm{D}_x}{D_r}\right) \quad (eq.1)$$

where A is the absorbance at the excitation wavelength (λ), n the refractive index and D the integrated intensity. The letters “r” and “x” stand for reference and sample. The fluorescence quantum yields of **CP1•2H$^+$** or **CP1•H$^+$** were measured relative to Coumarin 153 (Φ = 38% in EtOH)[219] or Oxazine 725 (Φ = 14% in EtOH),[72] respectively. For **CP2•2H** or **CP2$^{\cdot}$•H**, the quantum yields were evaluated relative to Anthracene (Φ = 28% in EtOH)[219], Coumarin 153 or Cresyl Violet (Φ = 56% in EtOH)[219]. Cresyl Violet was also used as a reference for **CP3** and **CP3'** families, and was used together with Coumarin 153 for **CP4** and **CP4'** compounds. Coumarin 153 and Oxazine 725 were used to evaluate the quantum yields of **CP5** compounds.

Short luminescence decay was monitored using a Horiba DeltaFlex modular fluorescence lifetime system equipped with a TC-SPC. Excitation was performed using a DeltaDiode (Model: DD-440L; peak wavelength: 438 nm) and Ludox in distilled water was used to determine the instrumental response function used for deconvolution, which was performed using the EzTime software.

Thin film preparation and acidochromic switching. The thin films of **dsp-CP1a** were prepared *via* spin coating technique by depositing 300 µL of a solution of **dsp-CP1a** in CH_2Cl_2 (5 mg/mL + 10 wt.% PVP (~55 kmol/g) on a glass substrate (25 mm x 25 mm x 1 mm), which was then subjected to an intense rotation (1000 rpm) for 60 seconds. The thin layers thus prepared were dried under vacuum for 1 hour before recording absorption spectra. The vapochromic properties were investigated by subjecting the thin layer of **dsp-CP1a** to the vapours of a concentrated aqueous solution of hydrochloric acid (37%) or vapours of aqueous ammonia (28%) until the colour change was visible (within few seconds). The fatigue was evaluated by alternating HCl vapours or NH_3 vapours and recording the absorption spectra between each exposure to monitor the absorbance variation at 660 nm.

Absorption Spectrophotometric Titrations versus pH. A stock solution of the **CP1** derivatives (**CP1a**, **CP1b** and **CP1d**) at the mM scale was prepared in pure methanol. An appropriate volume was then diluted in 40 mL of a MeOH/H_2O (80/20 *w/w*) mixture containing 0.1 M of tetrabutylammonium perchlorate (NBu_4ClO_4, Acros organics 98%) in a

jacketed cell (METROHM) maintained à 25.0 °C. The free hydrogen ion concentration was measured with a combined glass electrode (METROHM 6.0234.500, Long Life) and an automatic titrator system 794 Basic Titrino. The Ag/AgCl reference glass electrode was filled with NaCl 0.1 M in MeOH/H_2O (80/20 w/w) (VWR Chemicals AnalR NORMAPUR). The combined glass electrode was calibrated[361] as a hydrogen concentration probe by titrating known amounts of perchloric acid (~ 10^{-1} M from $HClO_4$, Prolabo, puriss pa, > 70 %) with CO_2-free tetrabutylammonium hydroxide solution 40% in water (~ 10^{-1} M, VWR Chemicals GPR RECTAPUR). The GLEE program was applied for the glass electrode calibration (standard electrode potential E_0/mV and slope of the electrode/mV pH^{-1}) and to check carbonate levels of the tetrabutylammonium hydroxide solutions used (< 5 %).[361] For the absorption titrations, the initial pH was adjusted to ~ 2-3 with $HClO_4$ and the absorption titrations of **CP1a**, **CP1b** and **CP1d** were carried out by automatic addition of known volumes of tetrabutylammonium hydroxide solutions. After each addition, an absorption spectrum was repeatedly recorded using a Cary 50 (Varian) spectrophotometer fitted with Hellma optical fibers (Hellma, 041.002-UV) and an immersion probe made of quartz suprasil (Hellma, 661.500-QX) and interfaced (Cetrib) with the potentiometric unit.

Analysis and Processing of the Spectroscopic Data. The spectrophotometric data were analyzed with SPECFIT program,[362] which adjusts the absorptivities and the stability constants of the species formed at equilibrium. SPECFIT uses factor analysis to reduce the absorbance matrix and to extract the eigenvalues prior to the multiwavelength fit of the reduced data set according to the Marquardt algorithm.[363,364]

Theoritical calculations. In all calculations, no simplifications of the structure were performed, *i.e.*, we modelled exactly the experimental compounds. The ground-state geometries of all compounds were optimized at the M06-2X/6-311G(d,p) level,[210] modelling the solvation effects (MeOH, the solvents used in the UV-vis-NIR measurements) using the well-known PCM model.[211] The very same level of theory was used to next determine the vibrational frequencies on the optimized structures on the basis of analytic determination of the Hessian, and it turned out that all molecules are true minima of the potential energy surface (no imaginary frequencies). These calculations have been performed with Gaussian16.A03 program[365] applying default algorithms and convergence thresholds, except for: *i)* improved optimization threshold (*tight*); *ii)* tightened SCF convergence (10^{-10} Eh and preventing integral quality variation during the SCF with *novaracc*); *iii*) improved DFT grids (*ultrafine/fine* for energies/eigenvectors in the CPKS process). In a second step, we have used TD-DFT, and more precisely TD-M06-2X/6-311+G(2d,p) to obtain vertical excitation energies to the lowest singlet excited states. During these calculations, we used

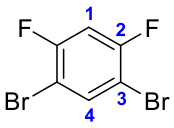
both the gas-phase and MeOH environments. For the latter, the default linear-response PCM approach[366] in its *non-equilibrium* limit was used; such solvation model is well suited for bright transitions that are our key interest. The excited states have been represented using EDD (Electron Density Difference) plots determined for all key transitions. In the EDD representation, a contour threshold of 0.001 au was used, and the blue and red lobes represent regions of density decrease and increase upon excitation, respectively. Next, being well-aware of the impact of the functional on the TD-DFT results, and of the limitations of TD-DFT for some specific states, we did perform gas CC2/*aug*-cc-pVTDZ calculations[367] with Turbomole 7.3,[368] using DFT determined geometries. These calculations used RI (with the auxiliary basis set corresponding to *aug*-cc-pVDZ) and the frozen-core approximation. Combining the CC2, gas TD-DFT, and PCM-TD-DFT results, one can obtain theoretical best estimates for the vertical transition energies following a procedure described elsewhere.[369] We note that, these vertical transition energies cannot be directly associated to experimental λ_{max}, since vibronic effects are neglected.[369] However, we are here interested in trends in homologous compounds. The NICS reported in the main text have been computed on the structures obtained above using the B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory and modelling the solution using PCM(MeOH).[228]

Electrochemistry. Cyclic voltammetry (CV) data were recorded at room temperature using a BAS 100 (Bioanalytical Systems) potentiostat and the BAS100W software (v2.3). All the experiments were conducted under an argon atmosphere in a standard one-compartment using a three electrodes setup: a Pt working electrode (Ø = 1.6 mm disk), a Pt counter electrode and an Ag/AgCl reference electrode (filled with a 3 M NaCl solution). Tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate ([TBA][BF_4]) was used as supporting electrolyte (10^{-1} M), with a concentration of the electro-active compound ca. 8 mM. The reference electrode was calibrated using ferrocene (E°(Fc/Fc+) = 0.48 V/SCE in MeCN and E°(Fc/Fc+) = 0.60 V/SCE in CH_2Cl_2).[370] The scan rate was 100 mV/S. The solution was degassed using argon before recording each reductive scan, and the working electrode (Pt) was polished before each scan recording using a diamond suspension (ESCIL ECN/JA - 6µ). The starting point was the rest potential of the working electrode, typically around 0.2 V/SCE. The reduction processes and oxidation ones were studied by separated measurements. Oxidation processes were observed by using positive scans (and their reversibility studied by reversing S3 the scan in a negative one). The contrary was applied to study reduction processes and their reversibility.

Crystallography. Crystals were mounted on a Rigaku Oxford Diffraction SuperNova diffractometer and measured at 293 K at the Cu-α radiation (λ = 1.54184 Å). Data collection, reduction and multiscan ABSPACK correction were performed with CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction). Using Olex22, the structures were solved with the ShelXT3 structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with ShelXL3 using least-square minimization.

Synthesis of precursors and dyes

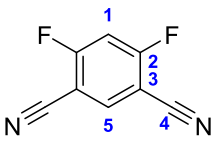
1,5-dibromo-2,4-difluorobenzene (2)



This synthetic procedure was adapted from the literature.[148] A solution of bromine (22.77 g, 142.48 mmol, 1.1 equiv.) in 20 mL CH_2Cl_2 was added dropwise to a mixture of 1-bromo-2,4-difluorobenzene **1** (25.0 g, 129.54 mmol, 1.0 equiv.) and iron powder (2 g, 35.81 mmol, 0.27 equiv.) in 30 mL of CH_2Cl_2. The mixture was refluxed for 16 hours under an argon atmosphere and then cooled to room temperature. The mixture was quenched with 150 mL of a 10% w/w solution of $Na_2S_2O_5$, and extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed with distilled water, dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered, then the solvent was removed under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography (SiO_2, petroleum ether as eluent) to give compound **2** as a pale-yellow fiber-like solid (32.148 g, 110.14 mmol, 91%).

R*f* = 0.84 (SiO_2, pure petroleum ether). **M. P.:** 29 – 31 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.76 (t, $^4J_{4,F}$ = 7.3 Hz, 1H, *H*-4), 6.96 (t, $^3J_{1,F}$ = 8.4 Hz, 1H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 158.6 (dd, $^1J_{C\text{-}2,F}$ = 250 Hz, $^3J_{C\text{-}2,F}$ = 11 Hz, *C*-2), 136.5 (*C*-4), 106.0 (t, $^2J_{C\text{-}1,F}$ = 27 Hz, *C*-1),104.7 (d, $^2J_{C\text{-}3,F}$ = 27 Hz, *C*-3). **^{19}F NMR (377 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = -103.3 (s, *F*). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3100, 3035, 2128, 1585, 1464, 1389, 1265, 1148, 1072, 880.

4,6-difluoroisophthalonitrile (3)

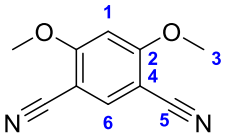


A solution of 1,5-dibromo-2,4-difluorobenzene **2** (1.00 g, 3.68 mmol, 1.0 equiv.), copper cyanide (0.988 g, 11.03 mmol, 3.00 equiv.) and copper iodide (0.210 g, 1.10 mmol, 0.30 equiv.) in 10 mL anhydrous *N*,*N*-dimethylformamide was heated up to 130 °C for 24 hours under an argon atmosphere. The mixture was cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure, then the crude was dissolved in dichloromethane, filtered on a sintered glass. The organic phase was washed with distilled water, dried on anhydrous Na_2SO_4, filtered and

then the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, 4:6 Petroleum Ether:CH_2Cl_2 as eluent) to give **3** as a white powder (201.7 mg, 1.22 mmol, 33% yield).

R*f* = 0.41 (SiO_2, Petroleum Ether:CH_2Cl_2, 4:6). **M. P.:** 125 – 127 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.01 (t, $^4J_{5,F}$ = 6.7 Hz, 1H, *H*-5), 7.21 (t, $^3J_{1,F}$ = 8.5 Hz, 1H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 166.3 (dd, $^1J_{C\text{-}2,F}$ = 273 Hz, $J_{C\text{-}2,F}$ = 13 Hz, *C*-2), 138.9 (*C*-5), 111.1 (*C*-4), 107.3 (t, $^2J_{C\text{-}1,F}$ = 25 Hz, *C*-1), 100.4 (m, *C*-3). **^{19}F NMR (377 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = -90.6 (*F*). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3084, 3059, 2243, 1630, 1590, 1497, 1424, 1306, 1158, 1091, 922, 871, 810, 659.

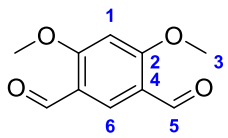
4,6-dimethoxyisophthalonitrile (4)



20 mL of anhydrous methanol are added dropwise on NaH (60% in oil) (613.5 mg, 25.6 mmol, 10.0 equiv.) at 0 °C. The mixture was allowed to stir at 0 °C for 10 minutes, under an argon atmosphere, then 4,6-difluoroisophthalonitrile **3** (419.5 mg, 2.56 mmol, 1.00 equiv.) was added over several portions. The mixture was then allowed to warm at room temperature, and was allowed to stir for 2 hours. The solvent was removed under reduced pressure, then the residue was dissolved in dichloromethane. The organic phase was washed with distilled water, dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was washed with diethyl ether and pentane, to afford compound **4** as a white powder (422.3 mg, 2.24 mmol, 88% yield).

R*f* = 0.26 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 249 – 251 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.75 (s, 1H , *H*-6), 6.49 (s, 1H, *H*-1), 4.02 (s, 6H, *H*-3). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 166.1 (*C*-2), 139.0 (*C*-6), 114.8 (*C*-5), 95.3 (*C*-1), 56.8 (*C*-3). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3123, 3061, 2222, 1607, 1563, 1501, 1475, 1433, 1400, 1312, 1221, 1106, 1007, 926, 830.

4,6-dimethoxyisophthalaldehyde (B_M)



Method A : To a solution of 4,6-dimethoxyisophthalonitrile **4** (100.0 mg, 0.53 mmol, 1.0 equiv.) in 2 mL anhydrous CH_2Cl_2 under an argon atmosphere, was added dropwise a solution of DiBAL-H 1 M in CH_2Cl_2 (2.13 mL, 2.13 mmoles, 4.0 equiv.) at -78 °C. The mixture was allowed to stir for 30 minutes at this temperature, then was warmed up to 0 °C and was kept at this temperature for 4 hours. Then the mixture was quenched with 5 mL of a solution of HCl 3 M. The mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic phase was washed with distilled water, dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered, then the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, 98/2 CH_2Cl_2/Methanol as eluent) to give $\mathbf{B_M}$ as a yellow powder (22.5 mg, 0.12 mmol, 22%).

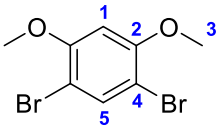
Method B : This synthetic procedure was adapted from the literature.[371] Under an argon atmosphere, *tert*-butyllithium (^{t}BuLi) (5.96 mL, 1.7 M in pentane, 10.14 mmol, 6.0 equiv.) was added dropwise at -78 °C to a solution of 1,5-dibromo-4,6-dimethoxybenzene **5** (500.0 mg, 1.69 mmol, 1.0 equiv.) in 8 mL of THF, which was previously distilled over metallic sodium and benzophenone. The mixture was stirred for 1 hour at the same temperature. Distilled *N*,*N*-dimethylformamide (740.92 mg, 10.14 mmol, 6.00 equiv.) was added dropwise to the mixture, which was stirred for 30 minutes at -78 °C, then was allowed to warm up to room temperature. Then, 4 mL of distilled water and 4 mL of aqueous HCl (1 M) were added to the solution, which was left to stir for 5 minutes at room temperature. The mixture was filtered to give a yellow precipitate, which was recovered with CH_2Cl_2. The solvent was removed under reduced pressure to afford $\mathbf{B_M}$ as a yellow solid (69.0 mg, 0.36 mmol, 21% yield). If necessary, this compound can be further purified by column chromatography (SiO_2) using CH_2Cl_2:Acetone (98:2) as eluent.

Method C : To a solution of 4,75 mL of $POCl_3$ (50.8 mmoles, 5.0 equiv.) in 10 mL anhydrous DMF under an argon atmosphere, was added dropwise a solution of 2,4-dimethoxybenzaldehyde **7** (1.6892 g, 10.2 mmol, 1.0 equiv.) in 5 mL of DMF at 0 °C. The mixture was allowed to stir at room temperature overnight. The mixture was then cooled to 0 °C and was poured into an aqueous NaOH solution. The resulting solution was extracted with CH_2Cl_2 and the crude residu was further purified by column chromatography (SiO_2) usingCH_2Cl_2:Acetone (98:2) as eluent to afford the product $\mathbf{B_M}$ as a white powder (53.8 mg, 0.277 mmol, 3% yield).

R*f* = 0.71 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 98:2). **M. P.:** 199 – 201 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 10.27 (s, 2H, *H*-5), 8.34 (s, 1H, *H*-6), 6.45 (s, 1H, *H*-1), 4.03 (s, 6H, *H*-3).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 187.8 (*C*-5), 167.5 (*C*-2), 132.2 (*C*-1), 118.9 (*C*-4), 94.4

(*C*-6), 56.3 (*C*-3). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2997, 2949, 2889, 2864, 1670, 1582, 1463, 1435, 1398, 1296, 1277, 1243, 1210, 1101, 1013, 842, 708, 678.

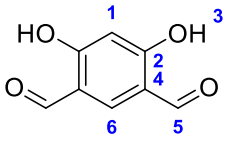
1,5-dibromo-2,4-dimethoxybenzene (5)



This synthetic procedure was adapted from the literature.[372] A solution of 1,5-dibromo-2,4-difluorobenzene **2** (1.0 g, 3.68 mmol, 1.0 equiv.) and sodium methoxide (95%) (2.09 g, 36.78 mmol, 10.0 equiv.) in 20 mL of anhydrous THF was heated up to 70 °C for 16 hours. The mixture was allowed to cool down to room temperature and the solvent was then removed under reduced pressure. The residue was dissolved in dichloromethane, the organic layer was washed with distilled water, dried over $MgSO_4$, filtered off and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2) using petroleum ether:CH_2Cl_2 (4:6) as eluent to afford the product **5** as a white powder (937.7 mg, 3.17 mmol, 86% yield).

R*f* = 0.72 (SiO_2, petroleum ether: CH_2Cl_2, 4:6). **M. P.:** 140 – 142 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.66 (s, 1H, *H*-1), 6.49 (s, 1H, *H*-5), 3.90 (s, 6H, *H*-4). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 156.3 (*C*-3), 136.1 (*C*-1), 102.6 (*C*-2), 97.5 (*C*-5), 56.7 (*C*-4). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2980, 2943, 1576, 1486, 1460, 1430, 1366, 1285, 1206, 1175, 1055, 1016, 874, 810, 683.

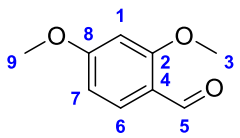
4,6-dihydroxyisophthalaldehyde (B_O)



To a solution of 4,6-Dimethoxyisophthalaldehyde B_M (92.6 mg, 0.48 mmol, 1.0 equiv.) in 3 mL of anhydrous DCM at -94 °C was added dropwise 2,38 mL of BBr_3 (1 M in DCM, 2.38 mmol, 5.0 equiv.). After one hour at this temperature, the mixture was allowed to warm to room temperature for 16 hours. Then, the mixture is cooled to 0 °C and was quenched with distilled water. The organic phase was extracted, then dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2 as eluent) to afford B_O as a white powder (61.3 mg, 0.37 mmol, 77%).

R*f* = 0.75 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 185 – 187 °C. **^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz):** δ (ppm) = 11.79 (s, 2H, *H*-3), 9.80 (s, 2H, *H*-5), 7.83 (s, 1H, *H*-6), 6.47 (s, 1H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 101 MHz):** δ (ppm) = 194.0 (*C*-5), 168.7 (*C*-2), 142.7 (*C*-1), 115.7 (*C*-4), 104.7 (*C*-6).

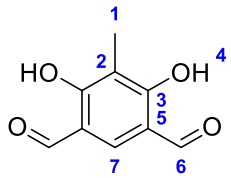
2,4-dimethoxybenzaldéhyde (7)



To a solution of 5,66 mL of $POCl_3$ (60.6 mmoles, 5.0 equiv.) in 15 mL anhydrous DMF under an argon atmosphere, was added dropwise a solution of 1,3-dimethoxybenzene **6** (1.6737 g, 12.1 mmol, 1.0 equiv.) in 5 mL of DMF at 0 °C. The mixture was allowed to stir at room temperature overnight. The mixture was then cooled to 0 °C and was poured into an aqueous NaOH solution. The resulting precipitate was collected by filtration to afford **7** as white powder. The filtrate was extracted with CH_2Cl_2 and the crude residu was filtered on a silica plug with CH_2Cl_2:Acetone (98:2) as eluent to afford the remaining product **7** (1.6892 g, 10.2 mmol, 84%).

R*f* = 0.63 (SiO_2, CH_2Cl_2:Acetone, 98:2). **M. P.:** 71 – 73 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 10.28 (s, 1H, *H*-5), 7.81 (d, $^3J_{6,7}$ = 7.8 Hz, 1H, *H*-6), 6.55 (d, $^3J_{7,6}$ = 7.8 Hz, $^4J_{7,1}$ = 2.0 Hz, 1H, *H*-7), 6,45 (d, $^4J_{1,7}$ = 2.2 Hz, 1H, *H*-1), 3.90 (s, 3H, *H*-3), 3.88 (s, 3H, *H*-9).

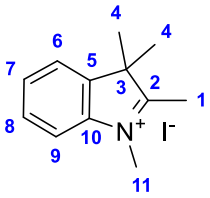
4,6-Dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde (T_O)



This synthetic procedure was adapted from the literature.[159] Formamidine acetate (10.06 g, 96.7 mmol, 4.0 equiv.) and 2-methylresorcinol (3.00 g, 24.2 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 300 mL of THF. Once the solution was heated up to 55 °C, acetic anhydride (19.74 g, 193.0 mmol, 8.0 equiv.) was added to the mixture. The reaction was then allowed to proceed under stirring for 24 hours, then it was cooled to room temperature and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was dissolved in 250 mL of distilled water and was stirred for 2 hours. Then, 150 mL of an aqueous solution of HCl (1 M) were added and the solution was further stirred for 4 hours at room temperature. The mixture was then extracted with CH_2Cl_2, the organic layer was washed with brine, dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude can be further purified by column chromatography (SiO_2, pure CH_2Cl_2 as eluent) to afford **1** as a white fiber-like solid (2.84 g, 15.76 mmol, 64% yield).

R*f* = 0.60 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 185 – 187 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 11.92 (s, 2H, *H*-4), 9.92 (s, 2H, *H*-6), 8.18 (s, 1H, *H*-7), 2.03 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 195.1 (*C*-6), 164.8 (*C*-3), 139.2 (*C*-7), 115.3 (*C*-5), 111.7 (*C*-2), 6.9 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3740, 3676, 3652, 1633, 1603, 1512, 1453, 1393, 1374, 1337, 1298, 1157, 1004, 771, 722.

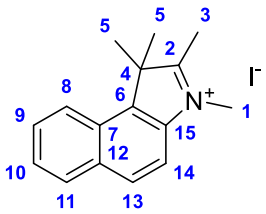
1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indolium iodide (Ind)



This synthetic procedure was adapted from the literature.[373] Methyl iodide (2.77 g, 19.5 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 1,1,2-trimethylindolenine (2.07 g, 13.0 mmol, 1.0 equiv.) in 15 mL of anhydrous MeCN. The mixture was refluxed for 16 hours. The solution was then cooled to room temperature, diluted with Et_2O and filtered to recover the precipitate, which was further washed with Et_2O to afford **Ind** as a pale pink powder (3.64 g, 12.1 mmol, 93% yield).

R*f* = 0.29 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 256 – 258 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 7.92–7.87 (m, 1H, *H*-15), 7.85–7.80 (m, 1H, *H*-10), 7.67–7.58 (m, 2H, *H*-11), 3.97 (s, 3H, *H*-11), 2.77 (s, 3H, *H*-1), 1.53 (s, 6H, *H*-4).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 196.0 (*C*-2), 142.1 (*C*-10), 141.6 (*C*-5), 129.3 (*C*-8), 128.8 (*C*-7), 123.3 (*C*-6), 115.1 (*C*-9), 53.9 (*C*-3), 34.7 (*C*-11), 21.7 (*C*-4), 14.1 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3738, 3674, 3650, 3567, 2967, 2929, 2318, 2006, 1795, 1718, 1701, 1653, 1632, 1559, 1542, 1508, 1477, 1457, 1394, 1362, 1296, 1235, 1171, 1124, 1089, 989, 938, 884, 817, 776, 680.

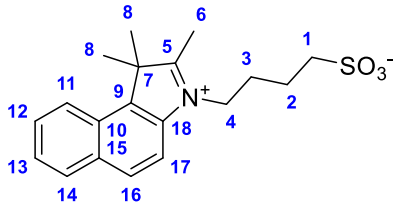
1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-benzo[e]indolium iodide (BInd)



This synthetic procedure was adapted from the literature.[373] Methyl iodide (2.16 g, 15.21 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 1,1,2-trimethyl-3*H*-benzo[*e*]indole (2.12 g, 10.14 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL of anhydrous MeCN. The mixture was refluxed for 16 hours, then it was cooled to room temperature. The formed precipitate was recovered by filtration and washed with Et_2O to afford **BInd** as a pale green powder (3.23 g, 9.20 mmol, 91% yield).

R*f* = 0.29 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 233 – 235 °C. **^{1}H NMR (DMSO-*d*$_6$, 400 MHz):** δ (ppm) = 8.37 (d, $^3J_{9,10}$ = 8.4 Hz, 1H, *H*-8), 8.29 (d, $^3J_{14,15}$ = 9.2 Hz, 1H, *H*-13), 8.22 (d, $^3J_{12,11}$ = 7.5 Hz, 1H, *H*-11), 8.11 (d, $^3J_{15,14}$ = 9.0 Hz, 1H, *H*-14), 7.78 (t, $^3J_{10,11}$ = 7.3 Hz, $^3J_{10,9}$ = 8.1 Hz, 1H, *H*-9), 7.72 (t, $^3J_{11,10}$ = 7.3 Hz, $^3J_{11,12}$ = 7.5 Hz, 1H, *H*-10), 4.45 (s, 3H, *H*-1), 2.88 (s, 3H, *H*-3), 1.75 (s, 6H, *H*-5).**^{13}C{^{1}H} NMR (DMSO-*d*$_6$, 101 MHz):** δ (ppm) = 196.0 (*C*-2), 139.5 (*C*-6), 136.5 (*C*-15), 133.0 (*C*-9), 130.5 (*C*-8), 129.8 (*C*-10), 128.4 (*C*-12), 127.1 (*C*-11), 123.4 (*C*-13), 113.2 (*C*-7), 55.3 (*C*-4), 35.1 (*C*-3), 21.3 (*C*-5), 14.0 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3068, 2971, 2015, 1963, 1909, 1634, 1578, 1522, 1466, 1392, 1329, 1266, 1220, 1175, 1134, 1102, 1025, 994, 941, 893, 862, 808, 740, 701.

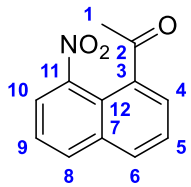
1,1,2-trimethyl-3-(4-sulfobutyl)-1*H*-benzo[e]indolium (BInd')



This synthetic procedure was adapted from the literature.[160] A solution of 1,1,2-trimethyl-3*H*-benzo[*e*]indole (2.0081 g, 9.595 mmol, 1.0 equiv.) in 1,4-butanesultone (3.9 g, 28.67 mmol, 3.0 equiv.) was heated at 120 °C for 2 hours. The resulting mass was washed with CH_2Cl_2 to afford **BInd'** as a light blue solid (2.6491 g, 7.668 mmol, 80% yield).

R*f* = 0.15 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 8:2). **M. P.:** 274 – 276 °C. **^{1}H NMR (DMSO-*d*$_6$, 400 MHz):** δ (ppm) = 8.36 (d, $^3J_{11,12}$ = 8.4 Hz, 1H, *H*-11), 8.28 (d, $^3J_{16,17}$ = 9.1 Hz, 1H, *H*-16), 8.23–8.18 (m, 2H, *H*-17 and *H*-14), 7.78 (t, $^3J_{12,11}$ = 7.3 Hz, $^3J_{12,13}$ = 6.9 Hz, 1H, *H*-12), 7.72 (t, $^3J_{13,12}$ = 7.4 Hz, $^3J_{13,14}$ = 7.7 Hz, 1H, *H*-13), 4.61 (t, $^3J_{4,3}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-4), 2.81 (s, 3H, *H*-6), 2.52 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.2 Hz, 2H, *H*-2), 2.03 (qt, $^3J_{3,4}$ = 7.7 Hz, $^3J_{3,2}$ = 7.4 Hz, 2H, *H*-3), 1.78 (qt, $^3J_{2,3}$ = 7.2 Hz, $^3J_{2,1}$ = 7.7 Hz, 2H, *H*-2), 1.75 (s, 6H, *H*-6). **^{13}C{^{1}H} NMR (DMSO-*d*$_6$, 101 MHz):** δ (ppm) = 1 Carbone missing; 196.4 (*C*-5), 138.7 (*C*-18), 136.9 (*C*-9), 133.1 (*C*-10), 130.7 (*C*-14), 129.8 (*C*-12), 128.4 (*C*-13), 127.3 (*C*-11), 123.4 (*C*-16), 113.5 (*C*-17), 55.5 (*C*-7), 50.2 (*C*-1), 47.5 (*C*-4), 26.3 (*C*-3), 22.2 (*C*-2), 21.6 (*C*-8), 13.7 (*C*-6). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3435, 3067, 2936, 1684, 1584, 1522, 1473, 1394, 1273, 1191, 1156, 1032, 873, 314, 787, 759, 735, 692.

8-nitro-1-acetonapthone (12)

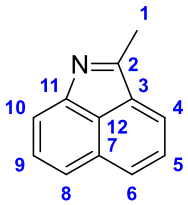


A solution of 1-acetonapthone **11** (1.0 g, 5.88 mmol, 1.0 equiv.), copper nitrate trihydrate (1.42 g, 5.88 mmol, 1.0 equiv.) and acetic anhydride (6.05 g, 58.8 mmol, 10.0 equiv.) in 15 mL of CH_2Cl_2 was stirred for 16 hours at 30 °C. The mixture was then washed with distilled water. The organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, pure CH_2Cl_2 as eluent) to afford **12** as a pale-yellow solid (654.6 mg, 3.04 mmol, 52%).

R*f* = 0.64 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 129 – 131 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.11 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.6 Hz, 1H, *H*-8), 8.09 (d, $^3J_{10,9}$ = 8.6 Hz, 1H, *H*-10), 8.04 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.3 Hz, 1H, *H*-6), 7.91 (d, $^3J_{4,5}$ = 6.5 Hz, *H*-4), 7.64 (dd, $^3J_{5,6}$ = 7.9 Hz, $^3J_{5,4}$ = 9.0 Hz, *H*-5), 7.59 (dd, $^3J_{9,8}$ = 7.9 Hz, $^3J_{9,10}$ = 7.9 Hz, *H*-9), 2.75 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 201.0 (*C*-2), 147.8 (*C*-11), 137.0 (*C*-3), 135.1 (*C*-7), 134.2 (*C*-8), 131.7 (*C*-6), 128.5 (*C*-4), 126.3 (*C*-5), 125.4 (*C*-9), 125.1 (*C*-10), 121.1 (*C*-12), 28.8 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3059, 2999, 2881, 1685, 1654, 1560, 1509, 1458, 1419, 1355, 1341, 1263, 1194, 1149,

1071, 1010, 978, 865, 832, 793, 763, 739, 721. **HRMS (ESI-TOF)** : calculated for $[M+H]^+$ ($C_{12}H_{10}NO_3^+$) 216.0655, found 216.0656.

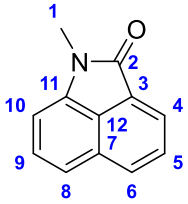
2-Methylbenzo[cd]indole (13)



To a solution of 8-nitro-1-acetonapthone **12** (284.2 mg, 1.32 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL of absolute ethanol was added a solution of stannous chloride dihydrate (2.979 g, 13.20 mmol, 10.0 equiv.) in 10 mL of HCl 37%. The mixture was allowed to stirr at room temperature for 3 hours, then the media was neutralised by addition of a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$. The mixture was then extracted with CH_2Cl_2, and the organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **13** as a dark brown powder (191.3 mg, 1.14 mmol, 87%).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.97 (d, $^3J_{10,9}$ = 7.1 Hz, 1H, *H*-10), 7.92 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 1H, *H*-8), 7.89 (d, $^3J_{4,5}$ = 8.2 Hz, 1H, *H*-4), 7.63–7.69 (m, 2H, *H*-6 and *H*-9), 7.60 (dd, $^3J_{9,8}$ = 7.7 Hz,$^3J_{9,10}$ = 7.4 Hz, 1H, *H*-5), 2.61 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 143.2 (*C*-2), 142.0 (*C*-11), 131.2 (*C*-3), 129.4 (*C*-8), 129.1 (*C*-5), 128.5 (*C*-9), 128.4 (*C*-4), 127.8 (*C*-12), 122.6 (*C*-6), 120.2 (*C*-7), 116.3 (*C*-10), 10.0 (*C*-1). **HRMS (ESI-TOF)** : calculated for $[M+H]^+$ ($C_{12}H_{10}N^+$) 168.0808, found 168.0807.

1-methylbenz[cd]indol-2-one (15a)



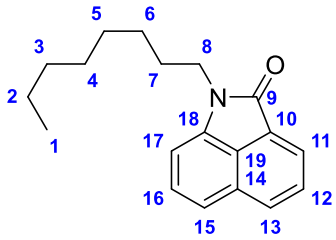
Method A : This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[79] A solution of benz[cd]indole-2(1H)-one **14** (100.0 mg, 0.59 mmol, 1.00 equiv.) in 5 mL of anhydrous NMP was heated up to 50 °C, then KOH (39.8 mg, 0.71 mmol, 1.20 equiv.) was added to the mixture. After 30 minutes, 1-iodomethane (37 µL, 0.71 mmol, 1.20 equiv.) was added dropwise to the mixture. The mixture was then kept at 50 °C for 4 hours, then the mixture was washed with an saturated aqueous solution of NH_4Cl. The mixture was extracted with *n*-heptane. The organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered, then the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, Petroleum ether:CH_2Cl_2 as eluent) to afford **15a** as a yellow powder (71.4 mg, 0.39 mmol, 63%).

Method B : A solution of benz[cd]indole-2(1H)-one **14** (100.0 mg, 0.59 mmol, 1.00 equiv.) in 5 mL of anhydrous DMF was cooled to 0 °C, then NaH (35.5 mg, 0.89 mmol, 1.50 equiv.) was added to the mixture. After 10 minutes, 1-iodomethane (37 µL, 0.71 mmol, 1.20 equiv.) was added dropwise to the mixture. The mixture was allowed to warm up to room temperature for 4 hours, then the mixture was washed with a saturated aqueous solution of

NH_4Cl. The mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered, then the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2 as eluent) to afford **15a** as a yellow powder (51 mg, 0.28 mmol, 46%).

R*f* = 0.70 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 78 – 80 °C. **^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz):** δ (ppm) = 8.06 (d, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, 1H, *H*-4), 8.01 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.1 Hz, 1H, *H*-6), 7.70 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.2 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.8 Hz, 1H, *H*-5), 7.54 (d, $^3J_{10,9}$ = 8.5 Hz, 1H, *H*-10), 7.47 (t, $^3J_{9,8}$ = 7.5 Hz, $^3J_{9,10}$ = 7.9 Hz, 1H, *H*-9), 6.91 (d, $^3J_{8,9}$ = 6.5 Hz, 1H, *H*-8), 3.45 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 101 MHz):** δ (ppm) = 168.4 (*C*-2), 140.2 (*C*-11), 130.9 (*C*-6), 129.1 (*C*-3), 128.8 (*C*-9), 128.6 (*C*-5), 126.9 (*C*-7), 125.3 (*C*-12), 124.4 (*C*-4), 120.5 (*C*-10), 104.8 (*C*-8), 26.5 (*C*-1). **HRMS (ESI-TOF)**: calculated for $[M+Na]^+$ ($C_{12}H_9NNaO^+$) 206.0576, found 206.0580.

1-octylbenz[cd]indol-2-one (15b)

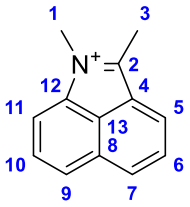


This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[79] A solution of benzo[*cd*]indole-2(1H)-one **14** (1 g, 5.91 mmol, 1 equiv.) in 10 mL of anhydrous *N*-methyl-2-pyrrolidone was heated up to 50 °C, then KOH (398 mg, 7.09 mmol, 1.2 equiv.) was added to the solution. After 30 minutes, 1-iodooctane (1.29 mL, 7.09 mmol, 1.20 equiv.) was added dropwise and the reaction was then kept at 50 °C for 4 hours, then the mixture was washed with a saturated aqueous solution of NH_4Cl. The aqueous layer was extracted with *n*-heptane. The organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered, then the solvent was removed under reduced pressure. The crude residue was further purified by silicagel column chromatography using as eluent pure Petroleum Ether to elute the remaining 1-iodooctane, then pure CH_2Cl_2 to afford the product **15b** as a yellow oil (1.427 g, 5.07 mmol, 85% yield).

Rf = 0.71 (SiO_2, CH_2Cl_2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.06 (d, $^3J_{12,13}$ = 7.6 Hz, 1H, *H*-12), 8.01 (d, $^3J_{14,13}$ = 7.3 Hz, 1H, *H*-14), 7.71 (dd, $^3J_{13,14}$ = 7.3 Hz, $^3J_{13,12}$ = 7.6 Hz, 1H, *H*-13), 7.53 (d, $^3J_{18,17}$ = 8.4 Hz, 1H, *H*-18), 7.47 (dd, $^3J_{17,16}$ = 7.3 Hz, $^3J_{17,18}$ = 8.4 Hz, 1H, *H*-17), 6.92 (d, $^3J_{16,17}$ = 7.3 Hz, 1H, *H*-16), 3.92 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-8), 1.78 (qt,$^3J_{7,6}$ = 7.3 Hz, $^3J_{7,8}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-7), 1.41 (qt, $^3J_{6,5}$ = 7.6 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-6), 1.34 (qt, $^3J_{5,4}$ = 7.6 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-5), 1.25 (m, 6H, *H*-4, *H*-3 and *H*-2), 0.86 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.3 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 168.2 (*C*-10), 139.8 (*C*-19), 130.8 (*C*-14), 129.2 (*C*-15), 128.8 (*C*-17), 128.6 (*C*-13), 127.0 (*C*-11), 125.3 (*C*-20), 124.4 (*C*-12), 120.3 (*C*-18), 105.1 (*C*-16), 40.5 (*C*-8), 31.9 (*C*-3), 29.5 (*C*-4), 29.3 (*C*-5), 29.0 (*C*-7), 27.2 (*C*-6), 22.8 (*C*-2), 14.2 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3054, 2925, 2853, 1698, 1633, 1604, 1495,

1473, 1441, 1399, 1374, 1308, 1265, 1226, 1206, 1173, 1076, 1045, 1023, 957, 827, 772, 723, 663. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+Na]^+$ ($C_{19}H_{23}NNaO^+$) 304.1672, found 304.1671.

1,2-dimethylbenzo[cd]indol-1-ium tetrafluoroborate (B'Ind-Me)

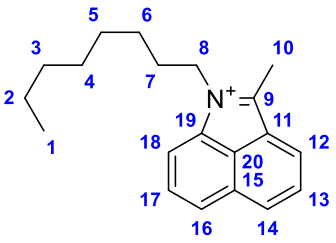


BF_4^-

This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[79] A solution of 1-methylbenz[cd]indol-2-one (**15**) (100.0 mg, 0.55 mmol, 1.0 equiv.) in 5 mL of anhydrous Et_2O was heated up to 40 °C, then CH_3MgBr (3.0 M in Et_2O, 272.9 µL, 0.82 mmol, 1.5 equiv.) was added to the mixture. After 4 hours, the solvent was removed, and 15 mL of H_2O and 0.5 mL of HBF_4 (48 % w/w aqueous solution) were added to the residu. The mixture was allowed to stir for 10 minutes at room temperature, then was filtered on sintered glass. The precipitate was washed with water and Et_2O to afford **B'Ind-Me** as a green powder (99.2 mg, 0.37 mmol, 63%).

M. P.: 223 – 225 °C. **^{1}H NMR (CD_3OD, 400 MHz):** δ (ppm) = 8.86 (d, $^3J_{8,7}$ = 6.9 Hz, 1H, *H*-8), 8.72 (d, $^3J_{6,7}$ = 7.9 Hz, 1H, *H*-6), 8.39 (d, $^3J_{10,12}$ = 8.4 Hz, 1H, *H*-12), 8.36 (d, $^3J_{10,11}$ = 7.9 Hz, 1H, *H*-10), 8.13 (dd, $^3J_{7,8}$ = 7.4 Hz, $^3J_{7,6}$ = 7.6 Hz, 1H, *H*-11), 7.98 (dd, $^3J_{11,10}$ = 7.6 Hz, $^3J_{11,12}$ = 7.9 Hz, 1H, *H*-10), 4.26 (s, 3H, *H*-1), 3.30 (s, 3H, *H*-3). **^{13}C{^{1}H} NMR (CD_3OD, 101 MHz):** δ (ppm) = 173.0 (*C*-2), 141.0 (*C*-12), 140.1 (*C*-5), 136.0 (*C*-7), 132.4 (*C*-9), 132.1 (*C*-6), 130.9 (*C*-10), 130.7 (*C*-4), 130.3 (*C*-8), 124.0 (*C*-13), 121.8 (*C*-11), 49.3 (*C*-3), 33.8 (*C*-1). **^{19}F NMR (CD_3OD, 377 MHz):** δ (ppm) = -154.55 (*BF_4^-*). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3067, 2126, 1636, 1523, 1499, 1482, 1431, 1378, 1344, 1278, 1226, 1206, 1027, 863, 831, 766, 668. **HRMS (ESI-TOF)** : calculated for $[M-BF_4]^+$ (C13H12N$^+$) 182.0964, found 182.0966.

2-methyl-1-octylbenzo[cd]indol-1-ium tetrafluoroborate (B'Ind-C_8)

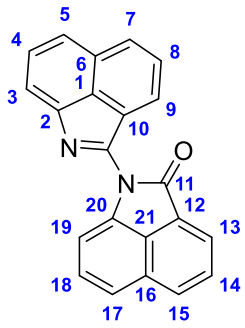


BF_4^-

This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[79] A solution of 1-octylbenzo[*cd*]indol-2-one **16** (1.427 g, 5.07 mmol, 1.0 equiv.) in 15 mL of anhydrous diethyl ether was heated up to 40 °C, then CH_3MgBr (3.0 M in diethyl ether, 2.54 mL, 7.61 mmol, 1.5 equiv.) was added to the mixture. After 4 hours, the solvent was removed under reduced pressure, then 25 mL of distilled water and 4.5 mL of HBF_4 (48% w/w aqueous solution) were added to the residue. The mixture was allowed to stir for 10 minutes at room temperature, then was filtered on a sintered glass. The precipitate was washed with distilled water and diethyl ether to afford **B'Ind-C_8** as a light green powder (1.218 g, 3.32 mmol, 65% yield).

M.P.: 108 – 110 °C. **^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz):** δ (ppm) = 8.72 (d, $^{3}J_{15,14}$ = 7.1 Hz, 1H, *H*-15), 8.51 (d, $^{3}J_{13,14}$ = 8.0 Hz, 1H, *H*-13), 8.20 (d, $^{3}J_{19,18}$ = 8.1 Hz, 1H, *H*-19), 8.14 (d, $^{3}J_{17,18}$ = 7.3 Hz, 1H, *H*-17), 7.99 (dd, $^{3}J_{6,5}$ = 7.4 Hz, $^{3}J_{6,7}$ = 7.4 Hz, 1H, *H*-14), 7.85 (dd, $^{3}J_{18,17}$ = 7.4 Hz, $^{3}J_{18,19}$ = 7.5 Hz, 1H, *H*-18), 4.67 (t, $^{3}J_{8,7}$ = 7.4 Hz, 2H, *H*-8), 3.23 (s, 3H, *H*-11), 1.97 (qt, $^{3}J_{7,6}$ = 7.4 Hz, $^{3}J_{7,8}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-7), 1.45 (qt, $^{3}J_{6,5}$ = 7.1 Hz, $^{3}J_{6,7}$ = 7.2 Hz, 2H, *H*-6), 1.33 (qt, $^{3}J_{5,4}$ = 6.7 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 6.5 Hz, 2H, *H*-5), 1.22 (m, 6H, *H*-2, *H*-3 and *H*-4), 0.84 (t, $^{3}J_{1,2}$ = 6.8 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 101 MHz):** δ (ppm) = 171.6 (*C*-10), 139.1 (*C*-13), 138.8 (*C*-20), 135.4 (*C*-15), 131.5 (*C*-19), 131.2 (*C*-14), 129.9 (*C*-18), 129.3 (*C*-12), 128.9 (*C*-16), 122.9 (*C*-21), 120.9 (*C*-17), 47.8 (*C*-8), 31.8 (*C*-3), 30.6 (*C*-7), 29.3 (*C*-4), 29.1 (*C*-5), 27.0 (*C*-6), 22.7 (*C*-2), 14.2 (*C*-1), 14.2 (*C*-11). **^{19}F NMR ($CDCl_3$, 377 MHz):** δ (ppm) = -152.3 (s, BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3674, 2988, 2972, 2925, 1587, 1498, 1434, 1344, 1252, 1224, 1050, 836, 774, 683. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}BF_4]^+$ ($C_{20}H_{26}N^+$) 280.2060, found 280.2061.

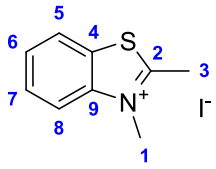
1*H*-1-(2-benzo[*cd*]indolyl)benzo[*cd*]indol-2-one (17)



A solution of benzo[*cd*]indole-2(1H)-one **14** (100.9 mg, 0.60 mmol, 1 equiv.) in 3 mL of $POCl_3$ was refluxed for 1 hour. The mixture was then cooled to 0 °C and the pH was adjusted to 8 with aqueous sodium hydroxide. The aqueous layer was then extracted with AcOEt, the organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$ and was filtered. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was further purifier by silicagel column chromatography using petroleum ether:AcOEt 9:1 as eluent, to afford **17** as a an orange powder (54.3 mg, 0.017 mmol, 57%).

Rf = 0.27 (SiO_2, PE:AcOEt). **M. P.:** 226 – 228 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.90 (d, $^{3}J_{19,18}$ = 6.9 Hz, 1H, *H*-19), 8.54 (d, $^{3}J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 1H, *H*-3), 8.23 (d, $^{3}J_{9,8}$ = 6.9 Hz, 1H, *H*-9), 8.16 (d, $^{3}J_{7,8}$ = 7.6 Hz, 1H, *H*-7), 8.09 (d, $^{3}J_{17,18}$ = 7.8 Hz, 1H, *H*-17), 7.85 (t, $^{3}J_{8,9}$ = 7.1 Hz, $^{3}J_{8,7}$ = 7.6 Hz, 1H, *H*-8), 7.83 (d, $^{3}J_{15,14}$ = 7.2 Hz, 1H, *H*-15), 7.82 (d, $^{3}J_{13,14}$ = 7.2 Hz, 1H, *H*-13), 7.78 (t, $^{3}J_{18,19}$ = 6.9 Hz, $^{3}J_{18,17}$ = 6.9 Hz, 1H, *H*-18), 7.68 (t, $^{3}J_{4,5}$ = 6.9 Hz, $^{3}J_{4,3}$ = 7.8 Hz, 1H, *H*-4). 7.64 (t, $^{3}J_{14,15}$ = 6.9 Hz, $^{3}J_{14,13}$ = 7.8 Hz, 1H, *H*-14). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 2 carbones missing; 167.1, 159.3, 149.3, 137.3, 132.2, 131.5, 131.2, 131.1, 129.6, 129.4, 128.9, 128.9, 128.7, 128.4, 127.2, 125.7, 125.0, 122.2, 121.3, 113.8. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{22}H_{13}N_2O^+$) 321.1022, found 321.1022.

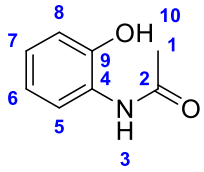
2,3-dimethylbenzothiazolium iodide (BTh)



This synthetic procedure was adapted from the literature.[374] Methyl iodide (2.25 g, 15.84 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 2-methylbenzothiazole **18** (1.576 g, 10.56 mmol, 1.0 equiv.) in 8 mL of anhydrous MeCN. The mixture was refluxed for 16 hours, then it was cooled to room temperature and diluted with Et_2O. The formed precipitate was recovered by filtration and was washed with Et_2O to afford **BTh** as a white powder (2.897 g, 9.95 mmol, 94% yield).

R*f* = 0.23 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 223 – 225 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.45 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.2 Hz, 1H, *H*-5), 8.29 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.6 Hz, 1H, *H*-8), 7.89 (dd, $^3J_{7,6}$ = 8.0 Hz, $^3J_{7,8}$ = 7.6 Hz, 1H, *H*-7), 7.80 (dd, $^3J_{6,5}$ = 7.3 Hz, $^3J_{6,7}$ = 8.0 Hz, 1H, *H*-6), 4.20 (s, 3H, *H*-1), 3.18 (s, 3H, *H*-3). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 177.3 (*C*-2), 141.6 (*C*-9), 129.3 (*C*-7), 128.7 (*C*-4), 128.1 (*C*-6), 124.5 (*C*-5), 116.8 (*C*-8), 36.3 (*C*-1), 17.2 (*C*-3). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2962, 2063, 1994, 1942, 1581, 1524, 1442, 1361, 1333, 1272, 1207, 1161, 1129, 1094, 1054, 1010, 950, 810, 763, 717, 671.

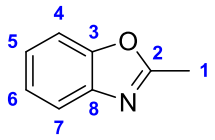
N-(2-hydroxyphenyl)-acetamide (20)



A solution of 2-aminophenol **19** (9.5838 g, 87.82 mmol, 1.0 equiv.) and Ac_2O (9.8570 g, 96.55 mmol, 1.1 equiv.) in 60 mL of H_2O was stirred vigourously for 30 min at room temperature. The resulting precipitate was collected by filtration to afford **20** as a brown powder (12.5194 g, 82.82 mmol, 94%).

R*f* = 0.11 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 207 – 209 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.65 (s, 1H, *H*-10), 7.45 (bs, 1H, *H*-3), 7.14 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.5 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.5 Hz, 1H, *H*-6), 7.02 (d, $^3J_{8,7}$ = 7.8 Hz, 1H, *H*-8), 6.98 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.5 Hz, 1H, *H*-5), 6.87 (t, $^3J_{7,6}$ = 7.5 Hz, $^3J_{7,8}$ = 7.8 Hz, 1H, *H*-7), 2.28 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 1 carbone missing; 149.0 (*C*-9), 127.5 (*C*-8), 125.7 (*C*-4), 122.2 (*C*-6), 120.6 (*C*-5), 120.2 (*C*-7), 23.9 (*C*-1).

2-methylbenzoxazole (21)

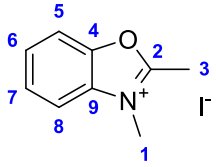


Method A : To a solution of *N*-(2-hydroxyphenyl)-acetamide **20** (12.5194 g, 82.82 mmol, 1.0 equiv.) in 35 mL of anhydrous $CHCl_3$ was added $POCl_3$ (19.0491 g, 124.2 mmol, 1.5 equiv.). The resulting mixture was refluxed until disappearance of the precipitates (about 1 ~ 2 hours). Then, the solution was cooled to room temperature, diluted with 30 mL of CH_2Cl_2 and was poured into 30 mL of ice cold water. The pH of the media was adjusted to about 8 with addition of sodium hydroxide, then the mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **21** as a reddish oil (3.3928 g, 25.48 mmol, 31%).

Method B : A solution of 2-aminophenol **19** (2.2536 g, 20.65 mmol, 1.0 equiv.) in 20 mL of concentrated HCl was evaporated under reduced pressure. The resulting chlorhydrate salt was dried under vaccum and was then solubilized in 8 mL of dimethylacetamide. The resulting mixture was heated to 150 °C overnight. It was then cooled to room temperature, diluted with water and extracted with Et_2O. The organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **21** as a reddish oil (1.7581 g, 13.20 mmol, 64%).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 7.68–7.62 (m, 1H, *H*-7), 7.50–7.44 (m, 1H, *H*-4), 7.33–7.27 (m, 2H, *H*-5 and *H*-6), 2.64 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 164.0 (*C*-2), 151.1 (*C*-8), 141.5 (*C*-3), 124.6 (*C*-6), 124.3 (*C*-5), 119.5 (*C*-7), 110.3 (*C*-4), 14.7 (*C*-1).

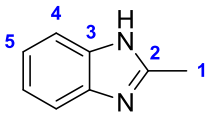
1,2-dimethylbenzoxazolium iodide (BOxa)



Methyl iodide (7.2335 g, 50.96 mmol, 2.0 equiv.) was added to a solution of 2-methylbenzoxazole **21** (3.3928 g, 25.48 mmol, 1.0 equiv.) in 15 mL of anhydrous MeCN. The mixture was refluxed for 16 hours, then it was cooled to room temperature and diluted with Et_2O. The formed precipitate was recovered by filtration and was washed with Et_2O to afford **BOxa** as a yellow powder (3.3854 g, 12.31 mmol, 48% yield).

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$): δ (ppm) = 8.05–7.97 (m, 2H, *H*-5 and *H*-8), 7.83–7.78 (m, 2H, *H*-6 and *H*-7), 4.17 (s, 3H, *H*-1), 3.14 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 170.2 (*C*-2), 149.4 (*C*-9), 131.8 (*C*-4), 130.3 (*C*-7), 129.3 (*C*-6), 115.3 (*C*-5), 113.9 (*C*-8), 22.0 (*C*-1), 13.7 (*C*-3).

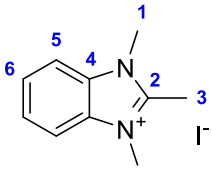
2-methylbenzimidazole (24)



A solution of *o*-phenylenediamine (3.2741 g, 30.28 mmol, 1.0 equiv.) in 20 mL of acetic acid was refluxed for 3 hours. The mixture was then cooled to room temperature, diluted with water and the pH was neutralized with K_2CO_3. The resulting precipitate was filtered to afford **24** as a yellow powder (2.6275 g, 19.88 mmol, 66%).

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$): δ (ppm) = 7.49–7.43 (m, 2H, *H*-5), 7.14–7.08 (m, 2H, *H*-4), 2.53 (s, 3H, *H*-1).

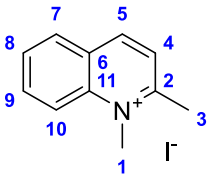
1,2-dimethylbenzimidazolium iodide (BImi)



To a solution of 2-methylbenzimidazole (895.3 mg, 6.77 mmol, 1.0 equiv.) and K_2CO_3 (936.2 mg, 6.77 mmol, 1.0 equiv.) in 20 mL of MeCN was added methyl iodide (3.846 g, 27.10 mmol, 4.0 equiv.). The resulting mixture was refluxed overnight. It was then cooled to room temperature, the precipitate was filtered and washed with Et_2O to afford **BImi** as a brown powder (1.7808 g, 6.18 mmol, 91%).

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$): δ (ppm) = 8.01–7.95 (m, 2H, *H*-5), 7.67–7.60 (m, 2H, *H*-6), 3.99 (s, 6H, *H*-1), 2.86 (s, 3H, *H*-3). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 153.5 (*C*-2), 132.5 (*C*-4), 127.0 (*C*-6), 113.9 (*C*-5), 32.8 (*C*-1), 11.8 (*C*-3).

1,2-dimethylquinolinium iodide (Qui)

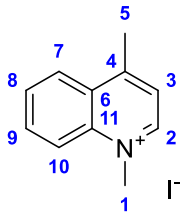


Methyl iodide (9.73 g, 68.53 mmol, 2.0 equiv.) was added to a solution of 2-methylquinoline **24** (4.91 g, 34.27 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL of anhydrous MeCN. The mixture was refluxed for 16 hours, then it was cooled to room temperature. The solution was diluted with Et_2O and the formed precipitate was recovered by filtration and was washed with Et_2O to afford **Qui** as a pale orange powder (9.33 g, 32.71 mmol, 95% yield).

R*f* = 0.14 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 190 – 192 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, CD_3OD):** δ (ppm) = 9.01 (d, $^3J_{5,4}$ = 8.6 Hz, 1H, *H*-5), 8.55 (d, $^3J_{10,9}$ = 8.6 Hz, 1H, *H*-10), 8.36 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.2 Hz, 1H, *H*-7), 8.25 (dd, $^3J_{9,8}$ = 7.2 Hz, $^3J_{9,10}$ = 8.6 Hz, 1H, *H*-9), 8.03 (d, $^3J_{4,5}$ = 8.6 Hz, 1H, *H*-4), 7.99 (app t, $^3J_{8,9}$ = 7.5 Hz, $^3J_{8,7}$ = 7.5 Hz, 1H, *H*-8), 4.54 (s, 3H, *H*-1), 3.15 (s, 3H, *H*-3). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, CD_3OD):** δ (ppm) = 162.4 (*C*-2), 147.2 (*C*-5), 141.3 (*C*-11), 136.7 (*C*-9), 131.7 (*C*-7), 130.5 (*C*-8), 129.9 (*C*-6), 126.2 (*C*-4), 119.7 (*C*-10), 40.4 (*C*-1),

23.6 (*C*-3). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3738, 3612, 3031, 2984, 2896, 2741, 2311, 2129, 1846, 1669, 1651, 1601, 1521, 1430, 1357, 1334, 1224, 1188, 1152, 1119, 1069, 1036, 973, 879, 854, 835, 777, 748, 687.

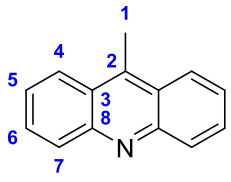
1,4-dimethylquinolinium iodide (Lep)



Methyl iodide (4.60 g, 32.37 mmol, 2.0 equiv.) was added to a solution of 4-methylquinoline **25** (2.32 g, 16.19 mmol, 1.0 equiv.) in 5 mL of anhydrous MeCN. The mixture was refluxed for 16 hours, then it was cooled to room temperature. The solution was diluted with Et_2O and the formed precipitate was recovered by filtration and was washed with Et_2O to afford **Lep** as a pale orange powder (4.58 g, 16.05 mmol, 99% yield).

R*f* = 0.20 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 168 – 170 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, CD_3OD):** δ (ppm) = 9.20 (d, $^3J_{2,3}$ = 5.9 Hz, 1H, *H*-2), 8.57 (d, $^3J_{10,9}$ = 8.6 Hz, 1H, *H*-10), 8.49 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.6 Hz, 1H, *H*-7), 8.28 (dd, $^3J_{9,8}$ = 7.5 Hz, $^3J_{9,10}$ = 7.9 Hz, 1H, *H*-9), 8.08 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.1 Hz, $^3J_{8,9}$ = 7.4 Hz, 1H, *H*-8), 7.96 (d, $^3J_{3,2}$ = 5.7 Hz, 1H, *H*-3), 4.65 (s, 3H, *H*-1), 3.07 (s, 3H, *H*-3). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, CD_3OD):** δ (ppm) = 160.7 (*C*-4), 149.9 (*C*-11), 139.7 (*C*-2), 136.6 (*C*-8), 131.1 (*C*-9), 130.6 (*C*-6), 128.0 (*C*-3), 123.7 (*C*-7), 120.2 (*C*-10), 56.0 (*C*-1), 20.2 (*C*-5). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3741, 3418, 3218, 3062, 3011, 2897, 2722, 1851, 1608, 1586, 1527, 1432, 1397, 1366, 1342, 1289, 1262, 1231, 1161, 1112, 1076, 1029, 958, 825, 779, 699.

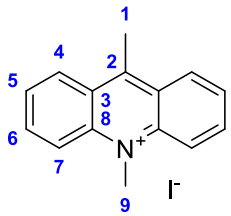
9-methylacridine (27)



This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[177] A solution of diphenylamine **26** (5.1661 g, 30.53 mmol, 1 equiv.) and $ZnCl_2$ (21.7187 g, 159.4 mmol, 5.22 equiv.) in 4.86 mL of acetic acid (5.0966 g, 84.87 mmol, 2.78 equiv.) was heated to 180 °C for 1 hour. The acetic acid was then distilled off, and the mixture was heated to 220 °C for 3 hours. The mixture was then cooled to room temperature and aqueous ammonia was added until a precipitate formed. Said precipitate was collected by filtration, and was recoevered with $CHCl_3$. The organic layer was washed with a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$, dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was further purified by silicagel column chromatography using $CHCl_3$ as eluent to afford **27** as a yellow powder (2.1876 g, 11.32 mmol, 37%).

R*f* = 0.40 (SiO_2, pure $CHCl_3$). **M. P.:** 118 – 119 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.25 (d, $^3J_{7,5}$ = 8.3 Hz, 2H, *H*-7), 8.21 (d, $^3J_{4,5}$ = 8.3 Hz, 2H, *H*-4), 7.76 (t, $^3J_{5,4}$ = 8.0 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.5 Hz, 2H, *H*-5), 7.55 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.5 Hz, $^3J_{6,7}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-6), 3.12 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 148.6 (*C*-8), 142.5 (*C*-2), 130.4 (*C*-4), 129.9 (*C*-5), 125.7 (*C*-3), 125.6 (*C*-6), 124.7 (*C*-7), 13.8 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3052, 3010, 1689, 1627, 1608, 1518, 1491, 1436, 1413, 1368, 1338, 1179, 1149, 1000, 955, 865, 822, 752, 737.

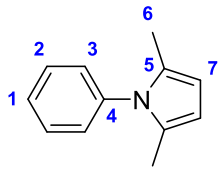
9,10-dimethylacridinium iodide (Acr)



Methyl iodide (1.4085 g, 9.92 mmol, 2.0 equiv.) was added to a solution of 9-methylacridine **27** (958.8 mg, 4.96 mmol, 1.0 equiv.) in 3 mL of anhydrous MeCN. The mixture was refluxed for 16 hours, then it was cooled to room temperature. The solution was diluted with Et_2O and the formed precipitate was recovered by filtration and was washed with Et_2O to afford **Acr** as a brown powder (1.2727 g, 3.80 mmol, 77% yield).

M. P.: 249 – 251 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.92 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.2 Hz, 2H, *H*-7), 8.76 (d, $^3J_{4,5}$ = 8.2 Hz, 2H, *H*-4), 8.43 (t, $^3J_{5,4}$ = 8.2 Hz, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, 2H, *H*-5), 8.02 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.3 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-6), 4.81 (s, 3H, *H*-9), 3.52 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 160.8 (*C*-2), 140.4 (*C*-8), 138.3 (*C*-7), 128.2 (*C*-6), 127.4 (*C*-5), 125.6 (*C*-3), 119.3 (*C*-4), 38.8 (*C*-9), 16.6 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3079, 3008, 161,09, 1576, 1508, 1406, 1374, 1298, 1267, 1024, 888, 798, 752.

1,3-dimethyl-2-phenyl-2*H*-pyrrole (29a)

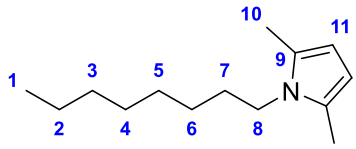


A solution of aniline (5.0 g, 53.76 mmol, 1.00 equiv.), 2,5-hexandione **28** (7.41 g, 65 mmol, 1.20 equiv.) and oxalic acid (1.35 g, 11 mmol, 0.20 equiv.) in 50 mL of ethanol (96%) was heated up to 60 °C for 1 hour. Then, the solvent was removed under reduced pressure and the crude mixture was washed with distilled water (2×20 mL) and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3×25 mL). The organic phase was dried over anhydrous Na2SO4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford a dark red solid. The product **29a** was further purified by recrystallization in pentane and obtained as a colourless crystalline powder (4.24 g, 24.74 mmol, 46%).

Rf = 0.84 (SiO_2, Petroleum Ether/AcOEt 7:3). **M. P.** = 50 – 52 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.50 (dd, $^3J_{2,1}$ = 7.2 Hz, $^3J_{2,3}$ = 7.5 Hz, 2H, *H*-2), 7.45 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.2 Hz,

1H, *H*-1), 7.25 (d, $^{3}J_{3,2}$ = 7.5 Hz, 2H, *H*-3), 5.95 (s, 2H, *H*-7), 2.07 (s, 6H, *H*-6). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 139.1 (*C*-4), 129.1 (*C*-2), 128.9 (*C*-5), 128.4 (*C*-3), 127.7 (*C*-1), 105.7 (*C*-7), 13.1 (*C*-6). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{12}H_{14}N^+$) 172.1121, found 171.1121. **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2941, 1596, 1503, 1453, 1425, 1377, 1262, 1209, 1140, 1077, 874, 812, 753, 700.

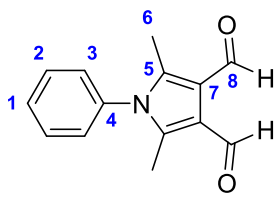
1,3-dimethyl-2-octyl-2*H*-pyrrole (29b)



A solution of 1-octylamine (2.0 g, 15.47 mmol, 1.00 equiv.) and 2,5-hexandione **28** (1.943 g, 17.02 mmol, 1.10 equiv) in 10 mL of acetic acid was heated up to 100 °C for 16 hours. The mixture was then cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the residu was dissolved in AcOEt, washed with brine two times, then the organic phase was extracted, dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **29b** as a dark brown oil (3.1439 g, 15.16 mmol, 97%).

Rf = 0.39 (SiO_2, pure Petroleum Ether).**^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 5.75 (bs, 2H, *H*-11), 3.70 (t, $^{3}J_{8,7}$ = 7.7 Hz, 2H, *H*-8), 2.21 (s, 6H, *H*-10), 1.59 (qt, $^{3}J_{7,6}$ = 6.9 Hz, $^{3}J_{7,8}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-7), 1.22–1.38 (m, 10H, *H*-6, *H*-5, *H*-4, *H*-3 and *H*-2), 0.88 (t, $^{3}J_{1,2}$ = 6.9 Hz, 3H, *H*-1), **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$)**: δ (ppm) = 127.5 (*C*-9), 105.0 (*C*-11), 43.8 (*C*-8), 31.9 (*C*-7), 31.2 (*C*-6), 29.5 (*C*-5), 29.4 (*C*-4), 27.1 (*C*-3), 22.8 (*C*-2), 14.2 (*C*-1), 12.6 (*C*-10). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{14}H_{26}N^+$) 208.2060, found 208.2061. **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2987, 2973, 2903, 2201, 2066, 1700, 1654, 1578, 1556, 1507, 1489, 1456, 1429, 1379, 1338, 1258, 1226, 1192, 1105, 1067, 1056, 892, 831, 801, 753, 690.

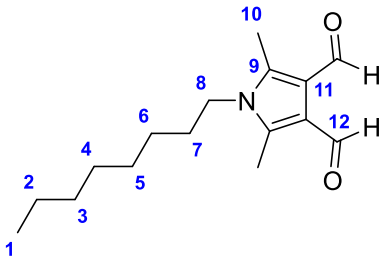
1,3-dimethyl-2-phenyl-2*H*-pyrrole-4,5-dicarbaldehyde (30a)



To anhydrous DMF (23.53 g, 321.93 mmol, 23.0 equiv.), under argon atmosphere and cooled to 0 °C, was added $POCl_3$ (53.72 g, 350.36 mmol, 25.0 equiv.) dropwise. During the course of the addition (*ca*. half of the total volume), 1,3-dimethyl-2-phenyl-2*H*-pyrrole (**29a**) (2.4 g, 14.02 mmol, 1.00 equiv.) was added. After addition of all the $POCl_3$, the mixture was heated to 100 °C for 18 hours. The reaction was then quenched in cold distilled water, and the pH was ajusted to about 9 by addition of NaOH pellets. The media was then filtered on a sintered glass to afford a brown solid. The crude was further purified by column chromatography (solid deposit, SiO_2, PE/AE 7/3 as eluent) to afford **30a** as an orange crystalline powder (2.016 g, 8.88 mmol, 63%).

Rf = 0.40 (SiO_2, Petroleum Ether/Ethyl Acetate, 7:3). **M. P.** = 198 – 200 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 10.37 (s, 2H, *H*-8), 7.60–7.58 (m, 3H, *H*-1 and *H*-2), 7.19 (d, $^3J_{3,2}$ = 7.4 Hz, 2H, *H*-3), 2.29 (s, 6H, *H*-6). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 187.5 (*C*-8), 139.9 (*C*-7), 135.6 (*C*-4), 130.2 (*C*-2), 123.0 (*C*-1), 128.0 (*C*-3), 120.4 (*C*-5), 11.8 (*C*-6). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{14}H_{14}NO_2^+$) 228.1019, found 228.1024. **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 1703, 1595, 1510, 1451, 1425, 1364, 1259, 1206, 1123, 1076, 1021, 852, 814.

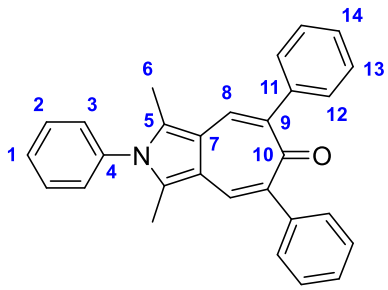
1,3-dimethyl-2-octyl-2*H*-pyrrole-4,5-dicarbaldehyde (30b)



To anhydrous DMF (8.107 g, 110.91 mmol, 23.0 equiv.), under argon atmosphere and cooled to 0 °C, was added $POCl_3$ (18.486 g, 120.56 mmol, 25.0 equiv.) dropwise. During the course of the addition (*ca*. half of the total volume), 1,3-dimethyl-2-octyl-2*H*-pyrrole (**29b**) (1.0 g, 4.82 mmol, 1.00 equiv.) was added with 10 mL of anhydrous DMF. After addition of all the $POCl_3$, the mixture was heated to 100 °C for 18 hours. The reaction was then quenched in cold distilled water, and the pH was ajusted to about 9 by addition of NaOH pellets. The media was then filtered on a sintered glass to afford a brown solid. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, PE/AE 7/3 as eluent) to afford **30b** as a light brown powder (683.4 mg, 2.57 mmol, 57%).

Rf = 0.60 (SiO_2, Petroleum Ether:AcOEt, 7:3). **M.P.:** 59 – 61 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)**: δ (ppm) = 10.30 (s, 2H, *H*-12), 3.81 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.7 Hz, 2H, *H*-8), 2.54 (s, 6H, *H*-10), 1.64 (qt, $^3J_{7,6}$ = 7.0 Hz, $^3J_{7,8}$ = 7.0 Hz, 2H, *H*-7), 1.38–1.22 (m, 10H, *H*-6, *H*-5, *H*-4, *H*-3 and *H*-2), 0.88 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.87 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$)**: δ (ppm) = 11.00 (*C*-10), 14.21 (*C*-1), 22.73 (*C*-2), 26.95 (*C*-6), 29.24 (*C*-5), 29.28 (*C*-4), 30.25 (*C*-7), 31.84 (*C*-3), 43.71 (*C*-8), 120.43 (*C*-11), 138.57 (*C*-9), 187.26 (*C*-12). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+Na]^+$ ($C_{16}H_{25}NNaO_2^+$) 286.1778, found 286.1779. **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2928, 2856, 1652, 1541, 1449, 1364, 1299, 1280, 1222, 1171, 1055, 951, 925, 867, 790, 725, 679.

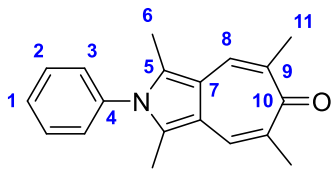
1,3-dimethyl-2,5,7-triphenylcyclohepta[c]pyrrol-6(2*H*)-one (31a)



To a solution of 1,3-dimethyl-2-phenyl-2*H*-pyrrole-4,5-dicarbaldehyde (**30a**) (50.0 mg, 0.22 mmol, 1.00 equiv.) in 5 mL of absolute ethanol were added 1,3-diphenylpropan-2-one (50.8 mg, 0.24 mmol, 1.10 equiv.) and NaOH (19.36 mg, 0.48 mmol, 2.20 equiv.) and the mixture was heated to 85 °C for 72 hours. The solvent was then removed under reduced pressure. The crude was dissolved in DCM, the organic phase was washed with an aqueous saturated solution of NH_4Cl (2×20 mL). Then organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, PE/DCM 2/8 as eluent) to afford **31a** a light brown solid (37.6 mg, 93,6 µmol, 43%). This unstable compound was stored in the dark at 3 °C.

Rf = 0.30 (SiO_2, Petroleum Ether/CH_2Cl_2, 2:8). **M. P.** = 227 – 229 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.59–7.53 (m, 5H, *H*-1, *H*-2 and *H*-8), 7.46 (d, $^3J_{12,13}$ = 7.2 Hz, 4H, *H*-12), 7.36 (dd, $^3J_{13,12}$ = 7.0 Hz, $^3J_{13,14}$ = 7.2 Hz, 4H, *H*-13), 7.29 (d, $^3J_{14,13}$ = 7.2 Hz, 2H, *H*-14), 7.24 (d, $^3J_{3,2}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-3), 2.24 (s, 6H, *H*-6). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 1 carbone missing, 187.5 (*C*-10), 143,2 (*C*-12), 139.3 (*C*-11), 137.5 (*C*-4), 132.5 (*C*-8), 129.9 (*C*-2), 138.9 (*C*-14), 128.0 (*C*-3), 127.8 (*C*-5), 126.8 (*C*-1), 118.6 (*C*-7), 10.8 (*C*-6). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{29}H_{24}NO^+$) 402.1852, found 402.1855 **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2968, 1701, 1595, 1511, 1452, 1424, 1375, 1263, 1211, 1139, 1128, 1078, 876, 805, 748.

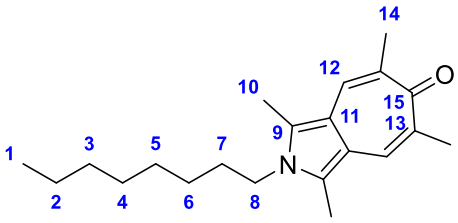
1,3,5,7-tetramethyl-2-phenylcyclohepta[c]pyrrol-6(*2H*)-one (31b)



To a solution of 1,3-dimethyl-2-phenyl-2*H*-pyrrole-4,5-dicarbaldehyde (**30a**) (600.0 mg, 2.64 mmol, 1.00 equiv.) in 20 mL of absolute ethanol were added pentan-3-one (250.13 mg, 2.90 mmol, 1.10 equiv.) and NaOH (232.31 mg, 5.81 mmol, 2.20 equiv.) and the mixture was heated to 85 °C for 72 hours. The solvent was then removed under reduced pressure. The crude was dissolved in DCM, the organic phase was washed with an aqueous saturated solution of NH_4Cl (2×20 mL). Then organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by a plug of silica (SiO_2, DCM as eluent) to afford **31b** as a light-yellow solid (584.2 mg, 2.11 mmol, 80%). This unstable compound was stored in the dark at 3 °C.

Rf = 0.34 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.** = 227 – 229 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.54–7.52 (m, 3H, *H*-1 and *H*-2), 7.47 (s, 2H, *H*-8), 7.21 (d, $^3J_{3,2}$ = 7.2 Hz, 2H, *H*-3), 2.25 (s, 6H, *H*-11), 2.22 (s, 6H, *H*-6). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 189.4 (*C*-10), 137.81 (*C*-4), 133.6 (*C*-9), 130.3 (*C*-8), 129.7 (*C*-2), 129.1 (*C*-1), 128.1 (*C*-3), 127.9 (*C*-5), 118.7 (*C*-7), 23.3 (*C*-11), 10.6 (*C*-6). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{19}H_{20}NO^+$) 278.1539, found 278.1541.

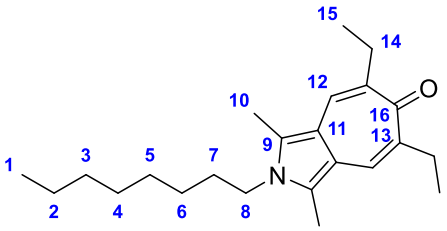
1,3,5,7-tetramethyl-2-octylcyclohepta[c]pyrrol-6(*2H*)-one (31c)



To a solution of 1,3-dimethyl-2-octyl-2*H*-pyrrole-4,5-dicarbaldehyde (**30b**) (600.0 mg, 2.64 mmol, 1.00 equiv.) in 20 mL of absolute ethanol were added pentan-3-one (250.13 mg, 2.90 mmol, 1.10 equiv.) and NaOH (232.31 mg, 5.81 mmol, 2.20 equiv.) and the mixture was heated to 85 °C for 16 hours. The solvent was then removed under reduced pressure. The crude was dissolved in CH_2Cl_2, the organic phase was washed with an aqueous saturated solution of NH_4Cl (2×20 mL). Then organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by a plug of silica (SiO_2, pure CH_2Cl_2 as eluent) to afford **31c** as a light dark brown solid (412.2 mg, 1.31 mmol, 51%). This unstable compound was stored in the dark at 3 °C.

Rf = 0.37 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)**: δ (ppm) = 7.43 (s, 2H, *H*-12), 3.92 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.8 Hz, 2H, *H*-8), 2.43 (s, 6H, *H*-10), 2.22 (s, 6H, *H*-14), 1.64 (qt, $^3J_{7,6}$ = 6.4 Hz, $^3J_{7,8}$ = 6.4 Hz, 2H, *H*-7), 1.38–1.22 (m, 10H, *H*-6, *H*-5, *H*-4, *H*-3,and *H*-2), 0.88 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.9 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$)**: δ (ppm) = 188.9 (*C*-15), 132.7 (*C*-13), 130.6 (*C*-12), 126.4 (*C*-9), 118.6 (*C*-11), 44.9 (*C*-8), 31.8 (*C*-3), 30.8 (*C*-7), 29.3 (*C*-4), 29.3 (*C*-5), 27.0 (*C*-6), 23.3 (*C*-14), 22.7 (*C*-2), 14.2 (*C*-1), 9.9 (*C*-10). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{21}H_{32}NO^+$) 314.2478, found 314.2481.

5,7-diethyl-1,3-dimethyl-2-octylcyclohepta[c]pyrrol-6(*2H*)-one (31d)

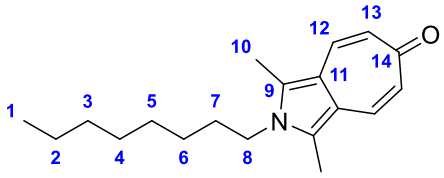


To a solution of 1,3-dimethyl-2-octyl-2*H*-pyrrole-4,5-dicarbaldehyde (**30b**) (600.0 mg, 2.64 mmol, 1.00 equiv.) in 20 mL of absolute ethanol were added pentan-3-one (250.13 mg, 2.90 mmol, 1.10 equiv.) and NaOH (232.31 mg, 5.81 mmol, 2.20 equiv.) and the

mixture was heated to 85 °C for 16 hours. The solvent was then removed under reduced pressure. The crude was dissolved in CH_2Cl_2, the organic phase was washed with an aqueous saturated solution of NH_4Cl (2×20 mL). Then organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by a plug of silica (SiO_2, pure CH_2Cl_2 as eluent) to afford **31d** as a light dark brown solid (412.2 mg, 1.31 mmol, 51%). This unstable compound was stored in the dark at 3 °C.

Rf = 0.37 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)**: δ (ppm) = 7.34 (s, 2H, *H*-12), 3.91 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-8), 2.64 (qd, $^3J_{14,13}$ = 7.2 Hz, 4H, *H*-14), 2.43 (s, 6H, *H*-10), 1.64 (qt, $^3J_{7,8}$ = 7.5 Hz, $^3J_{7,6}$ = 6.4 Hz, 2H, *H*-7), 1.40–1.21 (m, 10H, *H*-6, *H*-5, *H*-4, *H*-3 and *H*-2), 1.17 (t, $^3J_{15,14}$ = 7.5 Hz, 6H, *H*-15), 0.88 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.2 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$)**: δ (ppm) = 188.3 (*C*-16), 139.1 (*C*-13), 129.0 (*C*-12), 126.5 (*C*-9), 118.4 (*C*-11), 44.8 (*C*-8), 31.9 (*C*-7), 30.9 (*C*-6), 29.4 (*C*-14), 29.4 (*C*-5), 29.3 (*C*-4), 27.0 (*C*-3), 22.7 (*C*-2), 14.8 (*C*-15), 14.2 (*C*-1), 9.9 (*C*-10). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{23}H_{36}NO^+$) 342.2791, found 342.2789.

1,3-dimethyl-2-octylcyclohepta[c]pyrrol-6(*2H*)-one (31e)



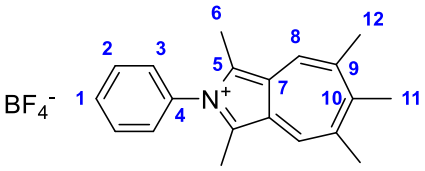
Method A : To a solution of 1,3-dimethyl-2-octyl-2*H*-pyrrole-4,5-dicarbaldehyde (**30b**) (100.0 mg, 0.38 mmol, 1.00 equiv.) in 10 mL of absolute ethanol were added acetone (24.3 mg, 0.42 mmol, 1.10 equiv.) and NaOH (33.4 mg, 0.84 mmol, 2.20 equiv.) and the mixture was heated to 90 °C for 16 hours. The solvent was then removed under reduced pressure. The crude was dissolved in DCM, the organic phase was washed with an aqueous saturated solution of NH_4Cl (2×20 mL). Then organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (neutral Al_2O_3, 75/25 DCM/Et_2O as eluent) to afford **31e** as a dark brown oil (26.3 mg, 92.14 µmol, 23%). This unstable compound was stored in the dark at 3 °C.

Method B : To a solution of 1,3-dimethyl-2-octyl-2*H*-pyrrole-4,5-dicarbaldehyde (**30b**) (1.0 g, 3.80 mmol, 1.00 equiv.) in 5 mL of absolute ethanol were added acetone (242.57 mg, 4.18 mmol, 1.10 equiv.) and NaOH (334.10 mg, 8.35 mmol, 2.20 equiv.) and the mixture was heated to 85 °C for 16 hours. The solvent was then removed under reduced pressure. The crude was dissolved in DCM, the organic phase was washed with an aqueous saturated solution of NH_4Cl (2×20 mL). Then organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by trituration of the residu with MeCN followed by filtration. The filtrat was evaporated to afford

31e as a dark brown oil (282.6 mg, 1.00 mmol, 28%). This unstable compound was stored in the dark at 3 °C.

Rf = 0.4 (Al_2O_3, Et_2O:CH_2Cl_2 75:25). **1H NMR (CDCl3, 400 MHz):** δ (ppm) = 7.29 (d, $^3J_{12,13}$ = 11.9 Hz, 2H, *H*-12), 6.35 (d, $^3J_{13,12}$ = 11.9 Hz, 2H, *H*-13), 3.92 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.5 Hz, 2H, *H*-8), 2.42 (s, 6H, *H*-10), 1.66 (qt, $^3J_{7,8}$ = 7.6 Hz, $^3J_{7,6}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-7), 1.41–1.18 (m, 10 H, *H*-6, *H*-5, *H*-4, *H*-3 and *H*-2), 0.88 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.6 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$)**: δ (ppm) = 190.8 (*C*-14), 132.7 (*C*-12), 129.1 (*C*-9), 127.0 (*C*-13), 119.4 (*C*-11), 44.9 (*C*-8), 31.9 (*C*-7), 30.8 (*C*-6), 29.3 (*C*-5), 29.3 (*C*-4), 27.0 (*C*-3), 22.7 (*C*-2), 14.2 (*C*-1), 10.0 (*C*-10). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{19}H_{28}NO^+$) 286.2165, found 286.2171.

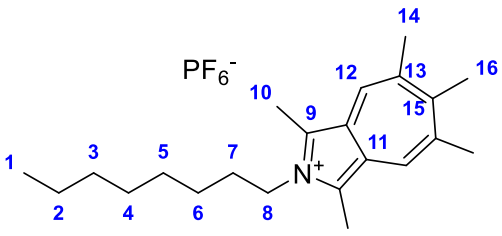
1,3,5,6,7-pentamethyl-2-phenylcyclohepta[c]pyrrol-2-ium tetrafluoroborate (AzaPhMe)



A solution of 1,3,5,7-tetramethyl-2-phenylcyclohepta[c]pyrrol-6(*2H*)-one (**31b**) (450.0 mg, 1.62 mmol, 1.00 equiv.) in 20 mL of anhydrous Et_2O was heated up to 40 °C, then CH_3MgBr (3.0 M in Et_2O, 812 µL, 2.43 mmol, 1.50 equiv.) was added to the mixture. After 4 hours, the solvent was removed, and 30 mL of H_2O and 2.0 mL of HBF_4 (48 % w/w aqueous solution) were added to the residu. The mixture was allowed to stir for 10 minutes at room temperature, then was filtered on sintered glass. The precipitate was washed with water and Et_2O to afford **AzaPhMe** as a green powder (357.2 mg, 0.98 mmol, 60%).

Rf = 0.34 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.** > 400 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.85 (s, 1H, *H*-8), 7.70–7.67 (m, 4H, *H*-3 and *H*-2), 7.38–7.35 (m, 1H, *H*-1), 2.78 (s, 6H, *H*-6), 2.68 (s, 6H, *H*-12), 2.03 (s, 3H, *H*-11). **No carbons were recorded due to poor solubility**. **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3198, 2978, 2900, 2313, 1734, 1699, 1685, 1560, 1437, 1121, 1065, 998, 888, 865, 756, 694. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-BF_4]^+$ ($C_{20}H_{22}N^+$) 276.1747, found 276.1745.

1,3,5,6,7-pentamethyl-2-octylcyclohepta[c]pyrrol-2-ium hexafluorophosphate (AzaC$_8$Me)

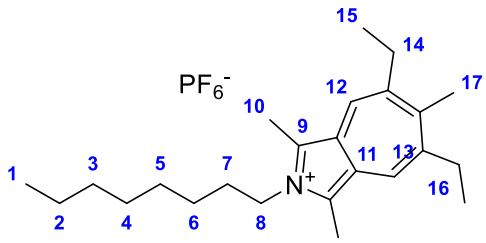


A solution of 1,3,5,7-tetramethyl-2-octylcyclohepta[c]pyrrol-6(*2H*)-one (**31c**) (898.4 mg, 2.87 mmol, 1.00 equiv.) in 20 mL of anhydrous Et_2O was heated up to 40 °C, then CH_3MgBr (3.0 M in Et_2O, 1.43 mL, 4.30 mmol,

1.50 equiv.) was added to the mixture. After 4 hours, the solvent was removed, and 15 mL of H_2O and 1.50 mL of TFA were added to the residu. The mixture was allowed to stir for 10 minutes at room temperature, then the media was extracted with DCM. The organic layer was washed with H_2O, dried over anhydrous Na_2SO_4, then the solvent and the remaining TFA were removed under reduced pressure to afford **AzaC$_8$Me** as a dark green powder (994.6 mg, 2.17 mmol, 76%).

M.P.: 117 – 119 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, CDCl$_3$)**: δ (ppm) = 8.62 (s, 2H, *H*-12), 4.46 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.4 Hz, 2H, *H*-8), 2.85 (s, 6H, *H*-10), 2.70 (s, 6H, *H*-14), 2.16 (s, 3H, *H*-16), 1.77 (qd, $^3J_{7,8}$ = 7.1 Hz, $^3J_{7,6}$ = 6.8 Hz, 2H, *H*-7), 1.35–1.15 (m, 10H, *H*-6, *H*-5, *H*-4, *H*-3, *H*-2 and *H*-1), 0.86 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.7 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, CDCl$_3$):** δ (ppm) = 166.3 (*C*-15), 146.9 (*C*-12), 138.5 (*C*-13), 132.8 (*C*-9), 126.8 (*C*-11), 48.1 (*C*-8), 31.8 (*C*-7), 31.1 (*C*-16), 30.3 (*C*-6), 29.2 (*C*-5), 29.2 (*C*-4), 28.1 (*C*-14), 27.0 (*C*-3), 22.7 (*C*-2), 14.2 (*C*-1), 10.4 (*C*-10). **^{19}F NMR (CDCl$_3$, 377 MHz):** δ (ppm) = -73.29 (d, $^2J_{F,P}$ = 715 Hz, PF_6^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3676, 3650, 2922, 2855, 1700, 1648, 1560, 1542, 1458, 1363, 1132, 831. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}PF_6]^+$ ($C_{22}H_{34}N^+$) 312.2686, found 312.2690.

5,7-diethyl-1,3,6-trimethyl-2-octylcyclohepta[c]pyrrol-2-ium hexafluorophosphate (AzaC$_8$Et)

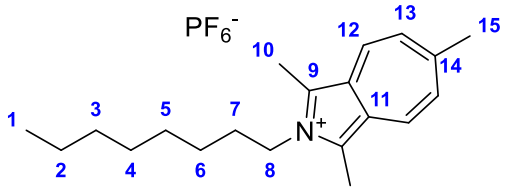


A solution of 1,3,5,7-tetramethyl-2-octylcyclohepta[c]pyrrol-6(*2H*)-one (**31c**) (898.4 mg, 2.87 mmol, 1.0 equiv.) in 20 mL of anhydrous Et_2O was heated up to 40 °C, then CH_3MgBr (3.0 M in Et_2O, 1.43 mL, 4.30 mmol, 1.5 equiv.) was added to the mixture. After 4 hours, the solvent was removed, and 15 mL of H_2O and 1.50 mL of TFA were added to the residu. The mixture was allowed to stir for 10 minutes at room temperature, then the media was extracted with DCM. The organic layer was washed with H_2O, dried over anhydrous Na_2SO_4, then the solvent and the remaining TFA were removed under reduced pressure to afford **AzaC$_8$Me** as a dark green powder (994.6 mg, 2.17 mmol, 76%).

M.P.: 123 – 125 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, CDCl$_3$)**: δ (ppm) = 8.55 (s, 6H, *H*-12), 4.50 (t, $^3J_{8,7}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-8), 3.02 (qd, $^3J_{14,15}$ = 7.5 Hz, 4H, *H*-14), 2.88 (s, 6H, *H*-10), 2.75 (s, 3H, *H*-17), 1.80 (qt, $^3J_{7,8}$ = 7.6 Hz, $^3J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 2H, *H*-7), 1.44 (qd, $^3J_{6,7}$ = 7.5 Hz, $^3J_{6,5}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-6), 1.38 (t, $^3J_{15,14}$ = 7.6 Hz, 6H, *H*-15), 1.33–1.22 (m, 8H, *H*-5, *H*-4, *H*-3 and *H*-2), 0.87 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.8 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, CDCl$_3$)**: δ (ppm) = 166.6 (*C*-16), 146.3 (*C*-12), 144.9 (*C*-13), 133.1 (*C*-9), 127.3 (*C*-11), 48.1 (*C*-8), 33.6 (*C*-14), 31.8 (*C*-7),

30.3 (*C*-6), 29.2 (*C*-5), 29.2 (*C*-4), 27.0 (*C*-3), 23.7 (*C*-2), 15.6 (*C*-15), 14.2 (*C*-1), 10.5 (*C*-10). **^{19}F NMR ($CDCl_3$, 377 MHz):** δ (ppm) = -73.48 (d, $^2J_{F,P}$ = 734 Hz, PF_6^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2928, 2859, 1591, 1508, 1406, 1154, 1056, 1019, 877, 831, 664. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}PF_6]^+$ ($C_{24}H_{39}N^+$) 340.2999, found 340.2999.

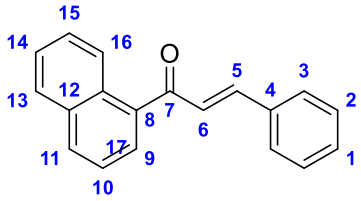
1,3,6-trimethyl-2-octylcyclohepta[c]pyrrol-2-ium hexafluorophosphate (AzaC_8H)



To a solution of 1,3-dimethyl-2-octylcyclohepta[c]pyrrol-6(*2H*)-one (**49**) (170.7 mg, 0.59 mmol, 1.0 equiv.) in anhydrous diethyl ether (10 mL) was added dropwise CH_3MgBr (299 µL, 0.90 mmol, 1.50 equiv.). The mixture was allowed to stir for 5 hours at room temperature, then 1.5 mL of TFA was added dropwise to the mixture. The mixture was stirred for 10 minutes at room temperature, then was diluted with diethyl ether to precipipate the product. The green powder was recovered by filtration, then was dissolved in dichloromethane. The organic layer was washed two times with an aqueous solution of KP_6 (0.1 M), then the organic layer was dried over $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford a dark green powder (155.5 mg, 0.36 mmol, 61%).

M.P.: 106 – 108 °C. **^{1}H NMR (CDCl3, 400 MHz):** δ (ppm) = 10.64 (d, $^3J_{12,13}$ = 10.6 Hz, 2H, *H*-12), 7.46 (d, $^3J_{13,12}$ = 10.0 Hz, 2H, *H*-13), 4.49 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.8 Hz, 2H, *H*-8), 3.48 (qd, $^3J_{7,8}$ = 7.5 Hz, $^3J_{7,6}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-7), 2.88 (s, 6H, *H*-10), 2.79 (s, 3H, *H*-15), 1.80 (qt, $^3J_{6,7}$ = 7.6 Hz, $^3J_{6,5}$ = 8.0 Hz, 2H, *H*-6), 1.43 (qt, $^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz, $^3J_{5,4}$ = 8.2 Hz, 2H, *H*-5), 1.38–1.20 (m, 6H, *H*-4, *H*-3 and *H*-2), 0.88 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.9 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 101 MHz):** δ (ppm) = 169.9 (*C*-14), 146.4 (*C*-12), 136.0 (*C*-9), 130.3 (*C*-13), 127.9 (*C*-11), 48.3 (*C*-8), 31.8 (*C*-7), 30.3 (*C*-15), 30.3 (*C*-6), 29.2 (*C*-5), 29.2 (*C*-4), 27.0 (*C*-3), 22.7 (*C*-2), 14.2 (*C*-1), 10.8 (*C*-10). **^{19}F NMR ($CDCl_3$, 377 MHz):** δ (ppm) = -72.99 (d, $^2J_{F,P}$ = 726 Hz, PF_6^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2923, 2854, 1586, 1535, 1416, 1254, 1155, 1106, 1020, 827. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}PF_6]^+$ ($C_{20}H_{30}N^+$) 284.2373, found 284.2373.

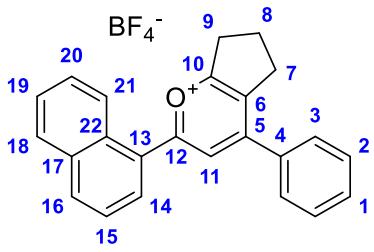
(*E*)-1-(naphthalen-1-yl)-3-phenylprop-2-en-1-one (32)



A solution of 2-acetonaphtone **11** (100.0 mg, 0.59 mmol, 1.0 equiv.), benzaldehyde (62.3 mg, 0.59 mg, 1.0 equiv.), sodium hydroxide (31.7 mg, 0.79 mmol, 1.35 equiv.) in 5 mL of absolute ethanol was stirred at room temperature overnight. The mixture was then diluted with AcOEt and washed with aqueous HCl (1M). The organic layer was extracted, dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to yield **32** as a yellow oil (152.3 mg, 0.51 mmol, 80%).

^{1}H NMR (CDCl3, 400 MHz): δ (ppm) = 8.32 (dd, $^3J_{16,15}$ = 7.2 Hz, $^4J_{16,14}$ = 3.0 Hz, 1H, *H*-16), 8.01 (d, $^3J_{11,10}$ = 8.1 Hz, 1H, *H*-11), 7.92 (dd, $^3J_{9,10}$ = 6.8 Hz, $^4J_{9,11}$ = 2.6 Hz, 1H, *H*-9), 7.61 (d, $^3J_{5,6}$ = 13.7 Hz, 1H, *H*-5), 7.60–7.55 (m, 4H, *H*-15, *H*-14 and *H*-3), 7.54 (d, $^3J_{10,9}$ = 7.6 Hz, 1H, *H*-10), 7.44–7.38 (m, 3H, *H*-2 and *H*-1), 7.31 (d, $^3J_{6,5}$ = 15.8 Hz, 1H, *H*-6). **^{13}C{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 101 MHz):** δ (ppm) = One carbon missing; 195.9 (*C*-7), 146.2 (*C*-5), 137.2 (*C*-8), 134.7 (*C*-4), 134.0 (*C*-17), 131.8 (*C*-11), 130.9 (*C*-1), 130.6 (*C*-12), 129.1 (*C*-2), 128.7 (*C*-3), 128.6 (*C*-9), 127.6 (*C*-6), 127.2 (*C*-13), 126.6 (*C*-15), 125.8 (*C*-16), 124.7 (*C*-10). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{19}H_{14}O^+$) 259.1117, found 259.11160.

2-(naphthalen-1-yl)-4-phenyl-6,7-dihydro-5*H*-cyclopenta[*b*]pyrylium tetrafluoroborate (OPyr)

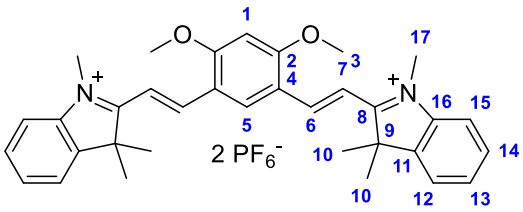


Cyclopentanone (306.6 mg, 3.64 mmol, 0.8 equiv.) and BF_3•Et_2O (1.5518 g, 10.93 mmol, 2.4 equiv.) were added to (*E*)-1-(naphthalen-1-yl)-3-phenylprop-2-en-1-one **(32)** (1.2998 g, 4.56 mmol, 1.0 equiv.) at 110 °C. The mixture was then heated to 130 °C for 4 hours. The mixture was then cooled down to room temperature, diluted with water and filtered to yield **OPyr** as a red powder (436.0 mg, 1.06 mmol, 29%).

M.P.: 118 – 120 °C. **^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz):** δ (ppm) = 8.19 (d, $^3J_{16,15}$ = 8.1 Hz, 1H, *H*-16), 8.07 (d, $^3J_{18,19}$ = 8.1 Hz, 1H, *H*-18), 8.02 (d, $^3J_{21,20}$ = 6.9 Hz, 1H, *H*-21), 7.95 (s, 1H, *H*-11), 7.94 (d, $^3J_{14,15}$ = 8.1 Hz, 1H, *H*-14), 7.81 (d, $^3J_{3,2}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-3), 7.67–7.52 (m, 6H, *H*-20, *H*-19, *H*-15, *H*-2 and *H*-1), 3.58 (t, $^3J_{9,8}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-9), 3.40 (t, $^3J_{7,8}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-7), 2.46 (qd, $^3J_{8,7}$ = 7.4 Hz, $^3J_{8,9}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-8). **^{13}C{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 101 MHz):** δ (ppm) = 186.3 (*C*-10), 171.6 (*C*-12), 164.0 (*C*-5), 136.5 (*C*-13), 134.3 (*C*-18), 133.8 (*C*-17), 133.7 (*C*-4), 133.6 (*C*-1), 131.5 (*C*-21), 130.1 (*C*-22), 129.8 (*C*-3), 129.8 (*C*-2), 129.3 (*C*-20), 129.2 (*C*-19), 127.4 (*C*-15), 127.2 (*C*-6), 125.6 (*C*-14), 124.0 (*C*-16), 121.1 (*C*-11), 33.2

(*C*-9), 30.1 (*C*-7), 21.6 (*C*-8). **^{19}F NMR ($CDCl_3$, 377 MHz):** δ (ppm) = -153.52 (s, BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3677, 3651, 3197, 2875, 1700, 1654, 1609, 1595, 1560, 1509, 1474, 1438, 1406, 1340, 1245, 1190, 1050, 887, 866, 809, 777, 695. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}BF_4]^+$ ($C_{24}H_{19}O^+$) 323.1430, found 323.1430.

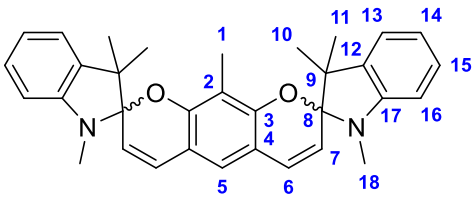
2,2'-((1*E*,1'*E*)-(4,6-dimethoxy-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1,3,3-trimethyl-3*H*-indol-1-ium) bis(hexafluorophosphate) (CP1'a)



A solution of 4,6-dimethoxyisophthalaldehyde **B_M** (100.0 mg, 0.52 mmol, 1.00 equiv.), 1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indolium iodide **Ind** (325.7 mg, 1.08 mmol, 2.10 equiv.) and AcONa (84.5 mg, 1.03 mmol, 2.00 equiv.) in 10 mL of Ac_2O was heated up to 100 °C for 16 hours. The solvent was then removed under reduced pressure, then the residue was dissolved in CH_2Cl_2 and washed two times with an aqueous solution of KPF_6 (0.1 M). The organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was further purified by column chromatography (SiO_2) using CH_2Cl_2:MeOH (95:5) as eluent to afford the product **CP1'a** as a crystalline red solid (194.3 mg, 0.24 mmol, 47% yield).

R*f* = 0.38 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 166 – 168 °C. **^{1}H NMR (Acetone-d_6, 400 MHz):** δ (ppm) = 8.86 (s, 1H, *H*-5), 8.61 (d, $^3J_{6,7}$ = 17.6 Hz, 2H, *H*-6), 7.92–7.987 (m, 6H, *H*-7, *H*-13 and *H*-15), 7.67–7.69 (m, 4H, *H*-12 and *H*-14), 7.13 (s, 1H, *H*-1), 4.31 (s, 6H, *H*-3), 4.28 (s, 6H, *H*-17), 1.90 (s, 12H, *H*-10). **^{13}C{^{1}H} NMR (Acetone-d_6, 101 MHz):** δ (ppm) = 183.3 (*C*-8), 167.2 (*C*-2), 148.5 (*C*-6), 144.3 (*C*-11), 143.0 (*C*-16), 135.1 (*C*-5), 130.3 (*C*-14), 130.1 (*C*-12), 123.6 (*C*-13), 118.1 (*C*-4), 115.7 (*C*-15), 112.9 (*C*-7), 97.4 (*C*-1), 57.9 (*C*-3), 53.2 (*C*-9), 34.7 (*C*-17), 26.5 (*C*-10). **^{19}F NMR (Acetone-d_6, 377 MHz):** δ (ppm) = -73.20 ($^2J_{P,F}$ = 709.8 Hz, *PF_6^-*). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3648, 2936, 1763, 1581, 1529, 1458, 1371, 1288, 1209, 1114, 1019, 974, 931, 877, 833, 750. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2PF_6]^{2+}$ ($C_{34}H_{38}N_2O_2^{2+}$) 253.1461, found 253.1462.

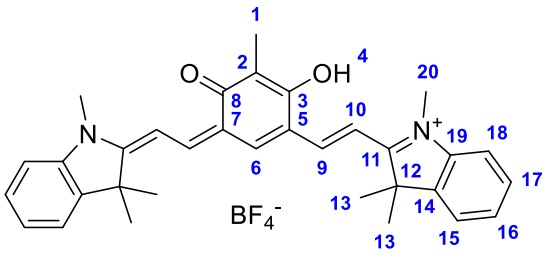
1,1",3,3,3",3",10'-Heptamethyldispiro[indoline-2,2'(2*H*,8*H*)-pyrano[3,2-g]chromene-8',2"-indoline] (dsp-CP1a)



To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (112.4 mg, 0.62 mmol, 1 equiv.) and 1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indolium iodide **Ind** (394.6 mg, 1.31 mmol, 2.1 equiv.) in 10 mL of absolute EtOH was added two drop of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The mixture was heated up to 95 °C for 16 hours, then the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in CH_2Cl_2, washed two times with a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$. The organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was further purified by column chromatography (SiO_2), first packed with pure CH_2Cl_2 and basified with a solution of triethylamine in CH_2Cl_2, then eluted with CH_2Cl_2/MeOH (98:2) to yield **dsp-CP1a** as a pink powder (289.7 mg, 0.59 mmol, 95% yield).

R*f* = 0.92 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 98:2). **M. P.:** 65 – 67 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$ filtered over basic Al_2O_3):** δ (ppm) = 7.14 (dd, $^3J_{14,15}$ = 7.5 Hz, $^3J_{14,13}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-14), 7.03 (d, $^3J_{16,15}$ = 7.2 Hz, 2H, *H*-16), 6.80 (dd, $^3J_{15,14}$ = 7.3 Hz, $^3J_{15,16}$ = 7.2 Hz, 2H, *H*-15), 6.75 (d, $^3J_{6,7}$ = 10.2 Hz, 2H, *H*-6), 6.62 (s, 1H, *H*-5), 6.48 (d, $^3J_{13,14}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-13), 5.51 (d, $^3J_{7,6}$ = 10.2 Hz, 2H, *H*-7), 2.67 (s, 6H, *H*-18), 1.58 (s, 3H, *H*-1), 1.25 (s, 6H, *H*-11), 1.15 (s, 6H, *H*-10). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$ filtered over basic Al_2O_3):** δ (ppm) = 153.5 (*C*-3), 148.4 (*C*-17), 137.1 (*C*-12), 129.2 (*C*-6), 127.5 (*C*-14), 121.7 (*C*-16), 121.5 (*C*-5), 119.0 (*C*-15), 116.3 (*C*-7), 111.5 (*C*-4), 110.5 (*C*-2), 106.8 (*C*-13), 104.5 (*C*-8), 51.4 (*C*-9), 29.0 (*C*-18), 26.1 (*C*-10), 20.4 (*C*-11), 7.1 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3740, 3615, 2955, 2921, 2861, 2311, 2149, 2005, 1630, 1605, 1482, 1452, 1386, 1358, 1297, 1230, 1183, 1128, 1097, 1066, 1016, 931, 897, 842, 788, 739, 656. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{33}H_{35}N_2O_2^+$) 491.2693, found 491.2694.

2-((E)-2-((Z)-6-hydroxy-5-methyl-4-oxo-3-(2-((E)-1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)ethylidene)cyclohexa-1,5-dien-1-yl)vinyl)-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium tetrafluoroborate (CP1a•H$^+$)

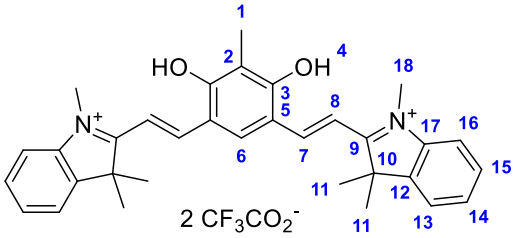


To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (100 mg, 0.55 mmol, 1 equiv.) and 1,1,2,3-tetramethy-1*H*-indolium iodide **Ind** (351.1 mg, 1.17 mmol, 2.1 equiv.) in 10 mL of absolute EtOH was added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The mixture was heated up to 95 °C for 16 hours, then the

solution was cooled down to room temperature, 100 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added and the mixture was allowed to stir at room temperature for 6 hours. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in CH_2Cl_2, and further purified by column chromatography (SiO_2) using CH_2Cl_2:MeOH as eluent (98:2 to 9:1) to yield **CP1a•H$^+$** as a bright blue powder (42.3 mg, 0.073 mmol, 13% yield).

R*f* = 0.66 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH, 9:1). **M. P.:** 215 – 217 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.84 (s, 1H, *H*-6), 8.08 (d, $^3J_{9,10}$ = 15.4 Hz, 2H, *H*-9), 7.74 (d, $^3J_{18,17}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-18), 7.65 (d, $^3J_{15,14}$ = 8.0 Hz, 2H, *H*-15), 7.60–7.50 (m, 4H, *H*-10 and *H*-16), 7.43 (app t, $^3J_{17,16}$ = 7.4 Hz, $^3J_{17,18}$ = 7.5 Hz, 2H, *H*-17), 5.47 (br s, 1H, *H*-4), 3.82 (s, 6H, *H*-20), 1.74 (s, 12H, *H*-13), 1.40 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 198.3 (*C*-8), 179.6 (*C*-11), 142.7 (*C*-9), 129.5 (*CH*), 127.8 (*CH*), 123.2 (*CH*), 117.2 (*CH*), 113.6 (C_{quat}), 104.8 (*C*-10), 83.5 (*C*-2), 50.9 (*C*-12), 33.0 (*C*-20), 28.8 (*C*-1), 27.6 & 27.5 (*C*-13). **^{19}F NMR (DMSO-*d*$_6$, 377 MHz):** δ (ppm) = -148.0 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3921, 3903, 3840, 3822, 3803, 3675, 3650, 3615, 3568, 3589, 2970, 2922, 2309, 2245, 2124, 2063, 1922, 1869, 1845, 1829, 1795, 1773, 1749, 1735, 1718, 1700, 1684, 1650, 1636, 1560, 1540, 1492, 1455, 1397, 1355, 1268, 1206, 1172, 1156, 1092, 1037, 1015, 982, 966, 919, 856, 811, 791, 753, 732, 702, 674.

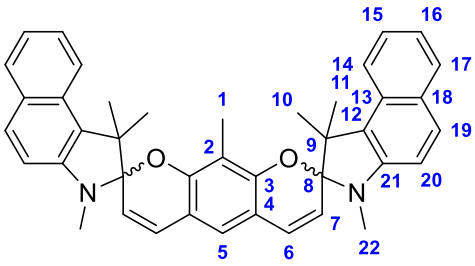
2,2'-((1*E*,1'*E*)-(4,6-dihydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1,3,3-trimethyl-3*H*-indol-1-ium) bis(trifluoroacetate) (CP1a•2H$^+$)



CP1a•2H$^+$ was generated *in situ* by dissolution of compound **dsp-CP1a** in deuterated trifluoroacetic acid.

^{1}H NMR (400 MHz, TFA-*d*): δ (ppm) = 8.55–8.46 (m, 8H, *H*-13, *H*-14, *H*-15, *H*-16), 8.45 (br s, 2H, *H*-4), 8.39 (d, $^3J_{7,8}$ = 13.0 Hz, 2H, *H*-7), 8.23 (s, 1H, *H*-6), 7.45 (d, $^3J_{8,7}$ = 12.7 Hz, 2H, *H*-8), 4.40 (s, 6H, *H*-18), 2.89 (s, 3H, *H*-1), 2.56 (s, 12H, *H*-11). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, TFA-*d*):** δ (ppm) = 192.7 (*C*-9), 158.4 (*C*-3), 146.0 (*C*-7), 143.8 (*C*-12), 143.4 (*C*-17), 138.1 (*C*-6), 132.6 (*C*-13 or *C*-14 or *C*-15 or *C*-16), 131.5 (*C*-13 or *C*-14 or *C*-15 or *C*-16), 124.9 (*C*-13 or *C*-14 or *C*-15 or *C*-16), 119.1 (*C*-5), 116.2 (*C*-13 or *C*-14 or *C*-15 or *C*-16), 112.4 (*C*-8), 56.2 (*C*-10), 37.0 (*C*-18), 24.8 (*C*-11), 9.0 (*C*-1). **^{19}F NMR (TFA-*d*. 377 MHz):** δ (ppm) = -76.6 ($CF_3CO_2^-$).

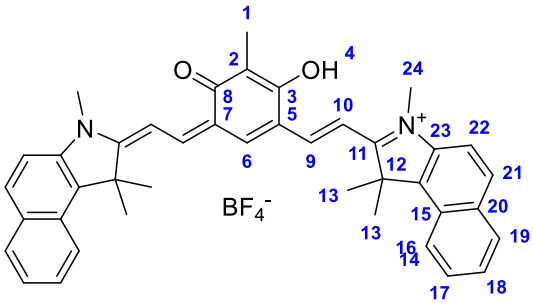
1,1",3,3,3",3",10'-Heptamethyldispiro[benzo[e]indoline-2,2'(2*H*,8*H*)-pyrano[3,2-g]chromene-8',2"-benzo[e]indoline] (dsp-CP1b)



To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (89.3 mg, 0.496 mmol, 1.0 equiv.) and 1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-benzo[*e*]indolium iodide **BInd** (365.6 mg, 1.04 mmol, 2.1 equiv.) in 10 mL of absolute EtOH was added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The mixture was heated up to 95 °C for 16 hours, then it was cooled down to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in CH_2Cl_2, washed with a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$. The organic layer was then dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was further purified by column chromatography (SiO_2), first packed with pure CH_2Cl_2 and basified with a solution of triethylamine in CH_2Cl_2, then eluted with CH_2Cl_2/MeOH (95:5) to afford **dsp-CP1b** as a blue powder (237.0 mg, 0.401 mmol, 81% yield).

R*f* = 0.90 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 98:2). **M. P.:** 130 – 132 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$ filtered over basic Al_2O_3):** δ (ppm) = 7.92 (d, $^3J_{14,15}$ = 8.6 Hz, 2H, *H*-14), 7.78 (d, $^3J_{17,16}$ = 8.3 Hz, 2H, *H*-17), 7.70 (d, $^3J_{20,19}$ = 8.8 Hz, 2H, *H*-20), 7.38 (dd, $^3J_{15,14}$ = 7.2 Hz, $^3J_{15,16}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-15), 7.19 (dd, $^3J_{16,17}$ = 7.2 Hz, $^3J_{16,15}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-16), 6.93 (d, $^3J_{19,20}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-19), 6.82 (d, $^3J_{6,7}$ = 10.2 Hz, 2H, *H*-6), 5.59 (d, $^3J_{7,6}$ = 10.2 Hz, 2H, *H*-7), 6.66 (s, 1H, *H*-5), 2.77 (s, 6H, *H*-22), 1.60 (s, 6H, *H*-11), 1.49 (s, 3H, *H*-1), 1.33 (s, 6H, *H*-10). **RMN ^{13}C{^{1}H} (101 MHz, $CDCl_3$ filtered over basic Al_2O_3):** δ (ppm) = 153.7 (*C*-3), 146.0 (*C*-21), 130.2 (*C*-18), 129.6 (*C*-17), 129.4 (*C*-13), 128.8 (*C*-20), 126.1 (*C*-15), 126.0 (*C*-12), 121.9 (*C*-5), 121.6 (*C*-14), 121.4 (*C*-16), 115.7 (*C*-7), 111.3 (*C*-4), 110.4 (*C*-19), 110.2 (*C*-2), 105.4 (*C*-8), 53.0 (*C*-9), 29.3 (*C*-22), 24.2 (*C*-10), 21.9 (*C*-11), 7.1 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3740, 3674, 2984, 2905, 2393, 2238, 2005, 1623, 1515, 1454, 1388, 1330, 1274, 1237, 1126, 1072, 1062, 1014, 926, 897, 802, 737. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{41}H_{39}N_2O_2^+$) 591.3006, found 591.3003.

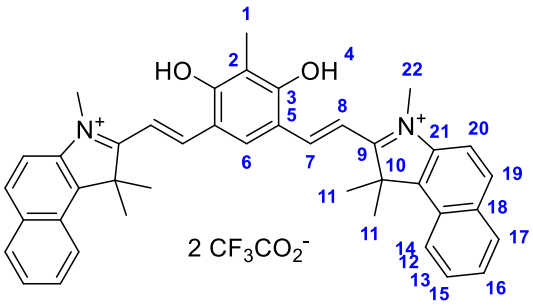
2-((E)-2-((Z)-6-hydroxy-5-methyl-4-oxo-3-((E)-2-(1,1,3-trimethyl-1,3-dihydro-2*H*-benzo[*e*]indol-2-ylidene)ethylidene)cyclohexa-1,5-dien-1-yl)vinyl)-1,1,3-trimethyl-1*H*-benzo[*e*]indol-3-ium tetrafluoroborate (CP1b•H$^+$)



To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **To** (113.1 mg, 0.63 mmol, 1.0 equiv.) and 1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-benzo[*e*]indolium iodide **BInd** (463.0 mg, 1.32 mmol, 2.1 equiv.) in 20 mL of absolute EtOH was added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The mixture was heated up to 95 °C for 16 hours, then the solution was cooled down to room temperature. 300 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added and the mixture was allowed to stir at room temperature for 2 hours. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in CH_2Cl_2, and further purified by column chromatography (SiO_2, 98:2 to 9:1, CH_2Cl_2:MeOH as eluent) to afford **CP1b•H$^+$** as a bright blue powder (41.3 mg, 0.061 mmol, 10% yield).

R*f* = 0.32 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 9:1). **M. P.:** 231 – 233 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.89 (s, 1H, *H*-6), 8.37 (d, $^3J_{16.17}$ = 8.5 Hz, 2H, *H*-16), 8.25 – 8.17 (m, 4H, *H*-10 and *H*-21), 8.15 (d, $^3J_{19.18}$ = 8.3 Hz, 2H, *H*-19), 7.95 (d, $^3J_{22.21}$ = 8.8 Hz, 2H, *H*-22), 7.74 (t, $^3J_{17.16}$ = 7.4 Hz, $^3J_{17.18}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-17), 7.65 – 7.55 (m, 4H, *H*-9 and *H*-18), 5.49 (br s, 1H, *H*-4), 3.96 (s, 6H, *H*-24), 2.00 (s, 12H, *H*-13), 1.44 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 197.6 (*C*-8), 179.7 (*C*-11), 148.6 (*C*-9), 139.9 (*C*-23), 135.4 (*C*-15), 132.2 (*C*-14), 130.5 (*C*-21), 130.0 (*C*-19), 128.1 (*C*-17), 127.1 (*C*-20), 125.9 (*C*-18), 122.7 (*C*-16), 116.7 (*C*-5), 112.5 (*C*-22), 103.8 (*C*-10), 51.9 (*C*-12), 33.0 (*C*-24), 28.1 (*C*-1), 26.7 & 26.6 (*C*-13). The signals corresponding to *C*-3 and *C*-6 are missing despite long accumulation in a concentrated NMR sample. **^{19}F NMR (DMSO-*d*$_6$, 377 MHz):** δ (ppm) = -148.1 (*BF_4^-*). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3637, 2971, 2925, 2861, 2129, 1920, 1680, 1629, 1565, 1540, 1521, 1473, 1441, 1397, 1346, 1262, 1223, 1196, 1170, 1013, 988, 920, 894, 745, 695, 661.

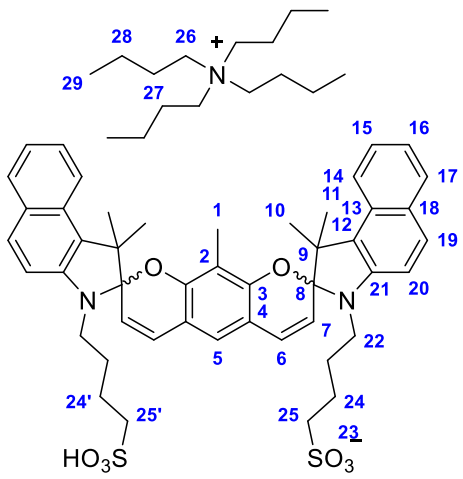
2,2'-((1*E*,1'*E*)-(4,6-dihydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1,3,3-trimethyl-3*H*-benzo[*e*]indol-3-ium) bis(trifluoroacetate) (CP1b•2H$^+$)



CP1b•2H$^+$ was generated *in situ* by dissolution of compound **dsp-CP1b** in deuterated trifluoroacetic acid.

^{1}H NMR (400 MHz. TFA-*d*): δ (ppm) = 9.68 (d, $^{3}J_{7.8}$ = 16.1 Hz, 2H, *H*-7), 9.32 (d, $^{3}J_{14.15}$ = 8.3 Hz, *H*-14). 9.20 (d, $^{3}J_{16.17}$ = 8.8 Hz, 2H, *H*-17), 9.16 (s, 1H, *H*-6), 9.12 (d, $^{3}J_{19.20}$ = 8.3 Hz, 2H, *H*-19), 8.89 – 8.78 (m, 4H, *H*-8 and *H*-15), 8.77 – 8.69 (m, 4H, *H*-16 and *H*-20), 5.24 (s, 6H, *H*-22), 3.40 (s, 3H, *H*-1), 3.16 (s, 12H, *H*-11). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, TFA-*d*):** δ (ppm) = 185.8 (*C*-9), 163.4 (*C*-6), 151.1 (*C*-7), 140.3 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 133.9 (*C*-17), 132.1 (*C*-19), 130.7 (*C*-15), 129.7 (*C*-20), 129.3 (*C*-5), 124.2 (*C*-14), 112.5 (*C*-16), 56.2 (*C*-10), 35.5 (*C*-22), 27.5 & 27.4 (*C*-11), 8.5 (*C*-1). The signals corresponding to *C*-8 and two C_{quat} are missing despite long accumulation in a concentrated NMR sample. **^{19}F NMR (TFA-*d*, 377 MHz):** δ (ppm) = -76.6 ($CF_3CO_2^-$).

Tetrabutylammonium 4-(1,1,1'',1'',10'-pentamethyl-3''-(4-sulfobutyl)-1'',3''-dihydrodispiro[benzo[*e*]indole-2,2'-pyrano[3,2-g]chromene-8',2''-benzo[*e*]indol]-3(1*H*)-yl)butane-1-sulfonate (dsp-CP1c)

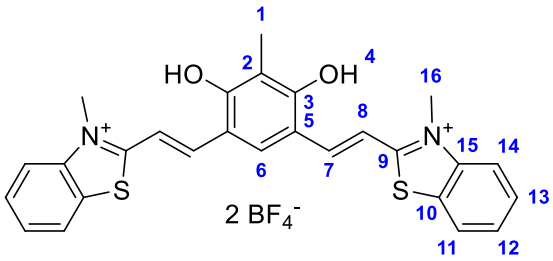


A solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (100.0 mg, 0.555 mmol, 1.0 equiv.), 1,1,2-trimethyl-3-(4-sulfobutyl)-1*H*-benzo[e]indolium **BInd'** (383.5 mg, 1.11 mmol, 2.0 equiv.) and tetrabutylammonium acetate (418.4 mg, 1.388 mmol, 2.5 equiv.) in 10 mL of absolute EtOH was was heated up to 95 °C for 16 hours. It was then cooled down and the solvent was evaporated under reduced pressure. The silica gel column was packed with petroleum ether, then the silica was basified by eluting 300 mL of petroleum ether containing 2 mL of tetrabutylammonium hydroxide. The crude product was eluted with a mixture of MeCN:MeOH (8:2) to afford a green powder (190.2 mg, 0.177 mmol, 31%).

R*f* = 0.83 (SiO_2, MeCN:MeOH, 8:2). **M. P.:** 167 – 169 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6):** δ (ppm) = 7.87–782 (m, 2H, *H*-14), 7.76 (d, $^{3}J_{17,16}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-17), 7.69 (d, $^{3}J_{20,19}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-20), 7.34 (app qd, $^{3}J_{15,14}$ = 6.9 Hz, $^{3}J_{15,16}$ = 8.2 Hz, 2H, *H*-15), 7.17–7.11 (m, 2H, *H*-16), 7.07–7.01 (m, 2H, *H*-19), 6.94 (d, $^{3}J_{6,7}$ = 10.0 Hz, 2H, *H*-6), 6.89 (s, 1H, *H*-5), 5.70–5.64 (m 2H, *H*-7), 3.16 (t, $^{3}J_{26,27}$ = 7.4 Hz, 8H, *H*-26), 2.39–2.28 (m, 4H, *H*-22), 2.07–1.96 (m, 4H, *H*-25),1.66–1.50 (m, 16H, *H*-28 and *H*-27), 1.49 (s, 6H, *H*-10), 1.46 (s, 3H, *H*-1), 1.34–1.25 (m, 8H, *H*-24 and *H*-23), 1.22 (s, 6H, *H*-11), 0.93 (t, $^{3}J_{29,28}$ = 7.1 Hz, 12H, *H*-29).**^{13}C{^{1}H} NMR** (**101 MHz, DMSO-d_6):** δ (ppm) = 153.4 (*C*-3), 145.6 (*C*-21), 130.2 (*C*-18), 129.9 (*C*-13), 129.9 (*C*-17), 129.2 (*C*-20), 129.0 (*C*-13), 126.8 (*C*-15), 125.0 (*C*-12), 121.5 (*C*-5), 121.4 (*C*-14), 121.4 (*C*-16), 116.4 (*C*-7), 111.3 (*C*-4), 110.6 (*C*-19), 109.2 (*C*-2),

106.0 (*C*-8), 58.0 (*C*-26), 55.5 (*C*-9), 53.4 (*C*-25), 51.7 (*C*-25'), 43.3 (*C*-22), 28.7 (*C*-23'), 28.6 (*C*-23), 24.5 (*C*-23), 23.6 (*C*-27), 23.4 (*C*-10), 21.8 (*C*-11), 19.8 (*C*-28), 14.0 (*C*-29), 7.4 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3921, 2903, 3839, 3820, 3802, 3748, 3674, 3650, 3587, 3566, 3420, 3186, 3057, 2964, 2934, 2869, 2309, 27177, 2106, 2061, 1921, 1869, 1829, 1797, 1773, 1718, 17701, 1685, 1651, 1622, 1590, 1560, 1541, 1519, 1472, 1460, 1437, 1395, 1359, 1276, 1226, 1170, 1145, 1114, 1038, 1016, 924, 893, 806, 783, 739. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}(n\text{Bu})_4N]^-$ ($C_{47}H_{48}N_2O_8S_2^-$) 833.2936, found 833.2938.

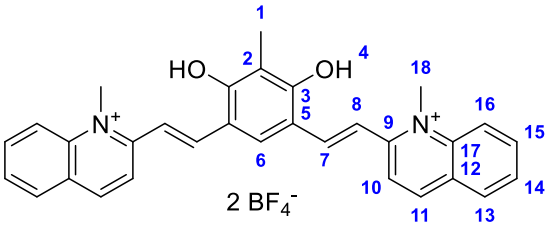
2,2-((1*E*,1'*E*)-(4,6-dihydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(3-methylbenzo[*d*]thiazol-3-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP1d•2H^{2+})



To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (100.0 mg, 0.56 mmol, 1.0 equiv.) and 2,3-dimethylbenzothiazolium iodide **BTh** (409.4 mg, 1.17 mmol, 2.1 equiv.) in 10 mL of absolute EtOH was added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The mixture was heated up to 95 °C for 16 hours. The mixture was cooled to room temperature. then an excess of HBF_4 (48%, aqueous) was added and the solution was stirred for 5 hours at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure, then the residue was washed with a warm mixture of CH_2Cl_2:petroleum ether to give **CP1d•2H$^+$** as a red powder (246.7 mg, 0.38 mmol, 69% yield).

R*f* = 0.15 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 98:2). **M. P.:** the colour of the powder changes *ca*. 180 °C. then darkens *ca*. 260 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.54 (s, 1 H, *H*-6), 8.38 (d, $^3J_{11.12}$ = 7.7 Hz, 2H, *H*-11), 8.31 (d, $^3J_{7.8}$ = 15.7 Hz, 2H, *H*-7), 8.22 (d, $^3J_{14.13}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-14), 7.96 (d, $^3J_{8.7}$ = 15.6 Hz, 2H, *H*-8), 7.87 (dd, $^3J_{13.12}$ = 7.5 Hz, $^3J_{13.14}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-13), 7.78 (dd, $^3J_{12.11}$ = 7.7 Hz, $^3J_{12.13}$ = 7.5 Hz, 2H, *H*-12), 4.32 (s, 6H, *H*-16), 2.18 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 172.0 (*C*-9), 161.7 (*C*-3), 143.6 (*C*-7), 142.1 (*C*-15), 129.3 (*C*-12), 129.2 (*C*-6), 128.2 (*C*-13), 127.4 (*C*-10), 124.2 (*C*-11), 116.6 (*C*-14), 116.2 (*C*-5), 113.3 (*C*-2), 110.9 (*C*-8), 36.1 (*C*-16), 9.8 (*C*-1).**^{19}F NMR (DMSO-*d*$_6$, 377 MHz):** δ (ppm) = -148.1 (*BF_4^-*). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3740, 3672, 3205, 3099, 2976, 2905, 2262, 2196, 2127, 1996, 1797, 1650, 1571, 1502, 1454, 1412, 1325, 1262, 1238, 1198, 1153, 1078, 962, 896, 838, 756. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2BF_4]^{2+}$ ($C_{27}H_{24}N_2O_2S_2^{2+}$) 236.0634, found 236.0635.

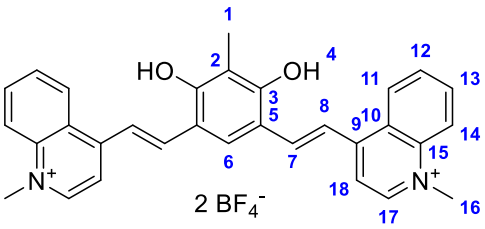
2,2'-((1E,1'E)-(4,6-dihydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1-methylquinolin-1-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP1d•2H^{2+})



To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (26.5 mg, 0.147 mmol, 1.0 equiv.) and 1,2-dimethylquinolinium iodide **Qui** (79.7 mg, 0.280 mmol, 1.9 equiv.) in 4 mL of absolute EtOH was added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The mixture was heated up to 95 °C for 16 hours. The mixture was cooled to room temperature. then an excess of HBF_4 (48%, aqueous) was added and the solution was stirred for 2 hours at room temperature. The precipitate was then filtered and washed with MeOH, EtOH and Et_2O to afford **CP1d•2H$^+$** as a brown powder (78.7 mg, 0.124 mmol, 87% yield).

M. P.: 255 – 257 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 9.03 (d, $^3J_{11.10}$ = 9.3 Hz, 2 H, *H*-11), 8.55 (d, $^3J_{13.12}$ = 9.1 Hz, 4H, *H*-13 and *H*-10), 8.47 (s, 1H, *H*-6), 8.40 – 8.30 (m, 4H, *H*-15 and *H*-16), 8.19 (t, $^3J_{14.13}$ = 8.0 Hz, $^3J_{14.15}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-14), 7.97 – 7.90 (m, 4H, *H*-7 and *H*-8), 4.58 (s, 6 H, *H*-18), 2.22 (s, 3 H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 159.9 (*C*-3), 156.3 (*C*-9), 143.7 (*C*-11), 142.4 (*C*-15), 139.3 (*C*-17), 135.1 (*C*-12), 134.8 (*C*-14), 130.1 (*C*-16), 128.8 (*C*-7), 127.8 (*C*-6), 120.9 (*C*-10), 119.0 (*C*-13), 117.0 (*C*-8), 116.6 (*C*-5), 113.2 (*C*-2), 39.8 (*C*-18), 9.8 (*C*-1). **^{19}F NMR (DMSO-*d*$_6$, 377 MHz):** δ (ppm) = -148.12 (*BF_4^-*). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3924, 3902, 3857, 3802, 3745, 3674, 3650, 2983, 2906, 2493, 2314, 2208, 2174, 2072, 1651, 1563, 1515, 1434, 1363, 1319, 1292, 1230, 1218, 1152, 1047, 969, 854, 825, 751. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2BF_4^-]^{2+}$ ($C_{31}H_{28}N_2O_2^{2+}$) 230.1070, found 230.1071.

4,4'-((1E,1'E)-(4,6-dihydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1-methylquinolin-1-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP1e•2H^{2+})

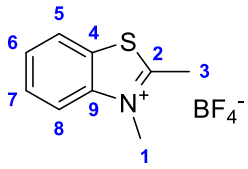


To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (51.5 mg, 0.286 mmol, 1.0 equiv.) and 1,4-dimethylquinolinium iodide **Lep** (171.2 mg, 0.60 mmol, 2.1 equiv.) in 5 mL of absolute EtOH was added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The mixture was heated up to 95 °C for 16 hours. The mixture was cooled to room temperature, then an excess of HBF_4 (48%, aqueous) was added and the solution was stirred for 5 hours at room temperature. The precipitate was filtered and

washed with EtOH and Et_2O to yield **CP1e•2H$^+$** as a red powder (135.0 mg, 0.213 mmol, 74% yield).

M. P.: 226 – 228 °C. **^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 10.15 (br s, 2H, *H*-4), 9.28 (d, $^3J_{17.18}$ = 6.6 Hz, 2H, *H*-17), 9.03 (d, $^3J_{11.12}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-11), 8.60 (s, 1H, *H*-6), 8.45 (d, $^3J_{14.13}$ = 8.7 Hz, 2H, *H*-14), 8.43 (d, $^3J_{18.17}$ = 6.6 Hz, 2H, *H*-18), 8.38 (d, $^3J_{7.8}$ = 15.6 Hz, 2H, *H*-7), 8.32 (d, $^3J_{8,7}$ = 15.6 Hz, 2H, *H*-8), 8.29 (dt, $^3J_{13.12}$ = 7.2 Hz, $^3J_{13.14}$ = 7.5 Hz, $^4J_{13,11}$ = 1.1 Hz, 2H, *H*-13), 8.09 (t, $^3J_{12.11}$ = 7.4 Hz, $^3J_{12.13}$ = 7.7 Hz, 2H, *H*-12), 4.54 (s, 6 H, *H*-16), 2.21 (s, 3 H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 158.9 (*C*-3), 153.3 (*C*-15), 147.8 (*C*-17), 138.8 (*C*-10), 138.2 (*C*-8), 134.9 (*C*-13), 129.1 (*C*-12), 126.5 (*C*-11), 126.1 (*C*-9), 125.7 (*C*-6), 119.4 (*C*-14), 117.4 (*C*-7), 117.1 (*C*-5), 115.5 (*C*-18), 113.0 (*C*-2), 44.7 (*C*-16), 9.8 (*C*-1). **^{19}F NMR (DMSO-*d*$_6$, 377 MHz):** δ (ppm) = -148.2 (*BF_4^-*). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3901, 3883, 3856, 3821, 3802, 3744, 3674, 3650, 3430, 2971, 2927, 2312, 2129, 1951, 1651, 1585, 1557, 1538, 1440, 1396, 1367, 1340, 1311, 1294, 1258, 1226, 1171, 1147, 1052, 1032, 963, 857, 759. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2BF_4^-]^{2+}$ ($C_{31}H_{28}N_2O_2^{2+}$) 230.1070, found 230.1073.

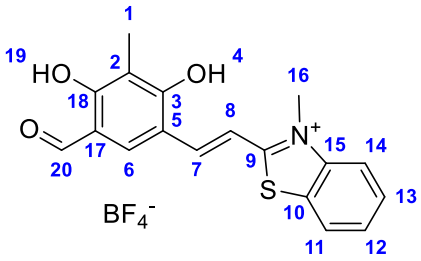
2,3-dimethylbenzothiazolium tetrafluoroborate (BTh•BF_4^-)



This synthetic procedure was adapted from the literature.[374] Dimethylsulfate (1.61 g, 12.76 mmol, 1.25 equiv.) was added to 2-methylbenzothiazole **18** (1.5235 g, 10.21 mmol, 1.0 equiv.). The mixture was heated to 110 °C for 90 minutes, then it was cooled to room temperature, diluted with EtOH. 5 mL of a saturated aqueous solution of $NaBF_4$ was added dropwise, then the resulting solution was stored in the fridge for 2 hours. The formed precipitate was recovered by filtration and was washed with Et_2O to afford **BTh•BF_4^-** as white needles (2.0894 g, 8.32 mmol, 82% yield).

R*f* = 0.23 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 103 – 105 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.42 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.2 Hz, 1H, *H*-5), 8.28 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.8 Hz, 1H, *H*-8), 7.90 (dd, $^3J_{7,6}$ = 8.2 Hz, $^3J_{7,8}$ = 7.6 Hz, 1H, *H*-7), 7.80 (dd, $^3J_{6,5}$ = 7.4 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.6 Hz, 1H, *H*-6), 4.19 (s, 3H, *H*-1), 3.16 (s, 3H, *H*-3). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 177.4 (*C*-2), 141.6 (*C*-9), 129.3 (*C*-7), 128.8 (*C*-4), 128.1 (*C*-6), 124.5 (*C*-5), 116.8 (*C*-8), 36.1 (*C*-1), 17.0 (*C*-3). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3098, 2978, 1458, 1448, 1375, 1341, 1215, 1014, 958, 768, 677.

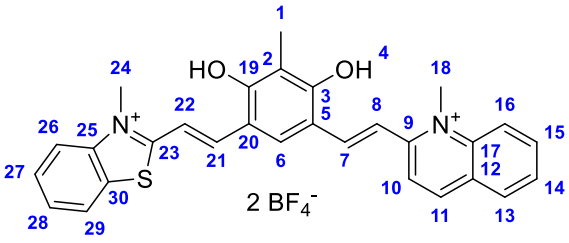
(*E*)-2-(5-formyl-2,4-dihydroxy-3-methylstyryl)-3-methylbenzo[*d*]thiazol-3-ium tetrafluoroborate (33•BF_4)



To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T_O** (63.9 mg, 354.7 µmol, 1.0 equiv.) and 2,3-dimethylbenzothiazolium tetrafluoroborate **BTh•BF_4** (89.0 mg, 354.7 µmol, 1.0 equiv.) in 2 mL of absolute EtOH was added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The mixture was heated up to 95 °C for 16 hours. The mixture was cooled to room temperature and the resulting precipitate was filtered and washed with EtOH and petroleum ether to give **33•BF_4** as a red powder (95.1 mg, 230.2 µmol, 65% yield).

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 11.70 (bs, 1H, *H*-4), 9.89 (s, 1 H, *H*-20), 8.46 (s 1H, *H*-6), 8.38 (d, $^3J_{11.12}$ = 7.8 Hz, 2H, *H*-11), 8.31 (d, $^3J_{7.8}$ = 15.7 Hz, 1H, *H*-7), 8.23 (d, $^3J_{14.13}$ = 8.3 Hz, 1H, *H*-14), 7.96 (d, $^3J_{8.7}$ = 15.8 Hz, 1H, *H*-8), 7.86 (dd, $^3J_{13.12}$ = 7.3 Hz, $^3J_{13.14}$ = 7.8 Hz, 1H, *H*-13), 7.77 (dd, $^3J_{12.11}$ = 7.3 Hz, $^3J_{12.13}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-12), 4.31 (s, 3H, *H*-16), 2.11 (s, 3H, *H*-1). **^{19}F NMR (DMSO-d_6, 377 MHz):** δ (ppm) = -148.1 (*BF_4^-*). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}BF_4]^+$ ($C_{18}H_{16}NO_3S^+$) 326.0845, found 326.0845.

2-((E)-2,4-dihydroxy-3-methyl-5-((E)-2-(1-methylquinolin-1-ium-2-yl)vinyl)styryl)-3-methylbenzo[d]thiazol-3-ium bis(tetrafluoroborate) (CP1g•$2H^{2+}$)

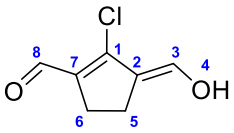


To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T_O** (28.3 mg, 0.157 mmol, 1.0 equiv.), 1,2-dimethylquinolinium iodide **Qui** (44.8 mg, 0.157 mmol, 1.0 equiv.) and 1,2-dimethylbenzothiazolium iodide **BTh** (45.7 mg, 0.157 mml, 1.0 equiv.) in 3 mL of absolute EtOH was added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The solution was heated up to 95 °C for 16 hours. The mixture was then cooled to room temperature, and an excess of HBF_4 (48%, aqueous) was added and the solution was allowed to stirr for 2 hours at room temperature. The precipitate was then filtered and washed with MeOH, EtOH and Et_2O to afford **CP1g•$2H^+$** as a green powder (71.7 mg, 0.153 mmol, 98% yield).

M. P.: 227 – 229 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6):** δ (ppm) = 8.99 (d, $^3J_{11.10}$ = 9.3 Hz, 2H, *H*-11), 8.52 (d, $^3J_{13.14}$ = 8.0 Hz, 2H, *H*-13 and *H*-10), 8.46 (s, 1H, *H*-6), 8.39–8.26 (m, 4H, *H*-21, *H*-29, *H*-16 and *H*-15), 8.22–8.11 (m, 1H, *H*-14), 8.00–7.88 (m, 4H, *H*-26, *H*-22, *H*-8 and *H*-7), 7.85 (t, $^3J_{27,26}$ = 8.0 Hz, $^3J_{27,28}$ = 7.5 Hz, 1H, *H*-27),

7.75 (t, $^{3}J_{28,29}$ = 7.0 Hz, $^{3}J_{28,27}$ = 6.7 Hz, 1H, *H*-28), 4.55 (s, 3H, *H*-18), 4.29 (s, 3H, *H*-24), 2.08 (s, 3 H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 171.9 (*C*-23), 161.8 (*C*-19), 160.0 (*C*-3), 156.4 (*C*-9), 144.1 (*C*-21), 143.6 (*C*-11), 142.4 (*C*-25), 139.3 (*C*-17), 135.8 (*C*-14), 130.1 (*C*-6), 129.2 (*C*-28), 128.9 (*C*-16), 128.8 (*C*-7), 128.0 (*C*-27), 127.5 (*C*-30), 127.3 (*C*-12), 124.1 (*C*-29), 120.8 (*C*10), 119.2 (*C*-13), 117.2 (*C*-20), 116.8 (*C*-8), 116.5 (*C*-26), 115.8 (*C*-5), 113.2 (*C*-2), 110.2 (*C*-8), 39.7 (*C*-18), 36.0 (*C*-24), 9.8 (*C*-1). **^{19}F NMR (DMSO-*d*$_6$, 377 MHz):** δ (ppm) = 148.11 (*BF_4^-*). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3392, 2190, 2097, 1560, 1521, 1508, 1439, 1347, 1339, 1301, 1246, 1214, 1157, 961, 827, 800, 756. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2BF_4^-]^{2+}$ ($C_{29}H_{26}N_2O_2S_2^{2+}$) 233.0852, found 233.0851.

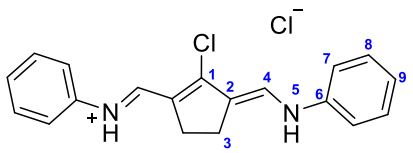
2-Chloro-1-formyl-3-hydroxymethylenecyclopentene (35)



This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[193] To a solution of anhydrous *N*,*N*-dimethylformamide (7.36 mL, 95.1 mmol, 4 equiv.) was added dropwise $POCl_3$ (5.55 mL, 59.4 mmol, 2.5 equiv.) at 0 °C. The mixture was allowed to stir at 0 °C for 1 hour. Then, a solution of cyclopentanone **34** (2.0 g, 23.8 mmol, 1 equiv.) in anhydrous THF (3.70 mL) was added to the mixture at 0 °C. The solution was then allowed to stir at room temperature for 20 minutes, and was heated up to 80 °C for 3 hours. The mixture was allowed to cool to room temperature and was poured into 100 mL of ice-cold water, stored at 0 °C over the week-end and was then filtered to afford **35** as a brown solid that was dried under vacuum (2.1181 g, 13.4 mmol, 56% yield). This compound was used without any further purification.

Rf = 0.73 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 9:1). **M.P.:** 102 – 104 °C (decomp.). **^{1}H NMR (Acetone-*d*$_6$, 400 MHz):** δ (ppm) = 9.95 (s, 1H, *H*-8), 9.38 (br s, 1H, *H*-4), 7.27 (s, 1H, *H*-3), 2.54 – 2.68 (m, 4H, *H*-6, *H*-5). **^{13}C{^{1}H} NMR (Acetone-*d*$_6$, 101 MHz):** δ (ppm) = 186.3 (*C*-8), 147.3 (*C*-1), 144.4 (*C*-3), 135.8 (*C*-2), 122.3 (*C*-7), 27.0 (*C*-6), 23.1 (*C*-5). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2950, 2927, 2845, 2662, 2356, 2124, 2036, 1988, 1971, 1750, 1674, 1583, 1531, 1421, 1380, 1343, 1294, 1248, 1179, 978, 959, 918, 830, 745, 706, 687. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_7H_8ClO_2^+$) 159.0207, found 159.0212.

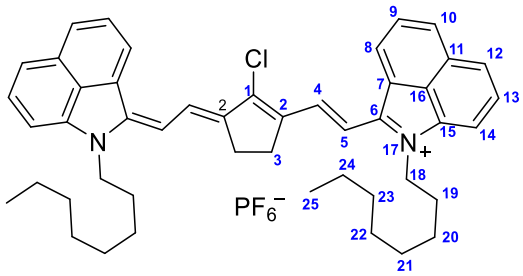
_N_-[5-Anilino-3-chloro-2,4-(ethane-1,3-diyl)-2,4-pentadiene-1-ylidene]anilinium chloride (3)



This synthetic procedure was inspired from a reported protocol.[373] A solution of 2-chloro-1-formyl-3-hydroxymethylenecyclopentene **2** (100.0 mg, 0.63 mmol, 1 equiv.) and aniline (234.9 mg, 2.52 mmol, 4 equiv.) in 5 mL of absolute ethanol was cooled down to 0 °C, then 1 mL of hydrochloric acid (37%) was added dropwise to the mixture. The mixture is then allowed to warm up to room temperature and stirred for 30 minutes and was then filtered on sintered glass. The precipitate was washed with water and diethyl ether to afford a dark purple powder (207.1 mg, 0.60 mmol, 95% yield). This compound was used without any further purification.

Rf = 0.46 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M.P.:** 215 – 220 °C. **^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400 MHz):** δ (ppm) = 11.57 (br s, 2H, *H*-5), 8.29 (s, 2H, *H*-4), 7.64 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.0 Hz, 4H, *H*-7), 7.45 (t, $^3J_{8,7}$ = 8.0 Hz, $^3J_{8,9}$ = 7.5 Hz, 4H, *H*-8), 7.20 – 7.27 (m, 2H, *H*-9), 3.02 (s, 4H, *H*-3). The compound was not stable enough in solution to record a ^{13}C NMR. **IR (neat,):** ν (cm^{-1}) = 3044, 2927, 2844., 2785, 2176, 1673, 1611, 1569, 1510, 1472, 1409, 1358, 1295, 1248, 1181, 1156, 1078, 1027, 959, 942, 856, 829, 748, 686. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M]^+$ ($C_{19}H_{18}ClN_2^+$) 309.1153, found 309.1153.

2-((*E*)-2-((*E*)-2-Chloro-3-(2-((*E*)-1-octylbenzo[*cd*]indolin-2-ylidene)ethylidene)cyclopent-1-en-1-yl)vinyl)-1-octyl-3H-benzo[*cd*]indol-1-ium hexafluorophosphate (HMCl$^+$)

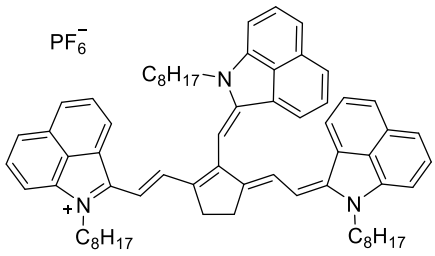


In a Schlenk tube under argon, tetrafluoroborate salt **B'Ind-C$_8$** (106 mg, 0.29 mmol, 2 equiv.), chloride salt **36** (50 mg, 0.15 mmol, 1 equiv.) and sodium acetate (24 mg, 0.29 mmol, 2 equiv.) were dissolved in 5 mL of acetic anhydride and the solution was allowed to stir at room temperature for 6 hours. The mixture was then diluted with CH_2Cl_2, washed two times with an aqueous solution of KPF_6 (0.1 M). The organic layer was extracted with dichloromethane, dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvents were removed under reduced pressure. The crude residue was further purified by silicagel column chromatography using CH_2Cl_2:acetone (99:1) as eluent to afford **HMCl$^+$** as a black powder (33 mg, 0.04 mmol, 24% yield).

Rf = 0.54 (SiO_2, CH_2Cl_2:acetone, 95:5). **M.P.:** 177 – 179 °C. **^{1}H NMR (Acetonitrile-d_3, 400 MHz)** : δ (ppm) = 7.80 - 7.90 (m, 2H, *H*-13), 7.70 (d, $^3J_{12,13}$ = 6.4 Hz, 2H, *H*-12), 7.55 –

7.65 (m, 4H, *H*-5, *H*-13), 7.13 (d, $^3J_{10,9}$ = 8.0 Hz, 2H, *H*-10), 7.06 (t, $^3J_{9,8}$ = 7.2 Hz, $^3J_{9,10}$ = 7.7 Hz, 2H, *H*-9), 6.73 (d, $^3J_{8,9}$ = 7.0 Hz, 2H, *H*-8), 5.90 (d, $^3J_{5,4}$ = 13.6 Hz, 2H, *H*-5), 3.45 – 3.65 (m, 4H, *H*-18), 2.45 – 2.75 (m, 4H, *H*-19), 2.08 (s, 4H, *H*-3), 1.55 – 1.60 (m, 4H, *H*-20), 1.20 – 1.40 (m, 16H, *H*-24, *H*-23, *H*-22, *H*-21), 0.91 (t, $^3J_{25,24}$ = 6.9 Hz, 6H, *H*-25). **^{13}C NMR (Acetonitrile-*d*$_3$, 101 MHz):** δ (ppm) = 173.3 (*C*-6), 152.0 (*C*-2), 149.9 (*C*-1), 143.2 (*C*-15), 141.2 (*C*-7), 134.3 (*C*-13), 131.9 (*C*-12), 130.5 (*C*-4), 130.4 (*C*-11), 129.9 (*C*-9), 128.2 (*C*-14), 125.2 (*C*-16), 123.9 (*C*-10), 110.6 (*C*-8), 109.4 (*C*-5), 44.7 (*C*-18), 32.5 (*C*-23), 29.9 (*C*-22), 29.8 (*C*-21), 29.5 (*C*-19), 27.4 (*C*-20), 27.3 (*C*-3), 23.4 (*C*-24), 14.4 (*C*-25). **^{19}F NMR (Acetonitrile-*d*$_3$, 377 MHz):** δ (ppm) = - 72.8 (d, $^1J_{F,P}$ = 698.0 Hz, PF_6^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3675, 2987, 2973, 2903, 2066, 1700, 1654, 1578, 1556, 1507, 1489, 1456, 1429, 1379, 1338, 1258, 1226, 1192, 1104, 1067, 1056, 892, 831, 801, 753, 690. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}PF_6]^+$ ($C_{47}H_{54}ClN_2^+$) 681.3970, found 681.3972.

1-octyl-2-((E)-2-((E)-3-((E)-2-(1-octylbenzo[cd]indol-2(1H)-ylidene)ethylidene)-2-((E)-(1-octylbenzo[cd]indol-2(1H)-ylidene)methyl)cyclopent-1-en-1-yl)vinyl)benzo[cd]indol-1-ium hexafluorophosphate (HM$^+$)

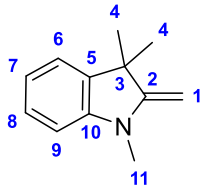


In a Schlenk tube under argon, chloride salt **36** (100 mg, 0.29 mmol, 1 equiv.), tetrafluoroborate salt **B'Ind-C$_8$** (330 mg, 0.90 mmol, 3.1 equiv.) and sodium acetate (74 mg, 0.90 mmol, 3.1 equiv.) were dissolved in 8 mL of acetic anhydride and the solution was stirred at 80 °C for 4 hours. Then the reaction mixture was cooled down to room temperature and evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 and washed three times with an aqueous solution of KPF_6 (0.1 M). The organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and evaporated. Purification by flash column chromatography on silicagel using dichloromethane/acetone (99/1) as eluent afforded the product **HM$^+$** as a brown solid (111 mg, 0.10 mmol, 36% yield).

Rf = 0.66 (SiO_2, CH_2Cl_2:acetone, 95:5). **M.P.:** 116 – 118 °C. **^{1}H NMR (Acetone-*d*$_6$, 400 MHz):** δ (ppm) = 8.51 (d, ^3J = 13.3 Hz, 2H, =CH), 7.94 (d, ^3J = 7.9 Hz, 2H, CH), 7.82 (br s, 1H, CH), 7.60 – 7.50 (m, 8H, CH), 7.34 – 7.31 (m, 4H, CH), 7.19 (t, ^3J = 6.5 Hz, 2H, CH) 7.03 (d, ^3J = 6.5 Hz, 1H, CH), 6.74 (d, ^3J = 13.6 Hz, 2H, =CH), 6.52 (br s, 1H, CH), 4.32 (m, 6H, NCH_2), 3.28 – 3.17 (m, 4H, CH_2) 1.89 (quint, ^3J = 6.9 Hz, 4H, CH_2), 1.54 – 1.04 (m, 32H, CH_2), 0.83 (t, ^3J = 6.6 Hz, 6H, CH_3), 0.64 (br s, 3H, CH_3). Only incomplete ^{13}C NMR spectrum were recorded due to poorly resolved signals. **^{19}F NMR (Acetone-*d*$_6$, 377 MHz):** δ (ppm) = - 72.5 ($^1J_{P\text{-}F}$ = 705.2 Hz, PF_6^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2846, 2122, 1999, 1870, 1774, 1618, 1576, 1528, 1503, 1486, 1449, 1426, 1356, 1303, 1221, 1185, 1070, 1029, 1110,

900, 884, 826, 759, 690. **HRMS (ESI+)** calculated for $[M\text{-}PF_6]^+$ ($C_{67}H_{78}N_3^+$) 924.6190, found: 924.6190.

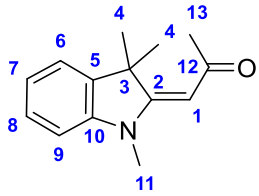
1,3,3-trimethyl-2-methyleneindoline (38)



Ind (500.0 mg, 1.66 mmol, 1.0 equiv.) and sodium hydroxide (79.7 mg, 1.99 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 10 mL of water. The mixture was heated to 50 °C for 2 hours, then was cooled down to room temperature and extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **38** as a reddish oil (230.3 mg, 1.07 mmol, 80%).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.14 (t, $^3J_{7,6}$ = 7.5 Hz, $^3J_{7,8}$ = 7.2 Hz, 1*H*, *H*-7), 7.10 (d, $^3J_{6,7}$ = 7.3 Hz, 1H, *H*-6), 6.76 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.3 Hz, $^3J_{8,9}$ = 7.5 Hz, 1H, *H*-8), 6.55 (d, $^3J_{9,8}$ = 7.1 Hz, 1H, *H*-9), 3.85 (s, 2H, *H*-1), 3.05 (s, 3H, *H*-11), 1.35 (s, 6H, *H*-4). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 163.0 (*C*-2), 146.5 (*C*-10), 137.7 (*C*-5), 127.7 (*C*-7), 121.9 (*C*-6), 118.6 (*C*-8), 105.0 (*C*-9), 73.1 (*C*-1), 44.2 (*C*-3), 30.1 (*C*-4), 28.9 (*C*-11).

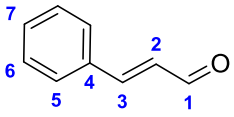
1-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2*H*-indol-2-ylidene)-2-propanone (41)



38 (231.6 mg, 1.34 mmol, 1.0 equiv.) and acetic anhydride (546.3 mg, 5.33 mmol, 4.0 equiv.) were dissolved in 160 µL of DMF and the resulting solution was heated to 100 °C for 2 hours. The mixture was then cooled down to room temperature and extracted with AcOEt. The organic layer was washed with brine, then with an aqueous solution of NaOH (1 M). The organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude residu was further purified by silical gel column chromatography to afford ***E*-41** and ***Z*-41** as a reddish oil (total of 189.1 mg, 0.879 mmol, 66%).

M.P.: 91 – 93 °C (decomp.). ***E*-41** : **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.19–7.14 (m, 2*H*, *H*-7 and *H*-6), 6.97 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.1 Hz, $^3J_{8,9}$ = 7,6 Hz, 1H, *H*-8), 6.74 (d, $^3J_{9,8}$ = 7.2 Hz, 1H, *H*-9), 5.28 (s 1H, *H*-1), 3.45 (bs, 3H, *H*-11), 2.18 (s, 3H, *H*-13), 1.68 (bs, 6H, *H*-4). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 193.5 (*C*-12), 170.8 (*C*-2), 143.9 (*C*-10), 140.6 (*C*-5), 127.5 (*C*-7), 122.1 (*C*-6), 121.9 (*C*-8), 107.6 (*C*-9), 93.9 (*C*-1), 48.1 (*C*-3), 32.0 (*C*-13), 29.8 (*C*-4), 23.6 (*C*-11).

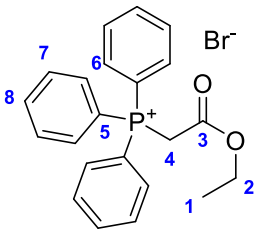
Cinnamaldehyde (ClNaMaldéhyde)



Benzaldehyde (104.4 mg, 0.983 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in 4 mL of THF and 4 mL of aqueous 20% (w%) sodium hydroxide. The solution was cooled to 0 °C and acetaldehyde (195.0 mg, 4.427 mmol, 4.5 equiv.) was added to the mixture and it was allowed to stir at 0 °C for 4 hours. The media was then neutralized by addition of aqueous HCl (1 M), and was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude residu was further purified by silical gel column chromatography with CH_2Cl_2 as eluent to afford **ClNaMaldéhyde** as a yellow oil (57 mg, 0.434 mmol, 44%).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.72 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.9 Hz, 1H, *H*-1), 7.60–7.45 (m, 5H, *H*-7, *H*-6 and *H*-5), 7.46 (d, $^3J_{3,2}$ = 14.8 Hz, 1H, *H*-3), 6.72 (dd, $^3J_{2,3}$ = 15.3 Hz, $^3J_{2;1}$ = 7.7 Hz, 1H, *H*-2)

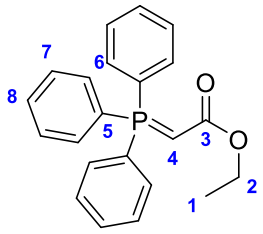
(2-Ethoxy-2-oxoethyl)triphenylphosphonium bromide (48')



This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[250] Triphenylphosphine (7.5504 g, 28.79 mmol, 1.0 equiv.) and ethyl bromoacetate **47** (5.0482 g, 30.23 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in AcOEt and the mixture was allowed to stir at room temperature overnight. The resulting precipitate was then collected by filtration to afford the phosphonium salt **48'** as a white powder (11.9613 g, 27.86 mmol, 97%)

Rf = 0.41 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 9:1). **M.P.:** 146 – 148 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.92–7.83 (m, 6H, *H*-6), 7.82–7.73 (m, 3H, *H*-8), 7.71–7.61 (m, 6H, *H*-7), 5.49 (d, $^2J_{4,P}$ = 13 Hz, 2H, *H*-4), 4.02 (qt, $^3J_{2,1}$ = 6.9 Hz, 2H, *H*-2), 1.05 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.2 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 164.6 (*C*-3), 135.3 (d, $^4J_{8,P}$ = 3 Hz, *C*-8), 134.1 (d, $^3J_{7,P}$ = 10 Hz, *C*-7), 130.4 (d, $^2J_{6,P}$ = 13 Hz, *C*-6), 118.3 (d, $^1J_{5,P}$ = 89 Hz, *C*-5), 63.0 (*C*-2), 33.3 (d, $^1J_{4,P}$ = 57 Hz, *C*-4), 13.9 (*C*-1). **^{31}P NMR (161 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 21.5 (P^+).

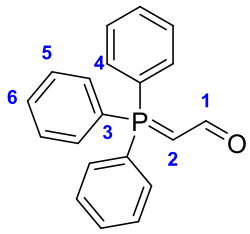
Ethyl triphenylphosphoranylideneacetate (48)



This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[250] The phosphonium salt **48'** (11.9613 g, 27.86 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in 15 mL of CH_2Cl_2 and was stir vigourously with an aqueous solution of sodium hydroxide (1.6716 g, 41.79 mmol, 1.5 equiv.) for 20 minutes. The organic layer was then extracted, dried dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford ylide **48** (9.2215 g, 26.47 mmol, 95%).

Rf = 0.54 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M.P.:** 124 – 126 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.65 (dd, $^3J_{6,7}$ = 7.4 Hz, $^3J_{6,P}$ = 12 Hz, 6H, *H*-6), 7.54 (dt, $^3J_{8,7}$ = 7.1 Hz, $^5J_{8,P}$ = 1.5 Hz, 3H, *H*-8), 7.45 (dt, $^3J_{7,6}$ = 7.5 Hz, $^3J_{7,8}$ = 7.2 Hz, $^4J_{7,P}$ = 2.6 Hz, 6H, *H*-7), 4.01 (bs, 2H, *H*-2), 2.91 (bs, 1H, *H*-4), 1.25 (bs, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 171.6 (*C*-3), 133.1 (d, $^3J_{7,P}$ = 9.4 Hz, *C*-7), 132.2 (d, $^2J_{8,P}$ = 9 Hz, *C*-8), 128.8 (d, $^2J_{6,P}$ = 12 Hz, *C*-6), 128.6 (d, $^2J_{5,P}$ = 12 Hz, *C*-5), 58.0 (*C*-2), 30.4 (d, $^1J_{4,P}$ = 125 Hz, *C*-4), 14.9 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3067, 2978, 2902, 1654, 1605, 1483, 1436, 1398, 1371, 1329, 1187, 1161, 1121, 1104, 1061, 996, 932, 890, 855, 806, 754, 718, 692.

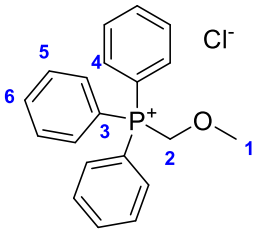
(Triphenylphosphoranylidene)acetaldehyde (50)



This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[254] Water from aqueous (55% w/w) chloroacetaldehyde **49** (3.708 g, 25.98 mmol, 1.0 equiv.) was distilled off by azeotrope distillation with $CHCl_3$. Once all the water has been eliminated, triphenylphosphine **46** (6.9960 g, 25.98 mmol, 1.0 equiv.) was added to the mixture and the reaction was refluxed overnight. It was then cooled to room temperature, diluted with CH_2Cl_2 and washed with aqueous sodium hydroxide (pH ~ 10). The organic layer was then extracted, dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford ylide **50** as an orange powder (3.3560 g, 11.03 mmol, 42%).

Rf = 0.46 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M.P.:** 176 – 178 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.98 (d, $^3J_{1,P}$ = 38 Hz, 1H^{trans}, *H*-1), 7.72–7.40 (m, 18H, *H*-6, *H*-5 and *H*-4), 3.66 (d, $^2J_{2,P}$ = 23 Hz, 1H^{trans}, *H*-2). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 182.5 (*C*-1), 134.2 (d, $^3J_{7,P}$ = 10.2 Hz, *C*-7), 134.0 (d, $^2J_{8,P}$ = 10 Hz, *C*-8), 133.2 (d, $^2J_{6,P}$ = 12 Hz, *C*-6), 131.0 (d, $^2J_{5,P}$ = 12 Hz, *C*-5). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) =3049, 2986, 2832, 2719, 2674, 1559, 1577, 1434, 1321, 1104, 909, 831, 739, 692. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{20}H_{17}OP^+$) 305.1090, found 305.1095.

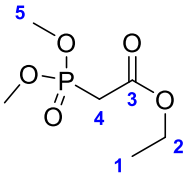
(Methoxymethyl)triphenylphosphonium chloride (51')



Triphenylphosphine **46** (3.2097 g, 12.24 mmol, 1.0 equiv.) and chloromethoxymethane **MOM-Cl** (1.0838 g, 13.46 mmol, 1.1 equiv.) were dissolved in CH_2Cl_2 and the mixture was allowed to stir at reflux overnight. The solution was then cooled down to room temperature and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residu was triturated in Et_2O to afford **51** as a white powder (4.1927 g, 12.23 mmol, quantitative yield)

M.P.: 201 – 203 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.87–7.60 (m, 16H, *H*-6, *H*-5 and *H*-4), 5.80 (bs, 1H, *H*-2), 3.65 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 135.4 (d, $^4J_{6,P}$ = 3 Hz, *C*-6), 134.1 (d, $^3J_{5,P}$ = 10 Hz, *C*-5), 130.5 (d, $^2J_{4,P}$ = 13 Hz, *C*-4), 116.6 (d, $^1J_{3,P}$ = 84 Hz, *C*-3), 66.0 (d, $^1J_{2,P}$ = 67 Hz, *C*-2), 62.8 (d, $^3J_{1,P}$ = 12 Hz, *C*-1). **^{31}P NMR (161 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 18.9 (P^+). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3445, 3387, 2993, 2863, 2791, 1438, 1134, 1095, 868, 801, 750, 721, 689.

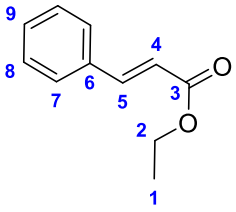
Ethyl 2-(dimethoxyphosphinyl)acetate (52)



A mixture of trimethyl phosphite **52** (1.0 g, 8.059 mmol, 1.1 equiv.) and ethyl bromoacetate **47** (1.2236 g, 7.327 mmol, 1.0 equiv.) were heated to 80 °C overnight. The solution was then cooled down to room temperature and the volatile reagents were evaporated under reduced pressure to afford **52** as a yellow oil (1.3284 g, 6.773 mmol, 92%).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.20 (qd, $^3J_{2,1}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-2), 3.81 (d, $^3J_{5,P}$ = 11 Hz, 6H, *H*-5), 2.97 (d, $^3J_{4,P}$ = 20 Hz, 2H, *H*-4), 1.28 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.1 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 165.8 (d, $^2J_{3,P}$ = 5.8 Hz, *C*-3), 61.9 (*C*-2), 53.3 (d, $^2J_{5,P}$ = 6.3 Hz, *C*-5), 33.6 (d, $^2J_{4,P}$ = 135 Hz, *C*-4), 14.2 (*C*-1). **^{31}P NMR (161 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 23.2 (P). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2961, 1733, 1542, 1398, 1260, 1117, 1019, 893, 853, 804, 757, 713.

Ethyl (*E*)-cinnamate (ClNaMate d'éthyle)

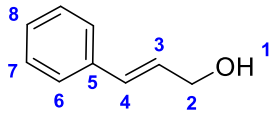


Benzaldehyde (351.0 mg, 3.307 mmol, 1.0 equiv.) and Ethyl triphenylphosphoranylideneacetate **48** (1.2098 g, 3.473 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in 5 mL of CH_2Cl_2 and was allow to stir at room temperature overnight. The solvent was then evaporated under reduced pressure and the resulting solid was washed with a 9:1 mixture

of *n*-hexane:Et_2O. The liquid was collected by filtration and then evaporated to yield a white powder, which was further washed with petroleum ether to yield **ClNaMate d'éthyle** (567.9 mg, 3.223 mmol, 99%).

Rf = 0.2 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.68 (d, $^3J_{5,3}$ = 15.8 Hz, 1H, *H*-5), 7.55–7.49 (m, 2H, *H*-7), 7.41–7.35 (m, 3H, *H*-9 and *H*-8), 6.44 (d, $^3J_{4,5}$ = 15.7 Hz, 1H, *H*-4), 4.27 (qd, $^3J_{2,1}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-2), 1.34 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.3 Hz, 3H, *H*-1).

***trans*-Cinnamyl alcohol (ClNaMol)**

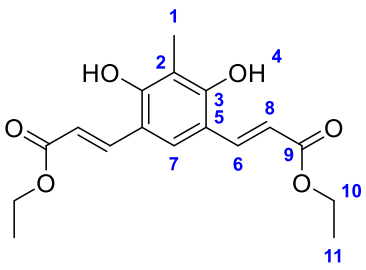


Method A: A solution of **ClNaMate d'éthyle** (223.9 mg, 1.271 mmol, 1.0 equiv.) in 2 mL on anhydrous CH_2Cl_2 was cooled down to -94 °C with an acetone/liquid nitrogen bath, then DiBAL-H (1.0 M in CH_2Cl_2, 2.0 mL, 2mmol, 1.53 equiv.) was added dropwise to the mixture. The reaction was allowed to stir 1 hour at -94 °C, then 5 hours at room temperature. It was then quenched with 2 mL of aqueous HCl (1M) and the mixture was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was further purified by silical gel column chromatography, using pure CH_2Cl_2 as eluent to afford **ClNaMol** as a yellow oil (15.3 mg, 0.114 mmol, 9%).

Method B: To a solution of **ClNaMate d'éthyle** (227.8 mg, 1.293 mmol, 1.0 equiv.) in 2 mL on anhydrous THF was added $LiAlH_4$ (98.13 mg, 2.585 mmol, 2.0 equiv.) at 0 °C. The mixture was allowed to stir at this temperature for 1 hour, then at room temperature for 1 hour. The excess of $LiAlH_4$ was quenched by addition of AcOEt, then the resulting mixture was filtered over a celite plug. The filtrate was evaporated under reduced pressure, and the crude residu was further purified by silical gel column chromatography, using pure CH_2Cl_2 as eluent to afford **ClNaMol** as a yellow oil (99.8 mg, 0.744 mmol, 58%).

Rf = 0.77 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.39-7.32 (m, 2H, *H*-6), 7.32-7.21 (m, 3H, *H*-8 and *H*-7), 6.57 (d, $^3J_{4,3}$ = 11.7 Hz, 1H, *H*-4), 5.88 (dt, $^3J_{3,4}$ = 11.9 Hz, $^3J_{3,2}$ = 6.5 Hz, 1H, *H*-3), 4.45 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.4 Hz, 2H, *H*-2), 1.59 (s, 1H, *H*-1).

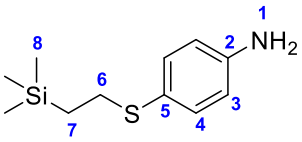
diethyl 3,3'-(4,6-dihydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)(2E,2'E)-diacrylate (44)



A solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophtalaldehyde **T$_O$** (103.9 mg, 0.577 mmol, 1.0 equiv.) and Ethyl triphenylphosphoranylideneacetate **48** (411.87, 1.182 mmol, 2.05 equiv.) in 2 mL of CH_2Cl_2 was allowed to stir at room temperature overnight. The solvent was then evaporated under reduced pressure, triturated in H_2O and filtered. The resulting pink powder was washed extensively with Et_2O to afford **44** (139.5 mg, 0.435 mmol, 76%).

Rf = 0.39 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 9.52 (bs, 2H, *H*-4), 7.96 (s, 1H, *H*-7), 7.91 (d, $^3J_{6;8}$ = 16.3 Hz, 2H, *H*-6), 6.67 (d, $^3J_{8,6}$ = 15.6 Hz, 2H, *H*-8), 4.16 (qd, $^3J_{10,11}$ = 6.3 Hz, 4H, *H*-10), 2.09 (s, 3H, *H*-1), 1.25 (t, $^3J_{11,10}$ = 6.5 Hz, 6H, *H*-11). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 167.0 (*C*-3), 157.4 (*C*-9), 139.8 (*C*-6), 125.1 (*C*-7), 115.5 (*C*-5), 115.4 (*C*-8), 112.9 (*C*-2), 59.6 (*C*-10), 14.3 (*C*-1), 9.8 (*C*-11). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-H]^-$ ($C_{17}H_{19}O_6^-$) 319.1187, found 319.1187.

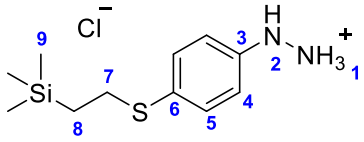
4-((2-(trimethylsilyl)ethyl)thio)aniline (57)



This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[260] In a pressure bomb were added 4-aminothiophenol **56** (1.5 g, 11.98 mmol, 1.00 equiv.), vinyltrimethylsilane (4.21 mL, 28.76 mmol, 2.40 equiv.) and di-*tert*-butyl peroxide (330.2 µL, 1.80 mmol, 0.15 equiv.). The mixture was purged with argon, then the pressure bomb was sealed and the mixture was heated to 150 °C for 20 hours. The mixture was then cooled to room temperature, dilute with AcOEt, washed with an aqueous solution of NaOH (1 M), then the organic layer was washed with brine. The organic layer was then dried over Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, 7:3 CH_2Cl_2:Petroleum ether as eluent) to afford a yellow oil (788.5 mg, 3.50 mmol, 29%).

R*f* = 0.33 (SiO_2, 7:3 CH_2Cl_2:Petroleum Ether). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.25 (d, $^3J_{4,3}$ = 8.4 Hz, 2H, *H*-4), 6.60 (d, $^3J_{3,4}$ = 8.7 Hz, 2H, *H*-3), 3.73 (bs, 2H, *H*-1), 2.88–2.82 (m, 2H, *H*-6), 0.92–0.87 (m, 2H, *H*-7), 0.02 (s, 9H, *H*-8).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 145.7 (*C*-2), 133.6 (*C*-4), 123.5 (*C*-5), 115.4 (*C*-3), 32.2 (*C*-6), 17.1 (*C*-7), 1.8 (*C*-8). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{11}H_{20}NSSi^+$) 226.1080, found 226.1082.

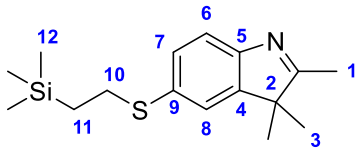
2-(4-((2-trimethylsilyl)ethyl)thio)phenyl)hydrazinium chloride (58)



To a solution of 4-((2-(trimethylsilyl)ethyl)thio)aniline **57** (552.2 mg, 2.45 mmol, 1.00 equiv.) in 10 mL of an aqueous HCl solution (20% HCl), at 0 °C, was added very slowly a 10 mL aqueous solution of $NaNO_2$ (202.83 mg, 2.94 mmol, 1.20 equiv.) while maintaining the temperature at 0 °C. After the end of the addition, the mixture was allowed to stirr at 0 °C for 15 minutes. Then, a solution of $SnCl_2{\cdot}2H_2O$ (1.1055 g, 4.90 mmol, 2.00 equiv.) in 10 mL of concentrated HCl (37 %) was added very slowly to the mixture, while maintaining the temperature at 0 °C. After the end of the addtion, the mixture was allowed to stir at 0 °C for 15 minutes. Then the mixture was allowed to warm to room temperature, and was filtered on sintered glass. The residu was washed with cold water to afford a greenish solid **58** (335.9 mg, 1.21 mmol, 50 %). This compound was used without further purification.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$): δ (ppm) = 10.10 (bs, 3H, *H*-1), 8.27 (bs, 1H, *H*-2), 7.29 (d, $^3J_{5,4}$ = 7.6 Hz, 2H, *H*-5), 6.93 (d, $^3J_{4,5}$ = 7.4 Hz, 2H, *H*-4), 2.92–2.85 (m, 2H, *H*-7), 0.82–0.75 (m, 2H, *H*-8), 0.02 (s, 9H, *H*-9).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 144.3 (*C*-3), 131.1 (*C*-5), 127.7 (*C*-6), 115.2 (*C*-4), 30.0 (*C*-7), 16.6 (*C*-8), 1.7 (*C*-9). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2H\text{-}Cl]^+$ ($C_{11}H_{19}N_2SSi^+$) 239.1033, found 239.1031.

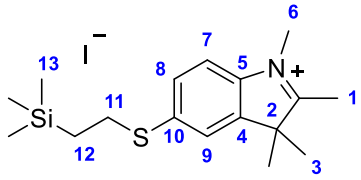
2,3,3-trimethyl-5-((2-(trimethylsilyl)ethyl)thio)-3*H*-indole (59)



To a solution of 2-(4-((2-trimethylsilyl)ethyl)thio)phenyl)hydrazinium chloride **58** (310.30 mg, 1.12 mmol, 1.0 equiv.) in a mixture of 10 mL of absolute ethanol and 10 mL acetic acid was added isopropylmethylketone (144.78 mg, 1.68 mmol, 1.50 equiv.). The mixture was heated to reflux overnight. The mixture is then cooled to room temperature, the solvents were removed under reduced pressure. The residu was then dissolved in DCM and an aqueous solution of NaOH (1 M). The organic phase was extracted, washed with distilled water, then dried over $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **59** as a reddish oil (240.10 mg, 0.82 mmol, 74%). This compound was used without further purification.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.44 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.1 Hz, 1H, *H*-7), 7.29 (d, $^3J_{6,7}$ = 7.5 Hz, 1H, *H*-6), 7.25 (d, $^3J_{8,7}$ = 2.1 Hz, 1H, *H*-8), 2.99–2.93 (m, 2H, *H*-10), 2.26 (s, 3H, *H*-1), 1.29 (s, 6H, *H*-3), 0.96–0.89 (m, 2H, *H*-11), 0.03 (s, 9H, *H*-12).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 187.9 (*C*-2), 152.4 (*C*-5), 146.6 (*C*-4), 133.5 (*C*-9), 129.2 (*C*-7), 123.2 (*C*-6), 120.2 (*C*-8), 53.8 (*C*-2), 30.8 (*C*-10), 23.2 (*C*-3), 17.1 (*C*-11), 15.6 (*C*-1), 1.6 (*C*-12). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{16}H_{26}NSSi^+$) 292.1550, found 292.1551.

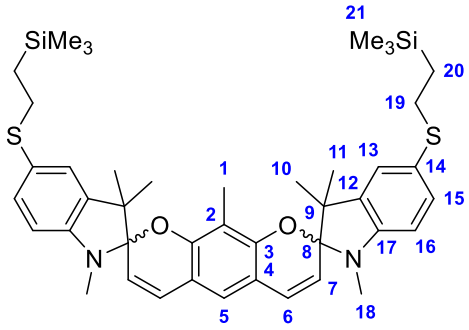
1,2,3,3-tetramethyl-5-((2-(trimethylsilyl)ethyl)thio)-3*H*-indolium iodide (60)



To a solution of 2,3,3-trimethyl-5-((2-(trimethylsilyl)ethyl)thio)-3*H*-indole **59** (1.5829 g, 5.430 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL of acetonitrile was added iodomethane (1.156 g, 8.145 mmol, 1.5 equiv.). The mixture was heated to reflux overnight. It was then cooled to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure and the residu was washed with *n*-pentane to afford **60** as a greenish oil (2.0424 g, 4.606 mmol, 85%).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.60 (d, $^{3}J_{8,7}$ = 8.3 Hz, 1H, *H*-8), 7.46 (d, $^{3}J_{7,8}$ = 8.9 Hz, 1H, *H*-7), 7.39 (s, 1H, *H*-9), 4.23 (s, 3H, *H*-6), 3.11–3.03 (m, 2H, *H*-11), 2.99 (s, 3H, *H*-1), 1.68 (s, 6H, *H*-3), 1.02–0.94 (m, 2H, *H*-12), 0.08 (s, 9H, *H*-13). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-I]^+$ ($C_{17}H_{28}NSSi^+$) 306.1706, found 306.1708.

1,1'',3,3,3'',3'',10'-heptamethyl-5,5''-bis((2-(trimethylsilyl)ethyl)thio)dispiro[indoline-2,2'-pyrano[3,2-g]chromene-8',2''-indoline] (dsp-CP1p)

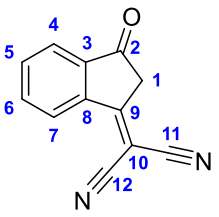


To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (112.4 mg, 0.62 mmol, 1 equiv.) and 1,2,3,3-tetramethyl-5-((2-(trimethylsilyl)ethyl)thio)-3*H*-indolium iodide **60** (394.6 mg, 1.31 mmol, 2.1 equiv.) in 10 mL of absolute EtOH was added two drops of pyridine (11.9 mg, 0.15 mmol). The mixture was heated up to 95 °C for 16 hours, then the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in CH_2Cl_2, washed two times with a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$. The organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was further purified by column chromatography (SiO_2), first packed with pure CH_2Cl_2 and basified with a solution of triethylamine in CH_2Cl_2, then eluted with CH_2Cl_2/MeOH (98:2) to yield **dsp-CP1p** as a black powder (145.2 mg, 0.19 mmol, 31% yield).

R*f* = 0.92 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 98:2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$ filtered over basic Al_2O_3):** δ (ppm) = 7.23–7.19 (m, 2H, *H*-13), 7.06 (d, $^{3}J_{15,16}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-15), 6.75 (d, $^{3}J_{6,7}$ = 10.5 Hz, 2H, *H*-6), 6.61 (s, 1H, *H*-5), 6.41 (d, $^{3}J_{13,14}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-16), 5.49 (d, $^{3}J_{7,6}$ = 10.3 Hz, 2H, *H*-7), 2.87–2.81 (m, 4H, *H*-19), 2.66 (s, 6H, *H*-18), 1.58 (s, 3H, *H*-1), 1.23 (s, 6H, *H*-11), 1.14 (s, 6H, *H*-10), 0.89–0.822 (m, 4H, *H*-20), -0.02 (s, 18H, *H*-21). **^{13}C{^{1}H} NMR**

(101 MHz, $CDCl_3$ filtered over basic Al_2O_3): δ (ppm) = 153.4 (*C*-3), 147.8 (*C*-17), 147.4 (*C*-12), 138.1 (*C*-12), 132.1 (*C*-13), 129.2 (*C*-6), 126.0 (*C*-15), 124.2 (*C*-14), 123.7 (16), 121.7 (*C*-5), 116.0 (*C*-7), 111.5 (*C*-4), 110.5 (*C*-2), 107.2 (*C*-13), 104.5 (*C*-8), 51.3 (*C*-9), 32.5 (*C*-19), 28.9 (*C*-18), 25.9 (*C*-10), 20.3 (*C*-11), 17.3 (*C*-20), 7.0 (*C*-1), -1.7 (*C*-21). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{43}H_{59}N_2O_2S_2Si_2^+$) 755.3551, found 755.3550.

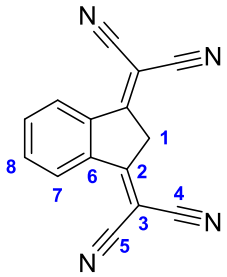
12-(3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)malononitrile (DCInda)



This procedure was adapted from the literature.[263] Anhydrous sodium acetate (1.0093 g, 12.3 mmol, 1.35 equiv.), malononitrile **Mal** (1.2040 g, 18.2 mmol, 2.0 equiv.) and 1,3-indandione **Inda** (1.332 g, 9.11 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 15 mL of absolute ethanol. The mixture was stirred at room temperature for 40 minutes, then the solution was diluted with 30 mL of water and acidified to pH ~1 with addition of HCl (3 M, aqueous). The resulting precipitate was collected by filtration, which was further purified by recristallisation in acetic acid (roughly 36 mL of acetic acid for 3.9 g of crude product), to yield **DCInda** as a brown powder (1.3415 g, 6.91 mmol, 75%).

R*f* = 0.60 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 98:2). **M. P.:** 230 – 232 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.66 (d, $^3J_{4,5}$ = 7.7 Hz, 1H, *H*-4), 7.99 (d, $^3J_{7,6}$ = 7.2 Hz, 1H, *H*-7), 7.90 (dt, $^3J_{5,4}$ = 7.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.5 Hz, $^4J_{5,7}$ = 1.1 Hz, 1H, *H*-5), 7.85 (t, $^3J_{6,7}$ = 7.4 Hz, $^3J_{6,5}$ = 7.5 Hz, 1H, *H*-6), 3.73 (s, 2H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 194.9 (*C*-2), 166.4 (*C*-9), 142.6 (*C*-8), 140.6 (*C*-3), 136.3 (*C*-6), 135.8 (*C*-5), 126.2 (*C*-4), 124.9 (*C*-7), 112.3 (*C*-12 or *C*-11), 112.2 (*C*-12 or *C*-11), 79.3 (*C*-10), 43.4 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3447, 3089, 2251, 2224, 1727, 1573, 1267, 1198, 1099, 1028, 785, 754, 714.

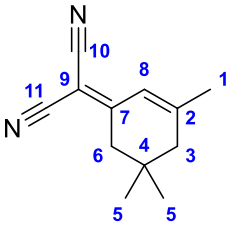
2,2'-(1H-indene-1,3(2H)-diylidene)dimalononitrile (TCInda)



This procedure was adapted from the literature.[263] Sodium acetate trihydrate (2.5555 g, 18.8 mmol, 2.1 equiv.), malononitrile **Mal** (2.3630 g, 35.8 mmol, 4.0 equiv.) and 1,3-indandione **Inda** (1.3069 g, 9.94 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 15 mL of absolute ethanol. The mixture was stirred at reflux overnight, then the solution was cooled down to room temperature, diluted with 80 mL of water and acidified to pH ~1 with addition of HCl (3 M, aqueous). The resulting precipitate was collected by filtration, which was further purified by recristallisation in acetic acid (roughly 22 mL of acetic acid for 4.0375 g of crude product), to yield **TCInda** as a green powder (1.7312 g, 7.15 mmol, 79%).

R*f* = 0.43 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 9:1). **M. P.:** 254 – 256 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.69 – 8.63 (m, 2H, *H*-7), 7.95 – 7.89 (m, 2H, *H*-8), 4.30 (s, 2H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 165.3 (*C*-2), 140.7 (*C*-6), 136.4 (*C*-8), 127.0 (*C*-7), 111.9 (*C*-5 or *C*-4), 111.6 (*C*-5 or *C*-4), 79.4 (*C*-3), 42.0 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3295, 3206, 2932, 2218, 1639, 1276, 1197, 866, 803, 780.

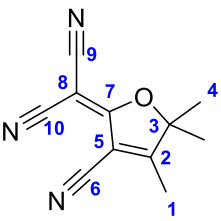
2-(3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-ylidene)propanedinitrile (DCIso)



This procedure was adapted from the literature.[264] Sodium acetate trihydrate (2.2409 g, 16.5 mmol, 0.5 equiv.), malononitrile **Mal** (2.1757 g, 32.9 mmol, 1.0 equiv.) and 3,5,5-Trimethylcyclohex-2-en-1-one **Iso** (4.5520 g, 32.9 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 30 mL of absolute ethanol. The mixture was stirred at 50 °C overnight, then the solution was cooled down to room temperature, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residu was precipitated with petroleum ether and was collected by filtration, to yield **DCIso** as a brown powder (3.6737 g, 19.7 mmol, 60%). This compound was used without any further purification.

M. P.: 71 – 73 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 6.52 (s, 1H, *H*-8), 2.47 (s, 2H, *H*-3), 2.20 (s, 2H, *H*-6), 2.01 (s, 3H, *H*-1), 0.92 (s, 6H, *H*-5). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 171.5 (*C*-7), 162.6 (*C*-2), 119.4 (*C*-8), 113.5 (*C*-11 or *C*-10), 112.7 (*C*-11 or *C*-10), 76.0 (*C*-9), 44.8 (*C*-3), 42.0 (*C*-6), 32.0 (*C*-4), 27.3 (*C*-5), 25.0 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3416, 3332, 3226, 2963, 2871, 2219, 2186, 1643, 1612, 1547, 1383, 1325, 1136, 994, 894, 876, 844.

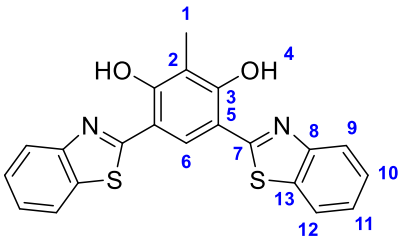
2-(3-cyano-4,5,5-trimethylfuran-2(5*H*)-ylidene) malononitrile (TCF)



This procedure was adapted from the literature.[265] Magnesium turnings (412.0 mg, 17.0 mmol, 1.13 equiv.) were added to 15 mL of absolute ethanol. Then, 3-hydroxy-3-methylbutan-2-one **61** (1.53 g, 15 mmol, 1.0 equiv.) and malononitrile **Mal** (3 g, 45 mmol, 3.0 equiv.) were added to the mixture and the resulting solution was stirred at 60 °C for 8 hours. Then, the mixture was concentrated under reduced pressure, acidified with with HCl (6 M, aqueous), the resulting precipitate was collected by filtration and then recrystallized with ethanol (about 125 mL for 3.0 g of crude product) to yield **TCF** as a yellow powder (1.8145 g, 9.11 mmol, 61%).

R*f* = 0.31 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 197 – 199 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 2.36 (s, 3H, *H*-1), 1.62 (s, 6H, *H*-4). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 182.6 (*C*-7), 175.3 (*C*-2), 111.1 (*C*-10 or *C*-9), 110.5 (*C*-10 or *C*-9), 109.1 (*C*-6), 104.9 (*C*-3), 99.9 (*C*-5), 58.7 (*C*-8), 24.5 (*C*-4), 14.3 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3750, 3650, 2996, 2876, 2835, 2313, 2223, 1612, 1560, 1426, 1389, 1362, 1318, 1211, 1155, 1106, 1080, 1030, 1002, 957, 934, 900, 858, 788, 749, 726, 659.

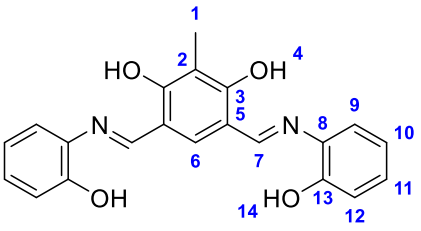
4,6-bis(benzo[d]thiazol-2-yl)-2-methylbenzene-1,3-diol (CP2a•2H)



A solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (21.7 mg, 0.120 mmol, 1.0 equiv.) and 2-aminothiophenol **65** (31.7 mg, 0.253 mmol, 2.1 equiv.) in 200 µL of DMSO was heated to reflux for 30 minutes. It was then cooled down to room temperature, diluted with H_2O and the resulting precipitate was collected by filtration and dried with Et_2O to afford **CP2a•2H** as a white powder (38.3 mg, 98.09 µmol, 81% yield).

M. P.: 305 – 306 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.95 (d, $^3J_{12,11}$ = 7.8 Hz, 2H, *H*-12), 7.91 (d, $^3J_{9,10}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-9), 7.90 (s, 1H, *H*-6), 7.51 (t, $^3J_{10,9}$ = 8.0 Hz, $^3J_{10,11}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-10), 7.41 (t, $^3J_{11,12}$ = 7.8 Hz, $^3J_{11;10}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-11), 2.34 (s, 3H, *H*-1**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 169.1 (*C*-7), 160.1 (*C*-3), 151.8 (*C*-8), 132.3 (*C*-13), 126.9 (*C*-10), 126.4 (*C*-6), 125.5 (*C*-11), 122.0 (*C*-12), 121.6 (*C*-9), 113.5 (*C*-2), 110.2 (*C*-5), 8.32 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3049, 1931, 1899, 1620, 1525, 1502, 1476, 1461, 1431, 1380, 1367, 1328, 1315, 1270, 1247, 1227, 1192, 1161, 1131, 1090, 1051, 929, 903, 884, 854, 785, 746, 718. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-H]^-$ ($C_{21}H_{13}N_2O_2S_2^-$) 389.0424, found 389.0424.

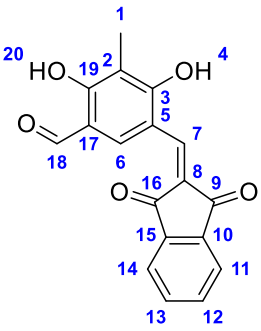
4,6-bis((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-2-methylbenzene-1,3-diol (66)



A solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (29.6 mg, 0.164 mmol, 1.0 equiv.) and 2-aminophenol **19** (37.7 mg, 0.345 mmol, 2.1 equiv.) in 200 µL of DMSO was heated to reflux for 30 minutes. It was then cooled down to room temperature, diluted with H_2O and the resulting precipitate was collected by filtration and dried with Et_2O to afford **66** as a red powder (56.7 mg, 0.156 mmol, 95% yield).

R*f* = 0.14 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH 97:3). **M. P.:** 114 – 116 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 9.88 (bs, 2H, *H*-14), 8.91 (s, 2H, *H*-4), 7.65 (s, 1H, *H*-6), 7.43 (d, $^3J_{9,10}$ = 7.8 Hz, 2H, *H*-9), 7.09 (t, $^3J_{10,9}$ = 7.7 Hz, $^3J_{10,11}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-10), 6.97 (d, $^3J_{12,11}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-12), 6.89 (t, $^3J_{11,10}$ = 7.3 Hz, $^3J_{11;12}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-11), 2.04 (s, 3H, *H*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3055, 2919, 2120, 2066, 1610, 1557, 1507, 1461, 1344, 1272, 1162, 1102, 1009, 874, 743, 684, 543, 470, 431. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{21}H_{18}N_2O_4^+$) 363.1339, found 363.1339.

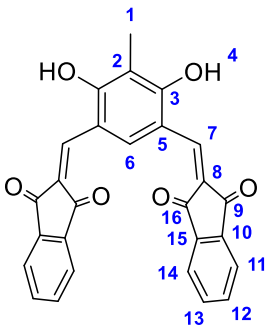
5-((1,3-dioxo-1,3-dihydro-2H-inden-2-ylidene)methyl)-2,4-dihydroxy-3-methylbenzaldehyde (CP2b•2H)



To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (100.0 mg, 5.551 mmol, 1.0 equiv.) and 1,3-indandione **Inda** (170.4 mg, 1.166 mmol, 2.1 equiv.) in 10 mL of EtOH was added two drops of pyridine (11.9 mg, 0.15 mmol) and the mixture was heated to reflux for 3 hours. It was then allowed to stir at room temperature for 12 hours. The resulting precipitate was collected by filtration and washed with *n*-pentane to afford **CP2b•2H** as a pale-yellow powder (93.6 mg, 0.304 mmol, 53%).

R*f* = 0.31 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 252 – 254 °C (decomp.). **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 11.9 (bs, 1H, *H*-4, exchangeable with D_2O), 9.88 (s, 1H, *H*-18), 9.37 (s, 1H, *H*-7), 8.26 (s, 1H, *H*-6), 8.00–7.90 (m, 4H, *H*-14, *H*-13, *H*-12 and *H*-11), 2.10 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 195.4 (*C*-18), 189.9 (*C*-16 or *C*-9), 189.0 (*C*-16 or *C*-9), 164.6 (*C*-19 or *C*-3), 164.4 (*C*-19 or *C*-3), 141.6 (*C*-8), 139.8 (*C*-7), 139.3 (*C*-5), 138.8 (*C*-6), 135.8 (*C*-13 or *C*-12), 135.6 (*C*-13 or *C*-12), 126.2 (*C*-17), 122.9 (*C*-14 or *C*-11), 122.9 (*C*-14 or *C*-11), 114.8 (*C*-15 or *C*-10), 114.7 (*C*-15 or *C*-10), 111.5 (*C*-2), 8.2 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3314, 3294, 3048, 2855, 2320, 2148, 2001, 1707, 1658, 1569, 1451, 1369, 1316, 1228, 1173, 1146, 1053, 1005, 958, 907, 852, 772, 731, 607, 567, 528, 495, 414. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-H]^-$ ($C_{18}H_{11}O_5^-$) 307.0612, found 307.0613.

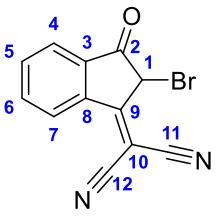
2,2'-((4,6-dihydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)bis(methaneylylidene))bis(1H-indene-1,3(2H)-dione) (CP2c•2H)



A solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_O$** (53.9 mg, 299.2 µmol, 1.0 equiv.) and 1,3-indandione **Inda** (91.8 mg, 628.3 µmol, 2.1 equiv.) in 1 mL of 2,6-lutidine was heated to 95 °C overnight. It was then cooled down to room temperature, diluted with H_2O and the resulting precipitate was collected by filtration to **CP2c•2H** as a brown powder (36.6 mg, 83.89 µmol, 28%).

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$): δ (ppm) = 9.89 (s, 1H, *H*-4), 8.27 (s, 2H, *H*-7), 9.37 (s, 1H, *H*-7), 7.98–7.88 (m, 9H, *H*-14, *H*-13, *H*-12, *H*-11 and *H*-6), 2.14 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 190.6 (*C*-16 or *C*-9), 188.7 (*C*-16 or *C*-9), 164.7 (*C*-3), 142.1 (*C*-15 or *C*-10), 141.8 (*C*-7), 139.8 (*C*-15 or *C*-10), 138.7 (*C*-6), 136.1 (*C*-13 or *C*-12), 135.9 (*C*-13 or *C*-12), 125.89 (*C*-8), 123.4 (*C*-14 or *C*-11), 123.2 (*C*-14 or *C*-11), 115.1 (*C*-5), 112.4 (*C*-2), 10.2 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3317, 3064, 2115, 1767, 1714, 1671, 1593, 1557, 1534, 1443, 1395, 1377, 1352, 1282, 1245, 1194, 1156, 1091, 1032, 1006, 964, 887, 852, 758, 730, 692. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-H]^-$ ($C_{27}H_{15}O_6^-$) 435.0874, found 438.0874.

2-(2-bromo-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)malononitrile (Br-DCInda)

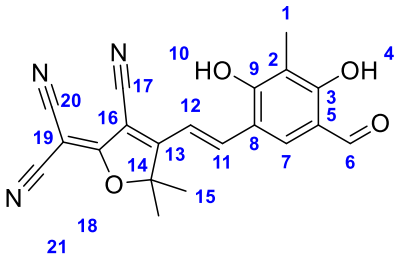


This procedure was adapted from the literature.[276] A solution of 1-(Dicyanomethylene)-3-indanone **DCInda** (218.4 mg, 1.125 mmol, 1.0 equiv.), potassium bromide (669.2 mg, 5.623 mmol, 5.0 equiv.), H_2O_2 (35%, aqueous) (76.5 mg, 22.49 mmol, 20.0 equiv.) and HCl (1 M, aqueous) (5.6 mL, 5.623 mmol, 5.0 equiv.) in 5 mL of toluene was stir at room temperature for 4 hours. The mixture was then neutralized with addition of an aqueous solution of $Na_2S_2O_3$ and 10 mL of a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$. It was then acidified with HCl (1 M, aqueous) and extracted with AcOEt. The organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **Br-DCInda** without any further purification, as a light-brown powder (119.5 mg, 437.6 µmol, 39%).

R*f* = 0.10 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 98:2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.67 (d, $^3J_{4,5}$ = 7.8 Hz, 1H, *H*-4), 8.06 (d, $^3J_{7,6}$ = 7.2 Hz, 1H, *H*-7), 7.98 (dt, $^3J_{5,4}$ = 7.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.5 Hz, $^4J_{5,7}$ = 1.1 Hz, 1H, *H*-5), 7.92 (t, $^3J_{6,7}$ = 7.0 Hz, $^3J_{6,5}$ = 7.3 Hz, 1H, *H*-6), 5.28 (s, 1H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 190.7 (*C*-2), 164.9 (*C*-9), 140.4 (*C*-8), 137.4 (*C*-6), 137.0 (*C*-3), 136.6 (*C*-5), 126.7 (*C*-4), 126.3 (*C*-7), 112.1 (*C*-12 or *C*-11), 111.1 (*C*-

12 or *C*-11), 82.2 (*C*-10), 40.8 (*C*-1). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-H]^-$ ($C_{12}H_4BrN_2O^-$) 270.9512, found 270.9512.

(E)-2-(3-cyano-4-(5-formyl-2,4-dihydroxy-3-methylstyryl)-5,5-dimethylfuran-2(5H)-ylidene)malononitrile (CP2d•2H)



Reaction 1: To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_o$** (9.4 mg, 52.18 µmol, 1.0 equiv.) and **TCF** (10.39 mg, 52.18 µmol, 1.0 equiv.) in 1.5 mL of absolute EtOH was added a catalytic amount of piperazine and the mixture was allowed to stir at room temperature overnight. It was then diluted with 1,2-dimethoxyethane and *n*-pentane and the resulting precipitate was collected by filtration and washed with EtOH to afford **CP2d•2H** as a red powder (6.2 mg, 17.16 µmol, 33%).

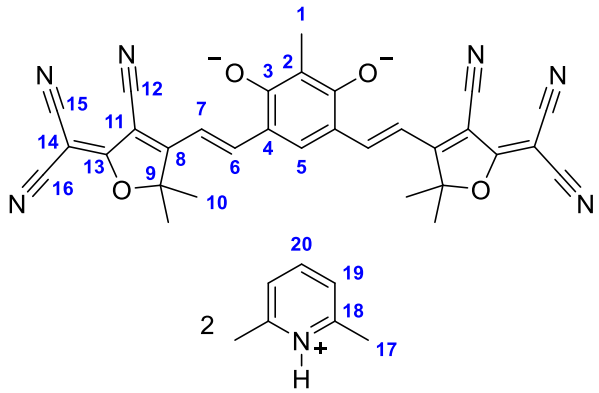
Reaction 2: To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_o$** (58.4 mg, 3.242 mmol, 1.0 equiv.) and **TCF** (135.6 mg, 6.807 mmol, 2.1 equiv.) in 5 mL of absolute EtOH was added two drops of pyridine (11.9 mg, 0.15 mmol) and the resulting mixture was heated to reflux overnight. The solution was then cooled down to room temperature, diluted with Et_2O and filtrated. The filtrate was evaporated under reduced pressure and the residu was triturated in Et_2O and *n*-pentane and filtered again. The solid was washed with EtOH to remove the excess of **TCF**, which left **CP2d•2H** as a burgundy powder amount (76.9 mg, 212.8 µmol, 66%).

Reaction 3: To a solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T$_o$** (57.1 mg, 3.169 mmol, 1.0 equiv.) and **TCF** (132.6 mg, 6.656 mmol, 2.1 equiv.) in 5 mL of anhydrous MeOH was added two drops of pyridine (11.9 mg, 0.15 mmol) and the resulting mixture was heated to reflux over the week-end. The solution was then cooled down to room temperature, diluted with *n*-pentane and filtrated. The resulting precipitate was further purified by silical gel column chromatography (CH_2Cl_2:MeOH 9:1 as eluent) to afford **CP2d•2H** as a red powder (95.8 mg, 265.1 µmol, 84%).

R*f* = 0.34 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 98:2). **M. P.:** 323 – 325 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 11.81 (bs, 1H, *H*-10), 9.85 (s, 1H, *H*-6), 8.32 (s, 1H, *H*-7), 8.22 (d, $^3J_{11,12}$ = 16.6 Hz, 1H, *H*-11), 7.32 (d, $^3J_{12,11}$ = 16.6 Hz, 1H, *H*-12), 2.10 (s, 3H, *H*-1), 1.73 (s, 6H, *H*-15).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 195.4 (*C*-6), 177.5 (*C*-18), 176.3 (*C*-13), 163.5 (*C*-9 or *C*-3), 162.9 (*C*-9 or *C*-3), 143.4 (*C*-12), 135.1 (*C*-7), 116.8 (*C*-17), 116.4 (*C*-8), 115.6 (*C*-5), 113.8 (*C*-11), 113.0 (*C*-16), 112.2 (*C*-2), 112.0 (*C*-21 or *C*-20), 111.5 (*C*-21 or *C*-20), 99.2 (*C*-14), (*C*-19), 95.2 (*C*-24), 53.6 (*C*-19), 25.3 (*C*-15), 8.2 (*C*-1).

IR (neat): ν (cm^{-1}) = 3428, 2235, 2218, 1648, 1568, 1524, 1308, 1217, 1168, 1107, 1013, 977, 915, 873, 810, 778, 718, 679. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-H]^-$ ($C_{20}H_{14}N_3O_4^-$) 360.0990, found 360.0996.

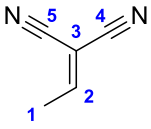
2,6-dimethylpyridin-1-ium 4,6-bis((E)-2-(4-cyano-5-(dicyanomethylene)-2,2-dimethyl-2,5-dihydrofuran-3-yl)vinyl)-2-methylbenzene-1,3-bis(olate) ($CP2e^{2-}$)



A solution of 4,6-dihydroxy-5-methylisophthalaldehyde **T_O** (51.3 mg, 284.7 µmol, 1.0 equiv.) and **TCF** (141.8 mg, 711.9 µmol, 2.5 equiv.) in 4 mL of 2,6-lutidine was stired at 95 °C overnight. It was then cooled down to room temperature, diluted with Et_2O and the resulting precipitate was collected by filtration to afford **$CP2e^{2-}$** as a black powder (121.4 mg, 160.4 µmol, 56%).

M. P.: > 400 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6):** δ (ppm) = 8.18–8.09 (m, 3H, *H*-20 and *H*-5), 8.05 (d, $^3J_{6,7}$ = 17.2 Hz, 2H, *H*-6), 7.53 (d, $^3J_{19,20}$ = 8.2 Hz, 4H, *H*-19), 7.40 (d, $^3J_{7,6}$ = 16.9 Hz, 2H, *H*-7), 2.67 (s, 12H, *H*-17), 2.04 (s, 3H, *H*-1), 1.77 (s, 12H, *H*-10).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-d_6):** 2 C missing (*C*-3 and *C*-20) ; δ (ppm) = 177.3 (*C*-13), 175.6 (*C*-8), 153.9 (*C*-18), 145.3 (*C*-6), 143.6 (*C*-5), 123.6 (*C*-19), 117.8 (*C*-11), 113.5 (*C*-12), 112.9 (*C*-2), 112.7 (*C*-16 or *C*-15), 112.0 (*C*-16 or *C*-15), 98.1 (*C*-9), 51.3 (*C*-14), 25.9 (*C*-10), 20.4 (*C*-17), 9.4 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3750, 2983, 2929, 2205, 2172, 2002, 1735, 1622, 1558, 1489, 1457, 1366, 1231, 1189, 1146, 1102, 1046, 966, 853, 783, 650, 540, 511, 471, 431. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-2(2,6\text{-lutidinium})]^{2-}$ ($C_{31}H_{20}N_6O_4^{2-}$) 270.0779, found 270.0779; calculated for $[M-2(2,6\text{-lutidinium})+H]^-$ 541.1630, found 541.1630.

2-ethylidenemalononitrile (Mal')

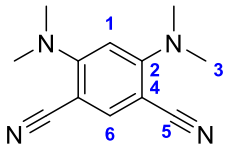


This procedure was adapted from the literature.[294] Acetaldehyde (758.5 mg, 17.22 mmol, 1.1 equiv.) and aluminum oxide (activated, basic, Brockmann I) (4.5 g) were added to a flask containing Malononitrile **Mal** (1.0341 g, 15.65 mmol, 1.0 equiv.) at 0 °C. The mixture was then sitred vigourously for 5 minutes at room temperature, then the solid was filtrated and washed with CH_2Cl_2. The filtrate was washed with H_2O, dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **Mal'** as a yellow oil (1.2559 g, 13.63 mmol, 88%). This compound

was used without any further purification and was stored in the dark at -3 °C. NMR data were in accord with the literature.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.41 (qd, $^{3}J_{2,1}$ = 7.3 Hz, 1H, *H*-2), 2.29 (d, $^{3}J_{1,2}$ = 7.2 Hz, 3H, *H*-1).

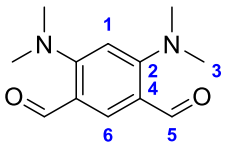
4,6-bis(dimethylamino)isophthalonitrile (78)



A solution of 4,6-difluoroisophthalonitrile **3** (323.3 mg, 1.97 mmol, 1.0 equiv.) dimethylamine hydrochloride (401.6 mg, 4.93 mmol, 2.5 equiv.) and DiIsoPropylEthylAmine (763.8 mg, 5.91 mmol, 3.0 equiv.) in 15 mL of absolute ethanol was refluxed overnight. It was then cooled to room temperature, diluted with CH_2Cl_2, the organic layer was washed two times with a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$, then two times with brine. The organic layer was then dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, pure CH_2Cl_2 as eluent) to afford a yellow powder (238.9 mg, 1.11 mmol, 57%).

R*f* = 0.35 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.60 (s, 1H, *H*-6), 5.88 (s, 1H, *H*-1), 3.14 (s, 12H, *H*-3).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 156.5 (*C*-2), 144.1 (*C*-6), 119.5 (*C*-4), 100.4 (*C*-1), 89.4 (*C*-5), 42.4 (*C*-3).

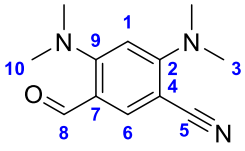
4,6-bis(dimethylamino)isophthalaldehyde (79a)



A solution of 4,6-bis(dimethylamino)isophthalonitrile **78** (238.9 mg, 1.11 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL of anhydrous CH_2Cl_2, under an atmosphere of argon, was cooled down to - 95 °C in a Acetone / Liquid Nitrogen bath. Then 4.5 mL of DiBAL-H (1 M in CH_2Cl_2, 4.46 mmol, 4.0 equiv.) was added dropwise to the mixture. It was stirred one hour at - 95 °C, then allowed to warm up to room temperature followed by reflux overnight. The solution was then cooled down to 0 °C in a ice bath, quenched dropwise with 3 mL of aqueous HCl (1 M), stirred for 20 minutes, followed by addition of 3 mL of aqueous NaOH (1 M). Then 2 mL of an aqueous saturated Rochelle's salt was added to the mixture, which was then extracted three times with CH_2Cl_2. The organic layer was dried over $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting crude mixture was further purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2:AcOEt, 95:5 as eluent) to afford the second fraction **79a** as a brown powder (31.0 mg, 0.14 mmol, 13%).

R*f* = 0.26 (SiO_2, CH_2Cl_2:AcOEt 95:5). **M. P.:** 98 – 100 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 9.82 (s, 2H, *H*-5), 8.10 (s, 1H, *H*-6), 6.12 (s, 1H, *H*-1), 3.03 (s, 12H, *H*-3).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 187.8 (*C*-5), 157.6 (*C*-2), 145.4 (*C*-6), 117.7 (*C*-4), 101.3 (*C*-1), 44.1 (*C*-3).

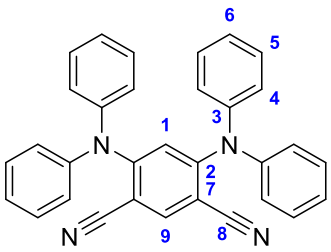
2,4-bis(dimethylamino)-5-formylbenzonitrile (79b)



A solution of 4,6-bis(dimethylamino)isophthalonitrile **78** (238.9 mg, 1.11 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL of anhydrous CH_2Cl_2, under an atmosphere of argon, was cooled down to - 95 °C in a Acetone / Liquid Nitrogen bath. Then 4.5 mL of DiBAL-H (1 M in CH_2Cl_2, 4.46 mmol, 4.0 equiv.) was added dropwise to the mixture. It was stirred one hour at - 95 °C, then allowed to warm up to room temperature followed by reflux overnight. The solution was then cooled down to 0 °C in a ice bath, quenched dropwise with 3 mL of aqueous HCl (1 M), stirred for 20 minutes, followed by addition of 3 mL of aqueous NaOH (1 M). Then 2 mL of an aqueous saturated Rochelle's salt was added to the mixture, which was then extracted three times with CH_2Cl_2. The organic layer was dried over $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting crude mixture was further purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2:AcOEt, 95:5 as eluent) to afford the first fraction **79b** as a brown powder (9.1 mg, 0.04 mmol, 4%).

R*f* = 0.49 (SiO_2, CH_2Cl_2:AcOEt 95:5). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 9.74 (s, 1H, *H*-8), 7.88 (s, 1H, *H*-6), 6.00 (s, 1H, *H*-1), 3.19 (s, 6H, *H*-10), 2.98 (s, 6H, *H*-3).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 186.8 (*C*-8), 157.2 (*C*-9), 156.9 (*C*-2), 144.3 (*C*-6), 120.2 (*C*-7), 117.5 (*C*-4), 100.9 (*C*-1), 89.6 (*C*-5), 44.1 (*C*-10), 42.5 (*C*-3).

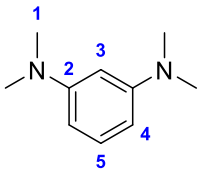
4,6-bis(diphenylamino)isophthalonitrile (80)



A solution of 4,6-difluoroisophthalonitrile **3** (323.3 mg, 1.97 mmol, 1.0 equiv.) dimethylamine hydrochloride (401.6 mg, 4.93 mmol, 2.5 equiv.) and DiIsoPropylEthylAmine (763.8 mg, 5.91 mmol, 3.0 equiv.) in 15 mL of absolute Ethanol was refluxed overnight. It was then cooled to room temperature, diluted with CH_2Cl_2, the organic layer was washed two times with a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$, then two times with brine. The organic layer was then dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, pure CH_2Cl_2 as eluent) to afford **80** as a yellow powder (238.9 mg, 1.11 mmol, 57%).

M. P.: 187 – 189 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.61 (s, 1H, *H*-9), 7.26 (t, $^{3}J_{5,6}$ = 6.9 Hz, $^{3}J_{5,4}$ = 7.8 Hz, 8H, *H*-5), 7.11 (t, $^{3}J_{6,5}$ = 7.1 Hz, 4H, *H*-6), 7.02 (d, $^{3}J_{4,5}$ = 7.8 Hz, 8H, *H*-4), 6.46 (s, 1H, *H*-1).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 153.7 (*C*-2), 145.7 (*C*-3), 142.8 (*C*-9), 129.8 (*C*-5), 125.6 (*C*-6), 125.4 (*C*-4), 118.9 (*C*-1), 115.7 (*C*-8), 99.3 (*C*-7). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3367, 3057, 2932, 2855, 2216, 1585, 1522, 1479, 1417, 1299, 1266, 1217, 1174, 1110, 1077, 1027, 1001, 899, 863, 801, 750, 692.

***N,N,N',N'*-tetramethylbenzene-1,3-diamine (83a)**



Method A : To a solution of *m*-phenylenediamine **82** (1.0 g, 9.25 mmol, 1.0 equiv.) and formaldehyde (37% in H_2O, 7.518 g, 92.47 mmol, 10.0 equiv.) in 10 mL of MeCN was added $NaBH_3CN$ (1.743 g, 27.74 mmol, 3.00 equiv.). The mixture was allowed to stirr at room temperature for 30 minutes, then acetic acid (11.1056 g, 184.9 mmol, 20.0 equiv.) were added to the mixture dropwise. The mixture was allowed to stir at room temperature for 1 hour. Then, the solvent was removed under reduced pressure. The residu was dissolved in Et_2O and an aqueous solution of NaOH (1 M). The aqueous layer was extracted with Et_2O 3 times. The organic layer was washed with brine, then distilled water. The organic layer was then dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by silica gel column chromatography (solid deposit, 9:1 Petroleum Ether:Et_2O as eluent) to afford **83a** as a light brown oil (143.1 mg, 0.87 mmol, 9%).

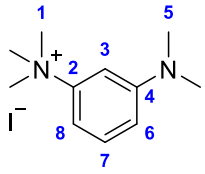
Method B : A solution of *m*-phenylenediamine **82** (500.0 mg, 4.62 mmol, 1.0 equiv.) in Toluene (50 mL) was heated up to 50 °C and anhydrous K_2CO_3 (3.834 g, 27.74 mmol, 6.0 equiv.) was added to the mixture. The mixture was allowed to stirr for 30 minutes, then a solution of Me_2SO_4 (3.499 g, 27.74 mmol, 6.00 equiv.) in Toluene (50 mL) was added dropwise to the mixture. After the addition, the mixture was heated up to 110 °C overnight. The mixture was then cooled to room temperature, the precipitate was filtered off, then dissolved in a mixture of H_2O and DCM. The aqueuous layer was extracted several times with DCM, then the combined organic layers were dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purifier by silica gel column chromatography (solid deposit, 9:1 Petroleum Ether:Et_2O as eluent) to yield **83a** as a light brown oil (128.6 mg, 0.783 mmol, 17%).

Method C : *tert*-Butyllithium (*t*BuLi) (1.80 mL, 1.7 M in pentane, 3.06 mmol, 4.00 equiv.) was added dropwise to a solution of 4,6-dibromo-*N,N,N',N'*-tetramethylbenzene-1,3-diamine **85** (246.1 mg, 0.76 mmol, 1.00 equiv.) in 20 mL of distilled THF, at -94 °C, under an argon atmosphere. The mixture was stirred 30 minutes at the same temperature.

Anhydrous DMF (335.14 mg, 4.59 mmol, 6.00 equiv.) was added dropwise to the mixture. The mixture was stirred for 30 minutes at -94 °C, then was allowed to warm to room temperature and allowed to stirr overnight. 10 mL of HCl (10% v/v) were added to the mixture. The mixture was extracted with DCM and then the organic phase was washed with a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$. The organic layer was then dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **83a** as a light brown oil (93.7 mg, 0.57 mmol, 74%).

R*f* = 0.25 (SiO_2, Petroleum Ether:Et_2O, 9:1). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.13 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.8 Hz, 1H, *H*-5), 6.24 (d, $^3J_{4,5}$ = 7.8 Hz, 2H, *H*-4), 6.19 (s, 1H, *H*-3), 2.95 (s, 12H, *H*-1).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 151.7 (*C*-2), 129.8 (*C*-5), 103.1 (*C*-4), 98.4 (*C*-3), 41.2 (*C*-1).

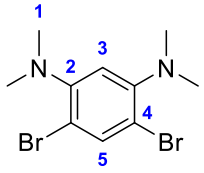
3-(dimethylamino)-*N*,*N*,*N*-trimethylbenzaminium iodide (83b)



To a solution of *m*-phenylenediamine **82** (500.0 mg, 4.62 mmol, 1.0 equiv.), iodomethane (3,94 g, 27.74 mmol, 6.00 equiv.) in Acetonitrile (10 mL) was added anhydrous K_2CO_3 (3.834 g, 27.74 mmol, 6.0 equiv.) and 18C6 (48.9 mg, 0.185 mmol, 0.04 equiv.). The mixture was allowed to stir at reflux for 24 hours. The mixture was cooled to room temperature, then filtered and the solvent was removed under reduced pressure to yield **83b** as a light brown powder (1.2971 g, 4.24 mmol, 88%).

R*f* = 0.61 (SiO_2, 95:5 CH_2Cl_2:MeOH). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.32 (t, $^3J_{7,8}$ = 8.1 Hz, $^3J_{7,6}$ = 8.6 Hz, 1H, *H*-7),7.04 (t; $^4J_{3,6}$ = 2.3 Hz, $^4J_{3,8}$ = 2.3 Hz, 1H, *H*-3), 6.90 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.6 Hz, $^4J_{6,3}$ = 2.4 Hz, 1H, *H*-6), 6.73 (dd, $^3J_{8,7}$ = 8.6 Hz, $^4J_{8,3}$ = 2.4 Hz, 1H, *H*-8), 3.97 (s, 9H, *H*-1), 3.08 (s, 6H, *H*-5).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 151.9 (*C*-2), 148.7 (*C*-4), 130.8 (*C*-7), 113.6 (*C*-8), 105.0 (*C*-6), 102.7 (*C*-3), 57.6 (*C*-1), 41.2 (*C*-5).

4,6-dibromo-*N*,*N*,*N'*,*N'*-tetramethylbenzene-1,3-diamine (85)

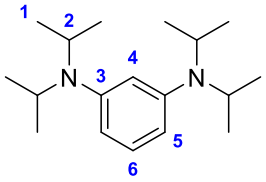


A solution of bromine (292.38 mg, 1.83 mmol, 2.10 equiv.) in 7 mL of anhydrous dichloromethane was added dropwise to a mixture of *N*,*N*,*N'*,*N'*-tetramethylbenzene-1,3-diamine **83a** (143.1 mg, 0.87 mmol, 1.00 equiv.) and iron powder (13.62 mg, 0.24 mmol, 0.28 equiv.) in 10 mL of anhydrous DCM. The mixture was refluxed for 16 hours under an argon atmosphere and then cooled to room temperature. The mixture was quenched with 30 mL of a 10% w/w solution of sodium metabisulfite, and extracted with DCM. The organic phase was washed

with distilled water, dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **85** as a dark brown oil (259.4 mg, 0.81 mmol, 94%).

R*f* = 0.66 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.70 (s, 1H, *H*-5), 6.85 (s, 1H, *H*-2), 2.81 (s, 12H, *H*-1).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 151.8 (*C*-2), 137.7 (*C*-5), 112.3 (*C*-3), 111.9 (*C*-4), 44.2 (*C*-1). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{10}H_{15}Br_2N_2^+$) 322.9576, found 322.9576.

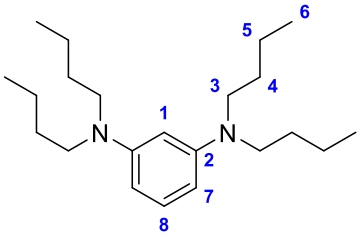
N,N,N',N'-tetraisopropylbenzene-1,3-diamine (86)



A solution of *m*-phenylenediamine **82** (500.0 mg, 4.62 mmol, 1.0 equiv.), 2-iodopropane (3.93 g, 23.1 mmol, 5.0 equiv.), K_2CO_3 (1.91 g, 13.9 mmol, 3.0 equiv.) and 18C6 (48.8 mg, 0.185 mmol, 0.04 equiv.) in 10 mL of MeCN was refluxed overnight. The mixture was then cooled down to room temperature, filtered and the filtrate was evaporated under reduced pressure. The crude residu was further purified by silical gel column chromatography (9:1 Petroleum Ether:AcOEt as eluent) to yield **86** as a light brown oil (115.0 mg, 0.416 mmol, 9%).

R*f* = 0.33 (SiO_2, Petroleum Ether:AcOEt, 9:1). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.02 (t, $^3J_{6,5}$ = 8.0 Hz, 1H, *H*-6), 6.53 (d, $^4J_{4,5}$ = 1.8 Hz, 1H, *H*-4), 6.44 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.1 Hz, $^4J_{5,4}$ = 2.0 Hz, 2H, *H*-5), 3.71 (sept, $^3J_{2,1}$ = 6.9 Hz, 4H, *H*-2), 1.17 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.6 Hz, 24H, *H*-1).

N,N,N',N'-tetrabutylbenzene-1,3-diamine (88)

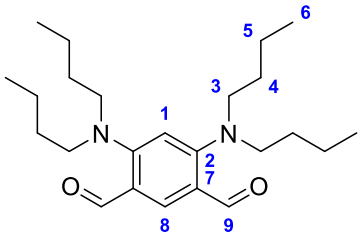


This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[309] A solution of *m*-phenylenediamine **82** (2.0582 g, 19.03 mmol, 1.0 equiv.), anhydrous K_2CO_3 (7.8913 g, 57.10 mmol, 3.00 equiv.) in MeCN (40 mL) was heated up to 50 °C and stirred for 30 minutes at this temperature. Then 10.22 mL of 1-Bromobutane (13.04 g, 95.16 mmol, 5.0 equiv.) was added to the mixture. Then the mixture was refluxed for 48 hours. The solution was then cooled to room temperature, filtered off, the filtrate was evaporated under reduced pressure. The crude was further purifier by column chromatography (SiO_2, 98:2 Petroleum Ether:Diethyl Ether) to afford **88** as a light yellow oil (4.5112 g, 13.56 mmol, 71%).

R*f* = 0.74 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.02 (t, $^3J_{8,7}$ = 8.1 Hz, 1H, *H*-8), 6.00 (dd, $^3J_{7,8}$ = 8.1 Hz, $^3J_{7,1}$ = 2.1 Hz, 2H, *H*-7), 5.90 (t, $^3J_{1,7}$ = 2.1 Hz, 1H, *H*-1), 3.23 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.7 Hz, 8H, *H*-3), 1.63 – 1.52 (m, 8H, *H*-4), 1.34 (sext, $^3J_{5,4}$ = 6.8 Hz, $^3J_{5,6}$

= 7.7 Hz, 8H, *H*-5), 0.95 (t, $^{3}J_{6,5}$ = 7.7 Hz, 12H, *H*-6).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 149.4 (*C*-2), 129.8 (*C*-8), 100.1 (*C*-7), 95.4 (*C*-1), 51.2 (*C*-3), 29.9 (*C*-4), 20.6 (*C*-5), 14.2 (*C*-6). **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{22}H_{41}N_2^+$) 333.3264, found 333.3269.

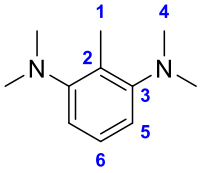
4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde (B_N)



This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[309] In a two-neck round bottom flask, dried and under argon, are added 10 mL of anhydrous DMF and 2.34 mL of $POCl_3$ (3.837 g, 25.03 mmol, 5.0 equiv.) at 0 °C. A solution of *N,N,N',N'*-tetrabutylbenzene-1,3-diamine **88** (1.6647 g, 5.01 mmol, 1.0 equiv.) in 10 mL of anhydrous DMF was added dropwise at 0 °C. The mixture was then allowed to stir at room temperature overnight. It was then poured onto a cold, aqueous NaOH solution (pH of the resulting mixture of about 10). The aqueous solution was then extracted with Diethyl Ether, the organic layer was washed with brine, dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude residu was further purified by column chromatography (SiO_2, 95:5 Petroleum Ether:AcOEt) to afford $\mathbf{B_N}$ as a light-yellow solid (1.0832 g, 2.79 mmol, 56%).

R*f* = 0.39 (SiO_2, 95:5 Petroleum Ether:AcOEt). **M. P.:** 103 – 105 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 9.87 (s, 2H, *H*-9), 8.16 (s, 1H, *H*-8), 6.33 (s, 1H, *H*-1), 3.28 (t, $^{3}J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 8H, *H*-3), 1.55 (qt, $^{3}J_{4,3}$ = 7.0 Hz, $^{3}J_{4,5}$ = 7.3 Hz, 8H, *H*-4), 1.27 (sext, $^{3}J_{5,4}$ = 7.3 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 7.0 Hz, 8H, *H*-5), 0.88 (t, $^{3}J_{6,5}$ = 7.0 Hz, 12H, *H*-6).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 188.6 (*C*-9), 157.7 (*C*-2), 140.2 (*C*-8), 120.4 (*C*-7), 107.5 (*C*-1), 53.4 (*C*-3), 29.6 (*C*-4), 20.4 (*C*-5), 14.0 (*C*-6). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2951, 2928, 2862, 1668, 1535, 1483, 1456, 1341, 1289, 1245, 1227, 1198, 1152, 1008,931, 904, 868, 831, 781, 735, 672. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{24}H_{40}N_2O_2^+$) 389.3163, found 389.3166.

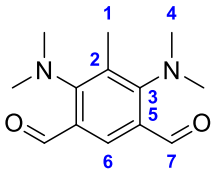
N,N,N',N', 2-pentamethylbenzene-1,3-diamine (90)



A solution of 2,6-diaminotoluene **89** (2.0799 g, 18.54 mmol, 1.0 equiv.), anhydrous K_2CO_3 (7.687 g, 55.68 mmol, 3.00 equiv.) and 18C6 (0.196 g, 0.74 mmol, 0.04 equiv.) in MeCN (40 mL) was heated up to 50 °C and stirred for 30 minutes at this temperature. Then 5.8 mL of CH_3I (13.159 g, 92.71 mmol, 5.0 equiv.) was added to the mixture. Then the mixture was refluxed for 48 hours. The mixture was then cooled to room temperature, was filtered off, the filtrate was evaporated under reduced pressure. The crude was further purifier by column chromatography (SiO_2, pure CH_2Cl_2 as eluent) to afford **90** as a light-yellow oil (1.5867 g, 8.90 mmol, 48%).

R*f* = 0.74 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.16 (t, =$^3J_{6,5}$ = 8.0 Hz, 1H, *H*-6), 6.79 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz, 2H, *H*-5), 2.75 (s, 12H, *H*-4), 2.36 (s, 3H, *H*-1).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 154.1 (*C*-3), 126.1 (*C*-6), 125.8 (*C*-2), 112.6 (*C*-5), 44.4 (*C*-4), 14.2 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3073, 2978, 2937, 2854, 2823, 2778, 1740, 1578, 1477, 1447, 1426, 1367, 1302, 1204, 1165, 1147, 1102, 1047, 961, 943, 789, 719.

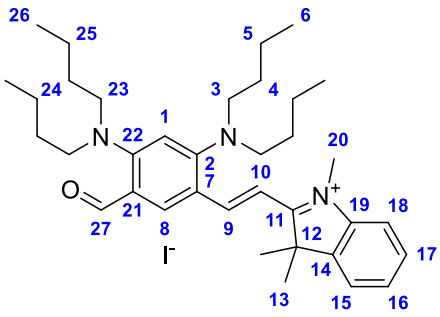
4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde (T_N)



To 5 mL of anhydrous DMF was added dropwise 4.70 mL of $POCl_3$ (7.715 g, 50.31 mmol, 5.0 equiv.) at 0 °C. Then a solution of *N,N,N',N'*, 2-pentamethylbenzene-1,3-diamine **90** (1.7940 g, 10.06 mmol, 1.0 equiv.) in 5 mL of anhydrous DMF was added at 0 °C, and then stirred at room temperature overnight. The mixture was then poured into a NaOH solution with ice, stirred for 20 minutes and was then extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed with brine, dried over Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purifier by column chromatography (SiO_2, 7:3 Petroleum Ether:AcOEt as eluent) to yield **T_N** as a yellow powder (468.6 mg, 2.00 mmol, 20%).

R*f* = 0.74 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 92 – 94 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 9.96 (s, 2H, *H*-7), 8.04 (s, 1H, *H*-6), 3.05 (s, 12H, *H*-4), 2.13 (s, 3H, *H*-1).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 189.9 (*C*-7), 159.9 (*C*-3), 136.1 (*C*-6), 127.7 (*C*-2), 125.4 (*C*-5), 44.6 (*C*-4), 17.4 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2982, 2743, 2875, 2835, 2800, 1665, 1560, 1501, 1474, 1436, 1406, 1387, 1350, 1258, 1210, 1164, 1081, 964, 927, 800, 767, 725.

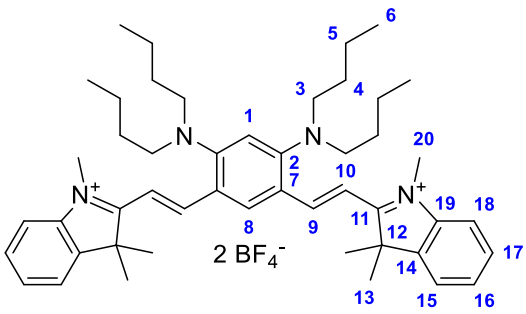
(E)-2-(2,4-bis(dibutylamino)-5-formylstyryl)-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodide ($CP3a_1$)



A solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B_N** (103.4 mg, 0.26 mmol, 1.0 equiv.), 1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indolium iodide **Ind** (176.3 mg, 0.58 mmol, 2.1 equiv.) and pyridine (52.6 mg, 0.67 mmol, 2.5 equiv.) in 10 mL of absolute Ethanol was refluxed for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2:Acetone as eluent (gradient from 99:1 to 98:2 to 95:5) to afford compound **$CP3a_1$** as the first fraction, as a red powder (58.5 mg, 87.1 µmol, 33%).

R*f* = 0.26 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 163 – 165 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 10.17 (s, 1H, *H*-27), 8.86 (s, 1H, *H*-8), 8.31 (d, $^3J_{9,10}$ = 15.9 Hz, 1H, *H*-9), 7.59 (d, $^3J_{10,9}$ = 15.9 Hz, 1H, *H*-10), 7.55–7.43 (m, 4H, *H*-15, *H*-16, *H*-17 and *H*-18), 6.41 (s, 1H, *H*-1), 4.31 (s, 3H, *H*-20), 3.39 (t, $^3J_{23,24}$ = 7.2 Hz, 4H, *H*-23), 3.26 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 4H, *H*-3), 1.79 (s, 6H, *H*-13), 1.66 – 1.57 (m, 4H, *H*-24), 1.54 – 1.47 (m, 4H, *H*-4),1.36–1.23 (m, 8H, *H*-5 and *H*-25), 0.94 – 0.85 (m, 12H, *H*-6 and *H*-26).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 189.0 (*C*-27), 180.4 (*C*-11), 159.2 (*C*-2), 156.7 (*C*-22), 151.4 (*C*-9), 142.1 (*C*-19), 141.9 (*C*-14), 141.8 (*C*-8), 129.6 (*C*-15 or *C*-16 or *C*-17 or *C*-18), 128.5 (*C*-15 or *C*-16 or *C*-17 or *C*-18), 123.0 (*C*-21), 122.5 (*C*-15 or *C*-16 or *C*-17 or *C*-18), 119.0 (*C*-7), 113.8 (*C*-15 or *C*-16 or *C*-17 or *C*-18), 109.2 (*C*-1), 107.1 (*C*-10), 53.6 (*C*-23), 53.2 (*C*-3), 51.3 (*C*-12), 36.1 (*C*-20), 29.8 (*C*-24), 29.0 (*C*-4), 27.8 (*C*-13), 20.4 (*C*-25), 20.2 (*C*-5), 14.0 (*C*-26), 13.9 (*C*-6). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2950, 2923, 2856, 1671, 1562, 1528, 1401, 1367, 1280, 1223, 1159, 1098, 1045, 1020, 977, 869, 819, 780, 762, 704, 677. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[2M-I]^+$ ($C_{72}H_{108}IN_6O_2^+$) 1215.7573, found 1215.7574.

2,2'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dibutylamino)-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium) bis(iodide) (CP3a)



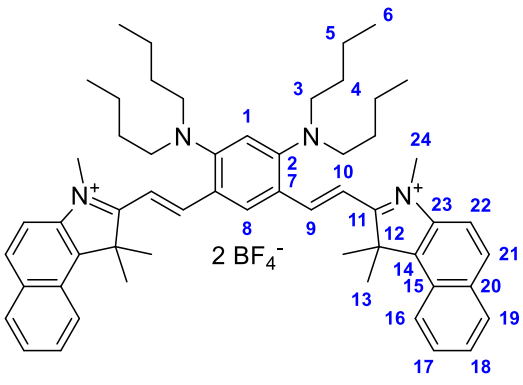
Method A: A solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B_N** (103.4 mg, 0.26 mmol, 1.0 equiv.), 1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indolium iodide **Ind** (176.3 mg, 0.58 mmol, 2.1 equiv.) and pyridine (52.6 mg, 0.67 mmol, 2.5 equiv.) in 10 mL of absolute EtOH was refluxed for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2:Acetone as eluent (gradient from 99:1 to 98:2 to 95:5)) to afford compound **CP3a** as the second fraction, as a red powder (4.7 mg, 4.92 µmol, 2%). The anion was then exchanged from iodide to tetrafluoroborate by using an aqueous solution of $NaBF_4$ (0.1 M) to wash a solution of the product in CH_2Cl_2.

Method B: To a solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B_N** (15.8 mg, 40.66 µmol, 1.0 equiv.), 1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indolium iodide **Ind** (25.7 mg, 85.38 µmol, 2.1 equiv.) in 1 mL of absolute EtOH was added a catalytic amount of ammonium acetate. The mixture was then heated at 70 °C for 6 hours. The solution was then cooled down to room temperature, and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2:Acetone 95:5 as eluent) to afford

compound **CP3a** as a red powder (31.8 mg, 36.36 µmol, 89%). The anion was then exchanged from iodide to tetrafluoroborate by using an aqueous solution of $NaBF_4$ (0.1 M) to wash a solution of the product in CH_2Cl_2.

R*f* = (2 I^-) 0.09 ; (2 BF_4^-) 0.46 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** (BF_4^-) 97 – 99 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, Acetone-*d*$_6$):** δ (ppm) = 9.44 (s, 1H, *H*-8), 8.45 (d, $^3J_{9,10}$ = 16.3 Hz, 2H, *H*-9), 8.30 (d, $^3J_{10,9}$ = 16.3 Hz, *H*-10), 7.89 – 7.81 (m, 4H, *H*-15 and *H*-17), 7.69 – 7.58 (m, 4H *H*-16 and *H*-18), 7.00 (s, 1H, *H*-1), 4.47 (s, 6H, *H*-20), 3.52 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 8H, *H*-3), 1.93 (s, 12H, *H*-13), 1.64 (qt, $^3J_{4;3}$ = 7.1 Hz, $^3J_{4,5}$ = 6.8 Hz, 8H, *H*-4), 1.40 – 1.25 (m, 8H, *H*-5), 0.89 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.0 Hz, 12H, *H*-6).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, Acetone-*d*$_6$):** δ (ppm) = 183.2 (*C*-11), 159.7 (*C*-2), 151.1 (*C*-9), 144.3 (*C*-19), 143.2 (*C*-14), 137.5 (*C*-8), 130.0 (*C*-15 or *C*-16 or *C*-17 or *C*-18), 129.8 (*C*-15 or *C*-16 or *C*-17 or *C*-18), 123.6 (*C*-15 or *C*-16 or *C*-17 or *C*-18), 123.2 (*C*-9), 115.3 (*C*-15 or *C*-16 or *C*-17 or *C*-18), 113.8 (*C*-1), 112.5 (*C*-10), 54.1 (*C*-3), 52.9 (*C*-12), 37.1 (*C*-20), 30.1 (*C*-4), 27.1 (*C*-13), 20.9 (*C*-5), 14.1 (*C*-6). **^{19}F NMR (377 MHz, Acetone-*d*$_6$)**: δ (ppm) = -150.2 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2956, 2925, 2858, 1995, 1561, 1521, 1459, 1371, 1282, 1257, 1162, 1102, 1032, 1018, 973, 926, 863, 800, 761, 704. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}I]^+$ ($C_{48}H_{68}IN_4^+$) 827.4483, found 827.4483 ; calculated for $[M\text{-}2I]^{2+}$ ($C_{48}H_{68}N_4^{2+}$) 350.2717, found 350.2716.

2,2'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dibutylamino)-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1,1,3-trimethyl-1H-benzo[e]indol-3-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP3b)



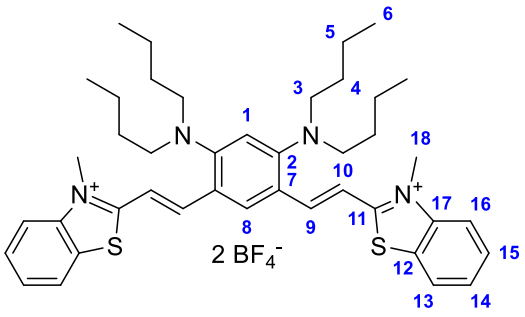
A solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B$_N$** (103.6 mg, 0.27 mmol, 1.0 equiv.), 1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-benzo[*e*]indolium iodide **BInd** (196.6 mg, 0.56 mmol, 2.1 equiv.) and two drops of pyridine (11.9 mg, 0.15 mmol) in 10 mL of absolute EtOH was refluxed for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, 200 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added to the mixture and the solution was stired at room temperature for 3 hours. Then, the solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2:Acetone as eluent (gradient from 98:2 to 95:5) to afford compound **CP3b** as a powder (8.9 mg, 9.13 µmol, 3%).

Method B: To a solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B$_N$** (18.2 mg, 46.83 µmol, 1.0 equiv.), 1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indolium iodide **Ind** (34.5 mg, 98.35 µmol, 2.1 equiv.) in 1 mL of absolute EtOH was added a catalytic amount of ammonium acetate. The

mixture was then heated at 70 °C for 6 hours. The solution was then cooled down to room temperature and 100 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added and the stirring was resumed for 2 hours at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2:Acetone 95:5 as eluent) to afford compound **CP3b** as a red powder (31.8 mg, 36.36 µmol, 89%).

R*f* = 0.34 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 107 – 109 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, Acetone-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.86 (s, 1H, *H*-8), 8.55 (d, $^3J_{9,10}$ = 16.1 Hz, 2H, *H*-9), 8.49 (d, $^3J_{16,17}$ = 8.3 Hz, 2H, *H*-16), 8.30 (d, $^3J_{21,22}$ = 8.8 Hz, 2H, *H*-21), 8.22 (d, $^3J_{19,18}$ = 8.3 Hz, 2H, *H*-19), 8.09 (d, $^3J_{22,21}$ = 9.4 Hz, 2H, *H*-22), 7.88 (d, $^3J_{10,9}$ = 16.3 Hz, 2H, *H*-10), 7.82 (t, $^3J_{17,16}$ = 8.0 Hz, $^3J_{17,18}$ = 7.8 Hz, 2H, *H*-17), 7.73 (t, $^3J_{18,17}$ = 7.8 Hz, $^3J_{18,19}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-18), 7.07 (s, 1H, *H*-1), 4.39 (s, 6H, *H*-24), 3.56 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 8H, *H*-3), 2.17 (s, 12H, *H*-13), 1.67 (qt, $^3J_{4,3}$ = 7.2 Hz, $^3J_{4,5}$ = 7.2 Hz, 8H, *H*-4), 1.37 (sext, $^3J_{5,4}$ = 7.4 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.8 Hz, 8H, *H*-5), 0.91 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.8 Hz, 12H, *H*-6).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, Acetone-*d*$_6$):** δ (ppm) = 183.9 (*C*-11), 159.6 (*C*-2), 150.3 (*C*-10), 138.8 (*C*-14), 135.3 (*C*-8), 134.7 (*C*-20), 132.2 (*C*-21), 131.2 (*C*-19), 129.3 (*C*-17), 128.3 (*C*-15), 128.0 (*C*-18), 124.0 (*C*-16), 123.6 (*C*-7), 114.3 (*C*-1), 113.7 (*C*-22), 110.9 (*C*-9), 54.7 (*C*-12), 54.2 (*C*-3), 35.3 (*C*-24), 30.1 (*C*-4), 26.8 (*C*-13), 21.0 (*C*-5), 14.2 (*C*-6). **^{19}F NMR (377 MHz, Acetone-*d*$_6$)**: δ (ppm) = -150.9 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2955, 2926, 2855, 2220, 1713, 1563, 1513, 1460, 1349, 1257, 1172, 1050, 1018, 975, 940, 897, 863, 805, 747. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2BF_4]^{2+}$ ($C_{56}H_{72}N_4^{2+}$) 400.2873, found 400.2868.

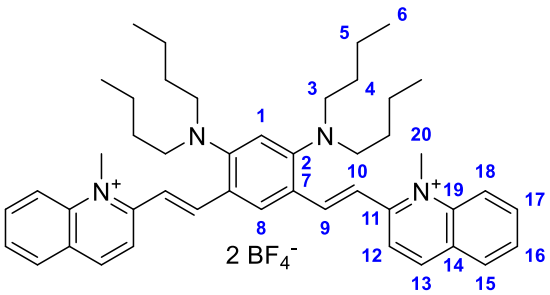
2,2'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dibutylamino)-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(3-methylbenzo[d]thiazol-3-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP3c)



A solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B$_N$** (105.4 mg, 0.27 mmol, 1.0 equiv.), 1,2-dimethylbenzothiazolium iodide **BTh** (165.8 mg, 0.57 mmol, 2.1 equiv.) and two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol) in 10 mL of absolute EtOH was stired at 95 °C for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, 200 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added to the mixture and the solution was stired at room temperature for 3 hours. Then the solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography (SiO_2, solid deposit, CH_2Cl_2:Acetone as eluent (gradient from 99:1 to 98:2 to 95:5)) to afford compound **CP3c** as a powder (109.4 mg, 0.13 mmol, 47%).

R*f* = 0.10 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 114 – 116 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.72 (s, 1H, *H*-8), 8.12 – 7.96 (m,6H, *H*-9, *H*-10 and *H*-16), 7.87 (d, $^3J_{13,14}$ = 8.4 Hz, 2H, *H*-13), 7.76 (t, $^3J_{14,15}$ = 7.6 Hz, $^3J_{14,13}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-14), 7.67 (t, $^3J_{15,14}$ = 7.7 Hz, $^3J_{15,16}$ = 7.7 Hz, 2H, *H*-15), 6.55 (s, 1H, *H*-1), 4.46 (s, 6H, *H*-18), 3.25 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 8H, *H*-3), 1.57 (qt, $^3J_{4,3}$ = 7.5 Hz, $^3J_{4,5}$ = 6.5 Hz, 8H, *H*-4), 1.30 (sext, $^3J_{5,4}$ = 7.5 Hz, $^3J_{5,6}$ = 6.8 Hz, 8H, *H*-5), 0.90 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.8 Hz, 12H, *H*-6).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 172.4 (*C*-11), 158.1 (*C*-2), 147.2 (*C*-9), 142.1 (*C*-17), 134.5 (*C*-8), 129.9 (*C*-14), 128.7 (*C*-15), 127.2 (*C*-12), 123.7 (*C*-16), 121.8 (*C*-7), 115.9 (*C*-13), 111.3 (*C*-1), 110.4 (*C*-10), 53.9 (*C*-3), 37.0 (*C*-18), 29.8 (*C*-4), 20.5 (*C*-5), 14.1 (*C*-6). **^{19}F NMR (377 MHz, $CDCl_3$)**: δ (ppm) = -151.6 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2951, 2923, 2858, 2072, 1555, 1503, 1451, 1413, 1376, 1333, 1258, 1275, 1216, 1162, 1046, 1019, 963, 830, 755, 680. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2BF_4]^{2+}$ ($C_{42}H_{56}N_4S_2^{2+}$) 340.1968, found 340.1971.

2,2'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dibutylamino)-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1-methylquinolin-1-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP3d)

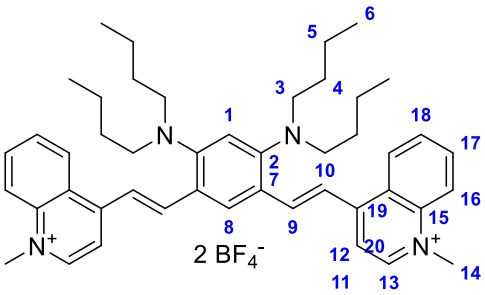


A solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B_N** (106.6 mg, 0.27 mmol, 1.0 equiv.), 1,2-dimethylquinolinium iodide **Qui** (164.3 mg, 0.57 mmol, 2.1 equiv.) and two drops of piperidine (14.4 mg, 0.15 mmol) in 10 mL of absolute EtOH was stired at 95 °C for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, 200 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added to the mixture and the solution was stired at room temperature for 3 hours. Then the solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography (SiO_2, solid deposit, CH_2Cl_2:Acetone as eluent (gradient from 99:1 to 98:2 to 95:5)) to afford compound **CP3d** as a powder (101.5 mg, 0.12 mmol, 44%).

R*f* = 0.16 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 191 – 193 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.97 (d, $^3J_{13,12}$ = 8.6 Hz, 2H, *H*-13), 8.51 (d, $^3J_{15,16}$ = 8.6 Hz, 2H, *H*-15), 8.45 (d, $^3J_{12,13}$ = 8.6 Hz, 2H, *H*-12), 8.37 (s, 1H, *H*-8), 8.33 (d, $^3J_{18,17}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-18), 8.16 (t, $^3J_{16,15}$ = 7.6 Hz, $^3J_{16,17}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-16), 8.06 (d, $^3J_{9,10}$ = 16.2 Hz, 2H, *H*-9), 7.91 (t, $^3J_{17,16}$ = 7.5 Hz, $^3J_{17,18}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-17), 7.86 (d, $^3J_{10,9}$ = 15.8 Hz, 2H, *H*-10), 6.77 (s, 1H, *H*-1), 4.54 (s, 6H, *H*-20), 3.25 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 8H, *H*-3), 1.49 (qt, $^3J_{4,3}$ = 6.5 Hz, $^3J_{4,5}$ = 6.8 Hz, 8H, *H*-4), 1.30 (sext, $^3J_{5,4}$ = 7.5 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.4 Hz, 8H, *H*-5), 0.80 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.3 Hz, 12H, *H*-6).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 156.3 (*C*-11), 155.2 (*C*-2), 144.1 (*C*-9), 143.8 (*C*-13), 139.3 (*C*-19), 134.8 (*C*-16), 132.6 (*C*-8), 130.1 (*C*-18), 128.8 (*C*-17), 127.5

(*C*-14), 122.0 (*C*-7), 120.7 (*C*-12), 119.2 (*C*-15), 116.6 (*C*-10), 112.2 (*C*-1), 52.9 (*C*-3), 43.8 (*C*-20), 29.1 (*C*-4), 19.9 (*C*-5), 13.9 (*C*-6). **^{19}F NMR (377 MHz, DMSO-*d*$_6$)**: δ (ppm) = -148.2 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2955, 2924, 2861, 2005, 1590, 1551, 1516, 1466, 1385, 1353, 1306, 1286, 1246, 1216, 1189, 1154, 1103, 1050, 1030, 977, 944, 913, 863, 830, 766, 753, 706, 668. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-2BF_4]^{2+}$ ($C_{46}H_{60}N_4^{2+}$) 334.2404, found 334.2400.

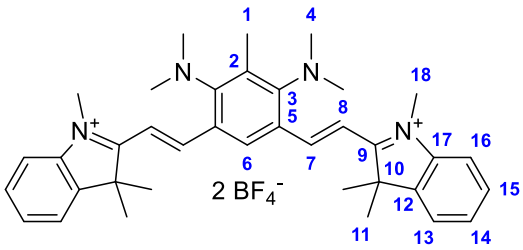
4,4'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dibutylamino)-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1-methylquinolin-1-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP3e)



A solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B$_N$** (103.8 mg, 0.27 mmol, 1.0 equiv.), 1,4-dimethylquinolinium iodide **Lep** (159.9 mg, 0.57 mmol, 2.1 equiv.) and two drops of piperidine (14.4 mg, 0.15 mmol) in 10 mL of absolute EtOH was stired at 95 °C for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, 200 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added to the mixture and the solution was stired at room temperature for 3 hours. Then the solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography (SiO_2, solid deposit, CH_2Cl_2:Acetone as eluent (gradient from 99:1 to 98:2 to 95:5)) to afford compound **CP3e** as a powder (78.5 mg, 94.5 µmol, 35%).

R*f* = 0.63 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 8:2). **M. P.:** 149 – 151°C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 9.24 (d, $^3J_{13,12}$ = 6.7 Hz, 2H, *H*-13), 9.02 (d, $^3J_{16,17}$ = 8.6 Hz, 2H, *H*-16), 8.53 (s, 1H, *H*-8), 8.46 (d, $^3J_{19,18}$ = 8.6 Hz, 2H, *H*-19), 8.36 (d, $^3J_{12,13}$ = 6.5 Hz, 2H, *H*-12), 8.33–8.25 (m, 4H, *H*-18 and *H*-9), 8.11–8.04 (m, 4H, *H*-17 and *H*-10), 6.84 (s, 1H, *H*-1), 4.54 (s, 6H, *H*-14), 3.22 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.3 Hz, 8H, *H*-3), 1.51 (qt, $^3J_{4,3}$ = 7.0 Hz, $^3J_{4,5}$ = 6.5 Hz, 8H, *H*-4), 1.24 (sext, $^3J_{5,4}$ = 7.6 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.1 Hz, 8H, *H*-5), 0.81 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.0 Hz, 12H, *H*-6).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 154.3 (*C*-2), 153.1 (*C*-11), 148.0 (*C*-13), 140.2 (*C*-10), 138.8 (*C*-15), 135.0 (*C*-18), 130.7 (*C*-8), 129.2 (*C*-17), 126.4 (*C*-16), 126.2 (*C*-20), 123.5 (*C*-7), 119.5 (*C*-19), 117.7 (*C*-9), 115.5 (*C*-12), 112.7 (*C*-1), 53.0 (*C*-3), 44.6 (*C*-14), 29.1 (*C*-4), 19.9 (*C*-5), 13.8 (*C*-6). **^{19}F NMR (377 MHz, DMSO-*d*$_6$)**: δ (ppm) = -148.1 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2952, 2924, 2856, 2122, 2087, 1996, 1935, 1719, 1586, 1542, 1531, 1491, 1439, 1396, 1366, 1342, 1219, 1168, 1050, 1034, 981, 865, 817, 760, 708. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-2BF_4]^{2+}$ ($C_{46}H_{60}N_4^{2+}$) 334.2404, found 334.2401.

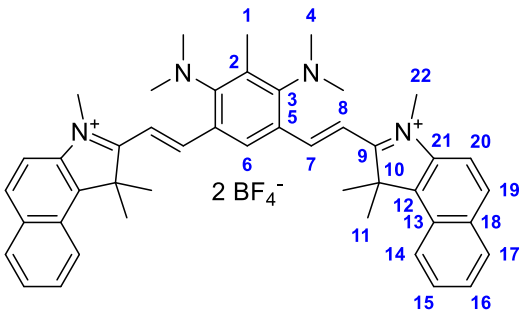
2,2'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP3'a)



To a solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T_N** (17.6 mg, 75.12 µmol, 1.0 equiv.), 1,1,2,3-tetramethylindolium iodide **Ind** (47.5 mg, 157.7 µmol, 2.1 equiv.) in 1 mL of absolute EtOH was added a catalytic amount of ammonium acetate. The mixture was then heated at 70 °C for 6 hours. The solution was then cooled down to room temperature and 200 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added and the stirring was resumed for 2 hours at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, gradient from CH_2Cl_2:Acetone 9:1 to 8:2) to afford compound **CP3'a** as a red powder (20.5 mg, 28.98 µmol, 39%).

R*f* = 0.14 (SiO_2, CH_2Cl_2:Acetone, 8:2). **M. P.:** 174 – 176 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, Acetone-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.65 (s, 1H, *H*-6), 8.50 (d, $^3J_{7,8}$ = 16.5 Hz, 2H, *H*-7), 7.91 (d, $^3J_{16,15}$ = 7.1 Hz, $^4J_{16,14}$ = 1.5 Hz, *H*-16), 7.85 (d, $^3J_{13,14}$ = 6.6 Hz, $^4J_{13,15}$ = 1.7 Hz, 2H, *H*-13), 7.78 (d, $^3J_{8,7}$ = 16.6 Hz, 2H, *H*-8), 7.66 (m, 4H *H*-15 and *H*-14), 4.28 (s, 6H, *H*-18), 3.21 (s, 12H, *H*-4), 2.27 (s, 3H, *H*-1), 1.92 (s, 12H, *H*-11). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, Acetone-*d*$_6$):** δ (ppm) = 183.3 (*C*-9), 161.2 (*C*-3), 152.7 (*C*-7), 144.4 (*C*-17), 143.3 (*C*-12), 131.9 (*C*-6), 130.6 (*C*-2), 130.2 (*C*-15 and *C*-14), 127.6 (*C*-5), 123.7 (*C*-13), 115.7 (*C*-16), 112.7 (*C*-8), 53.3 (*C*-10), 45.2 (*C*-4), 35.0 (*C*-18), 27.0 (*C*-11), 18.0 (*C*-1). **^{19}F NMR (377 MHz, DMSO-*d*$_6$)**: δ (ppm) = -151.2 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2974, 2913, 2012, 1603, 1518, 1477, 1469, 1406, 1358, 1302, 1289, 1268, 1231, 1160, 1050, 1034, 968, 860, 809, 763. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2BF_4]^{2+}$ ($C_{48}H_{68}IN_4^+$) 273.1856, found 273.1857.

2,2'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1,1,3-trimethyl-1H-benzo[e]indol-3-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP3'b)

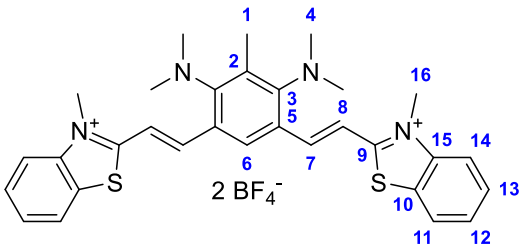


To a solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T_N** (18.4 mg, 78.53 µmol, 1.0 equiv.), 1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-benzo[*e*]indolium iodide **BInd** (57.9 mg, 164.9 µmol, 2.1 equiv.) in 1 mL of absolute EtOH was added a catalytic amount of ammonium acetate. The mixture was then heated at 70 °C for 6 hours. The solution was then cooled down to room temperature and 200 µL of HBF_4 (48%,

aqueous) were added and the stirring was resumed for 2 hours at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure. The crude was further purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2:Acetone 9:1 as eluent) to afford compound **CP3'b** as a red powder (22.5 mg, 27.42 µmol, 35%).

R*f* = 0.34 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 185 – 187 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, Acetone-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.89 (s, 1H, *H*-6), 8.59 (d, $^3J_{9,10}$ = 15.8 Hz, 2H, *H*-7), 8.48 (d, $^3J_{17,16}$ = 8.7 Hz, 2H, *H*-17), 8.31 (d, $^3J_{20,19}$ = 9.0 Hz, 2H, *H*-20), 8.23 (d, $^3J_{14,15}$ = 8.7 Hz, 2H, *H*-14), 8.11 (d, $^3J_{19,20}$ = 9.0 Hz, 2H, *H*-19), 8.02 (d, $^3J_{8,7}$ = 16.0 Hz, 2H, *H*-8), 7.83 (t, $^3J_{15,14}$ = 7.3 Hz, $^3J_{15,16}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-15), 7.73 (t, $^3J_{16,15}$ = 7.2 Hz, $^3J_{16,17}$ = 8.3 Hz, 2H, *H*-16), 4.50 (s, 6H, *H*-22), 3.24 (s, 12H, *H*-4), 2.30 (s, 3H, *H*-1), 2.19 (s, 12H, *H*-11). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, Acetone-*d*$_6$):** δ (ppm) = 184.3 (*C*-9), 160.9 (*C*-3), 151.4 (*C*-7), 140.7 (*C*-21), 139.2 (*C*-18), 134.7 (*C*-13), 132.2 (*C*-20 and *C*-6), 131.2 (*C*-14), 130.9 (*C*-2), 129.4 (*C*-15), 128.3 (*C*-12), 128.1 (*C*-16), 127.7 (*C*-), 124.0 (*C*-17), 113.8 (*C*-19), 112.9 (*C*-8), 54.9 (*C*-10), 45.2 (*C*-4), 36.4 (*C*-22), 26.9 (*C*-11), 18.0 (*C*-6). **^{19}F NMR (377 MHz, Acetone-*d*$_6$)**: δ (ppm) = -151.7 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2879, 2795, 2340, 2067, 1595, 1560, 1509, 1459, 1407, 1351, 1301, 1261, 1238, 1210, 1160, 1092, 1049, 1031, 970, 940, 897, 865, 806, 789, 841, 685. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2BF_4]^{2+}$ ($C_{45}H_{50}N_4^{2+}$) 323.2012, found 323.2012.

2,2'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(3-methylbenzo[d]thiazol-3-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP3'c)

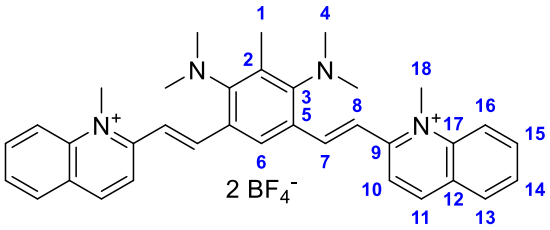


A solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T$_N$** (80.9 mg, 345.3 µmol, 1.0 equiv.), 1,2-dimethylbenzothiazolium iodide **BTh** (211.1 mg, 725.1 µmol, 2.1 equiv.) and two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol) in 10 mL of absolute EtOH was stired at 95 °C for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, 200 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added to the mixture and the solution was stired at room temperature for 2 hours. The resulting precipitate was then collected by filtration and washed with EtOH and Et_2O to afford **CP3'c** as a brown powder (181.3 mg, 258.9 µmol, 75%).

R*f* = 0.13 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 95:5). **M. P.:** 215 – 217 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.42 (s, 1H, *H*-6), 8.39 (d, $^3J_{14,13}$ = 8.3 Hz, 2H, *H*-14), 8.23 (d, $^3J_{11,12}$ = 8.6 Hz, 2H, *H*-11), 8.12 (d, $^3J_{7,8}$ = 15.7 Hz, 2H, *H*-7), 7.91 (d, $^3J_{8,7}$ = 15.6 Hz, 2H, *H*-8), 7.89 (d, $^3J_{12,11}$ = 7.9 Hz, $^3J_{12,13}$ = 7.5 Hz, 2H, *H*-12), 7.80 (d, $^3J_{13,14}$ = 7.9 Hz, $^3J_{13,12}$ = 7.5 Hz, 2H, *H*-13), 4.38 (s, 6H, *H*-16), 3.09 (s, 12H, *H*-4), 2.16 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 172.2 (*C*-9), 158.3 (*C*-3), 146.3 (*C*-7), 142.2 (*C*-15), 129.4 (*C*-12 and *C*-6), 129.1 (*C*-2), 128.3 (*C*-13), 127.4 (*C*-5), 124.6 (*C*-10), 124.2 (*C*-5), 116.8 (*C*-11), 111.7

(*C*-8), 44.4 (*C*-4), 36.7 (*C*-16), 17.4 (*C*-1). **^{19}F NMR (377 MHz, DMSO-*d*$_6$)**: δ (ppm) = -148.2 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2992, 2786, 2121, 2085, 1996, 1653, 1603, 1571, 1555, 1502, 1450, 1398, 1346, 1301, 1278, 1239, 1153, 1094, 943, 821, 762. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2BF_4]^{2+}$ ($C_{31}H_{34}N_4S_2^{2+}$) 263.1107, found 263.1108.

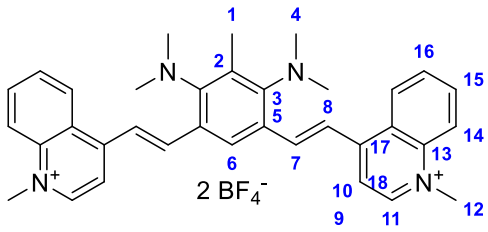
2,2'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1-methylquinolin-1-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP3'd)



A solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T_N** (60.9 mg, 259.9 µmol, 1.0 equiv.), 1,2-dimethylquinolinium iodide **Qui** (155.6 mg, 545.8 µmol, 2.1 equiv.) and two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol) in 6 mL of absolute EtOH was stired at 95 °C for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, 200 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added to the mixture and the solution was stired at room temperature for 2 hours. The resulting precipitate was then collected by filtration and washed with EtOH and Et_2O to afford **CP3'd** as a brown powder (171.3 mg, 248.9 µmol, 96%).

R*f* = 0.24 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 9:1). **M. P.:** 229 – 231 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 9.02 (d, $^3J_{11,10}$ = 8.9 Hz, 2H, *H*-11), 8.62 (d, $^3J_{13,14}$ = 8.9 Hz, 2H, *H*-13), 8.56 (d, $^3J_{10,11}$ = 8.9 Hz, 2H, *H*-10), 8.38 (d, $^3J_{16,15}$ = 8.4 Hz, 2H, *H*-16), 8.31 (s, 1H, *H*-6), 8.35–8.15 (m, 4H, *H*-14 and *H*-7), 7.96 (t, $^3J_{15,16}$ = 7.6 Hz, $^3J_{15,14}$ = 7.2 Hz, 2H, *H*-15), 7.87 (d, $^3J_{8,7}$ = 15.8 Hz, 2H, *H*-8), 4.61 (s, 6H, *H*-18), 3.07 (s, 12H, *H*-4), 2.18 (s, 3H, *H*-1).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 157.0 (*C*-3), 156.3 (*C*-9), 145.3 (*C*-7), 143.9 (*C*-11), 139.3 (*C*-17), 134.8 (*C*-14), 130.1 (*C*-16), 129.6 (*C*-2), 128.8 (*C*-15), 128.4 (*C*-6), 127.7 (*C*-12), 126.1 (*C*-5), 121.1 (*C*-13), 119.3 (*C*-10), 117.6 (*C*-8), 44.1 (*C*-4), 40.0 (*C*-18), 17.1 (*C*-1). **^{19}F NMR (377 MHz, DMSO-*d*$_6$)**: δ (ppm) = -148.1 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3651, 2980, 2942, 2865, 2832, 2781, 2138, 2093, 2069, 1968, 1924, 1870, 1734, 1717, 1700, 1684, 1654, 1591, 1545, 1513, 1466, 1435, 1398, 1374, 1356, 1343, 1302, 1222, 1149, 1087, 1056, 1000, 967, 946, 901, 862, 826, 810, 797, 775, 762, 748, 721, 671. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M\text{-}2BF_4]^{2+}$ ($C_{35}H_{38}N_4^{2+}$) 257.1543, found 257.1544.

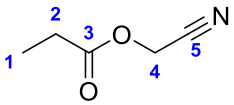
4,4'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(1-methylquinolin-1-ium) bis(tetrafluoroborate) (CP3'e)



A solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T_N** (48.6 mg, 207.4 µmol, 1.0 equiv.), 1,4-dimethylquinolinium iodide **Lep** (124.2 mg, 435.6 µmol, 2.1 equiv.) and two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol) in 10 mL of absolute EtOH was stired at 95 °C for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, 200 µL of HBF_4 (48%, aqueous) were added to the mixture and the solution was stired at room temperature for 2 hours. The resulting precipitate was then collected by filtration and washed with EtOH and Et_2O to afford **CP3'd** as a brown powder (132.1 mg, 191.9 µmol, 93%).

R*f* = 0.09 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 9:1). **M. P.:** 189 – 191 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 9.25 (d, $^3J_{11,10}$ = 6.6 Hz, 2H, *H*-11), 9.04 (d, $^3J_{14,15}$ = 8.8 Hz, 2H, *H*-14), 8.52 (d, $^3J_{10,11}$ = 6.2 Hz, 2H, *H*-10), 8.46 (d, $^3J_{17,16}$ = 8.8 Hz, 2H, *H*-17), 8.41 (s, 1H, *H*-6), 8.32–8.23 (m, 4H, *H*-16 and *H*-7), 8.15 (d, $^3J_{8,7}$ = 16.8 Hz, 2H, *H*-8), 8.10 (t, $^3J_{15,14}$ = 8.5 Hz, $^3J_{15,16}$ = 6.3 Hz, 2H, *H*-15), 4.55 (s, 6H, *H*-12), 3.03 (s, 12H, *H*-4), 2.15 (s, 3H, *H*-1).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** One carbone missing (*C*-2) ; δ (ppm) = 155.8 (*C*-2), 153.1 (*C*-9), 148.1 (*C*-11), 141.3 (*C*-8), 138.8 (*C*-13), 135.0 (*C*-16), 129.3 (*C*-15), 127.6 (*C*-5), 126.7 (*C*-6), 126.5 (*C*-14), 126.3 (*C*-18), 119.5 (*C*-17), 118.6 (*C*-7), 116.0 (*C*-10), 44.6 (*C*-12), 43.9 (*C*-4), 16.7 (*C*-1). **^{19}F NMR (377 MHz, DMSO-*d*$_6$)**: δ (ppm) = -148.1 (BF_4^-). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3676, 3650, 2880, 2787, 1993, 1700, 1654, 1616, 1594, 1542, 1490, 1408, 1364, 1348, 1305, 1228, 1160, 1049, 1031, 866, 840, 762. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M-2BF_4]^{2+}$ ($C_{35}H_{38}N_4^{2+}$) 257.1543, found 257.1543.

Ethyl cyanoacetate (CAE)

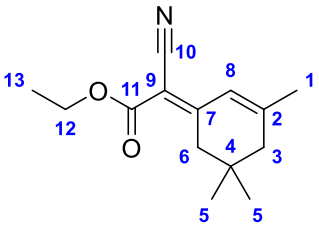


Cyanoacetic acid **CAH** (20.18 g, 237.2 mmol, 1.0 equiv.), sulfuric acid (1.32 mL, 23.7 mmol, 0.1 equiv.) were dissolved in 85 mL of absolute EtOH. The mixture was stirred at reflux overnight, then the solution was cooled down to room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure, then te residu was dissolved in AcOEt, washed with water (3 times), the organic layer was dried of anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to yield **CAE** as a yellow oil (23.2578 g, 205.6 mmol, 87%).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.27 (qd, $^3J_{2,1}$ = 7.2 Hz, 2H, *H*-2), 3.45 (s, 2H, *H*-4), 1.32 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.0 Hz, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 163.1 (*C*-3),

113.8 (*C*-5), 63.2 (*C*-4), 24.9 (*C*-2), 14.1 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2985, 2939, 2267, 1740, 1473, 1399, 1371, 1334, 1260, 1192, 1098, 1025, 936, 853, 787.

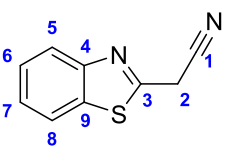
Ethyl-2-cyano-2-(3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-ylidene)acetate (CAIso)



This procedure was adapted from the literature.[277] Ammonium formate (187.9 mg, 2.98 mmol, 0.15 equiv.), acetic acid (357.9 mg, 0.60 mmol, 0.3 equiv.), ethyl cyanoacetate (**CAE**) (2.472 g, 21.9 mmol, 1.1 equiv.) and 3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-one **Iso** (2.746 g, 19.9 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 80 mL of anhydrous toluene. The flask was equipped with a Dean-Stark apparatus, and the mixture was stirred at refluxed for 24 hours, then the solution was cooled down to room temperature, diluted with water and extracted with AcOEt. The organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residu was further purified by column chromatography (SiO_2, Petroleum Ether:AcOEt 95:5) to yield **CAIso** as a yellow oil (458.9 mg, 1.97 mmol, 10%).

R*f* = 0.57 (SiO_2, Petroleum Ether:AcOEt, 95:5). **Isomere E: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 6.67 (s, 1H, *H*-8), 4.30 – 4.21 (m, 2H, *H*-12), 2.89 (s, 2H, *H*-3), 2.09 (s, 2H, *H*-6), 1.98 (s, 3H, *H*-1), 1.35 (t, $^3J_{13,12}$ = 7.0 Hz, 3H, *H*-13), 0.97 (s, 6H, *H*-5). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 167.5 (*C*-11), 163.3 (*C*-7), 157.2 (*C*-2), 122.9 (*C*-8), 117.2 (*C*-10), 98.9 (*C*-9), 61.5 (*C*-12), 45.4 (*C*-3), 40.3 (*C*-6), 31.9 (*C*-4), 28.3 (*C*-5), 25.4 (*C*-1), 14.3 (*C*-13). **Isomere Z: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.61 (s, 1H, *H*-8), 4.30 – 4.21 (m, 2H, *H*-12), 2.54 (s, 2H, *H*-3), 2.11 (s, 2H, *H*-6), 1.97 (s, 3H, *H*-1), 1.35 (t, $^3J_{13,12}$ = 7.0 Hz, 3H, *H*-13), 0.99 (s, 6H, *H*-5). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 166.1 (*C*-11), 162.6 (*C*-7), 156.8 (*C*-2), 120.6 (*C*-8), 116.4 (*C*-10), 98.2 (*C*-9), 61.5 (*C*-12), 45.8 (*C*-3), 44.4 (*C*-6), 32.1 (*C*-4), 28.1 (*C*-5), 25.6 (*C*-1), 14.3 (*C*-13). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2959, 2904, 2871, 2213, 1718, 1618, 1549, 1383, 1367, 1339, 1313, 1291, 1227, 1145, 1100, 1040, 1018, 893, 847, 773, 713.

2-(benzo[d]thiazol-2-yl)acetonitrile (BThCN)

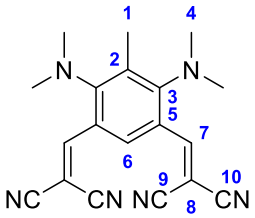


This procedure was adapted from the literature.[328] Malononitrile **Mal** (1.268 g, 19.2 mmol, 2.0 equiv.) and 2-aminothiophenol **65** (1.2015 g, 9.6 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in a mixture of 8 mL and 1 mL of absolute ethanol and acetic acid respectively. The mixture was stirred at room temperature for 20 minutes, then the resulting precipitate was collected by filtration,

which was then washed with water, then with *n*-pentane, to yield **BThCN** as a yellow powder (1.6125 g, 9.26 mmol, 96%).

R*f* = 0.43 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 97 – 99 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 8.13 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.6 Hz,1H, *H*-5), 8.03 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.0 Hz, 1H, *H*-8), 7.55 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.6 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.6 Hz, 1H, *H*-6), 7.48 (t, $^3J_{7,8}$ = 7.6 Hz, $^3J_{7,6}$ = 7.4 Hz, 1H, *H*-7), 4.75 (s, 2H, *H*-2). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 160.6 (*C*-3), 152.3 (*C*-4), 135.1 (*C*-9), 126.6 (*C*-7), 125.6 (*C*-6), 122.6 (*C*-8), 122.4 (*C*-5), 116.6 (*C*-1), 22.4 (*C*-2). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3053, 2955, 2921, 2252, 1560, 1513, 1454, 1432, 1388, 1308, 1277, 129, 1207, 1165, 1109, 1059, 1013, 933, 905, 879, 811, 762, 723, 707.

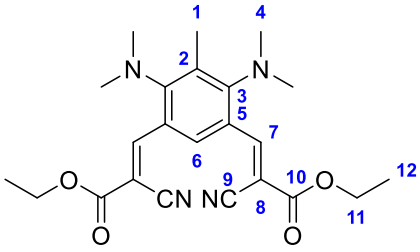
2,2'-((4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)bis(methaneylylidene))dimalononitrile (CP4'a)



To a solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T$_N$** (25.4 mg, 108.4 µmol, 1.0 equiv.) and malononitrile **Mal** (15.0 mg, 227.7 µmol, 2.1 equiv.) in 1.0 mL of absolute EtOH were added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The mixture was then allowed to stir at room temperature for 1 hour. The formed precipitate was filtered and washed with *n*-pentane to yield **CP4'a** as an orange powder (28.3 mg, 85.56 µmol, 79%).

R*f* = 0.69 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 180 – 182 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.31 (s, 1H, *H*-6), 7.76 (s, 2H, *H*-7), 3.04 (s, 12H, *H*-4), 2.12 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 160.2 (*C*-3), 157.8 (*C*-7), 130.6 (*C*-6), 128.6 (*C*-2), 124.5 (*C*-5), 114.5 (*C*-10 or *C*-9), 112.5 (*C*-10 or *C*-9), 80.9 (*C*-8), 44.9 (*C*-4), 18.0 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3023, 2991, 2799, 2293, 2266, 2225, 1575, 1558, 1522, 1507, 1465, 1401, 1363, 1269, 1218, 1169, 1095, 1046, 1002, 968, 950, 888, 791, 761, 730. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+Na]^+$ ($C_{19}H_{18}N_6Na^+$) 353.1485, found 353.1486.

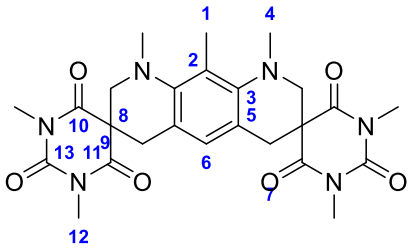
Diethyl 3,3'-(4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)(2E,2'E)-bis(2-cyanoacrylate) (CP4'a)



To a solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T_N** (57.3 mg, 245 µmol, 1.0 equiv.) and ethyl cyanoacetate **CAE** (58.1 mg, 514 µmol, 2.1 equiv.) in 1.0 mL of absolute EtOH were added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol). The mixture was then allowed to stir at room temperature for 1 hour. The formed precipitate was filtered and washed with *n*-pentane to yield **CP4'a** as an orange powder (81.2 mg, 191 µmol, 78%).

R*f* = 0.21 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 138 – 140 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.43 (s, 1H, *H*-6), 8.30 (s, 2H, *H*-7), 4.36 (qd, $^3J_{11,12}$ = 7.3 Hz, 4H, *H*-11), 3.00 (s, 12H, *H*-4), 2.11 (s, 3H, *H*-1), 1.39 (t, $^3J_{12,11}$ = 7.1 Hz, 6H, *H*-12). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 163.5 (*C*-10), 159.4 (*C*-3), 154.0 (*C*-7), 130.7 (*C*-6), 122.9 (*C*-5), 115.5 (*C*-2), 101.5 (*C*-9), 78–77 (*C*-8), 62.5 (*C*-11), 44.5 (*C*-4), 17.8 (*C*-1), 14.3 (*C*-12). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2970, 2848, 2797, 2220, 2139, 2085, 1716, 1654, 1600, 1560, 1524, 1499, 1472, 1448, 1402, 1359, 1286, 1258, 1220, 1195, 1161, 1078, 1009, 992, 960, 945, 889, 871, 843, 762, 661. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{23}H_{29}N_4O_4^+$) 425.2183, found 425.2183.

1,1',1'',3,3'',9',10'-heptamethyl-1',6',8',9'-tetrahydro-2H,2'H,2''H,4'H-dispiro[pyrimidine-5,3'-pyrido[3,2-g]quinoline-7',5''-pyrimidine]-2,2'',4,4'',6,6''(1H,1''H,3H,3''H)-hexaone (ds-CP4'c)

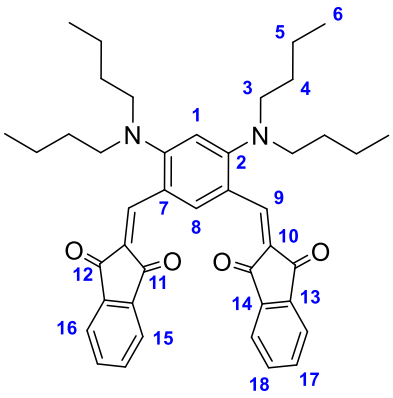


A solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T_N** (33.2 mg, 141.7 µmol, 1.0 equiv.), 1,3-dimethylbarbituric acid **Barbi** (48.7 mg, 311.7 µmol, 2.2 equiv.), acetic acid (3.4 mg, 56.68 µmol, 0.4 equiv.) and piperidine (4.8 mg, 56.68 µmol, 0.4 equiv.) in 1.0 mL of absolute EtOH was refluxed for 1 hour. The mixture was then cooled down to room temperature and the resulting precipitate was collected by filtration and washed with *n*-pentane to yield **ds-CP4'c** as a white powder (50.2 mg, 98.33 µmol, 76%).

R*f* = 0.66 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 97:3). **M. P.:** 319 – 321 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 6.89 (s, 1H, *H*-6), 3.52 (s, 4H, *H*-9), 3.40 (s, 4H, *H*-7), 3.34 (s, 12H, *H*-12), 2.81 (s, 6H, *H*-4), 2.10 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 170.5 (*C*-11 and *C*-10), 151.7 (*C*-13), 144.0 (*C*-3), 126.2 (*C*-6), 121.2 (*C*-2), 119.5 (*C*-5), 63.0 (*C*-9), 51.3 (*C*-8), 43.8 (*C*-4), 30.4 (*C*-7), 29.2 (*C*-12), 16.0 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2942, 1743, 1666, 1440, 1414, 1370, 1336, 1266, 1245, 1216, 1123, 1089, 1047, 1025, 984, 962, 930, 908,

878, 788, 757, 670, 687. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+Na]^+$ ($C_{25}H_{30}N_6NaO_6^+$) 533.2119, found 533.2119.

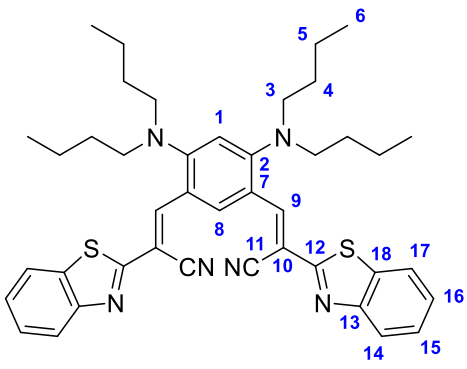
2,2'-((4,6-bis(dibutylamino)-1,3-phenylene)bis(methaneylylidene))bis(1H-indene-1,3(2H)-dione) (CP4d)



A solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B_N** (72.2 mg, 185.8 µmol, 1.0 equiv.), 1,3-indandione **Inda** (57.0 mg, 390.2 µmol, 2.1 equiv.), acetic acid (23.4 mg, 390.2 µmol, 2.1 equiv.) and *N*-cyclohexylamine (38.7 mg, 390.2 µmol, 2.1 equiv.) in 1.0 mL of anhydrous toluene. The solvent was then evaporated under reduced pressure and the crude was further purified by silical gel column chromatography, using gradient from 9:1 Petroluem Ether:Et_2O to 7:3, to yield **CP4d** as a bright red powder (51.2 mg, 79.40 µmol, 43%).

R*f* = 0.40 (SiO_2, Petroluem Ether:Et_2O, 5:5). **M. P.:** 147 – 149 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 9.77 (s, 1H, *H*-8), 8.01 (s, 2H, *H*-9), 8.00–7.96 (m, 2H, *H*-18 or *H*-17), 7.96–7.93 (m, 4H, *H*-18 or *H*-17), 7.77–7.71 (m, 4H, *H*-16 and *H*-15), 6.44 (s, 1H, *H*-1), 3.26 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.7 Hz, 8H, *H*-3), 1.63 (qt, $^3J_{4,3}$ = 7.5 Hz, $^3J_{4,5}$ = 7.1 Hz, 8H, *H*-4), 1.29 (sext, $^3J_{5,4}$ = 7.1 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.1 Hz, 8H, *H*-5), 0.89 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.1 Hz, 12H, *H*-6). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 191.6 (*C*-12 or *C*-11), 189.0 (*C*-12 or *C*-11), 159.5 (*C*-2), 144.3 (*C*-9), 142.5 (*C*-14 or *C*-13), 142.1 (*C*-8), 140.3 (*C*-14 or *C*-13), 134.8 (*C*-18 or *C*-17), 134.4 (*C*-18 or *C*-17), 124.8 (*C*-10), 123.3 (*C*-16 or *C*-15), 122.8 (*C*-16 or *C*-15), 118.2 (*C*-7), 107.6 (*C*-1), 54.1 (*C*-3), 29.9 (*C*-4), 20.5 (*C*-5), 14.0 (*C*-6). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2956, 2930, 2885, 2004, 1719, 1675, 1579, 1528, 1508, 1459, 1349, 1329, 1286, 1232, 1212, 1179, 1142, 1118, 1020, 964, 936, 812, 789, 734, 702, 662. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+Na]^+$ ($C_{42}H_{48}N_2NaO_4^+$) 667.3506, found 667.3503.

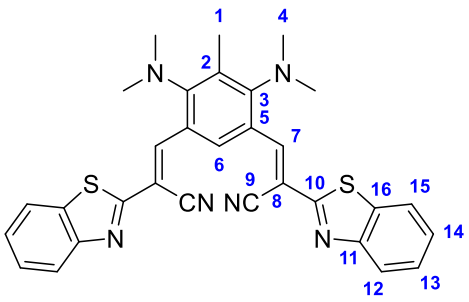
(2E,2'E)-3,3'-(4,6-bis(dibutylamino)-1,3-phenylene)bis(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)acrylonitrile) (CP4e)



To a solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B_N** (43.8 mg, 112.7 µmol, 1.0 equiv.) and 2-(benzo[d]thiazol-2-yl)acetonitrile **BThCN** (41.2 mg, 236.7 µmol, 2.1 equiv.) in 5.0 mL of absolute EtOH was added 0.5 mL of Et_3N. The mixture was stirred at reflux for 3 hours, then it was cooled down to room temperature, diluted with 50 mL of H_2O and filtered. The filtrate was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed with brine, dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was further purified by silical gel column chromatography, using gradient from 95:5 Petroluem Ether:Et_2O to 85:15, to yield **CP4e** as an orange powder (31.3 mg, 44.65 µmol, 40%).

R*f* = 0.38 (SiO_2, Petroluem Ether:Et_2O, 7:3). **M. P.:** ~220 °C (decomp. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.84 (s, 1H, *H*-8), 8.31 (s, 2H, *H*-9), 8.07 (d, $^3J_{14,15}$ = 8.4 Hz, 2H, *H*-14), 7.89 (d, $^3J_{17,16}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-17), 7.50 (t, $^3J_{15,14}$ = 7.9 Hz, $^3J_{15,16}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-15), 7.40 (t, $^3J_{16,17}$ = 7.9 Hz, $^3J_{16,15}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-16), 6.64 (s, 1H, *H*-1), 3.19 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.2 Hz, 8H, *H*-3), 1.60 (qt, $^3J_{4,3}$ = 7.2 Hz, $^3J_{4,5}$ = 8.4 Hz, 8H, *H*-4), 1.29 (sext, $^3J_{5,4}$ = 8.5 Hz, $^3J_{5,6}$ = 6.8 Hz, 8H, *H*-5), 0.88 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.2 Hz, 12H, *H*-6). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 163.9 (*C*-12), 156.6 (*C*-2), 154.0 (*C*-13), 145.1 (*C*-9), 135.0 (*C*-18), 132.2 (*C*-8), 126.8 (*C*-15), 125.7 (*C*-16), 123.6 (*C*-14), 121.7 (*C*-17), 120.0 (*C*-7), 116.6 (*C*-11), 105.6 (*C*-1), 103.3 (*C*-10), 53.9 (*C*-3), 29.8 (*C*-4), 20.5 (*C*-5), 14.0 (*C*-6). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3903, 3802, 3676, 3650, 3060, 2957, 2933, 2868, 2216, 1717, 1700, 1684, 1654, 1596, 1577, 1559, 1498, 1458, 1436, 1374, 1339, 1279, 1213, 1154, 1110, 1014, 979, 948, 891, 793, 758, 729, 692, 677. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{42}H_{49}N_6S_2^+$) 701.3455, found 701.3454.

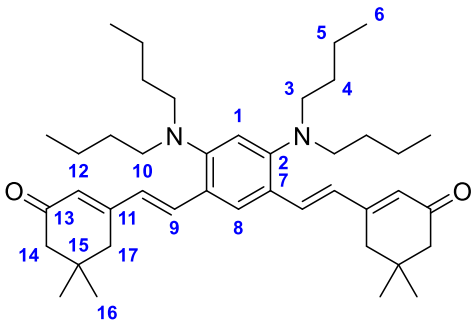
(2E,2'E)-3,3'-(4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)bis(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)acrylonitrile) (CP4'e)



To a solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T_N** (24.3 mg, 103.7 µmol, 1.0 equiv.) and 2-(benzo[d]thiazol-2-yl)acetonitrile **BThCN** (38.0 mg, 217.8 µmol, 2.1 equiv.) in 5.0 mL of absolute EtOH was added 0.5 mL of Et_3N. The mixture was stirred at reflux for 2 hours, then it was cooled down to room temperature and the resulting precipitate was filtered and washed with Petroleum ether to yield **CP4'e** as a red powder (29.3 mg, 53.59 µmol, 52%).

R*f* = 0.77 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 98:2). **M. P.:** 230 – 232 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.46 (s, 1H, *H*-6), 8.32 (s, 2H, *H*-7), 8.07 (d, $^3J_{12,13}$ = 8.0 Hz, 2H, *H*-12), 7.89 (d, $^3J_{15,14}$ = 7.3 Hz, 2H, *H*-15), 7.51 (t, $^3J_{13,12}$ = 7.7 Hz, $^3J_{13,14}$ = 7.4 Hz, 2H, *H*-13), 7.41 (t, $^3J_{14,15}$ = 7.5 Hz, $^3J_{14,13}$ = 7.4 Hz, 2H, *H*-14), 3.06 (s, 12H, *H*-4), 2.17 (s, 3H, *H*-1). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 163.7 (*C*-10), 158.0 (*C*-3), 153.9 (*C*-11), 146.2 (*C*-7), 135.1 (*C*-16), 129.7 (*C*-6), 129.4 (*C*-2), 126.9 (*C*-13), 125.8 (*C*-14), 124.4 (*C*-5), 123.6 (*C*-12), 121.7 (*C*-12), 116.4 (*C*-9), 104.8 (*C*-8), 44.5 (*C*-4), 17.6 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3670, 3648, 2844, 2794, 2215, 2156, 2028, 1558, 1403, 1353, 1314, 1271, 1244, 1206, 1158, 1092, 1046, 1006, 974, 944, 927, 853, 761, 727, 704. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{31}H_{27}N_6S_2^+$) 547.1733, found 547.1733.

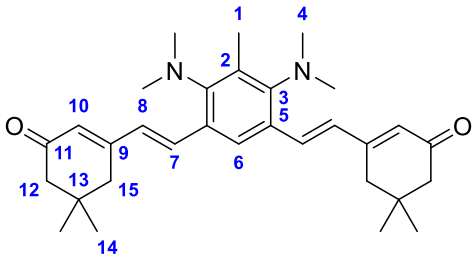
3,3'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dibutylamino)-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-one) (CP4f)



4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B_N** (72.2 mg, 185.8 µmol, 1.0 equiv.), 3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-one **Iso** (33.9 mg, 245.3 µmol, 2.1 equiv.) and sodium hydroxide (19.2 mg, 479.0 µmol, 4.1 equiv.) were dissolved in 1.0 mL of absolute EtOH and the resulting mixture was stirred at 40 °C overnight. It was then cooled down to room temperature, diluted with H_2O and extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was further purified purified by silical gel column chromatography, using 3:7 Petroluem Ether:Et_2O as eluent, to yield **CP4f** as a yellow oil (33.4 mg, 53.10 µmol, 45%).

R*f* = 0.46 (SiO_2, Petroluem Ether:Et_2O, 3:7). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.68 (s, 1H, *H*-8), 7.31 (d, $^3J_{9,10}$ = 16.3 Hz, 2H, *H*-9), 6.83 (d, $^3J_{10,9}$ = 16.3 Hz, 2H, *H*-10), 6.72 (s, 1H, *H*-1), 6.10 (s, 2H, *H*-12), 3.00 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 8H, *H*-3), 2.47 (s, 4H, *H*-17), 2.31 (s, 4H, *H*-14), 1.46 (qt, $^3J_{4,3}$ = 7.1 Hz, $^3J_{4,5}$ = 7.3 Hz, 8H, *H*-4), 1.27 (sext, $^3J_{5,4}$ = 7.8 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.1 Hz, 8H, *H*-5), 1.11 (s, 12H, *H*-16), 0.87 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.1 Hz, 12H, *H*-6). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 200.3 (*C*-13), 156.1 (*C*-11), 152.1 (*C*-2), 133.2 (*C*-10), 127.5 (*C*-8), 126.1 (*C*-7), 125.9 (*C*-12), 113.7 (*C*-1), 53.7 (*C*-3), 51.6 (*C*-14), 39.5 (*C*-17), 33.5 (*C*-15), 29.7 (*C*-4), 28.7 (*C*-16), 20.6 (*C*-5), 14.1 (*C*-6). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3032, 2955, 2929, 2868, 2820, 1655, 1607, 1577, 1541, 1491, 1459, 1419, 1376, 1299, 1275, 1244, 1194, 1149, 1093, 977, 926, 899, 834, 861, 828, 795, 732, 680. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{42}H_{65}N_2O_2^+$) 629.5041, found 629.5045.

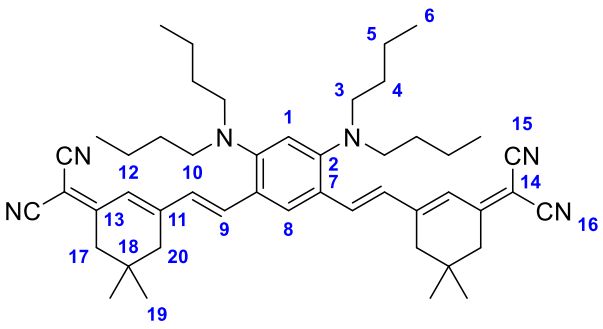
3,3'-((1E,1'E)-(4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-one) (CP4'f)



4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T_N** (44.7 mg, 190.8 µmol, 1.0 equiv.), 3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-one **Iso** (55.4 mg, 400.6 µmol, 2.1 equiv.) and sodium hydroxide (31.3 mg, 782.2 µmol, 4.1 equiv.) were dissolved in 1.0 mL of absolute EtOH and the resulting mixture was stirred at 40 °C overnight. It was then cooled down to room temperature, diluted with H_2O and the resulting precipitate was collected by filtration to yield **CP4'f** as a yellow powder (52.9 mg, 111.4 µmol, 58%).

R*f* = 0.28 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 97:3). **M. P.:** 198 – 200 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 7.71 (s, 1H, *H*-6), 7.21 (d, $^3J_{7,8}$ = 16.1 Hz, 2H, *H*-7), 7.04 (d, $^3J_{8,7}$ = 16.3 Hz, 2H, *H*-8), 6.06 (s, 2H, *H*-10*)*, 2.87 (s, 12H, *H*-4), 2.50 (s, 4H, *H*-15), 2.24 (s, 4H, *H*-12), 2.12 (s, 3H, *H*-1), 1.05 (s, 12H, *H*-14). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ (ppm) = 199.0 (*C*-11), 155.6 (*C*-9), 152.4 (*C*-3), 133.0 (*C*-7), 132.8 (*C*-2), 129.4 (*C*-5), 128.6 (*C*-8), 125.7 (*C*-10), 123.3 (*C*-6), 51.0 (*C*-12), 43.5 (*C*-4), 38.2 (*C*-15), 33.1 (*C*-13), 28.1 (*C*-14), 15.7 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2955, 2864, 2826, 2781, 1656, 1609, 1573, 1489, 1460, 1413, 1378, 1344, 1298, 1276, 1246, 1231, 1153, 1112, 1085, 1035, 946, 890, 861, 790, 743. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{31}H_{48}N_2O_2^+$) 475.3319, found 475.3319.

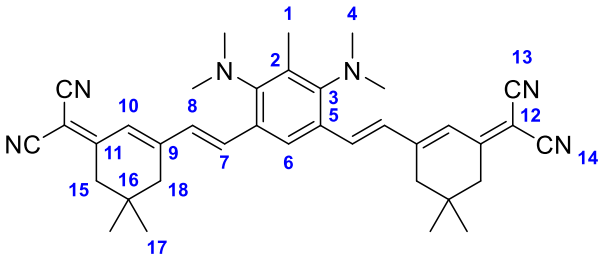
2,2'-(((1E,1'E)-(4,6-bis(dibutylamino)-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(5,5-dimethylcyclohex-2-en-3-yl-1-ylidene))dimalononitrile (CP4g)



To a solution of 4,6-bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B_N** (36.3 mg, 93.41 µmol, 1.0 equiv.) and 2-(3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-ylidene)propanedinitrile **DCIso** (36.5 mg, 196.2 µmol, 2.1 equiv.) in 2.0 mL of absolute EtOH were added two drops of piperidine (14.4 mg, 0.17 mmol) and the resulting mixture was stirred at 85 °C for 5 hours. It was then cooled down to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure and the crude product was further purified by silical gel column chromatography, using gradient from 95:5 Petroluem Ether:Et_2O to 9:1, to yield **CP4g** as a brown powder (30.9 mg, 42.05 µmol, 46%).

R*f* = 0.14 (SiO_2, Petroluem Ether:Et_2O, 9:1). **M. P.:** 172 – 174 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.68 (s, 1H, *H*-8), 7.34 (d, $^3J_{9,10}$ = 15.8 Hz, 2H, *H*-9), 6.94 (d, $^3J_{10,9}$ = 15.9 Hz, 2H, *H*-10), 6.88 (s, 2H, *H*-12), 6.69 (s, 1H, *H*-1), 3.04 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 8H, *H*-3), 2.61 (s, 4H, *H*-17), 2.43 (s, 4H, *H*-20), 1.48 (qt, $^3J_{4,3}$ = 7.1 Hz, $^3J_{4,5}$ = 7.1 Hz, 8H, *H*-4), 1.34–1.21 (m, 8H, *H*-5), 1.09 (s, 12H, *H*-19), 0.88 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.1 Hz, 12H, *H*-6). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 169.2 (*C*-13), 155.1 (*C*-11), 153.3 (*C*-2), 135.2 (*C*-10), 127.7 (*C*-8), 127.3 (*C*-9), 101.5 (*C*-9), 125.5 (*C*-7), 122.5 (*C*-12), 114.0 (*C*-16 or *C*-15), 113.5 (*C*-1), 113.2 (*C*-16 or *C*-15), 53.7 (*C*-3), 43.2 (*C*-17), 39.7 (*C*-20), 32.2 (*C*-18), 29.8 (*C*-4), 28.2 (*C*-19), 20.6 (*C*-5), 14.1 (*C*-6). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3677, 3650, 2955, 2926, 2859, 2316, 2217, 1676, 1585, 1558, 1520, 1458, 1387, 1374, 1331, 1282, 1260, 1206, 1183, 1152, 1097, 1020, 972, 926, 887, 799, 731. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{48}H_{65}N_6^+$) 725.5265, found 725.5265.

2,2'-(((1E,1'E)-(4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(5,5-dimethylcyclohex-2-en-3-yl-1-ylidene))dimalononitrile (CP4'g)

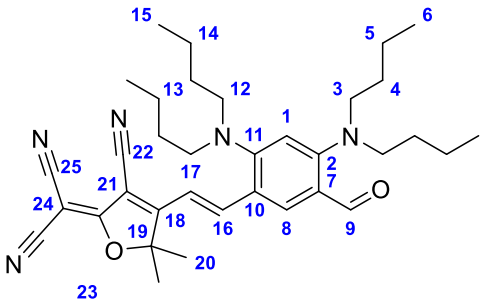


To a solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T_N** (28.7 mg, 122.5 µmol, 1.0 equiv.) and 2-(3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-ylidene)propanedinitrile **DCIso** (47.9 mg, 257.2 µmol, 2.1 equiv.) in 2.5 mL of absolute EtOH were added two drops of piperidine

(14.4 mg, 0.17 mmol) and the resulting mixture was stirred at 85 °C for 5 hours. It was then cooled down to room temperature, diluted with *n*-pentane and the resulting precipitate was collected by filtration and washed with Et_2O and *n*-pentane to **CP4'g** as a brown powder (30.9 mg, 42.05 µmol, 46%).

R*f* = 0.89 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 97:3). **M. P.:** 259 – 261 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.53 (s, 1H, *H*-6), 7.28 (d, $^3J_{7,8}$ = 16.7 Hz, 2H, *H*-7), 6.90–6.83 (m, 4H, *H*-10 and *H*-8), 2.94 (s, 12H, *H*-4), 2.61 (s, 4H, *H*-15), 2.48 (s, 4H, *H*-18), 2.14 (s, 3H, *H*-1), 1.09 (s, 12H, *H*-17). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 169.3 (*C*-11), 154.8 (*C*-9), 154.2 (*C*-3), 135.9 (*C*-7), 133.0 (*C*-2), 129.7 (*C*-5), 128.4 (*C*-8), 124.3 (*C*-6), 122.8 (*C*-10), 113.9 (*C*-14 or *C*-13), 113.1 (*C*-14 or *C*-13), 78.0 (*C*-12), 44.0 (*C*-4), 43.2 (*C*-15), 40.0 (*C*-18), 32.2 (*C*-16), 28.2 (*C*-17), 16.4 (*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3061, 2991, 2868, 2800, 2226, 1638, 1573, 1552, 1525, 1509, 1466, 1402, 1370, 1351, 1314, 1289, 1253, 1227, 1160, 1090, 978, 942, 853, 801. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{37}H_{43}N_6^+$) 571.3544, found 571.3543.

(E)-2-(4-(2,4-bis(dibutylamino)-5-formylstyryl)-3-cyano-5,5-dimethylfuran-2(5H)-ylidene)malononitrile (CP4h$_1$)

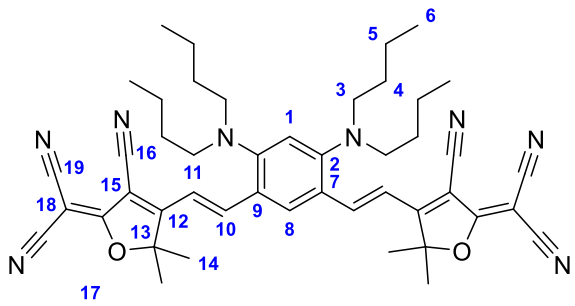


To a solution of bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B$_N$** (21.9 mg, 56.36 µmol, 1.0 equiv.) and **TCF** (23.6 mg, 118.3 µmol, 2.1 equiv.) in 10 mL of absolute EtOH was added a drop of triethylamine (3.4 mg, 33.6 µmol) and the mixture was stirred at 95 °C for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by silica gel column chromatography using Petroleum Ether: Et_2O as eluent (gradient from 8:2 to 5:5 to 3:7) to afford compound **CP4h$_1$** as the first fraction, as a powder (4.1 mg, 7.30 µmol, 12%).

R*f* = 0.69 (SiO_2, Petroleum Ether:Et_2O, 3:7). **M. P.:** 124 – 126 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 9.94 (s, 1H, *H*-9), 8.08 (d, $^3J_{16,17}$ = 16.3 Hz, 1H, *H*-16), 8.04 (s, 1H, *H*-8), 6.77 (d, $^3J_{17,16}$ = 16.6 Hz, 1H, *H*-17), 6.48 (s, 1H, *H*-1), 3.33 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.3 Hz, 4H, *H*-3), 3.21 (t, $^3J_{12,13}$ = 7.3 Hz, 4H, *H*-12), 1.73 (s, 6H, *H*-20), 1.63 – 1.44 (m, 8H, *H*-4 and *H*-13),1.35 – 1.19 (m, 8H, *H*-5 and *H*-14),0.93 – 0.81 (m, 12H, *H*-6 and *H*-15).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 188.9 (*C*-9), 174.7 (*C*-18), 158.7 (*C*-2), 157.6 (*C*-11), 146.0 (*C*-16), 134.7 (*C*-8), 122.3 (*C*-10), 119.8 (*C*-7), 112.5 (*C*-21), 111.7 (*C*-22), 111.4 (*C*-25), 110.4 (*C*-1), 97.4 (*C*-19), 95.2 (*C*-24), 53.8 (*C*-3), 53.3 (*C*-12), 29.7 (*C*-4), 29.2 (*C*-13), 26.5 (*C*-20), 20.4 (*C*-

5), 20.3 (*C*-14), 14.0 (*C*-6 and *C*-15). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2956, 2926, 2861, 2224, 1996, 1678, 1586, 1545, 1510, 1444, 1397, 1371, 1336, 1298, 1249, 1225, 1145, 1090, 1048, 1000, 967, 901, 863, 776, 729, 689. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{35}H_{47}N_5O_2^+$) 570.3803, found 370.3804.

2,2'-(((1E,1'E)-(4,6-bis(dibutylamino)-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(3-cyano-5,5-dimethylfuran-4(5H)-yl-2(5H)-ylidene))dimalononitrile (CP4h)



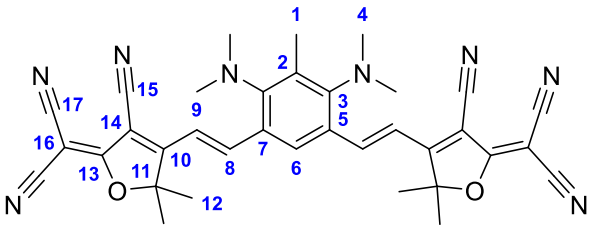
Method A: To a solution of bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B_N** (21.9 mg, 56.36 µmol, 1.0 equiv.) and **TCF** (23.6 mg, 118.3 µmol, 2.1 equiv.) in 10 mL of absolute EtOH was added a drop of triethylamine (3.4 mg, 33.6 µmol) and the mixture was stirred at 95 °C for 16 hours. Then, the mixture was cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography (SiO_2, Petroleum Ether:Et_2O as eluent (gradient from 8:2 to 5:5 to 2:8) to afford compound **CP4h** as the second fraction, as a powder (5.3 mg, 6.99 µmol, 9%).

Method B: To a solution of bis(dibutylamino)isophthalaldehyde **B_N** (18.0 mg, 46.32 µmol, 1.0 equiv.) and **TCF** (19.4 mg, 97.27 µmol, 2.1 equiv.) in 1.0 mL of absolute EtOH was added a catalytic amount of ammonium acetate and the resulting mixture was stirred at 70 °C for 6 hours. It was then cooled down to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography (SiO_2, Petroleum Ether:Et_2O as eluent (gradient from 8:2 to 5:5 to 2:8) to afford compound **CP4h** as a black powder (31.3 mg, 41.68 µmol, 90%).

R*f* = 0.43 (SiO_2, Petroleum Ether: Et_2O, 3:7). **M. P.:** 157 – 159 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.89 (d, $^3J_{10,11}$ = 16.6 Hz, 2H, *H*-10), 7.73 (s, 1H, *H*-8), 6.89 (d, $^3J_{11,10}$ = 16.1 Hz, 2H, *H*-11), 6.60 (s, 1H, *H*-1), 3.24 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.2 Hz, 8H, *H*-3), 1.78 (s, 12H, *H*-14), 1.51 (qt, $^3J_{4,3}$ = 7.2 Hz, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, 8H, *H*-4), 1.26 (qt, $^3J_{5,4}$ = 7.1 Hz, $^3J_{5,6}$ = 6.8 Hz, 8H, *H*-5), 0.87 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.6 Hz, 12H, *H*-6).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 176.1 (*C*-17), 174.8 (*C*-12), 157.7 (*C*-2), 145.2 (*C*-10), 132.6 (*C*-8), 122.1 (*C*-9), 122.9 (*C*-1), 112.3 (*C*-15), 112.2 (*C*-11), 111.2 (*C*-16), 111.1 (*C*-19), 97.6 (*C*-13), 97.1 (*C*-18), 53.3 (*C*-3), 29.3 (*C*-4), 26.6 (*C*-14), 20.4 (*C*-5), 13.9 (*C*-6). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3676, 3650, 2956, 2931, 2855, 2740, 2663, 2303, 2223, 2067, 1997, 1717, 1654, 1603, 1559, 1523, 1500, 1465, 1427, 1394, 1369, 1354, 1281, 1254, 1222, 1155, 1100, 1007, 989, 975, 938, 912, 863,

813, 748, 738, 690. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+NH_4]^+$ ($C_{46}H_{58}N_9O_2^+$) 768.4708, found 768.4709.

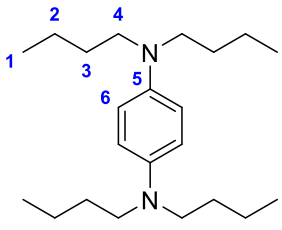
2,2'-(((1E,1'E)-(4,6-bis(dimethylamino)-5-methyl-1,3-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(3-cyano-5,5-dimethylfuran-4(5H)-yl-2(5H)-ylidene))dimalononitrile (CP4'h)



A solution of 4,6-bis(dimethylamino)-5-methylisophthalaldehyde **T_N** (16.9 mg, 72.13 mmol, 1.0 equiv.) and **TCF** (30.2 mg, 151.5 µmol, 2.1 equiv.) in 3.0 mL of absolute EtOH was added a catalytic amount of ammonium acetate and the resulting mixture was stirred at 70 °C for 6 hours. It was then cooled down to room temperature and the resulting precipitate was collected by filtration to afford **CP4'h** as a black powder (30.6 mg, 51.28 %mol, 71%).

R*f* = 0.77 (SiO_2, CH_2Cl_2:MeOH, 98:2). **M. P.:** 209 – 211 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.99 (d, $^3J_{8,9}$ = 15.7 Hz, 2H, *H*-8), 7.65 (s, 1H, *H*-6), 6.82 (d, $^3J_{9,8}$ = 15.7 Hz, 2H, *H*-9), 3.04 (s, 12H, *H*-4), 2.15 (s, 3H, *H*-1), 1.80 (s, 12H, *H*-12). **No carbone NMR was recorded due to low stability in solution. IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2995, 2800, 2227, 1575, 1553, 1528, 1458, 1403, 1372, 1359, 1314, 1291, 1254, 1234, 1162, 1092, 979, 943, 854, 801, 730. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+NH_4]^+$ ($C_{35}H_{36}N_9O_2^+$) 614.2986, found 614.2993.

***N,N,N',N'*-tetrabutylbenzene-1,4-diamine**

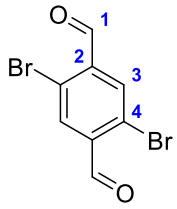


A solution of *p*-phenylenediamine **104** (526.3 mg, 4.867 mmol, 1.0 equiv.), anhydrous K_2CO_3 (2.0178 g, 14.60 mmol, 3.00 equiv.) and 18C6 (51.45 mg, 194.7 µmol, 0.04 equiv.) in 10 mL of MeCN was heated up to 50 °C and stirred for 30 minutes at this temperature. Then 2.60 mL of 1-Bromobutane (3.334 g, 24.33 mmol, 5.0 equiv.) was added to the mixture and it was refluxed for 48 hours. The solution was then cooled to room temperature, filtered off, the filtrate was evaporated under reduced pressure. The crude was further purifier by column chromatography (SiO_2, 98:2 Petroleum Ether:Diethyl Ether) to afford **105** as a light yellow oil (412.7 mg, 1.241 mmol, 25%).

R*f* = 0.83 (SiO_2, Petroleum Ether:Et_2O, 9:1). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 6.67 (bs, 4H, *H*-6), 3.12 (bs, 8H, *H*-4), 1.51 (qt, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, $^3J_{3,2}$ = 7.1 Hz, 8H, *H*-3), 1.33 (sext, $^3J_{2,3}$ = 7.3 Hz, $^3J_{2,1}$ = 7.6 Hz, 8H, *H*-2), 0.91 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.6 Hz, 12H, *H*-1).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 141.0 (*C*-5), 115.8 (*C*-6), 52.2 (*C*-4), 29.8 (*C*-3), 20.6 (*C*-2), 14.1

(*C*-1). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2956, 2931, 2862, 1615, 1559, 1513, 1458, 1364, 1282, 1216, 1185, 1019, 926, 900, 864, 802, 678.

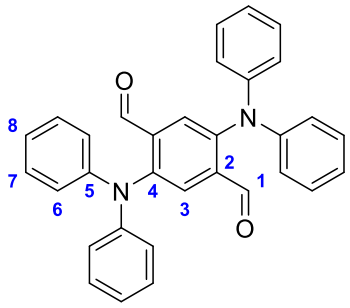
2,5-dibromoterephtalaldehyde



This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[346] Terephtalaldehyde **106** (4.3879 g, 32.7 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in 44 mL of concentrated sulfuric acid. Then, *N*-bromosuccinimide (12.5764 g, 70.7 mmol, 2.16 equiv.) was added at room temperature in several portion. After the addition, the mixture was heated to 70 °C for 4 hours, then cooled down to room temperature, diluted with ice cold water and filtered. The solid was dissolved in CH_2Cl_2, washes with a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$, then with brine, and the organic layer was dreid over anhydrous $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford XX as a pale powder (7.7975 g, 26.8 mmol, 82%).

R*f* = 0.33 (SiO_2, Petroleum Ether:AcOEt, 95:5). **M. P.:** 180 – 182 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 10.34 (s, 2H, *H*-1), 8.15 (s, 2H, *H*-3).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 190.0 (*C*-1), 137.5 (*C*-2), 135.1 (*C*-3), 125.6 (*C*-4).

2,5-bis(diphenylamino)terephthalaldehyde (B_{Ph})

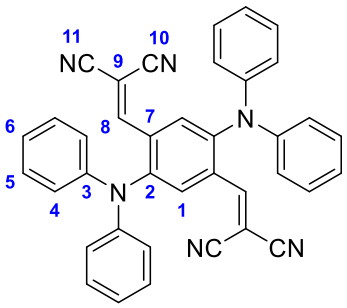


This synthetic procedure was adapted from a reported protocol.[349] In a Schlenk were dissolved $Pd_2(dba)_3$ (217.3 mg, 377.9 µmol, 0.1 equiv.), RuPhos (445.3 mg, 952.3 µmol, 0.25 equiv.) and Cs_2CO_3 (3.9374 g, 12.08 mmol, 3.0 equiv.) in 10 mL of anhydrous 1,4-dioxane, under an argon atmosphere. The mixture was heated to 110 °C for 15 minutes. Then, 2,5-dibromoterephtalaldehyde **107a** (1.1378 g, 3.898 mmol, 1.0 equiv.) and *N*,*N*-diphenylamine (3.0286 g, 17.90 mmol, 4.5 equiv.) were added to the mixture and the solution was stirred at 110 °C overnight. The solution was then cooled down to room temperature, diluted with water and extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residu was further purified by silica gel column chromatography using CH_2Cl_2:Petroleum ether as eluent (gradient from 1:9 to 5:5) to yield **B_{Ph}** as a purple powder (381.4 mg, 814.0 µmol, 21%).

R*f* = 0.66 (SiO_2, CH_2Cl_2:Petroleum ether, 5:5). **M. P.:** 262 – 264 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 10.13 (s, 2H, *H*-1), 7.61 (s, 2H, *H*-3), 7.30–7.25 (m, 8H, *H*-7), 7.07–7.01

(m, 12H, *H*-8 and *H*-6).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 189.8 (*C*-1), 148.5 (*C*-5), 146.7 (*C*-4), 136.5 (*C*-2), 130.0 (*C*-7), 129.2 (*C*-3), 123.7 (*C*-6), 123.3 (*C*-6).**IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3060, 2861, 2763, 2325, 1989, 1949, 1682, 1587, 1488, 1470, 1449, 1516, 1399, 1268, 1240, 1178, 1134, 1072, 1026, 999, 962, 804, 750, 691.

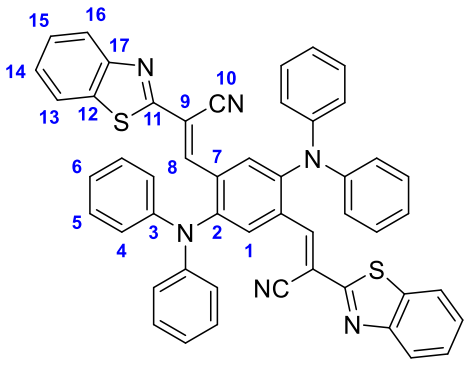
2,2'-((2,5-bis(diphenylamino)-1,4-phenylene)bis(methaneylylidene))dimalononitrile (CP5a)



To a solution of 2,5-bis(diphenylamino)terephthalaldehyde **B_{Ph}** (22.5 mg, 48.02 µmol, 1.0 equiv.) and malononitrile **MaI** (6.9 mg, 103.7 µmol, 2.16 equiv.) in 960 µL of absolute EtOH was added three drops of an ethanolic solution of sodium hydroxide (0.18 $mol.L^{-1}$, 21.2 mg). The resulting mixture was stirred at room temperature overnight and the precipitate was collected by filtration and washed with petroleum ether to yield **CP5a** as a blue solid (21.8 mg, 38.61 µmol, 80%).

R*f* = 0.74 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 273 – 275 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.78 (s, 2H, *H*-8), 7.48 (s, 2H, *H*-1), 7.33 (t, $^{3}J_{5,6}$ = 7.1 Hz, $^{3}J_{5,4}$ = 7.6 Hz, 8H, *H*-5), 7.12 (t, $^{3}J_{6,5}$ = 7.2 Hz, 4H, *H*-6), 7.02 (d, $^{3}J_{4,5}$ = 8.0 Hz, 8H, *H*-4). **^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 157.2 (*C*-8), 147.4 (*C*-3), 144.0 (*C*-2), 131.3 (*C*-7), 130.3 (*C*-5), 127.8 (*C*-1), 124.7 (*C*-6), 124.0 (*C*-4), 112.4 (*C*-11 or *C*-10), 83.4 (*C*-9). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3038, 2234, 1593, 1479, 1452, 1409, 1344, 1321, 1274, 1243, 1174, 1155, 1079, 1027, 835, 755, 698. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{38}H_{25}N_6^+$) 565.2135, found 565.2137.

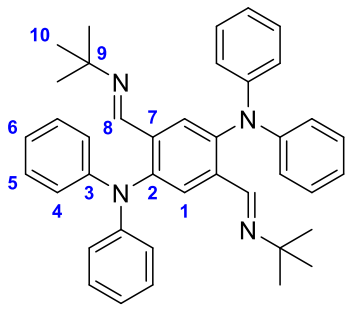
(2E,2'E)-3,3'-(2,5-bis(diphenylamino)-1,4-phenylene)bis(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)acrylonitrile) (CP5b)



To a solution of 2,5-bis(diphenylamino)terephthalaldehyde **B_{Ph}** (19.5 mg, 41.62 µmol, 1.0 equiv.) and 2-(benzo[d]thiazol-2-yl)acetonitrile **BThCN** (15.7 mg, 89.89 µmol, 2.16 equiv.) in 832 µL of absolute EtOH was added three drops of an ethanolic solution of sodium hydroxide (0.18 $mol.L^{-1}$, 21.2 mg). The resulting mixture was stirred at room temperature overnight and the precipitate was collected by filtration and washed with petroleum ether to yield **CP5b** as a purple solid (29.1 mg, 37.26 µmol, 80%).

R*f* = 0.57 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 240 – 242 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.08 (s, 2H, *H*-8), 7.98 (d, $^3J_{16,15}$ = 8.1 Hz, 2H, *H*-16), 7.83–7.78 (m, 4H, *H*-13 and *H*-1), 7.47 (t, $^3J_{15,14}$ = 7.1 Hz, $^3J_{15,16}$ = 7.5 Hz, 2H, *H*-15), 7.39 (t, $^3J_{14,13}$ = 7.5 Hz, $^3J_{14,15}$ = 7.1 Hz, 2H, *H*-14), 7.29–7.23 (m, 8H, *H*-5), 7.13 (d, $^3J_{4,5}$ = 7.5 Hz, 8H, *H*-4), 6.97 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.2 Hz, 4H, *H*-6).**^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 162.5 (*C*-11), 153.5 (*C*-17), 147.8 (*C*-3), 144.5 (*C*-8), 144.3 (*C*-2), 134.8 (*C*-12), 132.9 (*C*-7), 129.9 (*C*-5), 128.8 (*C*-1), 126.9 (*C*-15), 126.3 (*C*-14), 124.0 (*C*-13), 123.7 (*C*-6 and *C*-4), 121.7 (*C*-16), 114.9 (*C*-9), 109.4 (*C*-10). **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3065, 3005, 2229, 1586, 1476, 1405, 1355, 1316, 1271, 1171, 1076, 1032, 977, 935, 810, 757, 727, 693. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{50}H_{33}N_6S_2^+$) 781.2203, found 781.2205.

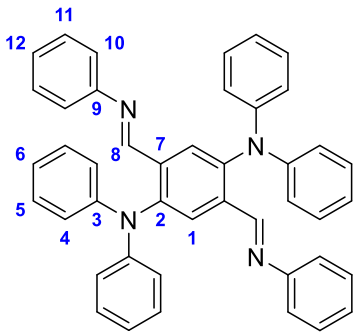
2,5-bis((E)-(tert-butylimino)methyl)-*N,N,N',N'*-tetraphenylbenzene-1,4-diamine (CP5c)



A solution of 2,5-bis(diphenylamino)terephthalaldehyde **B_{Ph}** (15.3 mg, 32.65 µmol, 1.0 equiv.) and *tert*-butylamine (21.5 mg, 293.9 µmol, 9.0 equiv.) in 2.0 mL of anhydrous MeOH was stirred at room temperature overnight. The resulting precipitate was collected by filtration and washed with EtOH and petroleum ether to yield **CP5c** as yellow powder (17.2 mg, 29.72 µmol, 91%).

R*f* = 0.63 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 318 – 320 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.22 (s, 2H, *H*-8), 7.65 (s, 2H, *H*-1), 7.23 (t, $^3J_{5,6}$ = 7.2 Hz, $^3J_{5,4}$ = 7.4 Hz, 8H, *H*-5), 7.06 (d, $^3J_{4,5}$ = 7.5 Hz, 8H, *H*-4), 6.94 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.3 Hz, 4H, *H*-6), 0.89 (s, 18H, *H*-10). **No carbone NMR was recorded due to low stability in solution**. **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 2963, 1635, 1586, 1493, 1474, 1413, 1376, 1310, 1280, 1248, 1076, 1029, 967, 897, 842, 748, 696. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{40}H_{43}N_4^+$) 579.3482, found 579.3481.

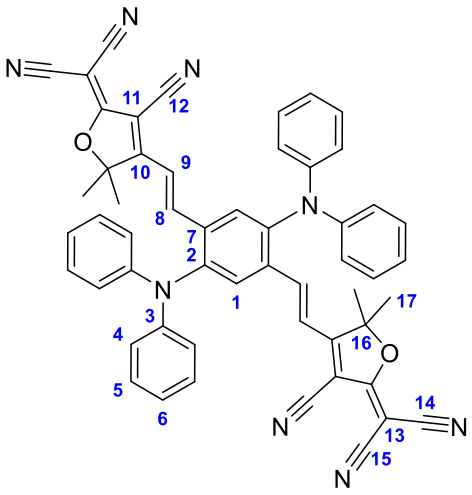
***N,N,N',N'*-tetraphenyl-2,5-bis((E)-(phenylimino)methyl)benzene-1,4-diamine (CP5d)**



To a solution of 2,5-bis(diphenylamino)terephthalaldehyde **B_{Ph}** (16.3 mg, 34.79 µmol, 1.0 equiv.) and aniline (35.8 mg, 384.1 µmol, 11.0 equiv.) in 150 µL of anhydrous 1,4-dioxane was added 45µL of acetic acid (6 M, aqueous). The resulting mixture was stirred at room temperature for 15 minutes, then the precipitate was collected by filtration and washed with EtOH and petroleum ether to yield **CP5d** as a bright orange powder (12.4 mg, 20.06 µmol, 65%).

R*f* = 0.87 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** 169 – 171 °C (decomp.). **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 8.52 (s, 2H, *H*-8), 8.04 (s, 2H, *H*-1), 7.28 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.5 Hz, 8H, *H*-5), 7.20 (t, $^3J_{11,12}$ = 7.1 Hz, $^3J_{11,10}$ = 7.5 Hz, 4H, *H*-11), 7.14–7.06 (m, 10H, *H*-12 and *H*-4), 7.00 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.3 Hz, 4H, *H*-6), 6.63 (d, $^3J_{10,11}$ = 7.8 Hz, 4H, *H*-10). **No carbone NMR was recorded due to low stability in solution**. **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3056, 2914, 2116, 1617, 1584, 1484, 1410, 1365, 1278, 1240, 1145, 1178, 1074, 1028, 971, 910, 893, 861, 752, 695. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{44}H_{35}N_4^+$) 619.2856, found 619.2858.

2,2'-(((1E,1'E)-(2,5-bis(diphenylamino)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(3-cyano-5,5-dimethylfuran-4(5H)-yl-2(5H)-ylidene))dimalononitrile (CP5e)

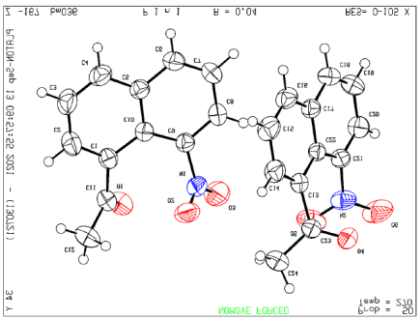


To a solution of 2,5-bis(diphenylamino)terephthalaldehyde **B_{Ph}** (55.9 mg, 119.3 µmol, 1.0 equiv.) and **TCF** (53.9 mg, 270.6 µmol, 2.16 equiv.) in 1.0 mL of absolute EtOH was added a catalytic amount of ammonium acetate and the the resulting mixture was stirred at 70 °C for 5 hours. The solvent was then evaporated under reduced pressure and the residu was further purified by silical gel column chromatography using pure CH_2Cl_2 as eluent to afford **CP5e** as a black solid (65.4 mg, 78.70 µmol, 66%).

R*f* = 0.29 (SiO_2, pure CH_2Cl_2). **M. P.:** > 400 °C. **^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ (ppm) = 7.44 (d, $^3J_{9,8}$ = 15.9 Hz, 2H, *H*-9), 7.42 (s, 2H, *H*-1), 7.32 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.5 Hz, 8H, *H*-5), 7.08 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.7 Hz, 4H, *H*-6), 7.04 (d, $^3J_{4,5}$ = 7.9 Hz, 8H, *H*-4), 6.78 (d, $^3J_{8,9}$ = 15.9 Hz, 2H, *H*-8), 1.30 (s, 12H, *H*-17). **No carbone NMR was recorded due to low stability**

in solution. **IR (neat):** ν (cm^{-1}) = 3058, 2922, 2852, 2228, 1573, 1545, 1480, 1460, 1407, 1376, 1329, 1300, 1259, 1230, 1181, 1105, 1022, 963, 862, 841, 805, 760, 738, 697. **HRMS (ESI-TOF):** calculated for $[M+H]^+$ ($C_{54}H_{39}N_8O_2^+$) 831.3190, found 831.3188.

Single crystal X-Ray diffraction analysis



12 single crystal. Single crystals of **12** were prepared by slow evaporation in ethyl acetate.

Table S 1. Crystal data and structures refinements of compound **12**.

Identification code	**12**
Empirical formula	$C_{24}H_{18}N_2O_6$
M_w	430.40
Measurement temperature / K	270.01
Crystal system	monoclinic
Space group	P1n1
a / Å	7.9045(2)
b / Å	15.9979(3)
c / Å	8.3444(2)
α / °	90
β / °	106.245(2)
γ / °	90
V / Å^3	1013.06(4)
Z	2
P_{calc} / g.cm^{-3}	1.411
μ / mm^{-1}	0.857
F (000)	448
Crystal size / mm^3	0.16 × 0.1 × 0.06
Radiation / Å	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection / °	5.524 to 142.77
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 9, -19 ≤ k ≤ 19, -10 ≤ l ≤ 10
Reflection collected	7336
Independent reflections	2765 [R_{int} = 0.0198, R_{sigma} = 0.0212]
Data/restraints/parameters	2765/2/291
Goodness-of-fit on F^2	1.076
Final R indexes [I>2σ (I)]	R_1 = 0.0393, wR_2 = 0.1107
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0422, wR_2 = 0.1146
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.18/-0.21

B_{Ph} single crystal. Single crystals of **B_{Ph}** were prepared by slow evaporation in methylene chloride.

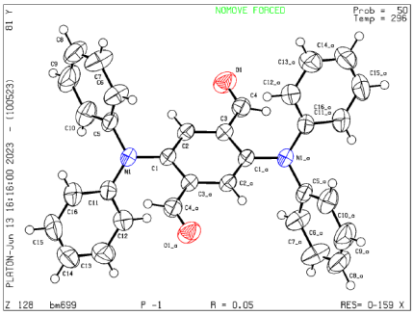


Table S 2. Crystal data and structures refinements of compound **B_{Ph}**.

Identification code	**B_{Ph}**
Empirical formula	$C_{16}H_{12}NO$
M_w	234.27
Measurement temperature / K	296
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a / Å	5.2661(6)
b / Å	9.91304(14)
c / Å	12.9946(11)
α / °	109.342(10)
β / °	101.461(8)
γ / °	90.606(10)
V / Å^3	625.16(13)
Z	2
P_{calc} / g.cm^{-3}	1.244
μ / mm^{-1}	0.615
F (000)	246.0
Crystal size / mm^3	0.26 × 0.14 × 0.08
Radiation / Å	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection / °	9.488 to 153.374
Index ranges	-4 ≤ h ≤ 6, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 15
Reflection collected	5144
Independent reflections	2561 [R_{int} = 0.0135, R_{sigma} = 0.0161]
Data/restraints/parameters	2561/36/163
Goodness-of-fit on F^2	1.057
Final R indexes [I>2σ (I)]	R_1 = 0.0478, wR_2 = 0.1305
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0531, wR_2 = 0.1357
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.17/-0.19

CP5a single crystal. Single crystals of **CP5a** were prepared by slow evaporation in methylene chloride.

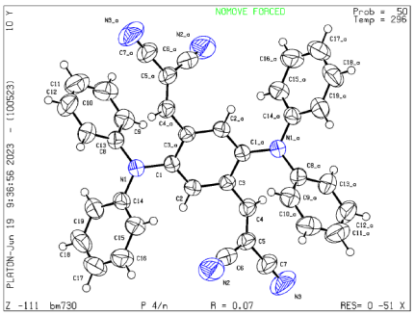


Table S 3. Crystal data and structures refinements of compound **CP5a**.

Identification code	**CP5a**
Empirical formula	$C_{19}H_{12}N_3$
M_w	282.32
Measurement temperature / K	296
Crystal system	tetragonal
Space group	P4/n
a / Å	20.925(2)
b / Å	20.925(2)
c / Å	7.3082(9)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
V / Å^3	3200.0(7)
Z	8
P_{calc} / g.cm^{-3}	1.172
μ / mm^{-1}	0.559
F (000)	1176.0
Crystal size / mm^3	0.12 × 0.08 × 0.05
Radiation / Å	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection / °	5.974 to 150.486
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 20, -25 ≤ k ≤ 23, -8 ≤ l ≤ 4
Reflection collected	7052
Independent reflections	3192 [R_{int} = 0.0551, R_{sigma} = 0.0598]
Data/restraints/parameters	3192/0/199
Goodness-of-fit on F^2	1.006
Final R indexes [I>2σ (I)]	R_1 = 0.0693, wR_2 = 0.1858
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.1083, wR_2 = 0.2176
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.35/-0.20

CP5b single crystal. Single crystals of **CP5b** were prepared by slow evaporation in methylene chloride.

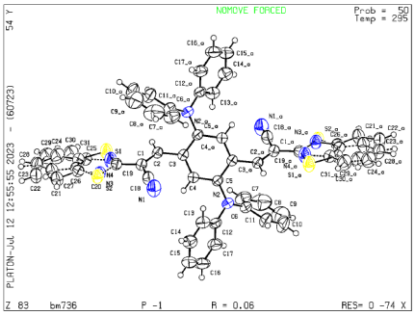


Table S 4. Crystal data and structures refinements of compound **CP5b**.

Identification code	**CP5b**
Empirical formula	$C_{25}H_{16}N_3S$
M_w	390.47
Measurement temperature / K	295
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a / Å	6.9285(10)
b / Å	11.6816(15)
c / Å	13.9849(12)
α / °	66.954(10)
β / °	75.806(11)
γ / °	75.620(12)
V / Å^3	994.9(2)
Z	2
P_{calc} / g.cm^{-3}	1.303
μ / mm^{-1}	1.557
F (000)	406.0
Crystal size / mm^3	0.15 × 0.12 × 0.03
Radiation / Å	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection / °	6.966 to 152.814
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17
Reflection collected	11855
Independent reflections	4145 [R_{int} = 0.0436, R_{sigma} = 0.0461]
Data/restraints/parameters	4145/2/262
Goodness-of-fit on F^2	1.048
Final R indexes [I>2σ (I)]	R_1 = 0.0592, wR_2 = 0.1560
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0800, wR_2 = 0.1747
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.51/-0.33

CP5b single crystal. Single crystals of **CP5d** were prepared by slow evaporation in methylene chloride.

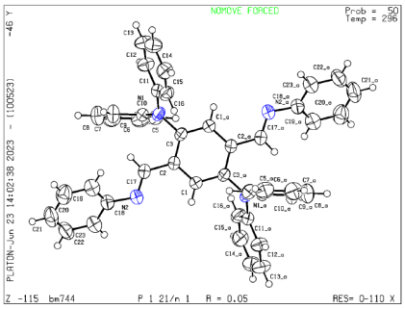


Table S 5. Crystal data and structures refinements of compound **CP5d**.

Identification code	**CP5d**
Empirical formula	$C_{22}H_{17}N_2$
M_w	309.37
Measurement temperature / K	296
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a / Å	9.7635(6)
b / Å	9.2622(7)
c / Å	18.5842(11)
α / °	90
β / °	98.603(5)
γ / °	90
V / Å^3	1661.68(18)
Z	4
P_{calc} / g.cm^{-3}	1.237
μ / mm^{-1}	0.562
F (000)	652.0
Crystal size / mm^3	0.4 × 0.28 × 0.14
Radiation / Å	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection / °	9.626 to 150.594
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 22
Reflection collected	17693
Independent reflections	3387 [R_{int} = 0.0264, R_{sigma} = 0.0166]
Data/restraints/parameters	3387/9/218
Goodness-of-fit on F^2	1.038
Final R indexes [I>2σ (I)]	R_1 = 0.0501, wR_2 = 0.1451
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0541, wR_2 = 0.1496
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.36/-0.17

CP5b single crystal. Single crystals of **CP5e** were prepared by slow evaporation in methylene chloride.

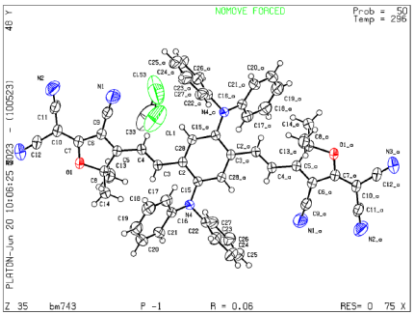
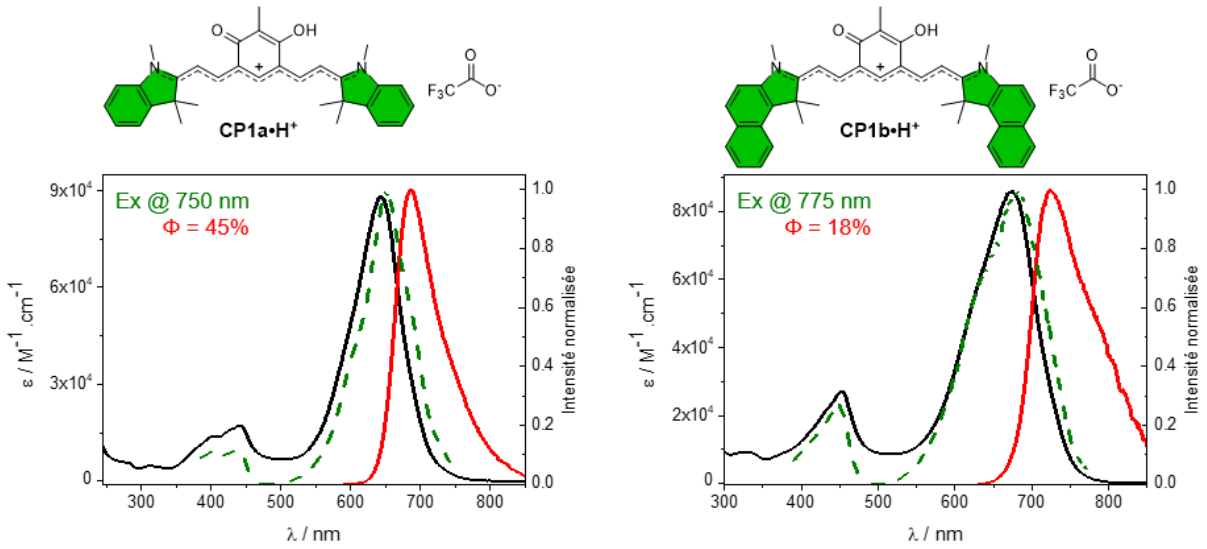


Table S 6. Crystal data and structures refinements of compound **CP5e**.

Identification code	**CP5e**
Empirical formula	$C_{27.5}H_{19}ClN_4O$
M_w	456.92
Measurement temperature / K	296
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a / Å	9.2245(6)
b / Å	11.8681(7)
c / Å	11.9648(5)
α / °	77.127(5)
β / °	79.350(5)
γ / °	73.557(5)
V / Å^3	1214.30(12)
Z	2
P_{calc} / g.cm^{-3}	1.250
μ / mm^{-1}	1.601
F (000)	474.0
Crystal size / mm^3	0.4 × 0.18 × 0.08
Radiation / Å	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection / °	7.644 to 144.134
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14
Reflection collected	19012
Independent reflections	4738 [R_{int} = 0.0437, R_{sigma} = 0.0255]
Data/restraints/parameters	4738/1/312
Goodness-of-fit on F^2	1.050
Final R indexes [I>2σ (I)]	R_1 = 0.0627, wR_2 = 0.1752
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0664, wR_2 = 0.1802
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.51/-0.41

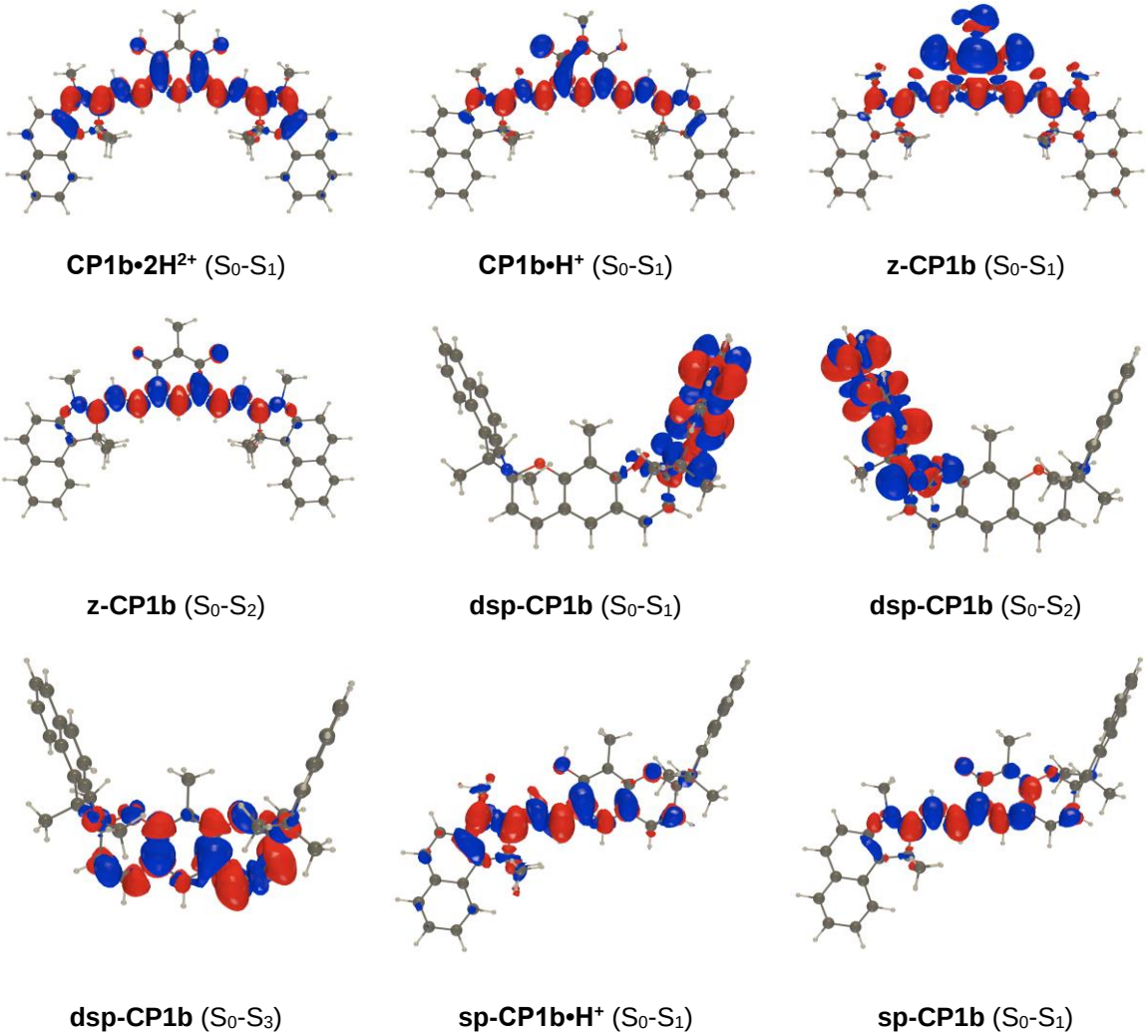


Annexe 1 : Spectres d'absorption électronique (ligne noire), d'émission normalisée (ligne rouge) et d'excitation normalisée (tirets verts) des composés **CP1a•H⁺** (ligne du haut) ou **CP1b•H⁺** (ligne du bas) en solution dans le CH_2Cl_2 ou le méthanol.

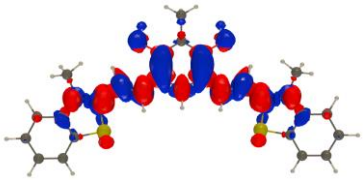
Annexe 2 : Récapitulatif des propriétés optiques d'absorption et d'émission des espèces **CP1a•H⁺** et **CP1b•H⁺** générées *in situ*.

Données expérimentales						
Espèce	Conditions d'observation	λ_{abs}^{exp} / nm (ε / $M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{em}^{exp} / nm	ΔSS / cm^{-1}	Φ / %	τ / ns[a]
CP1a•H⁺	**dsp-CP1a** (CH_2Cl_2/TFA[b])	644 (87900) 442 (17100)	686	1000	45	n.d.
	CP1a•H⁺ (CH_2Cl_2)	658 (108000) 439 (14000)	701	930	33	n.d.
	CP1a•H⁺ (MeOH)	640 (79500) 429 (13800)	694	1200	26	1,1
CP1b•H⁺	**CP1b•H⁺** (CH_2Cl_2/TFA[b])	673 (86000) 453 (26000)	723	1000	18[c]	n.d.
	CP1b•H⁺ (CH_2Cl_2)	691 (103000) 449 (23000)	737	900	18[c]	n.d.
	CP1b•H⁺ (MeOH)	670 (94400) 443 (23300)	723	1100	13[c]	07

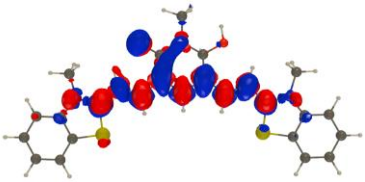
[a] 1 excitation à 438 nm (DeltaDiode). [b] Espèce générée *in situ* avec 1 équivalent de TFA. [c] Rendement quantique de fluorescence sous-estimé à cause de la limite détection à 850 nm. n.d. : non déterminé.



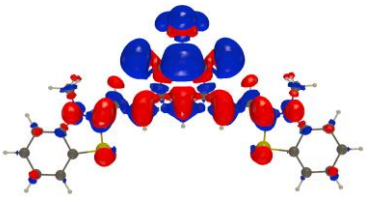
Annexe 3 : Déplacement de la densité électronique entre l'état fondamental et le premier, second ou troisième état excité pour les différents états de protonation de **CP1b**. Les lobes bleus et rouges représentent une diminution et une augmentation de la densité électronique après absorption, respectivement. Tandis que les deux premiers états excités de **dsp-CP1a** sont répartis sur toute la structure, ceux de **dsp-CP1b** sont localisés sur les cycles périphériques.



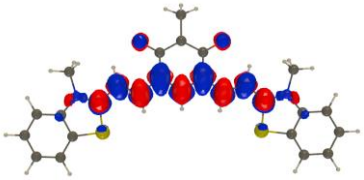
CP1d•2H^{2+} (S_0-S_1)



CP1d•H^{+} (S_0-S_1)

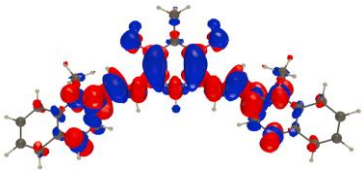


z-CP1d (S_0-S_1)

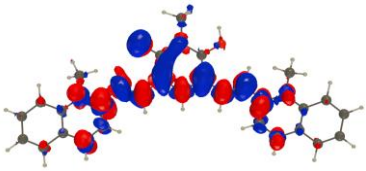


z-CP1d (S_0-S_2)

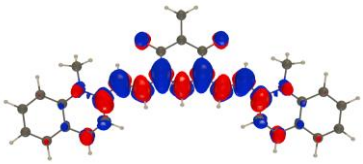
Annexe 4 : Déplacement de la densité électronique entre l'état fondamental et le premier et second état excité pour les différents états de protonation de **CP1d**. Les lobes bleus et rouges représentent une diminution et une augmentation de la densité électronique après absorption, respectivement.



CP1e•2H^{2+} (S_0-S_1)

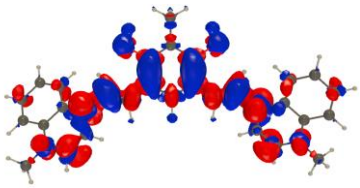


CP1e•H^{+} (S_0-S_1)

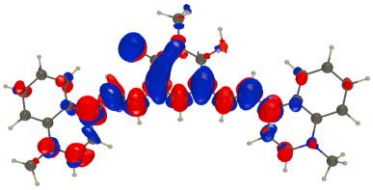


z-CP1e (S_0-S_1)

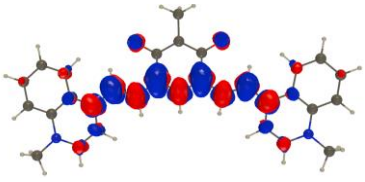
Annexe 5 : Déplacement de la densité électronique entre l'état fondamental et le premier état excité pour les différents états de protonation de **CP1e**. Les lobes bleus et rouges représentent une diminution et une augmentation de la densité électronique après absorption, respectivement.



CP1f•2H^{2+} (S_0-S_1)



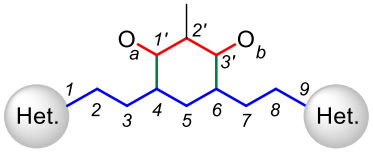
CP1f•H^{+} (S_0-S_1)



z-CP1f (S_0-S_1)

Annexe 6 : Déplacement de la densité électronique entre l'état fondamental et le premier état excité pour les différents états de protonation de **CP1d**. Les lobes bleus et rouges représentent une diminution et une augmentation de la densité électronique après absorption, respectivement.

Annexe 7 : Distances de liaisons (en Å) et valeur absolue des BLA extraites des géométries optimisées par DFT.



	C1–C2	C2–C3	C3–C4	C4–C5	C5–C6	C6–C7	C7–C8	C8–C9	C1'–C2'	C2'–C3'	Oa–C1'	C3'–Ob	C4–C1'	C6–C3'	BLA (Oa–Ob)	BLA (C1–C5)	BLA (C9–C5)	BLA (C1–C9)
CP1'a	1,433	1,354	1,453	1,397	1,394	1,453	1,354	1,432	1,401	1,394	1,351	1,362	1,413	1,414	0,009	0,067	0,068	0,001
CP1a•2H²⁺	1,429	1,357	1,445	1,394	1,394	1,445	1,358	1,429	1,398	1,398	1,338	1,338	1,420	1,420	0,000	0,062	0,061	0,000
CP1b•2H²⁺	1,431	1,357	1,446	1,394	1,394	1,446	1,357	1,431	1,398	1,398	1,339	1,339	1,419	1,419	0,000	0,063	0,063	0,000
CP1d•2H²⁺	1,439	1,352	1,448	1,393	1,393	1,448	1,352	1,439	1,398	1,398	1,341	1,341	1,417	1,417	0,000	0,071	0,071	0,000
CP1e•2H²⁺	1,458	1,348	1,454	1,393	1,394	1,454	1,348	1,458	1,398	1,399	1,345	1,344	1,414	1,414	0,001	0,085	0,085	0,000
CP1f•2H²⁺	1,457	1,348	1,455	1,394	1,394	1,455	1,348	1,457	1,399	1,399	1,346	1,346	1,414	1,413	0,000	0,085	0,085	0,000
CP1a•H⁺	1,411	1,373	1,422	1,391	1,400	1,416	1,379	1,406	1,458	1,365	1,237	1,352	1,475	1,448	0,104	0,035	0,022	0,007
CP1b•H⁺	1,412	1,373	1,423	1,391	1,400	1,416	1,378	1,407	1,458	1,365	1,237	1,352	1,474	1,448	0,104	0,035	0,023	0,006
CP1d•H⁺	1,418	1,368	1,423	1,390	1,399	1,417	1,373	1,413	1,457	1,366	1,239	1,353	1,473	1,446	0,103	0,042	0,029	0,006
CP1e•H⁺	1,437	1,364	1,430	1,390	1,399	1,424	1,369	1,433	1,456	1,368	1,242	1,356	1,469	1,442	0,101	0,057	0,045	0,006
CP1f•H⁺	1,436	1,364	1,432	1,390	1,400	1,424	1,370	1,429	1,457	1,368	1,242	1,356	1,470	1,442	0,102	0,057	0,041	0,008
z-CP1a	1,395	1,389	1,406	1,396	1,396	1,406	1,389	1,395	1,419	1,418	1,255	1,255	1,496	1,494	0,000	0,008	0,008	0,000
z-CP1b	1,397	1,388	1,407	1,396	1,396	1,406	1,389	1,396	1,419	1,418	1,256	1,255	1,496	1,493	0,000	0,010	0,008	0,001
z-CP1d	1,401	1,383	1,407	1,395	1,395	1,407	1,383	1,401	1,419	1,419	1,256	1,256	1,493	1,493	0,000	0,015	0,015	0,000
z-CP1e	1,417	1,381	1,412	1,395	1,395	1,412	1,381	1,417	1,419	1,419	1,258	1,258	1,491	1,491	0,000	0,027	0,027	0,000
z-CP1f	1,415	1,382	1,412	1,396	1,396	1,412	1,382	1,415	1,419	1,419	1,257	1,257	1,493	1,493	0,000	0,025	0,025	0,000

Annexe 8 : Table de polarité des solvants utilisés lors de ces travaux.

Solvant	$E_T(30)$ / kcal.mol^{-1}	ε_{diel}
H_2O	63,1	80,1
Méthanol	55,4	32,7
MeCN	45,6	37,5
DMSO	45,1	46,7
DMF	43,2	36,7
Acétone	42,2	20,7
CH_2Cl_2	40,7	8,93
AcOEt	38,1	6,02
THF	37,4	7,58
Et_2O	34,5	4,33
n-Pentane	31,0	-

Références bibliographiques

1. Liu, X.; Lin, Y.; Liao, Y.; Wu, J.; Zheng, Y. Recent Advances in Organic Near-Infrared Photodiodes. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (14), 3499–3513.

2. Wang, Q.; Zhang, Y.; Wei, Z. Recent Progress on Organic Near-Infrared Photodetectors: Mechanism, Devices, and Applications†. *Chin. J. Chem.* **2023**, *41* (8), 958–978.

3. Rivnay, J.; Inal, S.; Salleo, A.; Owens, R. M.; Berggren, M.; Malliaras, G. G. Organic Electrochemical Transistors. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3* (2), 1–14.

4. Saccone, D.; Galliano, S.; Barbero, N.; Quagliotto, P.; Viscardi, G.; Barolo, C. Polymethine Dyes in Hybrid Photovoltaics: Structure–Properties Relationships. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016* (13), 2244–2259.

5. Korich, B. Contribution à l'amélioration Des Performances d'un Système d'énergie Renouvelable, 2022.

6. Golovynskyi, S.; Golovynska, I.; Stepanova, L. I.; Datsenko, O. I.; Liu, L.; Qu, J.; Ohulchanskyy, T. Y. Optical Windows for Head Tissues in Near-Infrared and Short-Wave Infrared Regions: Approaching Transcranial Light Applications. *J. Biophotonics* **2018**, *11* (12), e201800141.

7. Sun, W.; Guo, S.; Hu, C.; Fan, J.; Peng, X. Recent Development of Chemosensors Based on Cyanine Platforms. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (14), 7768–7817.

8. Rizo, P.; Dinten, J.-M.; Texier, I. Application de l'imagerie moléculaire par fluorescence à la clinique. *Bio Trib. Mag.* **2009**, *33* (1), 36–41.

9. Xu, M.; Wang, L. V. Photoacoustic Imaging in Biomedicine. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77* (4), 041101.

10. Correia, J. H.; Rodrigues, J. A.; Pimenta, S.; Dong, T.; Yang, Z. Photodynamic Therapy Review: Principles, Photosensitizers, Applications, and Future Directions. *Pharmaceutics* **2021**, *13* (9), 1332.

11. Fabian, J.; Nakazumi, H.; Matsuoka, M. Near-Infrared Absorbing Dyes. *Chem. Rev.* **1992**, *92* (6), 1197–1226.

12. Qian, G.; Wang, Z. Y. Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications. *Chem. – Asian J.* **2010**, *5* (5), 1006–1029.

13. Pascal, S.; David, S.; Andraud, C.; Maury, O. Near-Infrared Dyes for Two-Photon Absorption in the Short-Wavelength Infrared: Strategies towards Optical Power Limiting. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (11), 6613–6658.

14. Bredas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (22), 6555–6559.

15. Martin, R. E.; Diederich, F. Linear Monodisperse π-Conjugated Oligomers: Model Compounds for Polymers and More. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (10), 1350–1377.

16. Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. Effective Conjugation Length and UV/Vis Spectra of Oligomers. *Acta Polym.* **1997**, *48* (9), 379–384.

17. Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N. Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds: Synthetic Routes, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (4), 3479–3716.

18. Borissov, A.; Maurya, Y. K.; Moshniaha, L.; Wong, W.-S.; Żyła-Karwowska, M.; Stępień, M. Recent Advances in Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (1), 565–788.

19. Inagaki, T. Absorption Spectra of Pure Liquid Benzene in the Ultraviolet Region. *J. Chem. Phys.* **2003**, *57* (6), 2526–2530.

20. Mayneord, W. V.; null, null; Roe, E., M. F.; null, null; Kennaway, E. L.; null, null. The Ultra-Violet Absorption Spectra of Some Complex Aromatic Hydrocarbons-I. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. - Math. Phys. Sci.* **1997**, *152* (876), 299–324.

21. Nakagawa, T.; Suzuki, T.; König, M.; Guldi, D. M.; Matsuo, Y. Synthesis, Photophysical Properties, and Excited State Dynamics of a Platinum Complex of Tetracene Imide Disulfide. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (88), 10394–10396.

22. Lee, J. Comment on “Investigation of the Device Instability Feature Caused by Electron Trapping in Pentacene Field Effect Transistors” [Appl. Phys. Lett. 100, 063306 (2012)]. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (3), 036101.

23. Mondal, R.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. Photogeneration of Heptacene in a Polymer Matrix. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (30), 9612–9613.

24. Krüger, J.; García, F.; Eisenhut, F.; Skidin, D.; Alonso, J. M.; Guitián, E.; Pérez, D.; Cuniberti, G.; Moresco, F.; Peña, D. Decacene: On-Surface Generation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (39), 11945–11948.

25. Zuzak, R.; Dorel, R.; Kolmer, M.; Szymonski, M.; Godlewski, S.; Echavarren, A. M. Higher Acenes by On-Surface Dehydrogenation: From Heptacene to Undecacene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (33), 10500–10505.

26. Payne, M. M.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. Functionalized Higher Acenes: Hexacene and Heptacene. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (22), 8028–8029.

27. Anthony, J. E. The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (3), 452–483.

28. Kaur, I.; Jazdzyk, M.; Stein, N. N.; Prusevich, P.; Miller, G. P. Design, Synthesis, and Characterization of a Persistent Nonacene Derivative. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (4), 1261–1263.

29. Purushothaman, B.; Bruzek, M.; Parkin, S. R.; Miller, A.-F.; Anthony, J. E. Synthesis and Structural Characterization of Crystalline Nonacenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (31), 7013–7017.

30. Müller, M.; Ahrens, L.; Brosius, V.; Freudenberg, J.; Bunz, U. H. F. Unusual Stabilization of Larger Acenes and Heteroacenes. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (45), 14011–14034.

31. Geerts, Y.; Quante, H.; Platz, H.; Mahrt, R.; Hopmeier, M.; Böhm, A.; Müllen, K. Quaterrylenebis(Dicarboximide)s: Near Infrared Absorbing and Emitting Dyes. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (11), 2357–2369.

32. Pschirer, N. G.; Kohl, C.; Nolde, F.; Qu, J.; Müllen, K. Pentarylene- and Hexarylenebis(Dicarboximide)s: Near-Infrared-Absorbing Polyaromatic Dyes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (9), 1401–1404.

33. Weil, T.; Vosch, T.; Hofkens, J.; Peneva, K.; Müllen, K. The Rylene Colorant Family—Tailored Nanoemitters for Photonics Research and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (48), 9068–9093.

34. Avlasevich, Y.; Müllen, K. Dibenzopentarylenebis(Dicarboximide)s: Novel near-Infrared Absorbing Dyes. *Chem. Commun.* **2006**, No. 42, 4440–4442.

35. Spitler, E. L.; Johnson, C. A.; Haley, M. M. Renaissance of Annulene Chemistry. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5344–5386.

36. Kreile, J.; Münzel, N.; Schweig, A.; Specht, H. Uv Photoelectron Spectrum of Cyclobutadiene. Free Cyclobutadiene Stable up to High Temperatures. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124* (2), 140–146.

37. Blattmann, H. R.; Heilbronner, E.; Wagniere, G. Electronic States of Perimeter .Pi. Systems. IV. Electronic Spectrum of [18] Annulene. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (18), 4786–4789.

38. TomitaSachiyo; NakagawaMasazumi. Dehydroannulenes. III. Synthesis and Properties of 1,5,10,14-Tetra-Tert-Butyl-6,8,15,17-Tetrakisdehydro[18]Annulene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**.

39. Yoshikawa, Y.; Iyoda, M.; Nakagawa, M. Tetrakisdehydro[18]Annuleno[20]Annulene. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22* (28), 2659–2662.

40. Tanaka, Y.; Shin, J.-Y.; Osuka, A. Facile Synthesis of Large Meso-Pentafluorophenyl-Substituted Expanded Porphyrins. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008* (8), 1341–1349.

41. Makarov, S.; Litwinski, C.; Ermilov, E. A.; Suvorova, O.; Röder, B.; Wöhrle, D. Synthesis and Photophysical Properties of Annulated Dinuclear and Trinuclear Phthalocyanines. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12* (5), 1468–1474.

42. Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J. L. Cyclo[8]Pyrrole: A Simple-to-Make Expanded Porphyrin with No Meso Bridges. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (8), 1422–1425.

43. Roznyatovskiy, V. V.; Lim, J. M.; Lynch, V. M.; Lee, B. S.; Kim, D.; Sessler, J. L. π-Extension in Expanded Porphyrins: Cyclo[4]Naphthobipyrrole. *Org. Lett.* **2011**, *13* (20), 5620–5623.

44. Okujima, T.; Jin, G.; Matsumoto, N.; Mack, J.; Mori, S.; Ohara, K.; Kuzuhara, D.; Ando, C.; Ono, N.; Yamada, H.; Uno, H.; Kobayashi, N. Cyclo[8]Isoindoles: Ring-Expanded and Annelated Porphyrinoids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (25), 5699–5703.

45. Tsuda, A.; Osuka, A. Fully Conjugated Porphyrin Tapes with Electronic Absorption Bands That Reach into Infrared. *Science* **2001**, *293* (5527), 79–82.

46. Ward, M. D.; McCleverty, J. A. Non-Innocent Behaviour in Mononuclear and Polynuclear Complexes: Consequences for Redox and Electronic Spectroscopic Properties. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, No. 3, 275–288.

47. Deplano, P.; Pilia, L.; Espa, D.; Mercuri, M. L.; Serpe, A. Square-Planar D8 Metal Mixed-Ligand Dithiolene Complexes as Second Order Nonlinear Optical Chromophores: Structure/Property Relationship. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (13), 1434–1447.

48. Aragoni, M. C.; Arca, M.; Demartin, F.; Devillanova, F. A.; Garau, A.; Isaia, F.; Lelj, F.; Lippolis, V.; Verani, G. New [M(R,R'timdt)2] Metal-Dithiolenes and Related Compounds (M = Ni, Pd, Pt; R,R'timdt = Monoanion of Disubstituted Imidazolidine-2,4,5-Trithiones): An Experimental and Theoretical Investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (30), 7098–7107.

49. Aragoni, M. C.; Arca, M.; Cassano, T.; Denotti, C.; Devillanova, F. A.; Frau, R.; Isaia, F.; Lelj, F.; Lippolis, V.; Nitti, L.; Romaniello, P.; Tommasi, R.; Verani, G. NIR Dyes Based on [M(R,R′timdt)2] Metal-Dithiolenes: Additivity of M, R, and R′ Contributions To Tune the NIR Absorption (M = Ni, Pd, Pt; R,R′timdt = Monoreduced Form of Disubstituted Imidazolidine-2,4,5-Trithione). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003* (10), 1939–1947.

50. Eid, S.; Fourmigué, Marc; Roisnel, T.; Lorcy, D. Influence of the Thiazole Backbone on the Structural, Redox, and Optical Properties of Dithiolene and Diselenolene Complexes. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (25), 10647–10654.

51. Pascal, S.; Siri, O. Benzoquinonediimine Ligands: Synthesis, Coordination Chemistry and Properties. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *350*, 178–195.

52. Audi, H.; Chen, Z.; Charaf-Eddin, A.; D'Aléo, A.; Canard, G.; Jacquemin, D.; Siri, O. Extendable Nickel Complex Tapes That Reach NIR Absorptions. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (96), 15140–15143.

53. Lavaud, L.; Chen, Z.; Elhabiri, M.; Jacquemin, D.; Canard, G.; Siri, O. Di- vs. Tetra-Substituted Quinonediimines: A Drastic Effect on Coordination Chemistry. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (38), 12794–12803.

54. Meier, H. Conjugated Oligomers with Terminal Donor–Acceptor Substitution. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (17), 2482–2506.

55. Remington, W. R. The Effects of Steric Inhibition of Resonance on Ultraviolet Absorption Spectra [1]. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67* (10), 1838–1842.

56. Würthner, F.; Archetti, G.; Schmidt, R.; Kuball, H.-G. Solvent Effect on Color, Band Shape, and Charge-Density Distribution for Merocyanine Dyes Close to the Cyanine Limit. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (24), 4529–4532.

57. Bouit, P.-A.; Aronice, C.; Toupet, L.; Guennic, B. L.; Andraud, C.; Maury, O. Continuous Symmetry Breaking Induced By Ion Pairing Effect in Heptamethine Cyanine Dyes: Beyond the Cyanine Limit. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (12), 4328–4335.

58. Pascal, S.; Haefele, A.; Monnereau, C.; Charaf-Eddin, A.; Jacquemin, D.; Le Guennic, B.; Andraud, C.; Maury, O. Expanding the Polymethine Paradigm: Evidence

for the Contribution of a Bis-Dipolar Electronic Structure. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (23), 4038–4047.

59. Pascal, S.; Haefele, A.; Monnereau, C.; Charaf-Eddin, A.; Jacquemin, D.; Guennic, B. L.; Maury, O.; Andraud, C. On the Versatility of Electronic Structures in Polymethine Dyes. In *Optics and Photonics for Counterterrorism, Crime Fighting, and Defence X; and Optical Materials and Biomaterials in Security and Defence Systems Technology XI*; SPIE, 2014; Vol. 9253, pp 306–316.

60. Pascal, S.; Chi, S.-H.; Perry, J. W.; Andraud, C.; Maury, O. Impact of Ion-Pairing Effects on Linear and Nonlinear Photophysical Properties of Polymethine Dyes**. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (23), 2536–2542.

61. Mishra, A.; Behera, R. K.; Behera, P. K.; Mishra, B. K.; Behera, G. B. Cyanines during the 1990s: A Review. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (6), 1973–2012.

62. Panigrahi, M.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K. Syntheses of Cyanines: A Review. *Tetrahedron* **2012**, *68* (3), 781–805.

63. Bricks, J. L.; Kachkovskii, A. D.; Slominskii, Y. L.; Gerasov, A. O.; Popov, S. V. Molecular Design of near Infrared Polymethine Dyes: A Review. *Dyes Pigments* **2015**, *C* (121), 238–255.

64. Tolbert, L. M.; Zhao, X. Beyond the Cyanine Limit: Peierls Distortion and Symmetry Collapse in a Polymethine Dye. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (14), 3253–3258.

65. Štacková, L.; Štacko, P.; Klán, P. Approach to a Substituted Heptamethine Cyanine Chain by the Ring Opening of Zincke Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (17), 7155–7162.

66. Štacková, L.; Muchová, E.; Russo, M.; Slavíček, P.; Štacko, P.; Klán, P. Deciphering the Structure–Property Relations in Substituted Heptamethine Cyanines. *J. Org. Chem.* **2020**, *85* (15), 9776–9790.

67. Grahn, W. Allenbildende Deprotonierung von Polymethinkationen, I. 1,3-Diaminoallene Aus Monomethincyaninen Mit Indolin/Indoleninium-Endgruppen — Synthese, MS- Und 13C-NMR-Spektren. *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1981* (1), 107–121.

68. Matsui, M.; Ando, S.; Fukushima, M.; Shibata, T.; Kubota, Y.; Funabiki, K. Fluorescence Properties of Indolenium Carbocyanine Dyes in Solid State. *Tetrahedron* **2015**, *71* (21), 3528–3534.

69. Owens, E. A.; Bruschi, N.; Tawney, J. G.; Henary, M. A Microwave-Assisted and Environmentally Benign Approach to the Synthesis of near-Infrared Fluorescent Pentamethine Cyanine Dyes. *Dyes Pigments* **2015**, *113*, 27–37.

70. Tovtik, R.; Muchová, E.; Štacková, L.; Slavíček, P.; Klán, P. Spin–Vibronic Control of Intersystem Crossing in Iodine-Substituted Heptamethine Cyanines. *J. Org. Chem.* **2023**, *88* (11), 6716–6728.

71. Xu, W.; Leary, E.; Sangtarash, S.; Jirasek, M.; González, M. T.; Christensen, K. E.; Abellán Vicente, L.; Agraït, N.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Lambert, C. J.; Anderson, H. L. A Peierls Transition in Long Polymethine Molecular Wires: Evolution of Molecular Geometry and Single-Molecule Conductance. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (48), 20472–20481.

72. Rurack, K.; Spieles, M. Fluorescence Quantum Yields of a Series of Red and Near-Infrared Dyes Emitting at 600−1000 Nm. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (4), 1232–1242.

73. Mostovnikov, V. A.; Rubinov, A. N.; Al'perovich, M. A.; Avdeeva, V. I.; Levkoev, I. I.; Loiko, M. M. Dependence of the Luminescence and Generation Properties of Solutions of Polymethine Dyes on Their Structure. *J. Appl. Spectrosc.* **1974**, *20* (1), 31–35.

74. Bouit, P.-A.; Di Piazza, E.; Rigaut, S.; Le Guennic, B.; Aronica, C.; Toupet, L.; Andraud, C.; Maury, O. Stable Near-Infrared Anionic Polymethine Dyes: Structure, Photophysical, and Redox Properties. *Org. Lett.* **2008**, *10* (19), 4159–4162.

75. Kulinich, A. V.; Derevyanko, N. A.; Mikitenko, E. K.; Ishchenko, A. A. Merocyanines Based on 1,3-Indanedione: Electronic Structure and Solvatochromism. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24* (8), 732–742.

76. Derevyanko, N. A.; Ishchenko, A. A.; Kulinich, A. V. Deeply Coloured and Highly Fluorescent Dipolar Merocyanines Based on Tricyanofuran. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (5), 2748–2762.

77. Kulinich, A. V.; Ishchenko, A. A. Design and Photonics of Merocyanine Dyes. *Chem. Rec. n/a* (n/a), e202300262.

78. Levitz, A.; Marmarchi, F.; Henary, M. Introduction of Various Substitutions to the Methine Bridge of Heptamethine Cyanine Dyes Via Substituted Dianil Linkers. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17* (10), 1409–1416.

79. Pascal, S.; Getmanenko, Y. A.; Zhang, Y.; Davydenko, I.; Ngo, M. H.; Pilet, G.; Redon, S.; Bretonnière, Y.; Maury, O.; Ledoux-Rak, I.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Andraud, C. Design of Near-Infrared-Absorbing Unsymmetrical Polymethine Dyes with Large Quadratic Hyperpolarizabilities. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (10), 3410–3418.

80. Jyothish, K.; Avirah, R. R.; Ramaiah, D. Synthesis of New Cholesterol- and Sugar-Anchored Squaraine Dyes: Further Evidence of How Electronic Factors Influence Dye Formation. *Org. Lett.* **2006**, *8* (1), 111–114.

81. Xia, G.; Wang, H. Squaraine Dyes: The Hierarchical Synthesis and Its Application in Optical Detection. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2017**, *31*, 84–113.

82. Simard, T. P.; Yu, J. H.; Zebrowski-Young, J. M.; Haley, N. F.; Detty, M. R. Soluble, Infrared-Absorbing Croconate Dyes from 2,6-Di-Tert-Butyl-4-Methylchalcogenopyrylium Salts. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (7), 2236–2238.

83. Takechi, K.; Kamat, P. V.; Avirah, R. R.; Jyothish, K.; Ramaiah, D. Harvesting Infrared Photons with Croconate Dyes. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (1), 265–272.

84. Cosco, E. D.; Caram, J. R.; Bruns, O. T.; Franke, D.; Day, R. A.; Farr, E. P.; Bawendi, M. G.; Sletten, E. M. Flavylium Polymethine Fluorophores for Near- and Shortwave Infrared Imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (42), 13126–13129.

85. Cosco, E. D.; Spearman, A. L.; Ramakrishnan, S.; Lingg, J. G. P.; Saccomano, M.; Pengshung, M.; Arús, B. A.; Wong, K. C. Y.; Glasl, S.; Ntziachristos, V.; Warmer, M.; McLaughlin, R. R.; Bruns, O. T.; Sletten, E. M. Shortwave Infrared Polymethine Fluorophores Matched to Excitation Lasers Enable Non-Invasive, Multicolour in Vivo Imaging in Real Time. *Nat. Chem.* **2020**, *12* (12), 1123–1130.

86. Przhonska, O. V.; Hu, H.; Webster, S.; Bricks, J. L.; Viniychuk, A. A.; Kachkovski, A. D.; Slominsky, Y. L. Electronic Transitions in a Series of 2-Azaazulene Polymethine Dyes with Different π-Conjugation Lengths. *Chem. Phys.* **2013**, *411*, 17–25.

87. Gayton, J.; Autry, S. A.; Meador, W.; Parkin, S. R.; Hill, G. A. Jr.; Hammer, N. I.; Delcamp, J. H. Indolizine-Cyanine Dyes: Near Infrared Emissive Cyanine Dyes with Increased Stokes Shifts. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (2), 687–697.

88. Dähne, S.; Leupold, D. Coupling Principles in Organic Dyes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5* (12), 984–993.

89. Kulpe, S.; Dähne, S. Innermolekulare bindungsverhältnisse im dikaliumsalz des 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinons. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9* (21), 2591–2594.

90. Parton, R. L.; Lenhard, J. R. Dimerization Reactions of Cyanine Radical Dications. *J. Org. Chem.* **1990**, *55* (1), 49–57.

91. Miltsov, S.; Karavan, V.; Misharev, A.; Starova, G.; Alonso-Chamarro, J.; Puyol, M. Unprecedented Acid-Catalyzed Wurtz-Type Coupling of Meso-Bromoindodicarbocyanine Dyes. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58* (34), 3353–3357.

92. Miltsov, S.; Goikhman, M.; Yakimansky, A.; Misharev, A.; Puyol, M.; Alonso, J. N-Bromosuccinimide-Mediated Dimerization of Unsymmetrical Indodicarbocyanine Dyes. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60* (35), 151005.

93. Rüttger, F.; Mindt, S.; Golz, C.; Alcarazo, M.; John, M. Isomerization and Dimerization of Indocyanine Green and a Related Heptamethine Dye. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019* (30), 4791–4796.

94. Li, D.-H.; Smith, B. D. Deuterated Indocyanine Green (ICG) with Extended Aqueous Storage Shelf-Life: Chemical and Clinical Implications. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (58), 14535–14542.

95. Kwon, N.; Jasinevicius, G. O.; Kassab, G.; Ding, L.; Bu, J.; Martinelli, L. P.; Ferreira, V. G.; Dhaliwal, A.; Chan, H. H. L.; Mo, Y.; Bagnato, V. S.; Kurachi, C.; Chen, J.;

Zheng, G.; Buzzá, H. H. Nanostructure-Driven Indocyanine Green Dimerization Generates Ultra-Stable Phototheranostics Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62* (28), e202305564.

96. Nagao, Y.; Sakai, T.; Kozawa, K.; Urano, T. Synthesis and Properties of Barbiturate Indolenine Heptamethinecyanine Dyes. *Dyes Pigments* **2007**, *73* (3), 344–352.

97. Zheng, Y.; Miao, M.; Zhang, Y.; Nguyen, T.-Q.; Wudl, F. Striking Effect of Intra- versus Intermolecular Hydrogen Bonding on Zwitterions: Physical and Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (33), 11614–11617.

98. Khodorkovsky, V.; Arkady, E.; Ojars, N. A New Strong Electron Acceptor. The Resurrection of 2,2′-Biindanylidene-1,3,1′,3′-Tetraone (BIT). *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35* (18), 2955–2958.

99. Elbl, K.; Krieger, C.; Staab, H. A. 1,2,4,5-Tetrakis(Dimethylamino)Benzene, a New Electron Donor with Unusual Properties. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25* (11), 1023–1024.

100. Adams, C. J.; da Costa, R. C.; Edge, R.; Evans, D. H.; Hood, M. F. On the Causes of Potential Inversion in 1,2,4,5-Tetrakis(Amino)Benzenes. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (4), 1168–1178.

101. Elbl-Weiser, K.; Krieger, C.; Staab, H. A. Vinylogous Cyanine-like Dications of Tetrakis(Dimethylamino) Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29* (2), 211–213.

102. Sorokin, V. I.; Ozeryanskii, V. A.; Pozharskii, A. F. Exclusive β-Substitution in the Reaction of Octafluoronaphthalene with Secondary Amines. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004* (4), 766–769.

103. Siri, O.; Braunstein, P. First Binuclear Complex of an N,N′,N″,N‴-Tetraalkyl 2,5-Diamino-1,4-Benzoquinonediimine. *Chem. Commun.* **2000**, No. 22, 2223–2224.

104. Siri, O.; Braunstein, P.; Rohmer, M.-M.; Bénard, M.; Welter, R. Novel “Potentially Antiaromatic”, Acidichromic Quinonediimines with Tunable Delocalization of Their 6π-Electron Subunits. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (45), 13793–13803.

105. Ohno, K.; Fujihara, T.; Nagasawa, A. Formation of Boron, Nickel(II) and Iridium(III) Complexes with an Azophenine Derivative: Isomerization, Delocalization and Extension of the π-Conjugated System on Coordination. *Polyhedron* **2014**, *81*, 715–722.

106. Lavaud, L. Des Diamino-Benzoquinone-Diimines Aux Azacalixphyrines : Développement de Colorants Émergents Du Proche Infrarouge. These de doctorat, Aix-Marseille, 2018. https://www.theses.fr/2018AIXM0404 (accessed 2023-10-26).

107. Pascal, S.; Lavaud, L.; Azarias, C.; Canard, G.; Giorgi, M.; Jacquemin, D.; Siri, O. Controlling the Canonical/Zwitterionic Balance through Intramolecular Proton Transfer: A Strategy for Vapochromism. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2* (9), 1618–1625.

108. Horáčková, T.; Bousquet, M. H. E.; Morice, A.; Triballier, U.; Canard, G.; Lhoták, P.; Jacquemin, D.; Pascal, S.; Siri, O. Fully Zwitterionic Diaminobenzoquinonediimines Promoted by Cyanoaromatic N-Substituents. *Dyes Pigments* **2022**, *206*, 110681.

109. Longevial, J.-F.; Chen, Z.; Pascal, S.; Canard, G.; Jacquemin, D.; Siri, O. Stabilization of a 12-π Electrons Diamino-Benzoquinonediimine Tautomer. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (4), 548–551.

110. Chen, Z.; Giorgi, M.; Jacquemin, D.; Elhabiri, M.; Siri, O. Azacalixphyrin: The Hidden Porphyrin Cousin Brought to Light. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2013**, *52* (24), 6250–6254.

111. Chen, Z.; Haddoub, R.; Mahé, J.; Marchand, G.; Jacquemin, D.; Andeme Edzang, J.; Canard, G.; Ferry, D.; Grauby, O.; Ranguis, A.; Siri, O. N-Substituted Azacalixphyrins: Synthesis, Properties, and Self-Assembly. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22* (49), 17820–17832.

112. Chen, Z.; Canard, G.; Azarias, C.; Jacquemin, D.; Siri, O. Straightforward Metal-Free Synthesis of an Azacalix[6]Arene Forming a Host–Guest Complex with Fullerene C60. *New J. Chem.* **2017**, *41* (13), 5284–5290.

113. Pascal, S.; Lavaud, L.; Azarias, C.; Varlot, A.; Canard, G.; Giorgi, M.; Jacquemin, D.; Siri, O. Azacalixquinarenes: From Canonical to (Poly-)Zwitterionic Macrocycles. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (3), 1387–1397.

114. Lavaud, L.; Azarias, C.; Canard, G.; Pascal, S.; Jacquemin, D.; Siri, O. Mixed N-Aryl/Alkyl Substitution Favours an Unusual Tautomer of near-Infrared Absorbing Azacalixphyrins. *New J. Chem.* **2020**, *44* (42), 18130–18137.

115. Lavaud, L.; Pascal, S.; Metwally, K.; Gasteau, D.; Silva, A. D.; Chen, Z.; Elhabiri, M.; Canard, G.; Jacquemin, D.; Siri, O. Azacalixphyrins as NIR Photoacoustic Contrast Agents. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (87), 12365–12368.

116. Breloy, L.; Mhanna, R.; Malval, J.-P.; Brezová, V.; Jacquemin, D.; Pascal, S.; Siri, O.; Versace, D.-L. Azacalixphyrins as an Innovative Alternative for the Free-Radical Photopolymerization under Visible and NIR Irradiation without the Need of Co-Initiators. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (71), 8973–8976.

117. Lavaud, L.; Azarias, C.; Canard, G.; Pascal, S.; Galiana, J.; Giorgi, M.; Chen, Z.; Jacquemin, D.; Siri, O. Fused Bis-Azacalixphyrin That Reaches NIR-II Absorptions. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (6), 896–899.

118. Siri, O.; Braunstein, P. Unprecedented Zwitterion in Quinonoid Chemistry. *Chem. Commun.* **2002**, No. 3, 208–209.

119. Yang, Q.-Z.; Siri, O.; Braunstein, P. First Transamination Reactions for the One-Pot Synthesis of Substituted Zwitterionic Quinones. *Chem. Commun.* **2005**, No. 21, 2660–2662.

120. Ruiz, A. T.; Bousquet, M. H. E.; Pascal, S.; Canard, G.; Mazan, V.; Elhabiri, M.; Jacquemin, D.; Siri, O. Small Panchromatic and NIR Absorbers from Quinoid Zwitterions. *Org. Lett.* **2020**, *22* (20), 7997–8001.

121. Yin, X.; Cai, Y.; Cai, S.; Jiao, X.; Liu, C.; He, S.; Zeng, X. A Deep-Red Fluorescent Molecular Rotor Based on Donor-Two-Acceptor Modular System for Imaging Mitochondrial Viscosity. *RSC Adv.* **2020**, *10* (51), 30825–30831.

122. Cai, Y.; Liu, C.; Lei, Z.; Wang, Z.; Bian, Y.; He, S.; Zeng, X. Novel Lysosome-Targeted Fluorescent Molecular Rotors Based on a Cyanine-like Modular System and Their Application in Living Cells. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2022**, *265*, 120404.

123. Xiao, H.; Li, P.; Tang, B. Small Molecular Fluorescent Probes for Imaging of Viscosity in Living Biosystems. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (23), 6880–6898.

124. Mourot, B.; Mazan, V.; Elhabiri, M.; Sarkar, R.; Jacquemin, D.; Siri, O.; Pascal, S. Insights into Extended Coupled Polymethines through the Investigation of Dual UV-to-NIR Acidochromic Switches Based on Heptamethine-Oxonol Dyes. *Chem. Sci.* **2024**, *15* (4), 1248–1259.

125. Jones, R. G.; Shonle, H. A. The Preparation of 2,5-Dihydroxyquinone. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67* (6), 1034–1035.

126. Horner, L.; Weber, K.-H. Zur Kenntnis der o-Chinone, XXVI: Neue Mono- und Dihydroxynaphthochinone. *Chem. Ber.* **1965**, *98* (4), 1246–1251.

127. Boldt, P. Darstellung neuer Hydroxy-anthrachlnone und Anthradichinone. *Naturwissenschaften* **1964**, *51* (6), 137–138.

128. Leupold, D.; Dähne, S. On a Herzberg-Teller Mixture in the Case of 2,5-Diaminobenzoquinones-(1,4) and Its Influence on the Molecule Diagram. *J. Mol. Spectrosc.* **1965**, *17*, 325–333.

129. Baltzly, R.; Lorz, E. The Addition of Dimethylamine to Benzoquinone. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70* (2), 861–862.

130. Kim, S. S.; Mah, Y. J.; Park, S. K. A Facile Preparation of Red Aminoquinones by Direct Irradiation of 1,4-BenzoQuinone and Naphthoquinones in Diethylamine. *J. Photoscience* **2004**, *11* (32), 61–63.

131. Buckley, D.; Henbest, H. B.; Slade, P. 982. Syntheses of Substituted Amino-, Aminovinyl-, and Aminobutadienyl-p-Quinones. *J. Chem. Soc. Resumed* **1957**, No. 0, 4891–4900.

132. Buckle, D. R. Chloranil. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (EROS)*; John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

133. Alnabari, M.; Bittner, S. Quinonic Enaminones; Synthesis of New Dialkylaminovinyl and Bis(Dialkylaminovinyl) Derivatives of Quinones. *Synth.-Stuttg.* **2000**, *2000*, 1087–1090.
134. Paul, H.; Zimmer, G. Über 1.5-Diamino-2.6-dihydroxynaphthalin. *J. Für Prakt. Chem.* **1962**, *18* (3–4), 219–224.
135. Batenko, N.; Belyakov, S.; Kiselovs, G.; Valters, R. Synthesis of 6,7-Dichloropyrido[1,2-a]Benzimidazole-8,9-Dione and Its Analogues and Their Reactions with Nucleophiles. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (35), 4697–4699.
136. Gaile, A.; Belyakov, S.; Turovska, B.; Batenko, N. Synthesis of Asymmetric Coupled Polymethines Based on a 7-Chloropyrido[1,2-a]Benzimidazole-8,9-Dione Core. *J. Org. Chem.* **2022**, *87* (5), 2345–2355.
137. Wudl, F.; Koutentis, P. A.; Weitz, A.; Ma, B.; Strassner, T.; Houk, K. N.; Khan, S. I. Polyazaacenes: New Tricks for Old Dogs. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71* (2), 295–302.
138. Koutentis, P. A. Regiospecific Synthesis of 5,7-Disubstituted Quinoxalino[2,3-b]Phenazines. *Arkivoc* **2002**, *2002* (6), 175–191.
139. Zissimou, G. A.; Kourtellaris, A.; Koutentis, P. A. Synthesis and Characterization of Isodiphenylfluorindone and Isodiphenylfluorindinone. *J. Org. Chem.* **2018**, *83* (8), 4754–4761.
140. Zissimou, G. A.; Kourtellaris, A.; Koutentis, P. A. Oxidation of Isodiphenylfluorindine: Routes to 13-Oxoisodiphenylfluorindinium Perchlorate and Fluorindine Cruciform Dimers. *Org. Lett.* **2018**, *20* (3), 844–847.
141. Hutchison, K.; Srdanov, G.; Hicks, R.; Yu, H.; Wudl, F.; Strassner, T.; Nendel, M.; Houk, K. N. Tetraphenylhexaazaanthracene: A Case for Dominance of Cyanine Ion Stabilization Overwhelming 16π Antiaromaticity. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (12), 2989–2990.
142. Constantinides, C. P.; Zissimou, G. A.; Berezin, A. A.; Ioannou, T. A.; Manoli, M.; Tsokkou, D.; Theodorou, E.; Hayes, S. C.; Koutentis, P. A. Tetraphenylhexaazaanthracenes: 16π Weakly Antiaromatic Species with Singlet Ground States. *Org. Lett.* **2015**, *17* (16), 4026–4029.
143. Zissimou, G. A.; Constantinides, C. P.; Manoli, M.; Pieridou, G. K.; Hayes, S. C.; Koutentis, P. A. Oxidation of Tetraphenylhexaazaanthracene: Accessing a Scissor Dimer of a 16π Biscyanine. *Org. Lett.* **2016**, *18* (5), 1116–1119.
144. Beer, L.; Oakley, R. T.; Mingie, J. R.; Preuss, K. E.; Taylor, N. J.; Cordes, A. W. Antiaromatic Bis(1,2,3-Dithiazoles) with Zwitterionic Ground States. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (31), 7602–7603.
145. Huestis, L. D.; Walsh, M. L.; Hahn, N. The Herz Reaction. The Formation and Hydrolysis of Herz Compounds. *J. Org. Chem.* **1965**, *30* (8), 2763–2766.
146. Nicholls, A. J.; Baxendale, I. R. Benzo[1,2,3]Dithiazole Compounds: A History of Synthesis and Their Renewed Applicability in Materials and Synthetic Chemistry, Originating from the Herz Reaction. *Reactions* **2021**, *2* (3), 175–208.
147. Munteanu, T.; Mazan, V.; Elhabiri, M.; Benbouziyane, C.; Canard, G.; Jacquemin, D.; Siri, O.; Pascal, S. A Strategy to Design Substituted Tetraamino-Phenazine Dyes and Access to an NIR-Absorbing Benzoquinonediimine-Fused Quinoxaline. *Org. Lett.* **2023**, *25* (21), 3886–3891.
148. Manka, J. T.; McKenzie, V. C.; Kaszynski, P. Azo Group-Assisted Nucleophilic Aromatic Substitutions in Haloarene Derivatives: Preparation of Substituted 1-Iodo-2,6-Bispropylthiobenzenes. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (6), 1967–1971.
149. Kim, M.; Jeon, S. K.; Hwang, S.-H.; Lee, S.; Yu, E.; Lee, J. Y. Highly Efficient and Color Tunable Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters Using a “Twin Emitter” Molecular Design. *Chem. Commun.* **2015**, *52* (2), 339–342.
150. Cho, Y. J.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. Cool and Warm Hybrid White Organic Light-Emitting Diode with Blue Delayed Fluorescent Emitter Both as Blue Emitter and Triplet Host. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 7859.
151. Nazarpack-Kandlousy, N.; Nelen, M. I.; Goral, V.; Eliseev, A. V. Synthesis and Mass Spectrometry Studies of Branched Oxime Ether Libraries. Mapping the Substitution

Motif via Linker Stability and Fragmentation Pattern. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (1), 59–65.

152. Lichtenecker, R. J. Synthesis of Aromatic 13C/2H-α-Ketoacid Precursors to Be Used in Selective Phenylalanine and Tyrosine Protein Labelling. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (38), 7551–7560.

153. Marshall, L. J.; Cable, K. M.; Botting, N. P. The First Synthesis of [2-13C]Phloroglucinol. *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2010**, *53* (10), 601–604.

154. Leyva-Pérez, A.; Cómbita-Merchán, D.; Cabrero-Antonino, J. R.; Al-Resayes, S. I.; Corma, A. Oxyhalogenation of Activated Arenes with Nanocrystalline Ceria. *ACS Catal.* **2013**, *3* (2), 250–258.

155. Li, J. J. Bouveault Aldehyde Synthesis. In *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*; Li, J. J., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2009; pp 64–64.

156. Kiehlmann, E.; Lauener, R. W. Bromophloroglucinols and Their Methyl Ethers. *Can. J. Chem.* **1989**, *67* (2), 335–344.

157. Bugarin, A.; Connell, B. T. Chiral Nickel(II) and Palladium(II) NCN-Pincer Complexes Based on Substituted Benzene: Synthesis, Structure, and Lewis Acidity. *Organometallics* **2008**, *27* (17), 4357–4369.

158. Petersen, W. C. Process of Preparing Aromatic Aldehydes by Reacting Selected Aromatic Compounds with Formamidine Acetate and an Organic Acid Anhydride. US4394314A, July 19, 1983. https://patents.google.com/patent/US4394314A/en (accessed 2023-07-28).

159. Mehr, S. H. M.; Depmeier, H.; Fukuyama, K.; Maghami, M.; MacLachlan, M. J. Formylation of Phenols Using Formamidine Acetate. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15* (3), 581–583.

160. Wan, J.; Li, Y.; Jin, K.; Guo, J.; Xu, J.; Wang, C. Robust Strategy for Antibody–Polymer–Drug Conjugation: Significance of Conjugating Orientation and Linker Charge on Targeting Ability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (21), 23717–23725.

161. Bricks, J. L.; Kachkovskii, A. D.; Slominskii, Y. L.; Gerasov, A. O.; Popov, S. V. Molecular Design of near Infrared Polymethine Dyes: A Review. *Dyes Pigments* **2015**, *121*, 238–255.

162. Das, R. J.; Mahata, K. Synthesis, Photophysical, Electrochemical, and Halochromic Properties of Peri-Naphthoindigo. *Org. Lett.* **2018**, *20* (16), 5027–5031.

163. Qin, M.; Yan, S. Preparation method of 2-methyl-benz(cd)indole from 1-nitro-8-acetonaphthone. CN105669528.

164. Mezheritskii, V. V.; Antonov, A. N.; Milov, A. A.; Lysenko, K. A. Peri-Amino Ketones of the Acenaphthene and Acenaphthylene Series. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46* (6), 844–854.

165. Fedotova, O. Ya.; Kozyreva, N. M.; Popova, G. A.; Kolesnikov, G. S. Synthesis of 1-Azaacenaphthylenes. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1973**, *9* (1), 41–41.

166. Mezheritskii, V. V.; Minyaeva, L. G.; Mezheritskaya, L. V.; Pikus, A. L.; Dorofeenko, G. N. ChemInform Abstract: CHEMISTRY OF 1,8-SUBSTITUTED NAPHTHALENES. X. SYNTHESIS OF 2-ETHOXY- AND 2-ALKYLBENZ(CD)INDOLES. *Chem. Informationsdienst* **1982**, *13* (12).

167. Henary, M.; Mojzych, M.; Say, M.; Strekowski, L. Functionalization of Benzo[c,d]Indole System for the Synthesis of Visible and near-Infrared Dyes. *J. Heterocycl. Chem.* **2009**, *46* (1), 84–87.

168. Sinha, S. H.; Owens, E. A.; Feng, Y.; Yang, Y.; Xie, Y.; Tu, Y.; Henary, M.; Zheng, Y. G. Synthesis and Evaluation of Carbocyanine Dyes as PRMT Inhibitors and Imaging Agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *54*, 647–659.

169. Feng, W.; Zhang, Y.; Li, Z.; Zhai, S.; Lv, W.; Liu, Z. Lighting Up NIR-II Fluorescence in Vivo: An Activable Probe for Noninvasive Hydroxyl Radical Imaging. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (24), 15757–15762.

170. Yamaguchi, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. Design of Conjugated Molecules Presenting Short-Wavelength Luminescence by Utilizing Heavier Atoms of the Same Element Group. *Chem. – Asian J.* **2018**, *13* (10), 1342–1347.
171. Chiranjeevi, B.; Vinayak, B.; Parsharamulu, T.; PhaniBabu, V. S.; Jagadeesh, B.; Sridhar, B.; Chandrasekharam, M. Iron(III)-Catalyzed C–H Functionalization: Ortho-Benzoyloxylation of N,N-Dialkylanilines and Its Application to 1,4-Benzoxazepines. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014* (35), 7839–7849.
172. Rozhinskii, Yu. I.; Plakidin, V. L. SYNTHESIS OF 1H-1-(2-BENZ(CD)INDOLYL)BENZ(CD)INDOL-2-ONE AND ITS REARRANGEMENT INTO BIS (2-BENZ(CD)INDOLYL) ETHER. *ZHURNAL ORGANICHESKOI KHIMII* **1978**, *14* (10), 2238–2239.
173. Li, K.-L.; Du, Z.-B.; Guo, C.-C.; Chen, Q.-Y. Regioselective Syntheses of 2- and 4-Formylpyrido[2,1-b]Benzoxazoles. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (9), 3286–3292.
174. Kumar, V.; Dhawan, S.; Bala, R.; Girase, P. S.; Singh, P.; Karpoormath, R. Metal-Free Direct Annulation of 2-Aminophenols and 2-Aminothiophenols with Unactivated Amides through Transamidation: Access to Polysubstituted Benzoxazole and Benzothiazole Derivatives. *Tetrahedron* **2022**, *115*, 132794.
175. Goebel, M.; Clemenz, M.; Staels, B.; Unger, T.; Kintscher, U.; Gust, R. Characterization of New PPARγ Agonists: Analysis of Telmisartan's Structural Components. *ChemMedChem* **2009**, *4* (3), 445–456.
176. Li, Z.; Ji, P.; Cheng, J.-P. Brönsted Basicities and Nucleophilicities of N-Heterocyclic Olefins in Solution: N-Heterocyclic Carbene versus N-Heterocyclic Olefin. Which Is More Basic, and Which Is More Nucleophilic? *J. Org. Chem.* **2021**, *86* (3), 2974–2985.
177. Du, J.; Li, J.; Li, Y.; Wang, D.; Cao, H.; He, W.; Zhou, Y. Acridine-Based Dyes as High-Performance near-Infrared Raman Reporter Molecules for Cell Imaging. *RSC Adv.* **2022**, *12* (6), 3380–3385.
178. Bricks, J.; Ryabitskii, A.; Kachkovskii, A. Studies of 2-Azaazulenium Derivatives: The Natures of Electron Transitions in the 2-Azaazulenium Cation and in Monomethine Cyanine Dyes Bearing 2-Azaazulenium Moieties as Terminal Groups. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009* (20), 3439–3449.
179. Bricks, J.; Ryabitskii, A.; Kachkovskii, A. Studies of 2-Azaazulenium Derivatives: Unsymmetrical Trimethine Cyanine Dyes Bearing a 2-Azaazulenium Moiety as One of the Terminal Groups. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (29), 8773–8784.
180. Joshi, S. D.; Kumar, D.; More, U. A.; Yang, K. S.; Aminabhavi, T. M. Design and Development of Pyrrole Carbaldehyde: An Effective Pharmacophore for Enoyl-ACP Reductase. *Med. Chem. Res.* **2016**, *25* (4), 672–689.
181. Duflos, J.; Queguiner, G. Reaction de l'acetylene Dicarboxylate d'ethyle Avec l'oxo-6 (2H) Cyclohepta (c) Pyrrole ; Mecanismes de Formation Des Adduits. *Tetrahedron* **1985**, *41* (16), 3303–3311.
182. Yang, Y.; Sun, C.; Wang, S.; Yan, K.; Zhao, M.; Wu, B.; Zhang, F. Counterion-Paired Bright Heptamethine Fluorophores with NIR-II Excitation and Emission Enable Multiplexed Biomedical Imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (24), e202117436.
183. Sambiagio, C.; Ferrari, M.; van Beurden, K.; Ca', N. della; van Schijndel, J.; Noël, T. Continuous-Flow Synthesis of Pyrylium Tetrafluoroborates: Application to Synthesis of Katritzky Salts and Photoinduced Cationic RAFT Polymerization. *Org. Lett.* **2021**, *23* (6), 2042–2047.
184. Salfeena, C. T. F.; Basavaraja; Ashitha, K. T.; Kumar, V. P.; Varughese, S.; Suresh, C. H.; Sasidhar, B. S. Synthesis of Symmetrical and Unsymmetrical Triarylpyrylium Ions via an Inverse Electron Demand Diels–Alder Reaction. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (88), 12463–12466.
185. Franconetti, A.; González-Ortiz, B.; Gómez-Guillén, M.; Cabrera-Escribano, F. Synthesis of Tailored Aromatic Quaternized Chitosan Probes as Switchable Redox Devices. **2015**.
186. Koh, J. J. Versatile Synthetic Methods for Photoluminescent Pyrylium Tosylates. *UNLV Theses Diss. Prof. Pap. Capstones* **2015**.

187. Yin, X.; Cai, Y.; Cai, S.; Jiao, X.; Liu, C.; He, S.; Zeng, X. A Deep-Red Fluorescent Molecular Rotor Based on Donor-Two-Acceptor Modular System for Imaging Mitochondrial Viscosity. *RSC Adv.* **2020**, *10* (51), 30825–30831.
188. Cai, Y.; Liu, C.; Lei, Z.; Wang, Z.; Bian, Y.; He, S.; Zeng, X. Novel Lysosome-Targeted Fluorescent Molecular Rotors Based on a Cyanine-like Modular System and Their Application in Living Cells. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2022**, *265*, 120404.
189. Voloshin, N. A.; Solov'eva, E. V.; Bezugliy, S. O.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I. Photo- and Thermochromic Spirans 37.* New Symmetrical Bisspiropyrans of the Indoline Series. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48* (9), 1361–1370.
190. Wan, C.; Li, J.; Gao, J.; Liu, H.; Zhang, Q.; Zhang, P.; Ding, C. Ratiometric Fluorescence Assay for Butyrylcholinesterase Activity Based on a Hemicyanine and Its Application in Biological Imaging. *Dyes Pigments* **2022**, *197*, 109874.
191. Balli, H.; Naef, R. Photochrome Moleküle: Synthese Und Photochromie von Spiropyrano(2H)[3,2-f]-Chinolinen Und Ihrer Quartären Salze. *Dyes Pigments* **1980**, *1* (2), 139–159.
192. Li, B.; Lu, L.; Zhao, M.; Lei, Z.; Zhang, F. An Efficient 1064 Nm NIR-II Excitation Fluorescent Molecular Dye for Deep-Tissue High-Resolution Dynamic Bioimaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (25), 7483–7487.
193. Li, X.; Tang, Y.; Li, J.; Hu, X.; Yin, C.; Yang, Z.; Wang, Q.; Wu, Z.; Lu, X.; Wang, W.; Huang, W.; Fan, Q. A Small-Molecule Probe for Ratiometric Photoacoustic Imaging of Hydrogen Sulfide in Living Mice. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (42), 5934–5937.
194. Elian, C.; Mourot, B.; Benbouziyane, C.; Malval, J.-P.; Lajnef, S.; Peyrot, F.; Massuyeau, F.; Siri, O.; Jacquemin, D.; Pascal, S.; Versace, D.-L. Tris-Benzo[Cd]Indole Cyanine Enables the NIR-Photosensitized Radical and Thiol-Ene Polymerizations at 940 Nm. *Angew. Chem. Int. Ed. n/a* (n/a), e202305963.
195. Ryabitskii, A. B.; Bricks, J. L.; Kachkovskii, A. D.; Kurdyukov, V. V. Conformational Analysis of Polymethine Dyes Derived from the 2-Azaazulene. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1007*, 52–62.
196. Wang, S.; Chang, Y.-T. Combinatorial Synthesis of Benzimidazolium Dyes and Its Diversity Directed Application toward GTP-Selective Fluorescent Chemosensors. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (32), 10380–10381.
197. Krieg, R.; Eitner, A.; Günther, W.; Halbhuber, K.-J. Optimization of Heterocyclic 4-Hydroxystyryl Derivatives for Histological Localization of Endogenous and Immunobound Peroxidase Activity. *Biotech. Histochem.* **2007**, *82* (4–5), 235–262.
198. Supuran, C. T.; Popa, E.; Diaconu, C. Styryl Pyrylium Salts. Part 4. Synthesis of Mono-, Bis-, and Tris-Derivatives Containing 2-Hydroxy-5-(2-Phenyl-2-Propyl)-Styryl Moieties. *Rev. Roum. Chim.* **1997**, *42* (5), 401–406.
199. Bricks, J. L.; Stanova, A. V.; Ryabitsky, A. B.; Yashchuk, V. M.; Kachkovsky, A. D. Studies of 2-Azaazulenium Derivatives – 3: The Nature of Electron Transitions and Spectral Properties of Styryl Dyes Containing Terminal Groups of Different Types. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1033*, 215–226.
200. Lukyanov, B. S.; Lukyanova, M. B. Spiropyrans: Synthesis, Properties, and Application. (Review). *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41* (3), 281–311.
201. Klajn, R. Spiropyran-Based Dynamic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43* (1), 148–184.
202. Kortekaas, L.; Browne, W. R. The Evolution of Spiropyran: Fundamentals and Progress of an Extraordinarily Versatile Photochrome. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (12), 3406–3424.
203. Ali, A. A.; Kharbash, R.; Kim, Y. Chemo- and Biosensing Applications of Spiropyran and Its Derivatives - A Review. *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1110*, 199–223.
204. Barman, S.; Das, J.; Biswas, S.; Maiti, T. K.; Singh, N. D. P. A Spiropyran–Coumarin Platform: An Environment Sensitive Photoresponsive Drug Delivery System for Efficient Cancer Therapy. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5* (21), 3940–3944.
205. Cardano, F.; Canto, E. D.; Giordani, S. Spiropyrans for Light-Controlled Drug Delivery. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (41), 15537–15544.

206. Kortekaas, L.; Ivashenko, O.; van Herpt, J. T.; Browne, W. R. A Remarkable Multitasking Double Spiropyran: Bidirectional Visible-Light Switching of Polymer-Coated Surfaces with Dual Redox and Proton Gating. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (4), 1301–1312.
207. Wu, Z.; Pan, K.; Mo, S.; Wang, B.; Zhao, X.; Yin, M. Tetraphenylethene-Induced Free Volumes for the Isomerization of Spiropyran toward Multifunctional Materials in the Solid State. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (36), 30879–30886.
208. Kortekaas, L.; Steen, J. D.; Duijnstee, D. R.; Jacquemin, D.; Browne, W. R. Noncommutative Switching of Double Spiropyrans. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (32), 6458–6467.
209. Guerrin, C.; Aidibi, Y.; Sanguinet, L.; Leriche, P.; Aloise, S.; Orio, M.; Delbaere, S. When Light and Acid Play Tic-Tac-Toe with a Nine-State Molecular Switch. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (48), 19151–19160.
210. Zhao, Y.; Truhlar, D. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120* (1–3), 215–241.
211. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (8), 2999–3094.
212. Kumar, A.; Kumar, S. A Benzothiazolinic Spiropyran for Highly Selective, Sensitive and Visible Light Controlled Detection of Copper Ions in Aqueous Solution. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2020**, *390*, 112265.
213. Xu, Y.; Yu, C.; Zhang, X.; Fan, X. Selective Synthesis of Dihydrophenanthridine and Phenanthridine Derivatives from the Cascade Reactions of O-Arylanilines with Alkynoates through C–H/N–H/C–C Bond Cleavage. *J. Org. Chem.* **2021**, *86* (8), 5805–5819.
214. Perlmutter-Hayman, B. Cooperative Binding to Macromolecules. A Formal Approach. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19* (3), 90–96.
215. Yue, Y.; Huo, F.; Lee, S.; Yin, C.; Yoon, J.; Chao, J.; Zhang, Y.; Cheng, F. A Dual Colorimetric/Fluorescence System for Determining PH Based on the Nucleophilic Addition Reaction of an o-Hydroxymerocyanine Dye. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22* (4), 1239–1243.
216. Wenger, O. S. Vapochromism in Organometallic and Coordination Complexes: Chemical Sensors for Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (5), 3686–3733.
217. Li, E.; Jie, K.; Liu, M.; Sheng, X.; Zhu, W.; Huang, F. Vapochromic Crystals: Understanding Vapochromism from the Perspective of Crystal Engineering. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (5), 1517–1544.
218. Kato, M.; Yoshida, M.; Sun, Y.; Kobayashi, A. New Aspects of Vapochromic Metal Complexes: Cooperative Phenomena in Functions and Structures. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2022**, *51*, 100477.
219. Brouwer, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83* (12), 2213–2228.
220. Siebrand, W. Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. I. Calculation of Franck—Condon Factors. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46* (2), 440–447.
221. Siebrand, W. Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. II. Triplet-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **2004**, *47* (7), 2411–2422.
222. Englman, R.; Jortner, J. The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules. *Mol. Phys.* **1970**, *18* (2), 145–164.
223. Caspar, J. V.; Sullivan, B. P.; Kober, E. M.; Meyer, T. J. Application of the Energy Gap Law to the Decay of Charge Transfer Excited States, Solvent Effects. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91* (2), 91–95.
224. Caspar, J. V.; Meyer, T. J. Application of the Energy Gap Law to Nonradiative, Excited-State Decay. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (6), 952–957.

225. Friedman, H. C.; Cosco, E. D.; Atallah, T. L.; Jia, S.; Sletten, E. M.; Caram, J. R. Establishing Design Principles for Emissive Organic SWIR Chromophores from Energy Gap Laws. *Chem* **2021**, *7* (12), 3359–3376.
226. Dähne, S. Color and Constitution: One Hundred Years of Research. *Science* **1978**, *199* (4334), 1163–1167.
227. Kachkovskii, A. D. The Nature of Electronic Transitions in Linear Conjugated Systems. *Russ. Chem. Rev.* **1997**, *66* (8), 647.
228. Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. von R. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (10), 3842–3888.
229. Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. von R. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (10), 3842–3888.
230. Karton-Lifshin, N.; Segal, E.; Omer, L.; Portnoy, M.; Satchi-Fainaro, R.; Shabat, D. A Unique Paradigm for a Turn-ON Near-Infrared Cyanine-Based Probe: Noninvasive Intravital Optical Imaging of Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (28), 10960–10965.
231. Karton-Lifshin, N.; Albertazzi, L.; Bendikov, M.; Baran, P. S.; Shabat, D. "Donor–Two-Acceptor" Dye Design: A Distinct Gateway to NIR Fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (50), 20412–20420.
232. Bouit, P.-A.; Wetzel, G.; Berginc, G.; Loiseaux, B.; Toupet, L.; Feneyrou, P.; Bretonnière, Y.; Kamada, K.; Maury, O.; Andraud, C. Near IR Nonlinear Absorbing Chromophores with Optical Limiting Properties at Telecommunication Wavelengths. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (22), 5325–5335.
233. Davydenko, I.; Barlow, S.; Sharma, R.; Benis, S.; Simon, J.; Allen, T. G.; Cooper, M. W.; Khrustalev, V.; Jucov, E. V.; Castañeda, R.; Ordonez, C.; Li, Z.; Chi, S.-H.; Jang, S.-H.; Parker, T. C.; Timofeeva, T. V.; Perry, J. W.; Jen, A. K. Y.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Marder, S. R. Facile Incorporation of Pd(PPh3)2Hal Substituents into Polymethines, Merocyanines, and Perylene Diimides as a Means of Suppressing Intermolecular Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (32), 10112–10115.
234. Kurutos, A.; Shindo, Y.; Hiruta, Y.; Oka, K.; Citterio, D. Near-Infrared PH Responsive Heptamethine Cyanine Platforms: Modulating the Proton Acceptor. *Dyes Pigments* **2020**, *181*, 108611.
235. Li, Z.; Mukhopadhyay, S.; Jang, S.-H.; Brédas, J.-L.; Jen, A. K.-Y. Supramolecular Assembly of Complementary Cyanine Salt J-Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (37), 11920–11923.
236. Wang, J.; Cao, W.-F.; Su, J.-H.; Tian, H.; Huang, Y.-H.; Sun, Z.-R. Syntheses and Nonlinear Absorption of Novel Unsymmetrical Cyanines. *Dyes Pigments* **2003**, *57* (2), 171–179.
237. Levitz, A.; Ladani, S. T.; Hamelberg, D.; Henary, M. Synthesis and Effect of Heterocycle Modification on the Spectroscopic Properties of a Series of Unsymmetrical Trimethine Cyanine Dyes. *Dyes Pigments* **2014**, *105*, 238–249.
238. Hu, H.; Owens, E. A.; Su, H.; Yan, L.; Levitz, A.; Zhao, X.; Henary, M.; Zheng, Y. G. Exploration of Cyanine Compounds as Selective Inhibitors of Protein Arginine Methyltransferases: Synthesis and Biological Evaluation. *J. Med. Chem.* **2015**, *58* (3), 1228–1243.
239. Hu, C.; Chen, Z.; Xiao, H.; Zhen, Z.; Liu, X.; Bo, S. Synthesis and Characterization of a Novel Indoline Based Nonlinear Optical Chromophore with Excellent Electro-Optic Activity and High Thermal Stability by Modifying the π-Conjugated Bridges. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (21), 5111–5118.
240. Song, X.; Bian, H.; Wang, C.; Hu, M.; Li, N.; Xiao, Y. Development and Applications of a Near-Infrared Dye–Benzylguanine Conjugate to Specifically Label SNAP-Tagged Proteins. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15* (38), 8091–8101.
241. Niaz Khan, M.; Fleury, J.-P.; Baumlin, P.; Hubschwerlen, C. A New Route to Trinuclear Carbocyanines. *Tetrahedron* **1985**, *41* (22), 5341–5345.

242. Henary, M.; Levitz, A. Synthesis and Applications of Unsymmetrical Carbocyanine Dyes. *Dyes Pigments* **2013**, *99* (3), 1107–1116.
243. Swetha, M.; Venkata Ramana, P.; Shirodkar, S. G. One-Pot Synthesis of α,β-Unsaturated Esters Promoted by Sodium Hydride. *Asian J. Chem.* **2011**, *23* (2), 522–524.
244. Bharathi, P.; Periasamy, M. Metalation of Iminium Ions Formed in the Reaction of Tertiary Amines with TiCl4. *Org. Lett.* **1999**, *1* (6), 857–859.
245. Augustine, J. K.; Boodappa, C.; Venkatachaliah, S.; Mariappan, A. TiCl4-Mediated Olefination of Aldehydes with Acetic Acid and Alkyl Acetates: A Stereoselective Approach to (E)-α,β-Unsaturated Carboxylic Acids and Esters. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55* (24), 3503–3506.
246. Hayashi, Y.; Sakamoto, D.; Okamura, D. One-Pot Synthesis of (S)-Baclofen via Aldol Condensation of Acetaldehyde with Diphenylprolinol Silyl Ether Mediated Asymmetric Michael Reaction as a Key Step. *Org. Lett.* **2016**, *18* (1), 4–7.
247. Fumeaux, R.; Menozzi-Smarrito, C.; Stalmach, A.; Munari, C.; Kraehenbuehl, K.; Steiling, H.; Crozier, A.; Williamson, G.; Barron, D. First Synthesis, Characterization, and Evidence for the Presence of Hydroxycinnamic Acid Sulfate and Glucuronide Conjugates in Human Biological Fluids as a Result of Coffee Consumption. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8* (22), 5199–5211.
248. Li, C.; Plamont, M.-A.; Aujard, I.; Saux, T. L.; Jullien, L.; Gautier, A. Design and Characterization of Red Fluorogenic Push–Pull Chromophores Holding Great Potential for Bioimaging and Biosensing. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (39), 9253–9261.
249. Konrádová, D.; Kozubíková, H.; Doležal, K.; Pospíšil, J. Microwave-Assisted Synthesis of Phenylpropanoids and Coumarins: Total Synthesis of Osthol. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017* (35), 5204–5213.
250. Buev, E. M.; Khardina, P. A.; Moshkin, V. S.; Sosnovskikh, V. Y. Phosphonium Ylides in the Multicomponent Synthesis of Pyrrolidines. *Tetrahedron Lett.* **2022**, *111*, 154205.
251. Wei, H.; Li, Y.; Xiao, K.; Cheng, B.; Wang, H.; Hu, L.; Zhai, H. Synthesis of Polysubstituted Pyridines via a One-Pot Metal-Free Strategy. *Org. Lett.* **2015**, *17* (24), 5974–5977.
252. Xing, P.; Huang, Z.; Jin, Y.; Jiang, B. A Formal Synthesis of (±)-Cephalotaxine via Pauson–Khand Reaction. *Synthesis* **2013**, *45* (05), 596–600.
253. Batesky, D. C.; Goldfogel, M. J.; Weix, D. J. Removal of Triphenylphosphine Oxide by Precipitation with Zinc Chloride in Polar Solvents. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (19), 9931–9936.
254. Wei, W.; Cheng, D.; Liu, J.; Li, Y.; Ma, Y.; Li, Y.; Yu, S.; Zhang, X.; Li, Z. Design, Synthesis and SAR Study of Novel Sulfonylureas Containing an Alkenyl Moiety. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (35), 8356–8366.
255. Jędrzejewska, B.; Pietrzak, M.; Rafiński, Z. Phenyltrialkylborates as Co-Initiators with Cyanine Dyes in Visible Light Polymerization of Acrylates. *Polymer* **2011**, *52* (10), 2110–2119.
256. Mitekura, H.; No, T.; Suzuki, K.; Satake, K.; Kimura, M. Spectroscopic Properties of Meso-Substituted Cyanine Dyes: Evidences for Intramolecular Charge Transfer from a Julolidine Moiety as a Meso-Substituent to the Cyanine Chromophore. *Dyes Pigments* **2002**, *54* (2), 113–120.
257. Boto, R. E. F.; Santos, P. F.; Reis, L. V.; Almeida, P. Synthesis and Characterization of New Mono- and Dicarboxyalkylselenacarbocyanines. *Dyes Pigments* **2008**, *76* (1), 165–172.
258. Sadekov, I. D.; Abakarov, G. M.; Shneider, A. A.; Kuren', S. G.; Starikov, A. G.; Garnovskii, A. D.; Minkin, V. I. Nitrogen-Tellurium Heterocycles. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1989**, *25* (1), 103–108.
259. Vuillaume, D. Molecular Electronics: Electron, Spin and Thermal Transport through Molecules. **2021**, 1–24.

260. Bannwart, L. M.; Rieder, P. S.; Mayor, M. 2-(3-Cyanopropyldimethylsilyl)Ethyl as a Polar Sulfur Protecting Group. *Synthesis* **2019**, *51* (22), 4153–4164.
261. Zhao, S.; Zhang, Y.; Zhou, H.; Xi, S.; Zou, B.; Bao, G.; Wang, L.; Wang, J.; Zeng, T.; Gong, P.; Zhai, X. Synthesis and Biological Evaluation of 4-(2-Fluorophenoxy)-3,3′-Bipyridine Derivatives as Potential c-Met Inhibitors. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *120*, 37–50.
262. Robinson, B. The Fischer Indole Synthesis. *Chem. Rev.* **1963**, *63* (4), 373–401.
263. Bello, K. A.; Cheng, L.; Griffiths, J. Near-Infrared Absorbing Methine Dyes Based on Dicyanovinyl Derivatives of Indane-1,3-Dione. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, No. 6, 815–818.
264. Ke, W.; Wang, L.; Song, B.; Yang, J.; Tian, Y.; Kan, Y.; Tao, X.; Jiang, M. Synthesis and Properties of a Meso-Tetraphenylporphyrin and Its Zn (II) Complex with a Dicyanoisophorone Borne by Double Bond in the β Pyrrolic Position. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14* (9), 1311–1313.
265. Zhang, T.; Peng Guo, K.; Qiu, L.; Shen, Y. Magnesium Ethoxide as an Effective Catalyst in the Synthesis of Dicayanomethylendihydrofurans. *Synth. Commun.* **2006**, *36* (10), 1367–1372.
266. Junek, H. Synthesen mit Nitrilen, 7. Mitt.: Darstellung und Umsetzungen von 3-Cyancumarinen. *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* **1964**, *95* (1), 234–241.
267. Nguyen, T. T.; Nguyen, X.-T. T.; Nguyen, T.-L. H.; Tran, P. H. Synthesis of Benzoxazoles, Benzimidazoles, and Benzothiazoles Using a Brønsted Acidic Ionic Liquid Gel as an Efficient Heterogeneous Catalyst under a Solvent-Free Condition. *ACS Omega* **2019**, *4* (1), 368–373.
268. Banerjee, M.; Chatterjee, A.; Kumar, V.; Bhutia, Z. T.; Khandare, D. G.; Majik, M. S.; Roy, B. G. A Simple and Efficient Mechanochemical Route for the Synthesis of 2-Aryl Benzothiazoles and Substituted Benzimidazoles. *RSC Adv.* **2014**, *4* (74), 39606–39611.
269. Deligeorgiev, T. G. An Improved Method for the Preparation of 2-Aryl-, 2-Hetaryl- and 2-Styrylbenzothiazoles. *Dyes Pigments* **1990**, *12* (4), 243–248.
270. Pratap, U. R.; Jawale, D. V.; Waghmare, R. A.; Lingampalle, D. L.; Mane, R. A. Synthesis of 5-Arylidene-2,4-Thiazolidinediones by Knoevenagel Condensation Catalyzed by Baker's Yeast. *New J. Chem.* **2011**, *35* (1), 49–51.
271. Falah, S.; Soleiman-Beigi, M.; Kohzadi, H. Potassium Natural Asphalt Sulfonate (K-NAS): Synthesis and Characterization as a New Recyclable Solid Basic Nanocatalyst and Its Application in the Formation of Carbon–Carbon Bonds. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34* (10), e5840.
272. Trotzki, R.; Hoffmann, M. M.; Ondruschka, B. The Knoevenagel Condensation at Room Temperature. *Green Chem.* **2008**, *10* (8), 873–878.
273. Pande, A.; Ganesan, K.; Jain, A. K.; Gupta, P. K.; Malhotra, R. C. A Novel Eco-Friendly Process for the Synthesis of 2-Chlorobenzylidenemalononitrile and ITS Analogues Using Water As a Solvent. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9* (2), 133–136.
274. Yadav, S.; Srivastava, M.; Rai, P.; Singh, J.; Tiwari, K. P.; Singh, J. Visible Light Induced, Catalyst Free, Convenient Synthesis of Chromene Nucleus and Its Derivatives Using Water–Ethanol Mixture as a Solvent. *New J. Chem.* **2015**, *39* (6), 4556–4561.
275. Yang, P. H.; Zhang, Q. Z.; Sun, W. Clean Synthesis of 2-Arylideneindan-1,3-Diones in Water. *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *38* (3), 1063–1068.
276. Kirihara, M.; Ogawa, S.; Noguchi, T.; Okubo, K.; Monma, Y.; Shimizu, I.; Shimosaki, R.; Hatano, A.; Hirai, Y. Chemoselective Bromination of Active Methylene and Methyne Compounds by Potassium Bromide, Hydrochloric Acid and Hydrogen Peroxide. *Synlett* **2006**, *2006* (14), 2287–2289.
277. Shen, D.; Jin, W.; Bai, Y.; Huang, Y.; Lyu, H.; Zeng, L.; Wang, M.; Tang, Y.; Wan, W.; Dong, X.; Gao, Z.; Piao, H.-L.; Liu, X.; Liu, Y. Rational Design of Crystallization-Induced-Emission Probes To Detect Amorphous Protein Aggregation in Live Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (29), 16067–16076.

278. Koval'skaya, S. S.; Kozlov, N. G. Condensation of Isophorone and Isophorone Oxime with Amines and Aldehydes. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46* (7), 987–997.
279. Zhang, J.; Peng, Y.; Li, Y.; Wang, N.; Chai, Y.; Qin, C.; Wang, X.; Liu, S.; Zhou, Y.; Zhang, X.; Zhang, W. Development of a Near-Infrared Fluorescent Probe with Large Stokes Shift for Carboxylesterases Detection and Its Application in Living Systems. *Dyes Pigments* **2022**, *198*, 109993.
280. Kafuti, Y. S.; Zeng, S.; Qian, M.; Zhang, C.; Liu, X.; Wang, J.; Chen, Q. A Novel NIR Fluorescent Probe with Fast Response and Large Stokes Shift for the Detection and Imaging of Hypochlorous Acid in Living Cells. *Dyes Pigments* **2022**, *199*, 110067.
281. Liu, B.; Zhao, X.; Zhou, M.; Song, C.; Zeng, C.; Qin, T.; Zhang, M.; Xu, Z. Modulating Donor of Dicyanoisophorone-Based Fluorophores to Detect Human Serum Albumin with NIR Fluorescence. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2022**, *268*, 120666.
282. Wang, C.; Wang, Y.; Wang, G.; Chen, S.; Huang, C. Two-Isophorone Fluorophore-Based Design of a Ratiometric Fluorescent Probe and Its Application in the Sensing of Biothiols. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7* (37), 5633–5639.
283. Bouit, P.-A.; Di Piazza, E.; Rigaut, S.; Le Guennic, B.; Aronica, C.; Toupet, L.; Andraud, C.; Maury, O. Stable Near-Infrared Anionic Polymethine Dyes: Structure, Photophysical, and Redox Properties. *Org. Lett.* **2008**, *10* (19), 4159–4162.
284. Belikov, M. Yu.; Fedoseev, S. V.; Ievlev, M. Yu.; Ershov, O. V. Synthesis and Solid State Fluorescence of Tricyanofuran Derivatives Containing a 2-Vinylphenol Fragment. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55* (10), 1623–1625.
285. Li, Z.; Yu, C.; Chen, Y.; Zhuang, Z.; Tian, B.; Liu, C.; Jia, P.; Zhu, H.; Sheng, W.; Zhu, B. A Novel Water-Soluble Fluorescent Probe with Ultra-Sensitivity over a Wider PH Range and Its Application for Differentiating Cancer Cells from Normal Cells. *Analyst* **2019**, *144* (23), 6975–6980.
286. Nielander, A. C.; McEnaney, J. M.; Schwalbe, J. A.; Baker, J. G.; Blair, S. J.; Wang, L.; Pelton, J. G.; Andersen, S. Z.; Enemark-Rasmussen, K.; Čolić, V.; Yang, S.; Bent, S. F.; Cargnello, M.; Kibsgaard, J.; Vesborg, P. C. K.; Chorkendorff, I.; Jaramillo, T. F. A Versatile Method for Ammonia Detection in a Range of Relevant Electrolytes via Direct Nuclear Magnetic Resonance Techniques. *ACS Catal.* **2019**, *9* (7), 5797–5802.
287. Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (8), 2319–2358.
288. Tasior, M.; Hugues, V.; Blanchard-Desce, M.; Gryko, D. T. Benzo[1,2-d:4,5-D′]Bisimidazoles as a Convenient Platform Towards Dyes That Are Capable of Excited-State Intramolecular Proton Transfer and of Two-Photon Absorption. *Chem. – Asian J.* **2012**, *7* (11), 2656–2661.
289. Pariat, T.; Munch, M.; Durko-Maciag, M.; Mysliwiec, J.; Retailleau, P.; Vérité, P. M.; Jacquemin, D.; Massue, J.; Ulrich, G. Impact of Heteroatom Substitution on Dual-State Emissive Rigidified 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzazole Dyes: Towards Ultra-Bright ESIPT Fluorophores**. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (10), 3483–3495.
290. Kay, A. J.; Woolhouse, A. D.; Zhao, Y.; Clays, K. Synthesis and Linear/Nonlinear Optical Properties of a New Class of 'RHS' NLO Chromophore. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (8), 1321–1330.
291. Aldous, D. J.; Batsanov, A. S.; Yufit, D. S.; Dalençon, A. J.; Dutton, W. M.; Steel, P. G. The Dihydrofuran Template Approach to Furofuran Synthesis. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4* (15), 2912–2927.
292. Petroski, R. J. New Phosphonate Reagents for Aldehyde Homologation. *Synth. Commun.* **2007**, *37* (21), 3841–3854.
293. Kim, J. K.; Liu, Y.; Gong, M.; Li, Y.; Huang, M.; Wu, Y. A Facile Visible-Light-Induced One-Pot Synthesis of 3-Alkyl Coumarins from Simple Salicylaldehydes. *Tetrahedron* **2023**, *132*, 133249.
294. Texier-Boullet, F.; Foucaud, A. Knoevenagel Condensation Catalysed by Aluminium Oxide. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23* (47), 4927–4928.

295. Sylla, M.; Joseph, D.; Chevallier, E.; Camara, C.; Dumas, F. A Simple and Direct Access to Ethylidene Malonates. *Synthesis* **2006**, *2006* (6), 1045–1049.
296. Sharma, L. K.; Kim, K. B.; Elliott, G. I. A Selective Solvent-Free Self-Condensation of Carbonyl Compounds Utilizing Microwave Irradiation. *Green Chem.* **2011**, *13* (6), 1546–1549.
297. Wilbuer, J.; Schnakenburg, G.; Esser, B. Syntheses, Structures and Optoelectronic Properties of Spiroconjugated Cyclic Ketones. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016* (14), 2404–2412.
298. Londergan, T.; Todorova, G.; Zhu, J.; Huang, D. Conception Et Synthese De Materiaux Optiques Non Lineaires De Pointe Destines a Des Applications Electro-Optiques, February 21, 2002. https://patentscope.wipo.int/search/fr/detail.jsf?docId=WO2002014305 (accessed 2023-09-15).
299. Wolfe, S.; Zhang, C.; Johnston, B. D.; Kim, C.-K. Synthesis of the Stereoisomers of a Novel Antibacterial Agent and Interpretation of Their Relative Activities in Terms of a Theoretical Model of the Penicillin Receptor. *Can. J. Chem.* **1994**, *72* (4), 1066–1075.
300. Coppola, G. M.; Damon, R. E.; Yu, H. Synthesis of Highly Functionalized Thiophenes. 4-Aryl-3-Carboxylate Derivatives. *Synlett* **1995**, *1995* (11), 1143–1144.
301. Tanini, D.; Capperucci, A. Synthesis and Applications of Organic Selenols. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363* (24), 5360–5385.
302. Sadekov, I. D.; Zakharov, A. V. Stable Tellurols and Their Metal Derivatives. *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68* (11), 909–923.
303. Toyoshima, T.; Yoshida, S.; Watanabe, S. Synthesis of an Alkylthio-Substituted Dibenz[a,j]Anthracene with Improved Solubility via the Oxidative Photocyclization of 1,3-Distyrylbenzene Derivatives. *Tetrahedron* **2013**, *69* (7), 1904–1911.
304. Fieser, M.; Fieser, L. *Reagents for Organic Synthesis*; 1967; Vol. 1.
305. Stephen, H. CCLII.—A New Synthesis of Aldehydes. *J. Chem. Soc. Trans.* **1925**, *127* (0), 1874–1877.
306. Arnáiz, F. J. A Convenient Way to Generate Hydrogen Chloride in the Freshman Lab. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72* (12), 1139.
307. Gribble, G. W.; Nutaitis, C. F. Reactions of Sodium Borohydride in Acidic Media; XVI.1 N-Methylation of Amines with Paraformaldehyde/Trifluoroacetic Acid. *Synthesis* **1987**, *1987* (08), 709–711.
308. Huang, W. Synthesis and Characterization of a Main-Chain Donor–Acceptor Type Low-Bandgap Polymer by Post-Functionalization of a Poly(Arylene Ethynylene). *React. Funct. Polym.* **2014**, *83*, 42–48.
309. Xu, H.; Zhou, Z.; Wang, J.; Zhang, X.; Li, Z.; Deng, G.; Liu, F. Synthesis, Characterization and Comparative Studies of Nonlinear Optical Chromophores with Rod-like, Y-Shaped and X-Shaped Configurations. *Dyes Pigments* **2019**, *164*, 54–61.
310. Liao, W.; Xu, C.; Wu, X.; Liao, Q.; Xiong, Y.; Li, Z.; Tang, H. Photobleachable Cinnamoyl Dyes for Radical Visible Photoinitiators. *Dyes Pigments* **2020**, *178*, 108350.
311. Olankitwanit, A.; Pink, M.; Rajca, S.; Rajca, A. Synthesis of Aza-m-Xylylene Diradicals with Large Singlet–Triplet Energy Gap and Statistical Analyses of Their EPR Spectra. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14277–14288.
312. Zhang, W.; Zhang, F.; Tang, R.; Fu, Y.; Wang, X.; Zhuang, X.; He, G.; Feng, X. Angular BN-Heteroacenes with Syn-Structure-Induced Promising Properties as Host Materials of Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Org. Lett.* **2016**, *18* (15), 3618–3621.
313. García, O.; Nicolás, E.; Albericio, F. O-Formylation of Electron-Rich Phenols with Dichloromethyl Methyl Ether and TiCl4. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (27), 4961–4963.
314. Kundu, K.; Knight, S. F.; Willett, N.; Lee, S.; Taylor, W. R.; Murthy, N. Hydrocyanines: A Class of Fluorescent Sensors That Can Image Reactive Oxygen Species in Cell Culture, Tissue, and In Vivo. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (2), 299–303.

315. ELDERFIELD, R. C.; WARK, B. H. Dihydroquinolines. I. The Action of Metal Hydrides on Quaternary Quinolinium Salts1. *J. Org. Chem.* **1962**, *27* (2), 543–548.
316. Singh, H.; Sarin, R.; Singh, K.; Contreras, R.; Uribe, G. Reactions of Sodium Cyanoborohydride with Benzothiazolium and Δ2-Thiazolinium Cations. Formation of Benzothiazolines, Thiazolidines and Stable Thiazaboroles. *Tetrahedron* **1989**, *45* (16), 5193–5202.
317. Shen, G.-B.; Xia, K.; Li, X.-T.; Li, J.-L.; Fu, Y.-H.; Yuan, L.; Zhu, X.-Q. Prediction of Kinetic Isotope Effects for Various Hydride Transfer Reactions Using a New Kinetic Model. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (11), 1779–1799.
318. Lu G.; Zhou Y. Preparation method of 4-amino-1H-benzo[d]imidazol-2(3H)-one. CN111362878A, July 3, 2020. https://patents.google.com/patent/CN111362878A/en?oq=CN111362878 (accessed 2023-10-21).
319. Deng Y.; Wu L.; Xiao L. 7-Nitro-8-hydroxyquinoline derivative, preparation method and medical use. WO2022253152A1, December 8, 2022. https://patents.google.com/patent/WO2022253152A1/fr?oq=WO2022253152 (accessed 2023-10-21).
320. Delfín, D. A.; Morgan, R. E.; Zhu, X.; Werbovetz, K. A. Redox-Active Dinitrodiphenylthioethers against Leishmania: Synthesis, Structure–Activity Relationships and Mechanism of Action Studies. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17* (2), 820–829.
321. Wang, J.; Zou, Y. Synthesis and Characterization of N-Methyl-2,6-Dinitrodiphenylamine-4-Diazonium Salt and Its Diazoresin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127* (6), 4850–4857.
322. El-Batta, A.; Jiang, C.; Zhao, W.; Anness, R.; Cooksy, A. L.; Bergdahl, M. Wittig Reactions in Water Media Employing Stabilized Ylides with Aldehydes. Synthesis of α,β-Unsaturated Esters from Mixing Aldehydes, α-Bromoesters, and Ph3P in Aqueous NaHCO3. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (14), 5244–5259.
323. Hsueh, N.-C.; Wang, Y.-H.; Chang, M.-Y. Sequential Condensation and Double Desulfonylative Cyclopropanation of 1,2-Bis(Sulfonylmethyl)Arenes with 3-Arylacroleins: Access to Biscyclopropane-Fused Tetralins. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21* (6), 1206–1221.
324. Hostier, T.; Neouchy, Z.; Ferey, V.; Gomez Pardo, D.; Cossy, J. Nickel-Catalyzed System for the Cross-Coupling of Alkenyl Methyl Ethers with Grignard Reagents under Mild Conditions. *Org. Lett.* **2018**, *20* (7), 1815–1818.
325. Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2003**, *4* (2), 145–153.
326. Muñoz-García, A. B.; Benesperi, I.; Boschloo, G.; Concepcion, J. J.; Delcamp, J. H.; Gibson, E. A.; Meyer, G. J.; Pavone, M.; Pettersson, H.; Hagfeldt, A.; Freitag, M. Dye-Sensitized Solar Cells Strike Back. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (22), 12450–12550.
327. Wang, F.-X.; Yan, J.-L.; Liu, Z.; Zhu, T.; Liu, Y.; Ren, S.-C.; Lv, W.-X.; Jin, Z.; Chi, Y. R. Assembly of Multicyclic Isoquinoline Scaffolds from Pyridines: Formal Total Synthesis of Fredericamycin A. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (30), 10259–10265.
328. Shirani, M. A.; Maleki, M. H.; Asadi, P.; Dinari, M. Benzothiazolopyridine Compounds: Facial Synthesis, Characterization, and Molecular Docking Study on Estrogen and Progesterone Receptors. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1243*, 130792.
329. Akhtar, M. J.; Siddiqui, A. A.; Khan, A. A.; Ali, Z.; Dewangan, R. P.; Pasha, S.; Yar, M. S. Design, Synthesis, Docking and QSAR Study of Substituted Benzimidazole Linked Oxadiazole as Cytotoxic Agents, EGFR and ErbB2 Receptor Inhibitors. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *126*, 853–869.
330. Lu, H.-Y.; Barve, I. J.; Selvaraju, M.; Sun, C.-M. One-Pot Synthesis of Unsymmetrical Bis-Heterocycles: Benzimidazole-, Benzoxazole-, and Benzothiazole-Linked Thiazolidines. *ACS Comb. Sci.* **2020**, *22* (1), 42–48.
331. Merchant, K. J. Potassium Trimethylsilanolate Mediated Hydrolysis of Nitriles to Primary Amides. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41* (19), 3747–3749.

332. Rezende, M. C.; Campodonico, P.; Abuin, E.; Kossanyi, J. Merocyanine-Type Dyes from Barbituric Acid Derivatives. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2001**, *57* (6), 1183–1190.
333. Tehfe, M.-A.; Dumur, F.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Push–Pull (Thio)Barbituric Acid Derivatives in Dye Photosensitized Radical and Cationic Polymerization Reactions under 457/473 Nm Laser Beams or Blue LEDs. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (13), 3866–3875.
334. Zhao, X.; Zheng, W.; Miao, X.; Huang, W. Barbituric Acid-Based Mono/Bi-Heterocyclic Dyes Showing Distinct Spectral Behaviors Induced by Solvents and PH. *Dyes Pigments* **2021**, *187*, 109087.
335. Polishchuk, V.; Kulinich, A.; Rusanov, E.; Shandura, M. Highly Fluorescent Dianionic Polymethines with a 1,3,2-Dioxaborine Core. *J. Org. Chem.* **2021**, *86* (7), 5227–5233.
336. Zhou, X.-L.; Yeung, C.-T.; Kwok Chan, W. T.; Law, G.-L. Diastereoselective Bidirectional C(Sp3)−H Bond Functionalization of Piperazine Compounds. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364* (4), 732–737.
337. Nijhuis, W. H. N.; Leus, G. R. B.; Egberink, R. J. M.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. The “Tert-Amino Effect” in Heterocyclic Chemistry: Synthesis of Tetra- and Pentacyclic Compounds. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, *108* (5), 172–178.
338. Léost, F.; Chantegrel, B.; Deshayes, C. Tandem Wolff Rearrangement-“Tert-Amino Effect” Sequence: Synthesis of 2-Oxoindolinium Enolate Derivatives. *Tetrahedron* **1997**, *53* (22), 7557–7576.
339. Krasnov, K. A.; Kartsev, V. G.; Khrustalev, V. N. Interaction of Barbituric Acids with O-Dialkylaminobenzaldehydes. *Mendeleev Commun.* **2006**, *16* (1), 52–54.
340. Singh, A.; Lim, C.-K.; Lee, Y.-D.; Maeng, J.; Lee, S.; Koh, J.; Kim, S. Tuning Solid-State Fluorescence to the Near-Infrared: A Combinatorial Approach to Discovering Molecular Nanoprobes for Biomedical Imaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (18), 8881–8888.
341. Liao, W.; Liao, Q.; Xu, C.; Wu, X.; Xiong, Y.; Li, Z.; Tang, H. Structural Effects of Cinnamoyl-Indanone-Based Photobleachable Free Radical Visible Initiators. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4* (9), 6466–6476.
342. Chen, C.; Xu, L.; Wang, L.; Li, S.-S. Efficient Construction of Tetrahydroquinolines via Fluorinated Alcohol Mediated Cascade [1,5]-Hydride Transfer/Cyclization. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16* (39), 7109–7114.
343. Noirbent, G.; Pigot, C.; Bui, T.-T.; Péralta, S.; Nechab, M.; Gigmes, D.; Dumur, F. Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of a Series of Push-Pull Dyes Based on the 2-(3-Cyano-4,5,5-Trimethylfuran-2(5H)-Ylidene)Malononitrile (TCF) Acceptor. *Dyes Pigments* **2021**, *184*, 108807.
344. Teipel, J.; Gottstein, V.; Hölzle, E.; Kaltenbach, K.; Lachenmeier, D. W.; Kuballa, T. An Easy and Reliable Method for the Mitigation of Deuterated Chloroform Decomposition to Stabilise Susceptible NMR Samples. *Chemistry* **2022**, *4* (3), 776–785.
345. Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J. The Stille Reaction. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1997; pp 1–652.
346. Prusinowska, N.; Bardziński, M.; Janiak, A.; Skowronek, P.; Kwit, M. Sterically Crowded Trianglimines-Synthesis, Structure, Solid-State Self-Assembly, and Unexpected Chiroptical Properties. *Chem. - Asian J.* **2018**, *13* (18), 2691–2699.
347. Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. Palladium-Catalyzed Formation of Carbon-Nitrogen Bonds. Reaction Intermediates and Catalyst Improvements in the Hetero Cross-Coupling of Aryl Halides and Tin Amides. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (13), 5969–5970.
348. Surry, D. S.; Buchwald, S. L. Dialkylbiaryl Phosphines in Pd-Catalyzed Amination: A User’s Guide. *Chem. Sci.* **2010**, *2* (1), 27–50.
349. Dai, J.; Yao, L.; Wang, C.; Wang, Y.; Liu, F.; Yan, X.; Sun, P.; Zhang, H.; Wang, Y.; Zhou, J.; Lu, G. Molecular Conformation Engineering To Achieve Longer and Brighter

Deep Red/Near-Infrared Emission in Crystalline State. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13* (21), 4754–4761.

350. Zheng, Z.; Cao, H.; Gou, X.; Yang, T. Compound with Aggregation-Induced Emission Property as Well as Preparation Method and Application Thereof. CN115521213A, December 27, 2022.

351. Shi, J.; Zheng, S. Conjugated Polymers Containing Arylamine Pendants for Light-Emitting Diodes. *Macromolecules* **2001**, *34* (19), 6571–6576.

352. Liu, L.; Wang, X.; Wang, L.-J.; Guo, L.; Li, Y.; Bai, B.; Fu, F.; Lu, H.; Zhao, X. One-for-All Phototheranostic Agent Based on Aggregation-Induced Emission Characteristics for Multimodal Imaging-Guided Synergistic Photodynamic/Photothermal Cancer Therapy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (17), 19668–19678.

353. Lyu, H.; Li, Y.; Zhao, X. Preparation Method and Application of Solid Acid-Base Stimulus-Responsive near-Infrared Fluorescent Compound. CN110483381A, November 22, 2019.

354. Sang A, K.; Ji Yeong, L.; Jeong Hyeon, P.; Yeon Sin, K.; Seung Jun, Y. Preparation of Benzene Derivative for Organic Electronic Device. KR2019013529, July 23, 2018.

355. Zhang, Z.; Xu, W.; Kang, M.; Wen, H.; Guo, H.; Zhang, P.; Xi, L.; Li, K.; Wang, L.; Wang, D.; Tang, B. Z. An All-Round Athlete on the Track of Phototheranostics: Subtly Regulating the Balance between Radiative and Nonradiative Decays for Multimodal Imaging-Guided Synergistic Therapy. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (36), 2003210.

356. Fortenberry, R. C.; Novak, C. M.; Lee, T. J.; Bera, P. P.; Rice, J. E. Identifying Molecular Structural Aromaticity for Hydrocarbon Classification. *ACS Omega* **2018**, *3* (11), 16035–16039.

357. Dai, Z.; Zastrow, H.; Leporatti, S.; Donath, E.; Möhwald, H.; Peng, B. Synthesis and Encapsulation of N , N , N ′, N ′- Tetrakis [p -Di(n -Butyl)Aminophenyl]- p -Benzoquinone- Bis (Imonium Hexafluoroantimonate). *J. Dispers. Sci. Technol.* **2002**, *23* (4), 555–562.

358. Song, J.; Zhao, H.; Liu, Y.; Han, H.; Li, Z.; Chu, W.; Sun, Z. Efficient Symmetrical Bidentate Dioxime Ligand-Accelerated Homogeneous Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Coupling Reactions of Aryl Chlorides. *New J. Chem.* **2016**, *41* (1), 372–376.

359. Hiremath, U. S. Liquid Crystalline Bis(N-Salicylideneaniline)s: Synthesis and Thermal Behavior of Constitutional Isomers. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (26), 3419–3423.

360. Kadokawa, J.; Tanaka, Y.; Yamashita, Y.; Yamamoto, K. Synthesis of Poly(Spiropyran)s by Polycondensation and Their Photoisomerization Behaviors. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48* (3), 549–559.

361. Gans, P.; O'Sullivan, B. GLEE, a New Computer Program for Glass Electrode Calibration. *Talanta* **2000**, *51* (1), 33–37.

362. Gans, P. *Data Fitting in the Chemical Sciences*, John Wiley&Sons.; Chichester, 1992.

363. Marquardt, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, *11* (2), 431–441.

364. Maeder, M.; Zuberbuehler, A. D. Nonlinear Least-Squares Fitting of Multivariate Absorption Data. *Anal. Chem.* **1990**, *62* (20), 2220–2224.

365. Frisch et al., M. Gaussian 16A.03, Gaussian Inc., Wallingford, USA, 2016.

366. Cammi, R.; Mennucci, B. Linear Response Theory for the Polarizable Continuum Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (20), 9877–9886.

367. Christiansen, O.; Koch, H.; Jørgensen, P. The Second-Order Approximate Coupled Cluster Singles and Doubles Model CC2. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243* (5), 409–418.

368. TURBOMOLE, V7.3 2018, a Development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989−2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007. Http://Www.Turbomole.Com.

369. Jacquemin, D.; Duchemin, I.; Blase, X. 0–0 Energies Using Hybrid Schemes: Benchmarks of TD-DFT, CIS(D), ADC(2), CC2, and BSE/GW Formalisms for 80 Real-Life Compounds. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (11), 5340–5359.

370. Gubin, S. P.; Smirnova, S. A.; Denisovich, L. I. Redox Properties of Cyclopentadienylmetal Compounds II. Cobaltocene, Nickelocene and Related Compounds. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30* (2), 257–265.
371. Benelhadj, K.; Massue, J.; Ulrich, G. 2,4 and 2,5-Bis(Benzooxazol-2′-Yl)Hydroquinone (DHBO) and Their Borate Complexes: Synthesis and Optical Properties. *New J. Chem.* **2016**, *40* (7), 5877–5884.
372. Babel, L.; Hoang, T. N. Y.; Guénée, L.; Besnard, C.; Wesolowski, T. A.; Humbert-Droz, M.; Piguet, C. Looking for the Origin of Allosteric Cooperativity in Metallopolymers. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22* (24), 8113–8123.
373. Gerowska, M.; Hall, L.; Richardson, J.; Shelbourne, M.; Brown, T. Efficient Reverse Click Labeling of Azide Oligonucleotides with Multiple Alkynyl Cy-Dyes Applied to the Synthesis of HyBeacon Probes for Genetic Analysis. *Tetrahedron* **2012**, *68* (3), 857–864.
374. Gaur, P.; Kumar, A.; Dey, G.; Kumar, R.; Bhattacharyya, S.; Ghosh, S. Selenium Incorporated Cationic Organochalcogen: Live Cell Compatible and Highly Photostable Molecular Stain for Imaging and Localization of Intracellular DNA. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (17), 10690–10699.

Thèse de doctorat :
Benjamin MOUROT