



**HAL**  
open science

# Synthèses de Phtalocyanines Substituées par des Fluorényles et Études des Propriétés Photophysiques

Sarra Ben Hassine

► **To cite this version:**

Sarra Ben Hassine. Synthèses de Phtalocyanines Substituées par des Fluorényles et Études des Propriétés Photophysiques. Chimie inorganique. INSA de Rennes; Université de Tunis El Manar, 2022. Français. NNT : 2022ISAR0005 . tel-04497392

**HAL Id: tel-04497392**

**<https://theses.hal.science/tel-04497392>**

Submitted on 10 Mar 2024

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

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

# THESE DE DOCTORAT DE

**L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES  
APPLIQUEES RENNES**

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

*Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire*

Par

**Sarra BEN HASSINE**

## **Synthèses de Phtalocyanines Substituées par des Fluorényles et Etudes des Propriétés Photophysiques**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 9 Mars 2022

Unité de recherche : UMR6226/CORINT/ISCR-INSA de Rennes

Thèse N° : 22ISAR 04 / D22 - 04

### **Rapporteurs avant soutenance :**

**Duncan CARMICHAEL**  
**Mohamed Lotfi EFRIT**

Chargé de recherche CNRS, Ecole Polytechnique, Paris, France  
Professeur, Faculté des Sciences Tunis, Université Tunis El Manar, Tunisie

### **Composition du Jury :**

Président : **Isabelle LEDOUX-RAK**

Professeur, ENS Cachan, Paris, France

Examineurs : **Isabelle DIXON**

Chargée de recherche CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

**Duncan CARMICHAEL**

Chargé de recherche CNRS, Ecole Polytechnique, Paris, France

**Mohamed Lotfi EFRIT**

Professeur, Faculté des Sciences Tunis, Université Tunis El Manar, Tunisie

Dir. de thèse : **Christine PAUL-ROTH**

Maître de Conférences (HDR), INSA de Rennes, France

Co-dir. de thèse : **Bassem JAMOSSI**

Professeur, King Abdulaziz University, Jeddah, Saoudi Arabia

**Med Taieb BEN DHIA**

Professeur, Université Tunis El Manar, représentant M. Bassem JAMOSSI

### **Invité(s)**

**Frédéric PAUL**  
**Olivier MONGIN**

Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes1  
Maître de Conférences, Université de Rennes1



# Remerciements

Vous tenez entre vos mains le résumé condensé des années de travaux scientifiques chargés en émotions. Ces années et ces travaux n'auraient certainement pas eu la même saveur sans le soutien et la participation d'un bon nombre de personnes qu'il est maintenant le temps de les remercier.

Dans un premier temps, je tiens à remercier très chaleureusement mes directeurs de thèse **Dr. Christine PAUL-ROTH** et **Pr. Bassem JAMOUSSE** pour leur suivi, leurs nombreux conseils, leur gentillesse et la confiance qu'il m'ont accordée au cours de ces années.

Je remercie également Messieurs **Frédéric PAUL** et **Olivier MONGIN**. Je les suis très reconnaissante de m'avoir fait profiter de leurs connaissances et de leur grande expérience et d'avoir accepté notre invitation pour la soutenance.

Je remercie Messieurs **Mohamed Lotfi EFRIT** et **Duncan CARMICHAEL**, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je tiens également à remercier Mesdames **Isabelle LEDOUX-RAK** et **Isabelle DIXON** d'avoir accepté d'examiner cette thèse et **Med Taieb BEN DHIA**, le représentant de **Bassem JAMOUSSE**.

Je souhaite remercier **Nicolas RICHY** et **Gwenaël COLOMBEL** pour leur aide technique et leur disponibilité, Monsieur **Philippe JEHAN** pour la spectrométrie de masse et **Clément ORIONE** pour les mesures RMN.

J'aimerai ensuite faire un petit tour des personnes avec lesquelles j'ai vécu cette aventure. Le quotidien aurait certainement été moins agréable sans **Benjamin BLONDEAU**, **Zhipeng SUN**, **Limiao SHI**, **Mélanie DREANO**, **Ismaïl Rabouel** et **Joseph Lepont** qui par leur aide ou simplement leur amitié ont contribué à la bonne réalisation de ce travail. Merci à toi collègue et amie ! **Patricia BASSIL** pour tous les moments passés et pour ton soutien. J'aurais aimé passer plus de temps avec vous, mais malheureusement la thèse se termine trop tôt.

Une vie professionnelle ne serait réussie sans une vie personnelle bien remplie, je tiens à dire un grand merci à ma famille surtout mes parents, mes amours éternels, **Youssef** et **Hadia**, mon frère **Zakaria** et mes deux sœurs **Hajer** et **Mouna**. Je remercie également mon fiancé **Veysel** pour sa présence. Merci pour votre soutien inconditionnel ! Je vous aime !

Enfin, j'ai une pensée particulière pour l'ensemble de ceux qui me sont proches qui m'ont permis de surmonter les nombreuses périodes de doutes par les encouragements permanents.

Merci à tous !





# Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
1 Introduction .....	3
1.1 Découverte des phtalocyanines .....	3
1.2 Structure des phtalocyanines .....	4
1.3 Méthodes de synthèse des phtalocyanines.....	6
1.4 Propriétés optiques des phtalocyanines .....	10
1.5 Applications des phtalocyanines .....	13
2 Le fluorène .....	14
3 Transfert d'énergie et transfert d'électrons .....	17
3.1 Transfert d'énergie .....	17
3.1.1 Transfert d'énergie de type Dexter (DET) <sup>60</sup> .....	18
3.1.2 Transfert d'énergie de type Förster (FRET) <sup>61</sup> .....	18
3.2 Transfert d'électrons <sup>62</sup> .....	19
4 Optique non linéaire (ONL) .....	20
4.1 Découverte.....	21
4.2 Optique linéaire de troisième ordre .....	21
4.3 Absorption à deux photons (2PA) .....	23
4.4 Thérapie photodynamique .....	23
4.5 Techniques de mesures .....	26
Références .....	27
<b>Chapitre 1.....</b>	<b>31</b>
<b>Phtalocyanines conjuguées à .....</b>	<b>31</b>
<b>Structures linéaires et effet des espaceurs et Des groupes périphériques sur leurs</b>	
<b>Propriétés photophysiques .....</b>	<b>31</b>
1 Introduction .....	33

1.1	Effet des espaceurs sur les propriétés photophysiques des porphyrines.....	34
1.2	Effet des espaceurs sur les propriétés photophysiques des phtalocyanines.....	37
1.3	Effet des groupements fonctionnels terminaux sur les propriétés des phtalocyanines	38
2	Synthèse de nouvelles phtalocyanines avec différents espaceurs et à fonctions aldéhydes	41
2.1	Synthèse de la tétraiodophtalocyanine .....	42
2.1.1	Synthèse du 4-iodophtalonitrile .....	43
2.1.2	Condensation de la 4-iodophtalonitrile .....	43
2.2	Synthèses des bras linéaires à fonction aldéhyde avec différents espaceurs.....	44
2.2.1	Synthèse de l'antenne à espaceur fluorényle.....	44
2.2.2	Synthèse de l'antenne à espaceur phényle .....	48
2.3	Synthèses des nouvelles phtalocyanines.....	49
3	Analyse RMN.....	51
3.1	Etudes des spectres RMN <sup>1</sup> H des alcynes .....	51
3.2	Etudes des RMN <sup>1</sup> H des macrocycles .....	53
4	Propriétés photophysiques.....	55
4.1	Etude des spectres d'absorption UV-visible.....	57
4.2	Etude des spectres d'émission et de transfert d'énergie .....	59
4.3	Absorption à deux photons (ADP) .....	63
4.4	Formation d'oxygène singulet .....	65
5	Conclusion et perspectives .....	66
	Experimental Section .....	71
	Références .....	95
	<b>Chapitre 2.....</b>	<b>97</b>
	<b>Synthèses et Etudes de Nouveaux Dendrimères de Phtalocyanines Fluorescents à Antennes Fluorényles.....</b>	<b>97</b>
1	Introduction .....	99

1.1	Généralité sur les dendrimères .....	99
1.2	Historique de la synthèse des dendrimères .....	100
1.2.1	Méthodes de synthèse.....	100
1.3	Dendrimères synthétisés dans notre groupe .....	102
1.3.1	Dendrimères non conjugués de porphyrines .....	102
1.3.2	Dendrimères conjugués de porphyrines .....	104
1.3.3	Dendrimères de phtalocyanines.....	106
2	Synthèse de nouveaux dendrimères de phtalocyanines hautement fluorescents à antennes fluorényles .....	108
2.1	Synthèse des dendrons .....	111
2.1.1	Dendron court à trois unités fluorényles 3Fl .....	111
2.1.2	Dendron allongé à quatre unités fluorényles 4Fl .....	115
2.2	Synthèse de nouveaux dendrimères de phtalocyanines .....	118
2.2.1	Synthèse de ZnPc-C2 .....	118
2.2.2	Synthèse de ZnPcFl-C2 .....	120
3	Analyse RMN.....	121
3.1	RMN <sup>1</sup> H des dendrons .....	121
3.2	RMN <sup>1</sup> H des dendrimères à base de phtalocyanines .....	124
4	Propriétés photophysiques.....	125
4.1	Etude d'absorption UV-visible.....	126
4.2	Etudes d'émission et de transfert d'énergie .....	128
4.3	Absorption à deux photons (ADP) .....	131
4.4	Formation d'oxygène singulet .....	133
5	Conclusion et perspectives .....	134
	Experimental Section .....	137
	Références .....	157
	<b>Chapitre 3.....</b>	<b>159</b>

<b>Etudes de Nouvelles Phtalocyanines Octasubstituées par des bras Fluorényles .....</b>	<b>159</b>
1 Introduction .....	161
2 Synthèses de nouvelles phtalocyanines octasubstituées.....	163
2.1 Synthèse du complexe de zinc de la 8-iodophtalocyanine .....	164
2.1.1 Synthèse du 4,5-diiodophtalonitrile .....	164
2.1.2 Condensation du 4,5-diiodophtalonitrile pour former le cœur octa iodé 8IZnPc 165	
2.2 Synthèses des deux phtalonitriles clefs conjugués .....	166
2.2.1 Synthèse du phtalonitrile conjugué Pn1 .....	166
2.2.2 Synthèse du phtalonitrile conjugué Pn2 .....	167
2.3 Formation de nouvelles phtalocyanines octasubstituées .....	169
3 Analyse RMN.....	170
3.1 RMN <sup>1</sup> H du 4,5-diiodophtalonitrile et des précurseurs 51 et 52 .....	170
3.2 RMN <sup>1</sup> H de précurseur 4IZnPc .....	171
3.3 RMN <sup>1</sup> H des phtalonitriles substitués.....	171
3.3.1 RMN <sup>1</sup> H du phtalonitrile substitué Pn1.....	171
3.3.2 RMN <sup>1</sup> H de phtalonitrile substitué Pn2.....	172
4 Propriétés photophysiques.....	175
4.1 Etude d'absorption UV-visible.....	175
4.2 Spectres d'émission et transfert d'énergie.....	176
5 Conclusion et perspectives .....	178
Experimental Section .....	181
Références .....	190
<b>Chapitre 4.....</b>	<b>191</b>
<b>Vers des Phtalocyanines Organométalliques en Forme d'Etoile .....</b>	<b>191</b>
1 Introduction .....	193
1.1 Généralité.....	193

1.2	Phtalocyanines organométalliques synthétisées dans notre groupe .....	195
2	Synthèse de nouvelles phtalocyanines organométalliques .....	197
2.1	Synthèse des antennes .....	198
2.1.1	Antenne à espaceur fluorényle .....	199
2.1.2	Antenne à espaceur phényle .....	199
2.2	Synthèse de la phtalocyanine ayant les espaceurs fluorényles .....	200
3	Analyse RMN.....	202
3.1	RMN <sup>1</sup> H de l'antenne à espaceur fluorényle .....	202
3.2	RMN <sup>1</sup> H de l'antennes à espaceur phényle .....	204
3.3	RMN <sup>1</sup> H du complexe à terminaison alcyne protégé <i>obtenu</i> .....	205
4	Conclusion et perspectives .....	207
	Experimental Section .....	209
	Références .....	216
	<b>General Conclusion .....</b>	<b>219</b>
	<b>Appendix .....</b>	<b>229</b>



# **Introduction**





# 1 Introduction

## 1.1 Découverte des phtalocyanines

Communément, la couleur bleu foncé, portant sur le vert est appelée ‘‘**Cyanine**’’ et par ailleurs le caractère visqueux ou huileux est nommé ‘‘**naphtha**’’, finalement ces deux mots baptisent ‘‘**la phtalocyanine**’’ qui prend son origine du grec ancien.

Historiquement, ce pigment bleu synthétique a été découvert pour la première fois à Londres en **1907** par Braun et Tcheriac,<sup>1</sup> comme sous-produit lors d’une tentative de préparation d’ortho-cyanobenzamide à partir de phtalamide et d’anhydride acétique à haute température. Cependant, ces résultats difficilement interprétables, ne sont pas publiés que trente ans plus tard ; à partir de 1934 pour des raisons d’identification complète de la structure et la détermination de ses propriétés de manière compréhensible.

En **1927**, Henri de Diesbach et son élève E. von der Weid ont découvert, à l’Université de Fribourg, une nouvelle classe de colorants, formés d’ions métalliques complexés, suite à une synthèse de l’o-dinitriles (non réussie) à partir de l’o-dibromobenzène et de cyanure de cuivre dans la pyridine.<sup>2</sup> Ce complexe noté **phtalocyanine de cuivre**, de couleur bleu s’est avéré très stable, résistant aux acides, aux bases et aux températures élevées.

En **1928**, Dunworth et Drescher examinèrent une impureté obtenue lors de la synthèse de la phtalimide à partir d’anhydride phtalique à l’usine de Grangemouth de Scottish Dyes Ltd. Cette impureté, était extrêmement stable par rapport aux acides et aux bases en fonction des résultats d’une étude détaillée de ses propriétés et de sa structure, ainsi, la formule **FePc** (phtalocyanine de fer) a été proposée.<sup>3-5</sup>

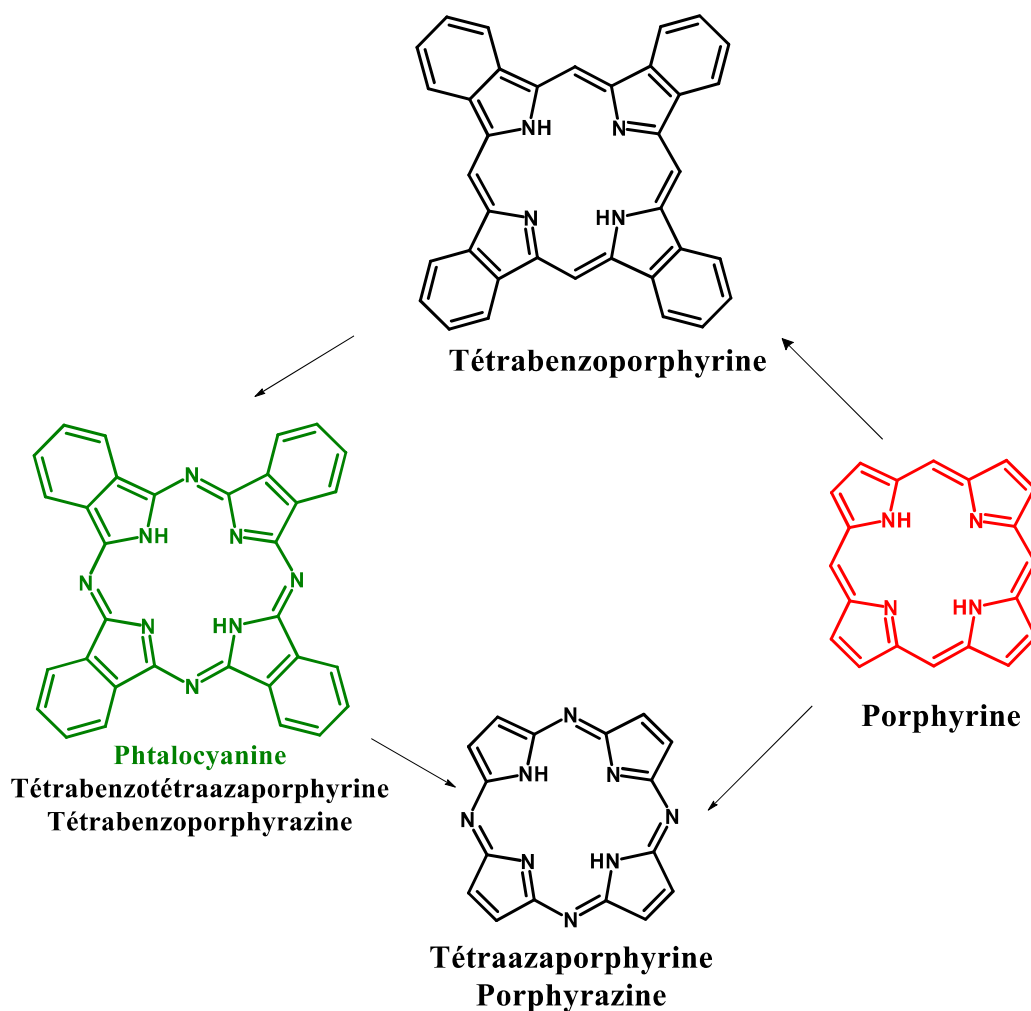
De **1929 à 1934**, Linstead et son équipe travaillèrent à la détermination de la structure des phtalocyanines et à leur mode de synthèse, leur complexation avec les métaux et leur stabilité.<sup>6-</sup>  
<sup>12</sup> Ils ont alors nommé cette nouvelle classe de composés organiques, **phtalocyanine**, en raison de sa couleur bleu intense.

La structure de la phtalocyanine a été confirmé en utilisant une combinaison d’analyse élémentaire, de détermination de masse moléculaire et aussi de dégradation oxydante. Plus tard, les travaux réalisés par Robertson ont permis d’obtenir le premier exemple d’étude de rayons X monocristallins, utilisés pour confirmer cette structure déjà postulée par des analyses chimiques

conventionnelles.<sup>13,14</sup> Plus tard, la cavité centrale de la phtalocyanine a été déterminée avec précision par la technique d'analyse par diffraction des rayons X, et il a alors été établie que cette cavité est suffisamment grande pour contenir de nombreux différents métaux,<sup>15</sup> donc la structure est exactement connue depuis 1935. Jusqu'à aujourd'hui, environ 70 éléments différents ont été utilisés comme atomes centraux **M** dans les phtalocyanines de type **MPc**.

De par leur faible coût de production, leur grande stabilité et de leur bonne propriété de teinture et de coloration, les phtalocyanines sont devenues la première classe de colorants et de pigments, et leur utilisation commerciale jouera un grand rôle économique.

## 1.2 Structure des phtalocyanines

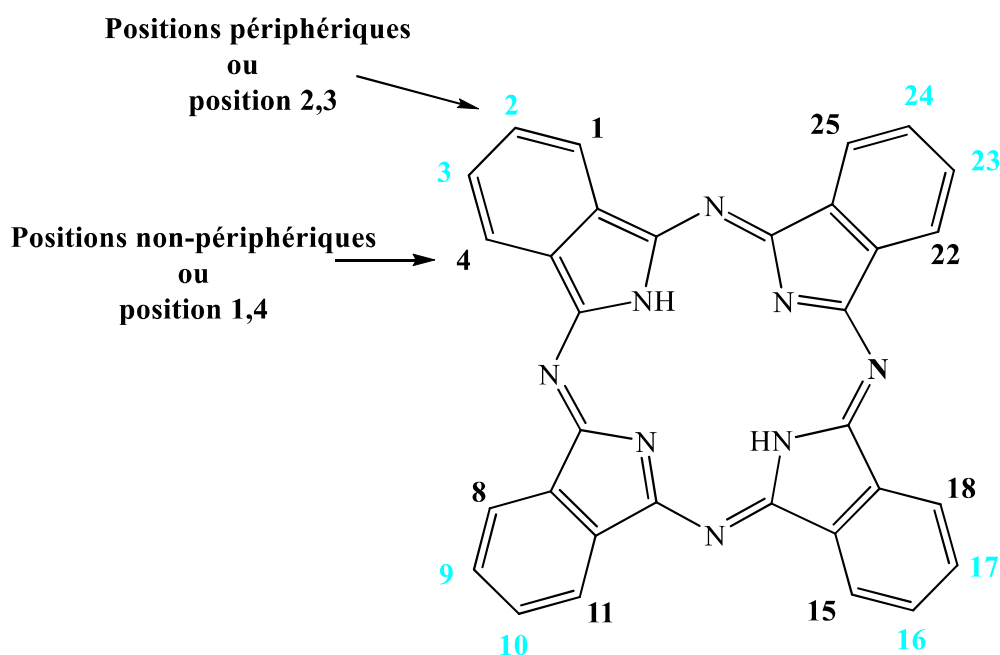


**Figure 1** : Structure de la **phtalocyanine** et ses analogues porphyriniques

Les phtalocyanines (**Pcs**) sont des macrocycles aromatiques plans, formées par quatre groupements isoindoles<sup>16</sup> liés en position 1-3 par un pont d'atome d'azote. Les phtalocyanines

sont les analogues des porphyrines, mais bien plus stables, elles contiennent quatre aza-azotes au lieu des quatre méso-carbones du système porphyrine. Les Pcs sont appelées aussi tétrabenzotétraazaporphyrines ou tétrabenzoporphyrazines en raison de leur morphologie, dans laquelle la bague intérieure est formée par 18 électrons  $\pi$  délocalisés sur ces macrocycles qui leur confère des propriétés photophysiques et semi-conductrices variées et uniques. Les Pcs ont la réputation d'être stable chimiquement et thermiquement. La forte stabilité de certaines phtalocyanines constitue l'un des atouts incontournables pour leurs applications technologiques (Figure 1).<sup>17</sup>

Les phtalocyanines possèdent seize sites de fonctionnalisation potentiels en périphérie. Les positions périphériques, ou  $\beta$  réfèrent aux positions 2,3, tandis que les positions non-périphériques, ou  $\alpha$  réfèrent aux position 1,4 (Figure 2).

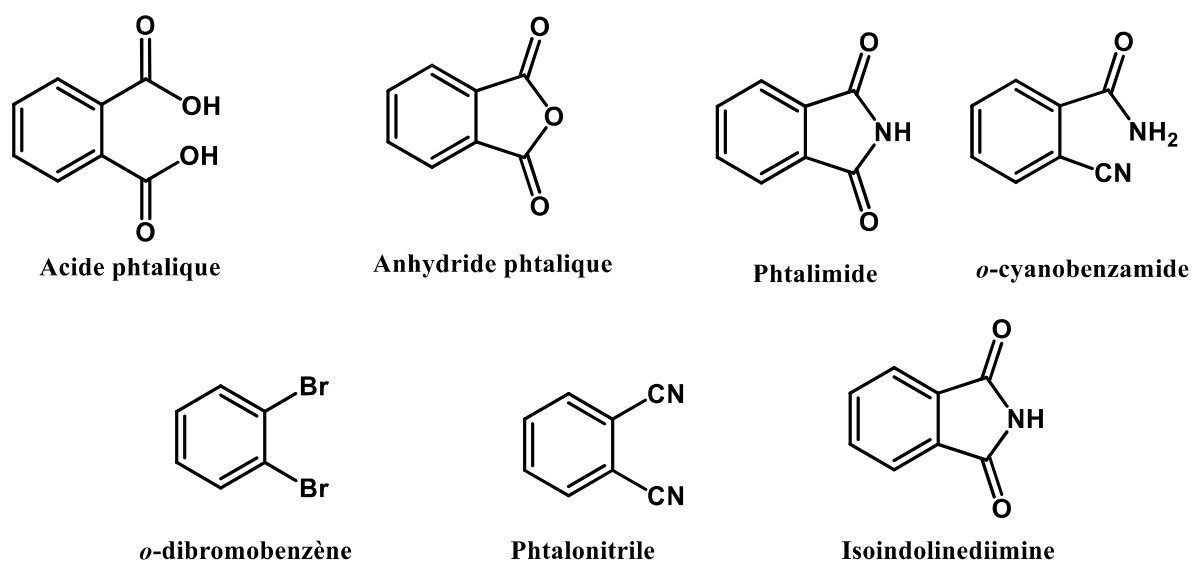


**Figure 2 :** Sites potentiels pour la substitution des Pcs

La substitution de la phtalocyanine en ces positions périphériques ou non périphériques par des chaînes alkyles ou différents groupements peuvent faire l'objet d'une mise en œuvre en solution. Ainsi, il apparaît clairement intéressant d'introduire sur les phtalocyanines des substituants en positions périphériques ou non périphériques, non seulement pour augmenter la solubilité de ces systèmes dans les solvants organiques, mais aussi pour moduler les propriétés électroniques et optiques de la molécule.

### 1.3 Méthodes de synthèse des phtalocyanines

Les réactions basiques utilisées pour préparer des dérivés de phtalocyanine aujourd'hui sont toujours encore celles développées dans les années 1930 par Linstead, Wyler et leurs collègues,<sup>8-10</sup> mais quand même, avec quelques modifications pratiques. Ces composés sont généralement obtenus par des réactions de cyclotétramérisation de précurseurs tels que l'acide phtalique, l'anhydride phtalique, le phtalimide, le 2-cyanobenzamide, le phtalonitrile, 1,3-diiminoisoindoline et 1,2-dibromobenzène ou leurs dérivés dans des solvants à haut point d'ébullition selon les méthodes appliquées (Figure 3).



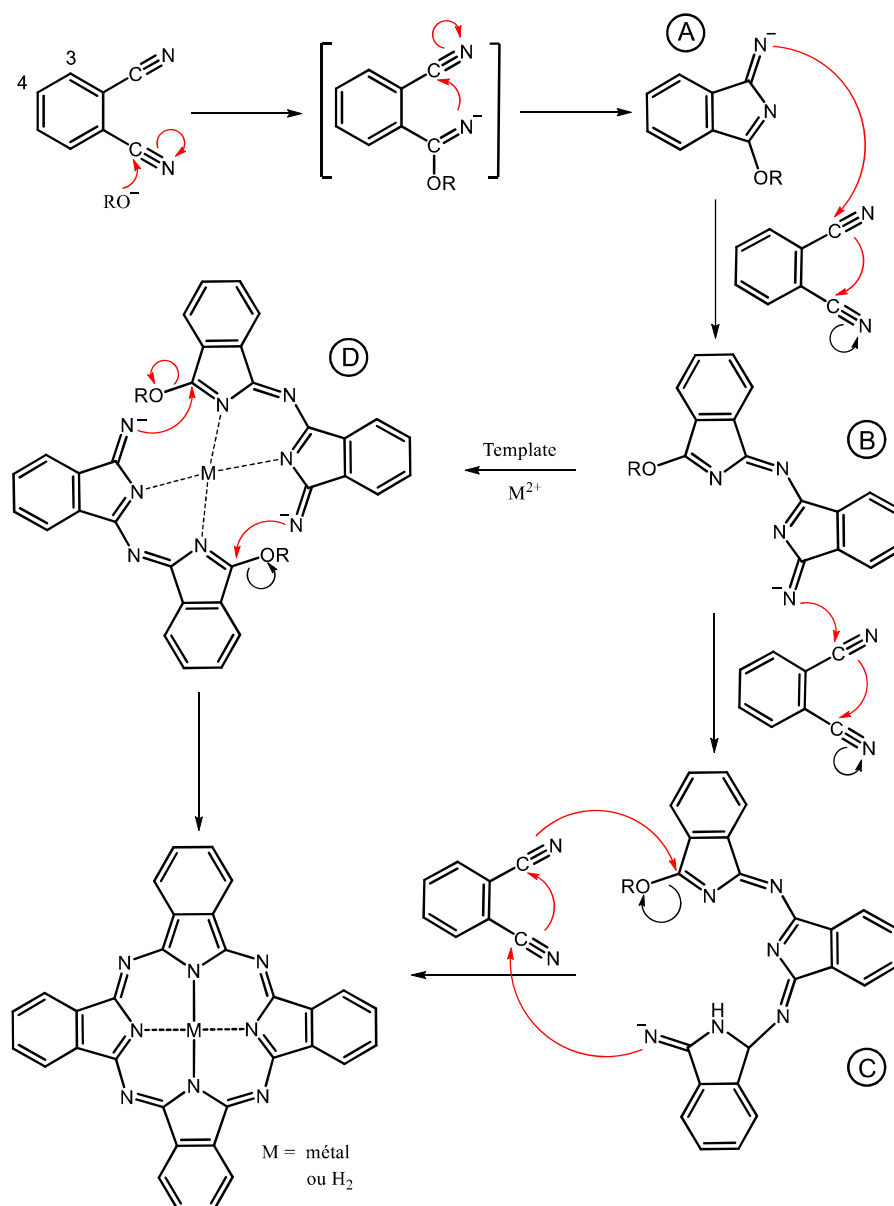
**Figure 3** : Différents précurseurs pour la synthèse des phtalocyanines.

Les phtalonitriles sont les plus utilisés pour les synthèses de laboratoire en raison des meilleurs rendements, tandis que l'anhydride phtalique est utilisé dans la production en masse, car il est relativement moins cher.<sup>18</sup> Les phtalonitriles nécessitent généralement un chauffage, en présence d'un métal **M**, dans un solvant à point d'ébullition élevé, tel que la quinoléine ou le *N,N*-diméthylaminoéthanol (DMAE).

L'avantage du phtalonitrile en tant que précurseur, est qu'il donne facilement de bons rendements de formation des complexes **MPc**s avec la plupart des métaux, alors que d'autres précurseurs, comme le phtalimide et d'autres dérivés de l'acide phtalique, donnent souvent des résultats de rendement plus faible.

Plusieurs voies de synthèse ont été proposées concernant le mécanisme de formation des phtalocyanines, mais, il y a quelques caractéristiques communes à toutes ces propositions mécanistiques.<sup>19,20</sup>

En général, la cyclisation commence par une attaque du groupement cyano du phtalonitrile par un alcoolate pour former la 1-imido-3-alcoxyindoline **A**.<sup>21</sup> Puis, l'attaque nucléophile de cet intermédiaire sur le groupe cyano d'une autre molécule de phtalonitrile, ainsi, il se forme un dimère **B** qui peut ultérieurement soit réagir avec une autre unité de phtalonitrile de la même manière pour former un trimère **C**, soit subir une auto-condensation **D** (Figure 4).



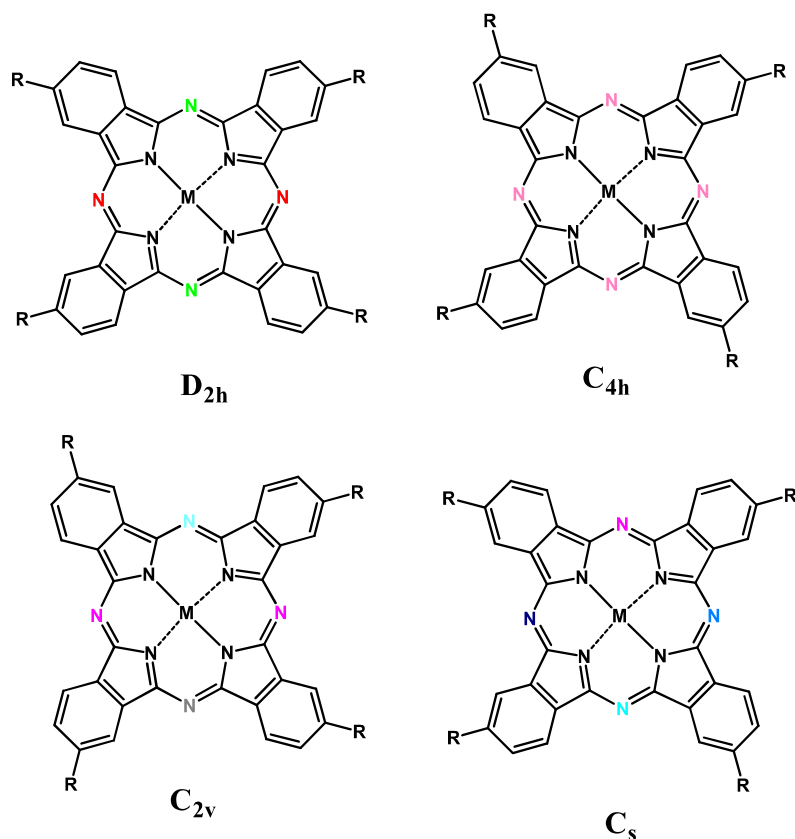
**Figure 4** : Proposition des mécanismes de synthèse des phtalocyanines

Pour former les métallophthalocyanines MPcs, ayant un cation métallique au cavité, les phtalonitriles réagissent avec un cation approprié  $M$ ,<sup>22,23</sup> agissant comme un template, par une réaction de macrocyclisation.

Selon la position des substituants sur le précurseur phtalonitrile, différents isomères structuraux peuvent se former au cours de la préparation des phtalocyanines.

Pour une phtalocyanine tétrasubstituée : lors de la cyclotétramérisation d'un phtalonitrile substitué en **position 3**, on obtient un mélange de quatre isomères de symétrie  $C_{4h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$  et  $D_{2h}$  (Figure 5). En raison de la proximité étroite du substituant à l'anneau Pc, l'encombrement stérique des substituants peut être exploité pour diriger la régiosélectivité des produits formés. Par exemple, l'isomère  $C_{4h}$  peut être sélectivement ou exclusivement synthétisé<sup>24-27</sup> donc l'enrichissement de l'isomère  $C_{4h}$  réduit l'isomère  $D_{2h}$ . De plus, Les effets électroniques peuvent également jouer un rôle dans la formation de l'isomère  $C_{4h}$ .<sup>24,25</sup>

De même, la condensation statistique d'un phtalonitrile substitué en **position 4** peut conduire à quatre isomères constitutionnels :  $C_{4h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$  et  $D_{2h}$ ,<sup>28</sup> qui peuvent parfois être séparés par des techniques chromatographiques<sup>24,25,29</sup> ou obtenus séparément en utilisant une synthèse régiosélective de Pcs.<sup>30</sup> La modification des propriétés des substituants sur le phtalonitrile et l'optimisation des conditions de réaction peuvent améliorer la formation d'un ou deux des isomères. Contrairement aux phtalonitriles substitués en position 3, il n'y a pas d'influence stérique sur les réactions de tétramérisation.



**Figure 5 :** Structures de différents isomères constitutionnels de Pc périphérique

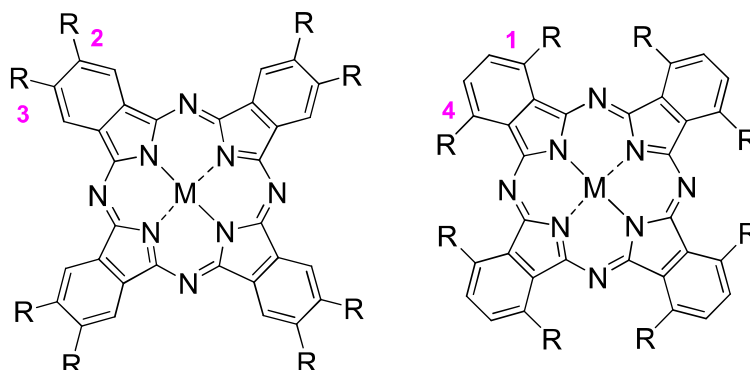
Les phthalocyanines octasubstituées en leurs positions périphériques ou non périphériques sont généralement formées à partir du dérivé phthalonitrile symétrique à deux substituants. Ce dernier peut donc engendrer le 2,3,9,10,16,17,23,24 ou 1,4,8,11,15,18,22,25 phthalocyanines octasubstituées (Figure 6).

La solubilité des Pc octasubstituées dans les solvants organiques est généralement inférieur à celui des analogues tétrasubstituées. Les Pcs octasubstituées non périphériques contenant un atome central métallique sont généralement obtenus par cyclotétramérisation de phthalonitrile **3,6-disubstitués** par l'effet template de l'ion métallique. Les groupes volumineux dans les positions non périphériques de Pc peuvent créer un encombrement stérique, ce qui réduit considérablement le rendement de la réaction. Dans certains cas, en fonction de l'encombrement stérique, la cyclotétramérisation ne peut pas se produire. Cependant, l'alkyle et les unités alcoxy attachées à ces positions donnent d'excellent solubilité de Pcs dans des solvants organiques.<sup>31</sup>

Les phthalocyanines octasubstituées en leurs positions périphériques contenant un métal central sont généralement obtenus par cyclotétramérisation de phthalonitrile **4,5-disubstitué** par



l'effet template de l'ion métallique. Notamment, la présence des effets stériques en ces positions 4 et 5 n'affecte pas significativement le rendement de la réaction.<sup>32</sup>

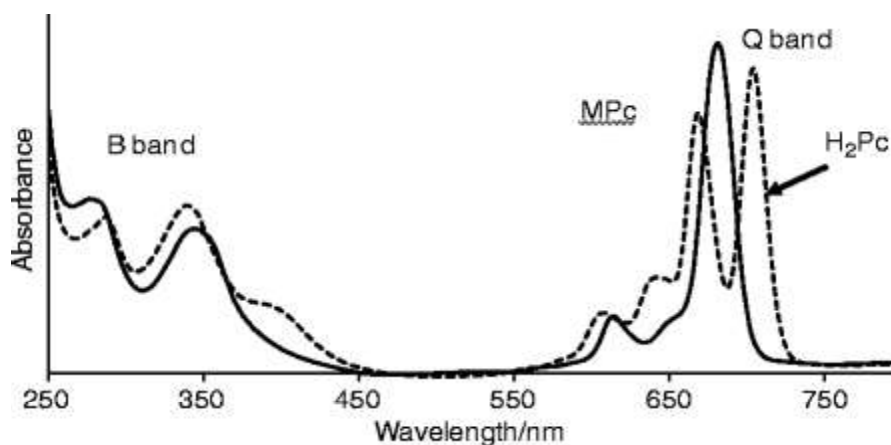


**Figure 6** : Phthalocyanine-1,4- et 2,3-octasubstituée.

#### 1.4 Propriétés optiques des phtalocyanines

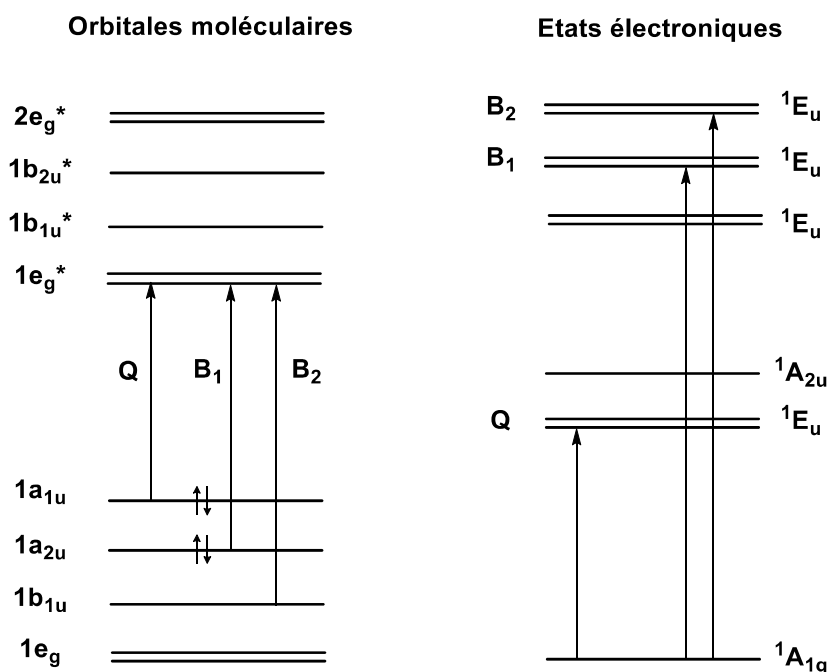
Les Phtalocyanines sont réputés pour leur absorbance à l'extrémité rouge dans le visible. En effet, les spectres d'absorption des complexes MPc présentent deux bandes caractéristiques : une bande intense entre 650 et 720 nm environ, appelée bande **Q**, qui traduit les transitions entre les niveaux énergétiques **HOMO** et **LUMO** ; et une deuxième bande généralement moins intense apparaît entre 300 et 400 nm, nommée bande **Soret** ou bande **B**.

Le spectre d'absorption d'une phtalocyanine sans métal H<sub>2</sub>Pc est différent de celui d'une métallophthalocyanine (MPc). Un décalage bathochrome vers le rouge et un dédoublement de la bande Q sont enregistrés dans le cas de H<sub>2</sub>Pc (Figure 7).<sup>33</sup>



**Figure 7** : Spectre d'absorption de MPc et de H<sub>2</sub>Pc

La bande Q et la bande B sont basées sur le modèle proposé par de Gouterman (Figure 8),<sup>34,35</sup> dans les spectres de métallophthalocyanines (MPcs) en solution, la bande Q intense (entre 650 et 720 nm) provient d'une transition  $\pi-\pi^*$  doublement dégénérée entre l'état fondamental et le premier état singulet excité ( $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ ) tandis que, la bande B (entre 300 et 400 nm), résulte d'une redistribution délocalisée des électrons et correspond à une transition permise de l'état fondamental vers le deuxième état excité singulet de la molécule, ( $a_{2u}(\pi)$  ou  $b_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ ). La bande B est large en raison de la superposition des bandes B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>.



**Figure 8 :** Diagramme des orbitales moléculaires (gauche) et états électroniques (droite) d'une métallophthalocyanine

Dans le cas des phthalocyanines libres, tous les états sont non dégénérés, en raison de la symétrie moléculaire  $D_{2h}$  réduite. La transition de la bande Q est polarisée dans la direction x ou y, et est donc divisée dans deux bandes. En effet, pour les bases libres, deux des azotes isoindoles portent des atomes d'hydrogène, tandis que les deux autres sont impliqués dans des fonctions de type imine, donnant ainsi deux composantes de la bande dédoublée polarisées dans les directions x et y.<sup>36,37</sup>

Des bandes supplémentaires, peuvent apparaître dans les spectres de certaines Pcs, généralement affectées au transfert de charge métal-ligand (MLCT) ou ligand-métal (LMCT) ou même au couplage exciton entre les systèmes  $\pi$  des complexes dimériques.

De plus, les spectres d'absorption des Pcs peuvent être influencés principalement par différents paramètres, tels que, la nature du métal au centre de la phtalocyanine, les ligands axiaux, le solvant, la substitution périphérique et non périphérique, l'agrégation et l'extension de la conjugaison.

L'introduction du métal M à l'intérieur du macrocycle conduit à des changements de la structure électronique dans la molécule, mais un décalage de la bande Q vers le bleu est observé dans de nombreux cas.<sup>38</sup> La bande Q peut se déplacer dans un intervalle de 100 nm (généralement entre 620 et 720 nm) en fonction de la taille du métal, de la coordination et de l'état d'oxydation. Actuellement, environ 70 atomes métalliques différents ont été incorporés dans la cavité de la Pc, allant des métaux du groupe principal aux métaux de transition et aux lanthanides et actinides.

Comme les précurseurs pour la synthèse de la phtalocyanine peuvent être modifiés par substitution, un grand nombre de substituants ont déjà été attachés aux blocs de construction phtalonitrile ou isoindoline et ont donc été également introduits dans les complexes métalliques MPc correspondants. Ces nombreuses modifications possibles de la structure moléculaire permettent un contrôle considérable sur les propriétés physiques, électroniques et optiques des matériaux. Les groupes fonctionnels attachés peuvent être divisés entre groupes électro-attracteurs et électro-donneurs : Les premiers comprennent des unités chimiques comme des groupes sulfonyle, carboxyle ou fluoro, tandis que les seconds peuvent être des groupes amino, alcoxy, aryloxy ou alkyle.

Les molécules de phtalocyanine ont tendance à s'agréger en solution, montrant ainsi une association coplanaire sous la formation de dimères, de trimères et d'oligomères supérieurs. Malheureusement, ce phénomène d'agrégation peut rendre les Pcs insolubles dans de nombreux solvants, mais peut également affecter considérablement leurs propriétés photochimiques. Cependant, à de faibles concentrations (environ  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>), la solution est dominée par des espèces monomères. Mais, lorsque la concentration est plus élevée, les coefficients d'absorption molaires apparents  $\epsilon$  de la bande Q du monomère diminuent avec l'apparition d'une espèce avec une absorbance plus large. Un déplacement hypsochrome se produit en raison des forces de van der Waals, des interactions  $\pi$ - $\pi$  et des effets de solvant, impliquant ainsi des empilements coaxiaux. Pour les métallophtalocyanines (MPcs), le phénomène d'agrégation dépend aussi du métal M et suit l'ordre Cu > Fe > Zn.<sup>39</sup>

## 1.5 Applications des phtalocyanines

Depuis leur découverte et leur identification au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les Pcs ont été largement utilisées comme colorants et pigments dans l'industrie de la peinture, de l'imprimerie, du textile et du papier, en raison de leur couleur bleu-verte intense.<sup>14,15</sup> Plus récemment, leur utilisation a augmenté rapidement mais dans d'autres domaines où elles sont utilisées comme capteurs chimiques,<sup>40</sup> cristaux liquides,<sup>41,42</sup> semi-conducteurs,<sup>43,44</sup> et les polymères fonctionnels.<sup>45</sup>

D'un point de vue synthétique, une grande partie de ces progrès est attribuée à l'utilisation d'outils de synthèse modernes, qui ont donné naissance à des systèmes à base de Pc, ce qui n'était pas envisageable dans le passé. En particulier, des réactions de couplage catalysées par le palladium,<sup>46</sup> la chimie «click»<sup>47</sup> et la métathèse au ruthénium<sup>48</sup> ont été largement utilisées pour une gamme abondante d'architectures de phtalocyanines photoactives.

Parmi les métaux de transition utilisés dans les réactions de couplage, le palladium donne les meilleurs résultats dans la préparation de structures  $\pi$ -conjuguées. En outre, il existe plusieurs autres avantages, tels que les conditions douces, la tolérance de nombreux groupes fonctionnels, ainsi que des procédures de synthèse simples et courtes, toutes fondamentales dans la chimie macrocyclique.

La réaction de Sonogashira<sup>49,50</sup> est la réaction de couplage la plus largement utilisée à ce jour en raison de l'importance considérable de la liaison éthényle dans la préparation des systèmes fonctionnels. En effet, la rigidité, la linéarité et la possibilité de conjugaison de la triple liaison sont très importantes dans l'assemblage d'architectures électroactives.

Selon la littérature, cette réaction pourrait être généralement décrit par deux cycles catalytiques comme le montre la figure 9.<sup>51</sup>

Dans le **cycle A**, l'alcyne (**c**) réagit avec le co-catalyseur **CuX** pour former le composé (**b**) en présence de l'amine  $R_3N$ . Dans le **cycle B**, le catalyseur **Pd<sup>0</sup>L<sub>2</sub>** et **R<sub>2</sub>X** forment le composé (**a**), puis les deux intermédiaires (**a**) et (**b**) réagissent ensemble pour former le composé trans/cis-métallé (**d**) puis (**d'**). Enfin, le composé cible (**e**) est obtenu par élimination réductrice. D'après la littérature, lorsque **R<sub>1</sub>** correspondant à un attracteur d'électrons fort (accepteur) et **R<sub>2</sub>** correspondant à un donneur d'électrons, la réaction est plus difficile à réaliser et le rendement est généralement inférieur aux autres cas (Tableau 1).<sup>51</sup>

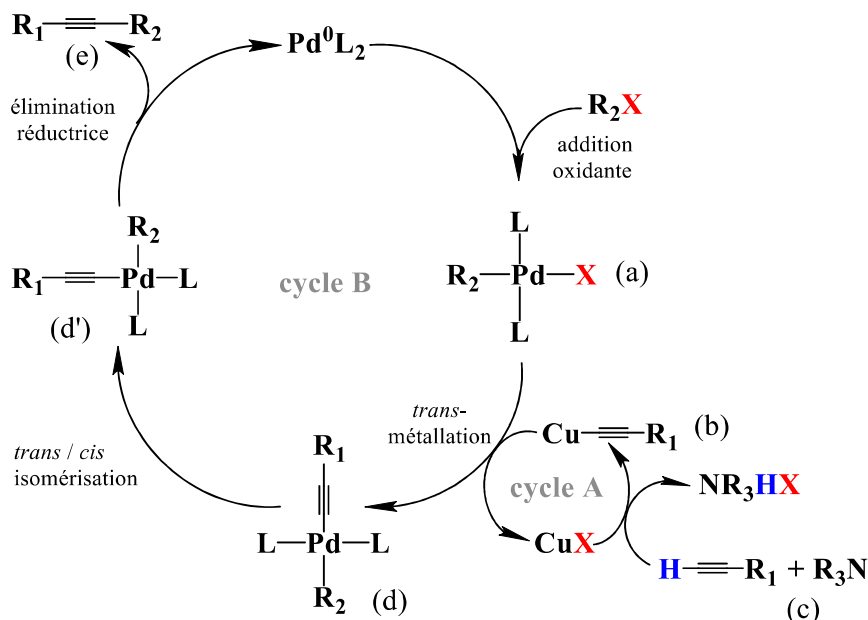
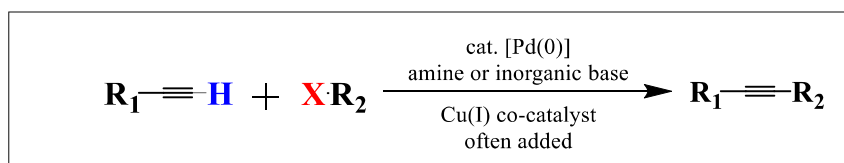


Figure 9 : Réaction de couplage de Sonogashira et mécanisme

Précurseurs	$\text{R}_1 = \text{Donneur}$ $\text{R}_2 = \text{Donneur}$	$\text{R}_1 = \text{Donneur}$ $\text{R}_2 = \text{Accepteur}$	$\text{R}_1 = \text{Accepteur}$ $\text{R}_2 = \text{Donneur}$	$\text{R}_1 = \text{Accepteur}$ $\text{R}_2 = \text{Accepteur}$
Difficulté	Simple	Simple	Difficile	Simple

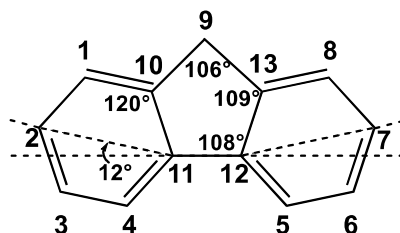
Tableau 1: Difficultés générales pour différents précurseurs dans la réaction de couplage de Sonogashira

## 2 Le fluorène

Les systèmes conjugués ont attiré l'attention de nombreux chimistes et parmi ces monomères, le fluorène est une unité remarquable en raison de ses propriétés optiques et électroniques.<sup>52</sup> Le fluorène est facilement modifiable notamment en position 9 et de plus, il

présente deux positions de couplage, les positions 2 et 7 (Figure 10). La substitution de ces différentes positions permet de moduler les propriétés physiques des matériaux l'intégrant.

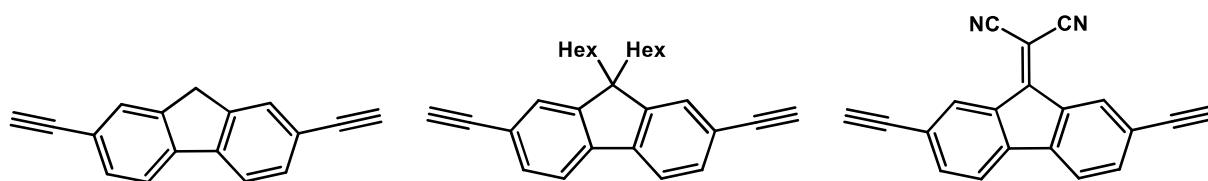
En 1954, Brown et Bortner ont mesuré avec précision la structure par analyse aux rayons X du fluorène cristallin. Comme représenté dans la figure 9 ci-dessous, les deux anneaux à six chaînons de la molécule de fluorène sont inclinés d'environ  $12^\circ$  chacun par rapport au plan de l'anneau central à cinq chaînons (9 à 13).<sup>53,54</sup>



**Figure 10** : Structure du fluorène

Le pont méthylène C<sub>9</sub> du fluorène impose une planéité à la structure et renforce la conjugaison. Le fluorène et ses dérivés présentent la plupart du temps une luminescence caractéristique dans le bleu, correspondant à une transition  $\pi$ - $\pi^*$ .

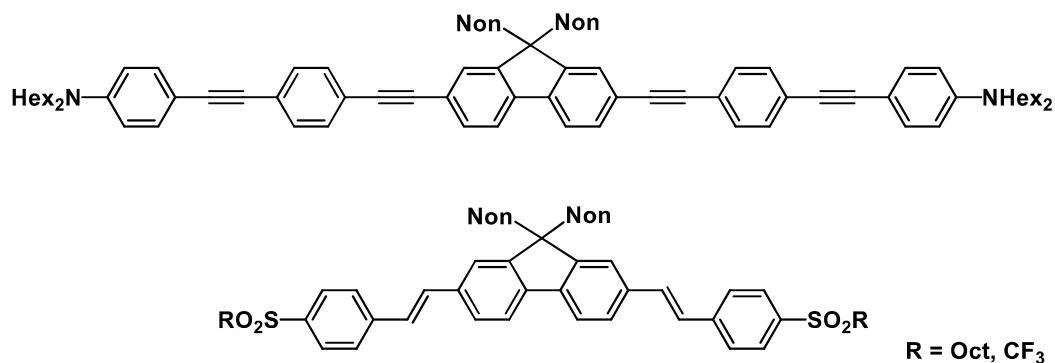
De nombreux dérivés peuvent être obtenus facilement à partir de cette molécule. Par exemple, le groupe de Wong<sup>55</sup> a rapporté la synthèse de molécules à base de fluorène, présentées dans la figure 11 et il a montré l'effet des substituants en position 9 sur les propriétés photophysiques.



**Figure 11** : Molécules à base de fluorène décrites par Wong et coll

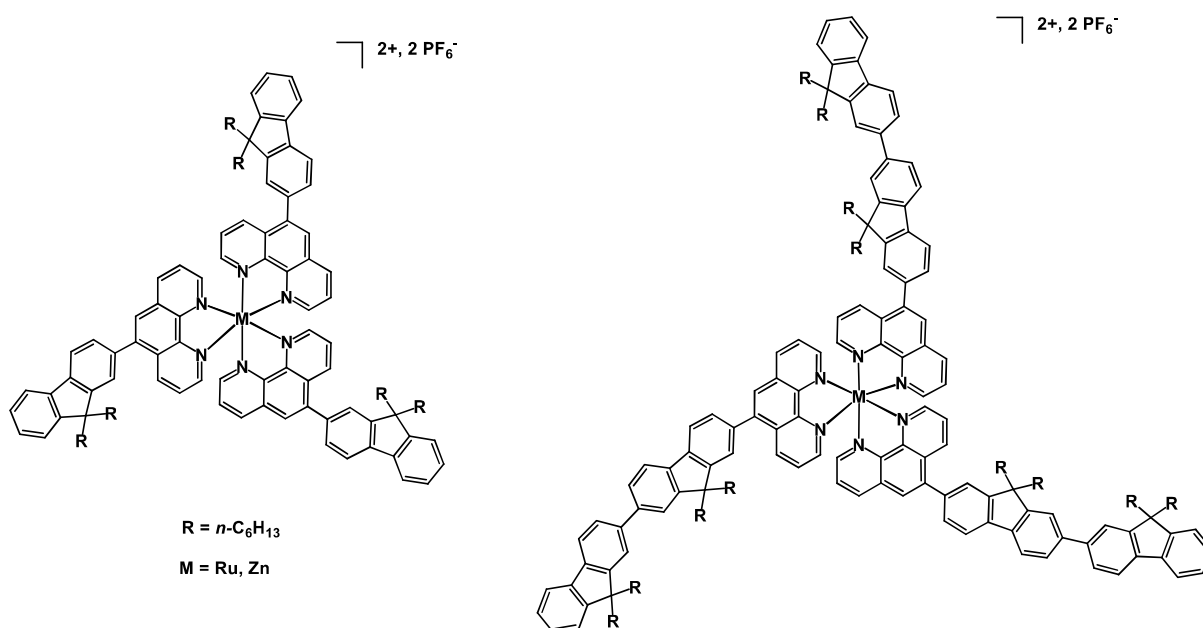
De nombreux groupes ont synthétisé différentes séries de composés à base de fluorène pour étudier la relation entre la structure de la molécule et ses propriétés d'absorption à deux photons (ADP). On peut citer Reinhardt et coll.<sup>56</sup> et Kim et coll.<sup>57</sup> qui ont travaillé sur la synthèse de nombreux systèmes conjugués de différents donneurs et accepteurs. Enfin, ils ont pu remarquer l'effet du fluorène en tant qu'unité, car, l'absorption à deux photons (ADP) était améliorée pour les structures ayant des unités fluorènes.

D'autre part, des quadrupôles ont été obtenus avec l'unité de fluorène, et ces molécules organiques sont fluorescentes, ce qui permet d'étudier la fluorescence à deux photons (TPEF). M. Blanchard-Desce et *coll.*<sup>58</sup> ont développé une stratégie d'ingénierie moléculaire pour synthétiser des molécules quadripolaires qui sont actives pour la TPEF (Figure 12).



**Figure 12** : Exemples molécules quadripolaires à base de fluorène

En 2007, le groupe de G. Lemerrier et C. Andraud<sup>59</sup> a publié la synthèse et les propriétés photophysiques de nouveaux complexes de zinc et ruthénium coordonnés par des ligands phénantrolines (phen) directement liés à des unités fluorènes (Figure 13). L'utilisation de métaux (zinc et ruthénium) complexés par les ligands bidentates (phen), a permis d'obtenir des molécules octupolaires présentant de bonnes propriétés d'absorption à deux photons (ADP), bien meilleures que celles du ligand correspondant libre.



**Figure 13** : Complexes de ruthénium et de zinc élaborés par l'équipe de Lemerrier et Andraud

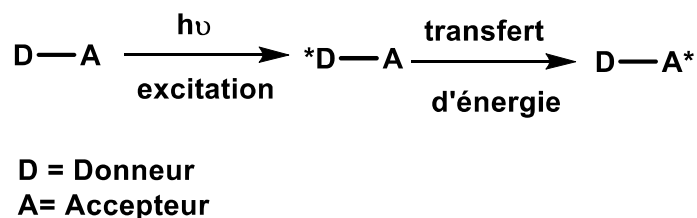
En se basant sur ces exemples mentionnés précédemment, nous pouvons dire que les fluorènes sont des briques intéressantes, ayant l'avantage de moduler leurs propriétés photophysiques par diverses fonctionnalisations de la cible et sont de très bons absorbeurs en ADP.

### 3 Transfert d'énergie et transfert d'électrons

De nombreux facteurs interviennent dans les processus de transfert d'électrons et d'énergie. La nature de l'accepteur (phtalocyanines, porphyrine, quinone...) et celle du donneur et aussi leur organisation spatiale sont responsables d'un **transfert d'énergie** et **d'électrons** efficace. Pour expliquer ces deux mécanismes, il est plus clair de les discuter séparément.

#### 3.1 Transfert d'énergie

Le processus de transfert d'énergie pourrait avoir lieu via l'interaction entre un groupe donneur excité ( $D^*$ ) et un groupe accepteur à l'état fondamental (A), sans émettre de photon pendant la transition énergétique. Pour favoriser le transfert d'énergie, un recouvrement spectral de l'émission du donneur D et de l'absorption de l'accepteur A est nécessaire. Par conséquent, dans le but d'améliorer l'efficacité du transfert d'énergie, le groupe D doit tout d'abord avoir de bonnes capacités d'absorption et d'émission de photons, c'est-à-dire avec un coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) et un rendement quantique de fluorescence ( $\Phi_F$ ) élevés. En général, plus on observe de recouvrement spectral entre l'émission de D et l'absorption de A, plus le transfert d'énergie est efficace. Ce transfert d'énergie singulet-singulet, entre deux chromophores maintenus à une certaine distance D-A, peut se représenter de la manière suivante (Figure 14):



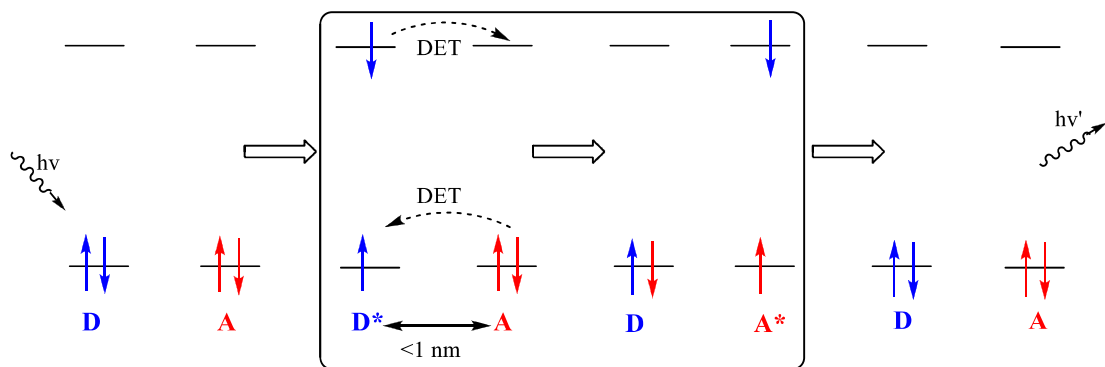
**Figure 14** : Transfert d'énergie entre deux chromophores D et A

Au cours du processus de transfert d'énergie, la distance entre D et A est également un facteur important. Il existe deux mécanismes: le transfert d'énergie de **type Dexter**<sup>60</sup> et le transfert d'énergie de **type Förster**.<sup>61</sup>



### 3.1.1 Transfert d'énergie de type Dexter (DET)<sup>60</sup>

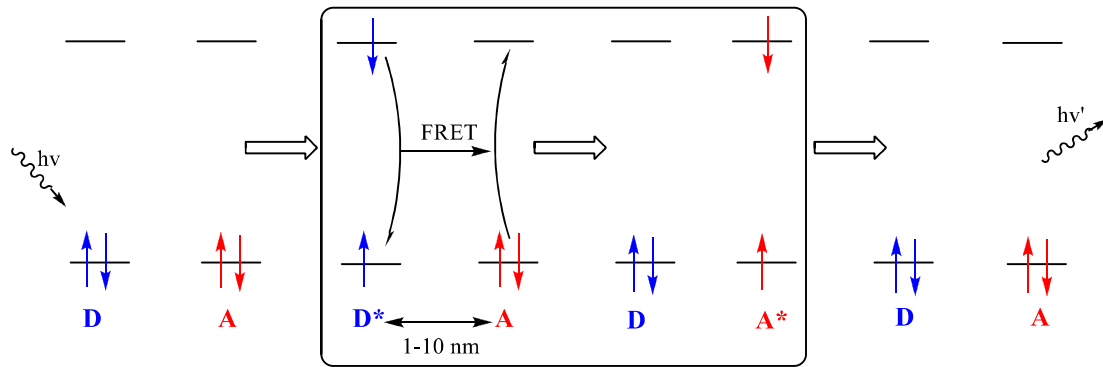
Le transfert d'énergie de type Dexter est un processus par lequel deux molécules (intermoléculaires) ou deux parties d'une molécule (intramoléculaire) échangent bilatéralement leurs électrons. En 1953, Dexter a proposé le mécanisme suivant : un groupe donneur excité  $D^*$  et un groupe accepteur  $A$  pourraient en effet échanger des électrons pour accomplir le processus non radiatif comme le montre la figure 15 ci-dessous. Ce mécanisme d'échange est également appelé **transfert d'énergie à courte distance**. En effet, ce mécanisme se produit généralement à une distance maximale de 10 Å.



**Figure 15** : Mécanisme de transfert d'énergie de type Dexter à courte distance

### 3.1.2 Transfert d'énergie de type Förster (FRET)<sup>61</sup>

Dans le cas du transfert d'énergie de **type Förster** (Figure 16), l'échange électronique n'est pas observé : il s'agit d'une interaction dipôle-dipôle à travers l'espace, selon un mécanisme coulombien. L'état excité du dipôle oscillant  $D^*$  crée alors un champ électrostatique qui produit l'activation de  $A$  en  $A^*$  lorsque  $D^*$  se désactive. Le recouvrement des orbitales n'est pas nécessaire, permettant aux chromophores d'être séparés par une distance plus grande, de 10 à 100 Å.



**Figure 16** : Mécanisme de transfert d'énergie de type Förster à plus longue distance

### 3.2 Transfert d'électrons<sup>62</sup>

Lorsqu'un chromophore photosensible P absorbe un photon, il passe de son état fondamental ( $S_0$ ) à son état excité ( $S_1$ ), par migration d'un électron de l'orbitale moléculaire haute occupée (HOMO) à l'orbitale moléculaire basse vacante (LUMO) (Figure 17).

On trouve ensuite deux types de transfert d'électrons :

- **Le transfert d'électron dit réducteur** lorsque le chromophore excité  $P^*$  se comporte comme un oxydant pouvant accueillir un électron de la part du piègeur A riche en électrons.
- **Le transfert d'électron dit oxydant** lorsque le chromophore excité  $P^*$  agit comme réducteur pouvant céder un électron au composé piègeur A pauvre en électrons.

Le type de transfert d'électron dépend de la nature du piègeur qui interagit avec le chromophore  $P^*$ .

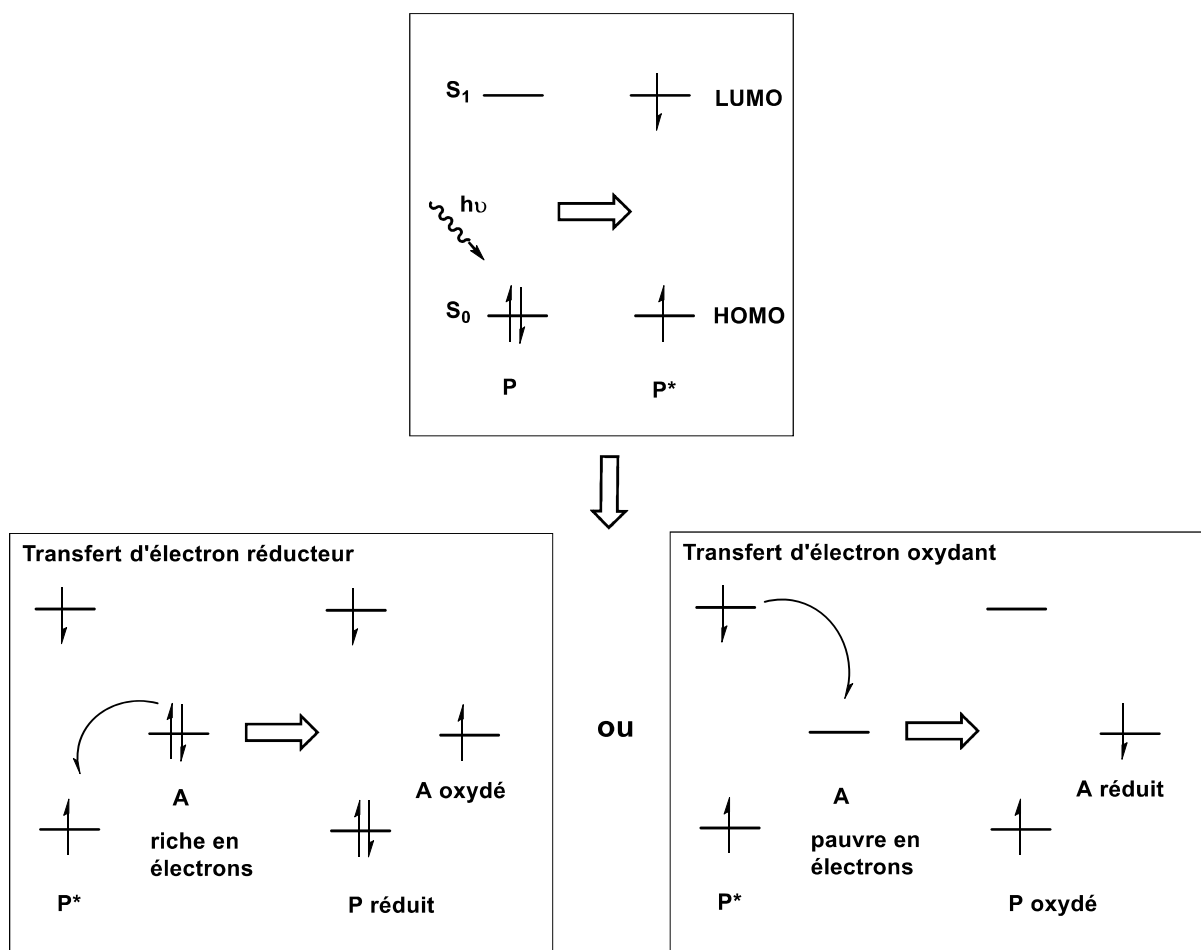


Figure 17 : Mécanismes de transfert d'électrons d'un chromophore **P**

#### 4 Optique non linéaire (ONL)

Depuis une vingtaine d'années, le développement des nouvelles technologies a permis un essor considérable des outils de (télé)communications (ordinateurs, internet, téléphones portables...). Le développement de dispositifs utilisant la lumière comme force « motrice » a démontré de nombreux avantages par rapport aux composants électriques traditionnels. L'augmentation de la vitesse des transmissions est le principal atout.

Dans ce contexte, depuis le début des années 1960 et la mise en évidence par Franken *et coll.*,<sup>63</sup> de la génération de second harmonique à partir d'ondes issues d'un laser sur un cristal de quartz, l'**optique non linéaire (ONL)** a été l'objet de beaucoup de travaux de la part de nombreux groupes de recherche.

Suites aux efforts des chimistes et des physiciens, les relations entre la structure de composés **organiques/organométalliques** et leurs propriétés en optique non linéaire sont

désormais mieux comprises. Ces travaux ont donné lieu à de nombreuses avancées et ont conduit à l'élaboration de nouvelles molécules de plus en plus actives en **ONL**.

Les matériaux possédant de fortes non linéarités présentent un fort potentiel pour le stockage et la transmission optique de l'information. Pour l'instant, les applications demeurent rares, mais on peut citer des développements intéressants en imagerie médicale et dans la fabrication de nano-objets. Dans le domaine de l'optique, des systèmes pour l'électromodulation, l'absorption multiphotonique<sup>64</sup> et la limitation optique ont été développés.<sup>65</sup>

Les recherches en ONL s'orientent maintenant vers le développement de composés stables, facilement accessibles synthétiquement et comportant des non linéarités importantes. L'intérêt se porte également sur la réalisation de **matériaux multistables** pouvant permettre une modulation de cette activité non linéaire par action d'un stimulus externe (électrique, optique, magnétique...). En y intégrant des **métaux de transition**, des propriétés différentes de celles observées pour des systèmes purement organiques ou inorganiques sont observées. Ces métaux électroactifs permettent aussi une commutation ou modulation électrochimique des propriétés non linéaires.<sup>17</sup>

#### 4.1 Découverte

La possibilité de non-linéarité dans l'interaction entre le champ électromagnétique et la matière a été envisagée théoriquement dès la fin des années 1920 par **M. Goeppert-Mayer** qui a démontré théoriquement l'existence de l'absorption à deux photons,<sup>66</sup> ce qui lui valut le prix Nobel en 1963.

Ce n'est que trente ans après que la première mise en évidence expérimentale des phénomènes d'optique non linéaire (**ONL**) a eu lieu, ceci étant la conséquence de l'invention du premier laser, en 1960 par T. Maiman.<sup>67</sup> À partir de 1962, la plupart des effets d'optiques non linéaires étaient expliqués théoriquement, ensuite, en une vingtaine d'années, des expériences en ONL ont été réalisées.

#### 4.2 Optique linéaire de troisième ordre

L'optique non linéaire de troisième ordre (**ONL TO**) fait appel à des phénomènes complexes qui restent difficiles à modéliser. Pour l'instant, il n'existe pas de modèle théorique efficace permettant de prévoir simplement les réponses non linéaires de troisième ordre au

niveau moléculaire. Généralement, lors de la réponse de troisième ordre, plus de deux états sont impliqués pour rationaliser ces activités de troisième ordre.<sup>68</sup> De ce fait, la corrélation entre la structure des composés actifs et leurs activités non linéaires reste encore mal comprise.

La réponse non linéaire de troisième ordre est dépendante de la fréquence  $\omega$  du faisceau lumineux incident. Cependant, pour comprendre la réponse en **ONL TO** associée à une longueur d'onde donnée ( $\gamma$  au niveau moléculaire ou  $\chi^{(3)}$  au niveau des matériaux), il faut envisager la composante imaginaire de  $\gamma$  (ou  $\chi^{(3)}$  pour le matériau). En effet,  $\gamma$  (ou  $\chi^{(3)}$ ) est divisé en deux parties qui sont responsables de phénomènes différents :

$$\text{Au niveau moléculaire : } \gamma = \gamma_{\text{Re}} + \gamma_{\text{Im}}$$

$$\text{Au niveau des matériaux : } \chi^{(3)} = \chi_{\text{Re}}^{(3)} + \chi_{\text{Im}}^{(3)}$$

Si on considère le phénomène ONL au niveau du matériau :

**La partie réelle** ( $\chi_{\text{Re}}^{(3)}$ ), également appelée partie réfractive, est responsable des changements des propriétés de réfraction du composé et **la partie imaginaire** ( $\chi_{\text{Im}}^{(3)}$ ) est reliée aux changements des propriétés d'absorption du milieu.

**La partie réelle** concerne les phénomènes électroniques instantanés des composés étudiés, comme le triplement de fréquence ( $3\omega$ ) ou l'effet électro-optique (effet Kerr), tandis que **la partie imaginaire** est responsable de tous les phénomènes d'absorption multiphotonique (absorption à plusieurs photons, absorption saturable et absorption saturable inverse).

Ces différents phénomènes présentent des temps de réponse variés, il est donc indispensable d'effectuer des mesures résolues en temps afin de déterminer précisément les différents mécanismes mis en jeu lors de la réponse de troisième ordre. Il a été démontré que plusieurs facteurs influençaient favorablement les non linéarités de TO:<sup>65</sup>

- Une structure  $\pi$  plane qui permet d'obtenir un transfert de charge intramoléculaire important.
- Un réseau d'électrons  $\pi$  étendu et polarisable.

Ces conditions font des phtalocyanines de bonnes candidates pour ces études d'ONL.

### 4.3 Absorption à deux photons (2PA)

L'absorption à deux photons (2PA) est un phénomène d'optique non linéaire de troisième ordre. Il résulte de la capacité du milieu (molécule, matériau) à absorber quasi-simultanément (de l'ordre de la femtoseconde) deux photons pour atteindre un état excité (Figure 18).

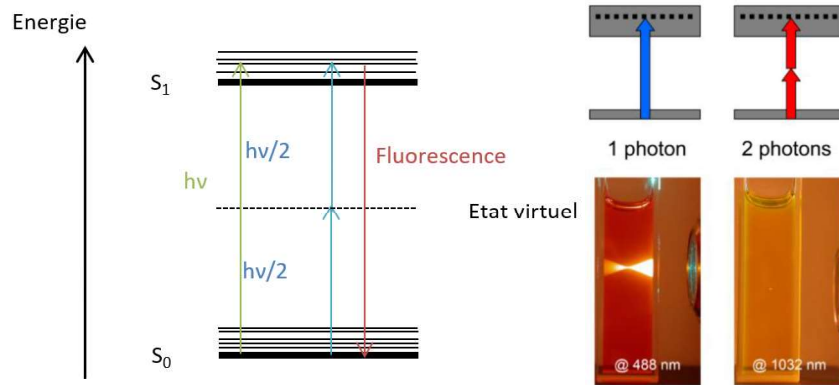
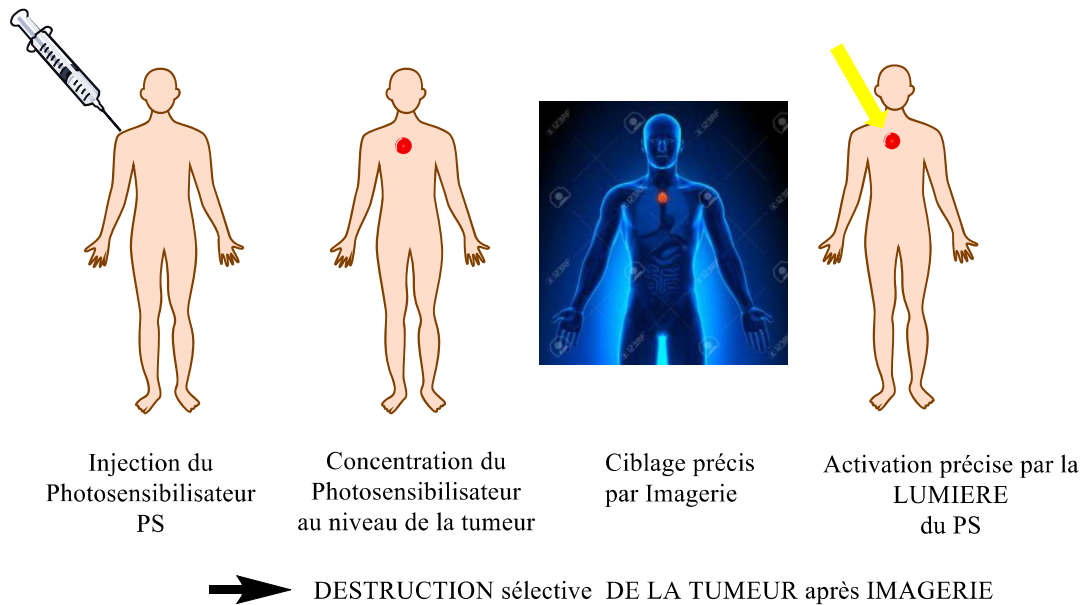


Figure 18 : Diagramme d'absorption à deux photons et fluorescence par excitation à deux photons

### 4.4 Thérapie photodynamique

La thérapie photodynamique (TPD ou PDT en anglais) est une application de l'absorption à deux photons. Elle provient du terme «photodynamische Wirkung» (action photodynamique) inventé par Herman Von Tappeiner en 1903 pour décrire la méthode de traitement des tumeurs de la peau en utilisant l'éosine topique et la lumière.<sup>69-71</sup> La TPD est basée sur l'induction de lésions tissulaires et cellulaires par les effets combinés de trois composants dont un photosensibilisateur (PS), de la lumière et de l'oxygène.

Dans un contexte clinique, la TPD implique généralement une procédure en deux étapes. Tout d'abord, le PS est administré en utilisant une application intraveineuse ou topique. Ensuite, le tissu ciblé est exposé à la lumière d'une longueur d'onde spécifique,<sup>72</sup> permettant au PS de générer des espèces cytotoxiques (Figure 19).

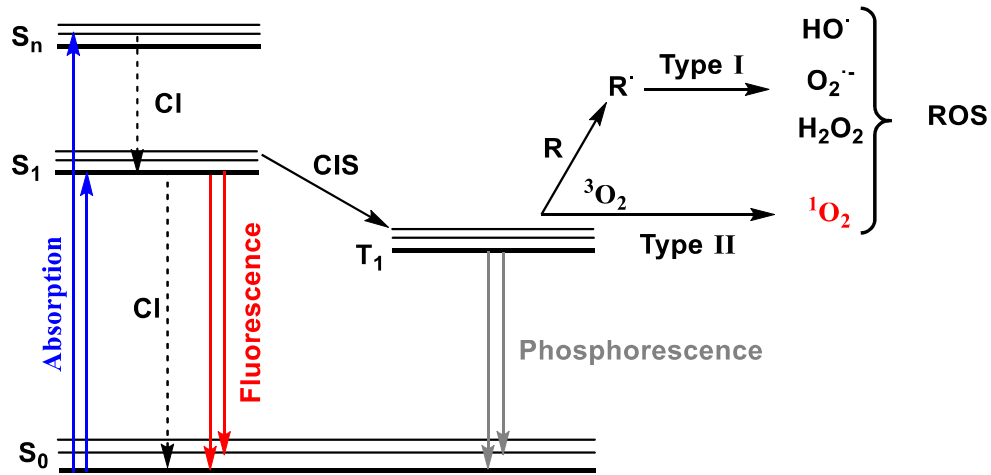


**Figure 19** : Procédures impliquées par la TPD dans un contexte clinique

Plus en détail, le PS va alors absorber un photon et cela va provoquer une transition électronique de son état fondamental ( $S_0$ ) à un état singulet excité ( $S_1$  ou  $S_n$ ). Après relaxation dans l'état  $S_1$ , de courte durée, la molécule se désactive ensuite par émission de fluorescence, par conversion interne, ou par croisement inter-système (**CIS**) pour générer un état triplet excité d'énergie inférieure (**T1**) (Figure 20). L'état **T1**, de plus longue durée, peut favoriser alors la formation d'espèces réactives de l'oxygène (en anglais « reactive oxygen species »: **ROS**) par l'un des deux mécanismes connus (type I ou type II).<sup>73-75</sup>

Dans le **processus de type I**, le PS transfère un électron à un substrat participant, donnant lieu à la production de radicaux ou d'ions radicaux qui interagissent avec l'oxygène pour générer des espèces cytotoxiques, telles que le radical hydroxyle ( $OH^\bullet$ ), l'anion superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ).<sup>76</sup>

Dans le **processus de type II**, le PS réagit avec l'oxygène naturel (triplet  $^3O_2$ ) dans un processus de transfert d'énergie pour générer de l'oxygène singulet ( $^1O_2$ ) hautement réactif, qui est généralement reconnu comme la principale espèce responsable des effets TPD. Ces espèces ROS, hautement réactives, induisent alors des événements biochimiques conduisant à la mort cellulaire directe.<sup>77</sup>



**Figure 20** : Schéma de Jablonski expliquant les mécanismes de base de la TPD

La TPD possède plusieurs avantages par rapport aux approches classiques, notamment sa nature non invasive, sa sélectivité inhérente au site (parce qu'elle est activée uniquement dans la région d'irradiation lumineuse), sa faible toxicité, sa capacité à être répétée sans provoquer de résistance et sa guérison rapide avec peu ou sans cicatrices.<sup>78,79</sup>

Au cours de ces dernières décennies, la TPD a gagné en attention dans les applications cliniques pour le traitement de diverses tumeurs solides telles que la peau, les poumons, l'œsophage, la vessie, la prostate, le cerveau, la tête et le cou.<sup>73,80</sup> En outre, le traitement TPD des infections fongiques et bactériennes a été largement utilisé depuis plus de 30 ans.<sup>81,82</sup>

Pour avoir un bon photosensibilisateur, il existe trois paramètres importants pour faire de la PDT à 2P combiné à la bioimagerie :

- Une valeur de section efficace à deux photons ( $\sigma_2$ ) importante
- Un bon rendement quantique de fluorescence ( $\Phi_F$ )
- Un bon rendement de formation d'oxygène singulet ( $\Phi_\Delta$ )

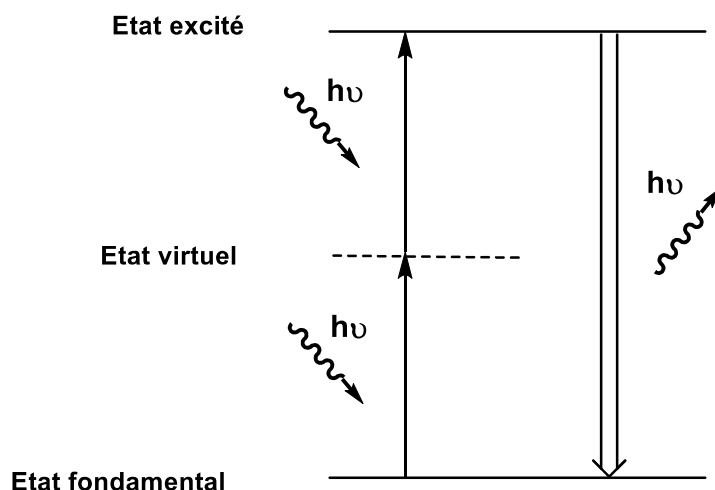
La plupart des PSs étudiés jusqu'à présent pour la TPD possèdent des architectures macrocycliques de type tétrapyrrole, telles que les porphyrines, les phtalocyanines, les chlorines et les dérivés de la bactériochlorine.<sup>72</sup> En effet, ces structures macrocycliques sont connues pour former efficacement de l'oxygène singulet. Nous allons, lors de ce projet à visée médicale, nous focaliser sur les Pcs tout en optimisant au maximum les trois paramètres listés ci-dessus.



## 4.5 Techniques de mesures

De nombreuses techniques ont été utilisées pour mesurer les réponses de molécules de deuxième et de troisième ordre, telles que la génération de troisième harmonique (**THG**), le mélange dégénéré à quatre ondes (**DFWM**), la fluorescence par excitation à deux photons (**TPEF**) et le **Z-Scan**.<sup>17</sup> Ce qui suit ne présentera que brièvement la **TPEF**, qui est la technique que nous avons choisie pour mesurer les sections efficaces d'absorption à deux photons ( $\sigma_2$ ) des phtalocyanines au cours de cette thèse en raison de la luminescence élevée de nos molécules (Figure 21).

Normalement, il y a deux façons, pour les composés, de revenir à leur état fondamental après avoir absorbé simultanément deux photons : la désactivation radiative ou non radiative. Pour la première, une émission de fluorescence ou de phosphorescence est observée et par analogie avec le processus linéaire, ce processus non linéaire est appelé **TPEF**.



**Figure 21** : Principe de la **TPEF**

L'efficacité globale de ce processus est la brillance à deux photons exprimée par  $\sigma_2 \cdot \Phi_F$ , avec  $\Phi_F$  est le rendement quantique de fluorescence et  $\sigma_2$  est la section efficace. En mesurant l'intensité de la fluorescence émise, il est possible de déterminer  $\sigma_2$  si le rendement quantique de fluorescence  $\Phi_F$  du composé étudié est connu.

Cette technique nécessite que la molécule possède à la fois des propriétés d'**ADP** et de fluorescence, et des études préliminaires de fluorescence doivent être effectuées pour déterminer  $\Phi_F$ .

## Références

- (1) Braun, A.; Tcherniac, J. *Ber. Dtsch. Ges.* **1907**, *40*, 2709–2714.
- (2) de Diesbach, H.; von der Weid, E. *Helv. Chim. Acta* **1927**, *10*, 886–888.
- (3) Gregory, P. *Porphyrins Phtalocyanines* **1999**, *03*, 468–476.
- (4) Fox, M. R. Imperial Chemical Industries: Manchester, 1987.
- (5) Peter, G. *J. Porphyr. Phtalocyanines* **2000**, *4*, 432–437.
- (6) Linstead, R. P. *Brit. Assoc. Advance Sci.* **1933**, 465–466.
- (7) Linstead, R. P. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016–1017.
- (8) Byrne, G. T.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1017–1022.
- (9) Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1022–1027.
- (10) Dent, C. E.; Linstead, R. P. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1027–1031.
- (11) Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1031–1033.
- (12) Dent, C. E.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1033–1039.
- (13) Robertson, J. M. *J. Chem. Soc.* **1935**, 615.
- (14) Robertson, J. M. *J. Chem. Soc.* **1936**, 1195–1209.
- (15) Robertson, J. M.; Woodward, I. *J. Chem. Soc.* **1937**, 219–230.
- (16) de la Torre, G.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 2821–2830.
- (17) de la Torre, G.; Vázquez, P.; Agulló-López, F.; Torres, T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3723–3750.
- (18) Yiru, P.; Fenghua, H.; Zhipeng, L.; Naisheng, C.; Jinling, H. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, *7*, 967–970.
- (19) Rager, C.; Schmid, G.; Hanack, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 280–288.
- (20) Leznoff, C. C.; D’Ascanio, A. M.; Yildiz, S. Z. *J. Porphyrins Phtalocyanines* **2000**, *04*, 103–111.
- (21) Oliver, S. W.; Smith, T. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1579.
- (22) Day, V. W.; Wachter, W. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4519–4527.

- (23) Busch, D. H.; Stenphenson, N. A. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 119–154.
- (24) Hanack, M.; Schmid, G.; Sommerauer, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1422–1424.
- (25) Hanack, M.; Schmid, G.; Sommerauer, M. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1540–1542.
- (26) Leznoff, C. C.; Hu, M.; McArthur, C. R.; Qin, Y.; van Lier, J. E. *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1990–1998.
- (27) Hu, M.; Brasseur, N.; Yildiz, S. Z.; van Lier, J. E.; Leznoff, C. C. *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 1789–1802.
- (28) Rodríguez-Morgade, S.; Hanack, M. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1042–1051.
- (29) Shimizu, S.; Zhu, H.; Kobayashi, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11151–11159.
- (30) Kobayashi, N.; Kobayashi, Y.; Osa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10994–10995.
- (31) McKeown, N. B. Elsevier, 2003; Vol. 15.
- (32) Breloy, L.; Yavuz, O.; Yilmaz, I.; Yagci, Y.; Versace, D.-L. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 4291–4316.
- (33) Elif, C. K.; Mahmut, D.; Ekrem, Y.; Halit, K. *Chem. Ber.* *129*, 967.
- (34) Gouterman, M.; Wagnière, G. H.; Snyder, L. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *11*, 108–127.
- (35) Weiss, C.; Kobayashi, H.; Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *16*, 415–450.
- (36) Ortí, E.; Brédas, J. L.; Clarisse, C. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 1228–1235.
- (37) Rio, Y.; Salomé Rodríguez-Morgade, M.; Torres, T. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1877.
- (38) Mack, J.; Stillman, M. J. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 993–1032.
- (39) Claessens, C. G.; Hahn, U.; Torres, T. *Chem. Record* **2008**, *8*, 75–97.
- (40) Guillaud, G.; Simon, J.; Germain, J. P. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 1433–1484.
- (41) Gursel, Y. H.; Senkal, B. F.; Kandaz, M.; Yakuphanoglu, F. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1490–1496.
- (42) Duro, J. A.; de la Torre, G.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Torres, T. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1061–1066.
- (43) Zhou, R.; Josse, F.; Goppel, W.; ozturk, Z. Z.; Bekaroglu, O. *Appl. Organometal. Chem.* **1996**, *10*, 557–577.

- (44) Eley, D. D. *Nature* **1948**, *162*, 819.
- (45) McKeown, N. B. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1979–1995.
- (46) Ragoussi, M.-E.; Torres, T. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2676–2707.
- (47) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- (48) Astruc, D. *New J. Chem* **2005**, *29*, 42–56.
- (49) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- (50) Sonogashira, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *653*, 46–49.
- (51) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- (52) Wong, W. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 971–997.
- (53) Burns, D. M.; Iball, J. *Nature* **1954**, *173*, 635.
- (54) Brown, G. M.; Bortner, M. H. *Acta Cryst* **1954**, *7*, 139–139.
- (55) Wong, W.-Y.; Choi, K.-H.; Lu, G.-L.; Shi, J.-X.; Lai, P.-Y.; Chan, S.-M.; Lin, Z. *Organometallics* **2001**, *20*, 5446–5454.
- (56) Reinhardt, B. A.; Brott, L. L.; Clarson, S. J.; Dillard, A. G.; Bhatt, J. C.; Kannan, R.; Yuan, L.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1863–1874.
- (57) Kim, O.-K.; Lee, K.-S.; Huang, Z.; Heuer, W. B.; Paik-Sung, C. S. *Optical Materials* **2003**, *21*, 559–564.
- (58) Mongin, O.; Porrès, L.; Charlot, M.; Katan, C.; Blanchard-Desce, M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1481–1498.
- (59) Girardot, C.; Lemerrier, G.; Mulatier, J.-C.; Chauvin, J.; Baldeck, P. L.; Andraud, C. *Dalton Trans.* **2007**, 3421–3426.
- (60) Dexter, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836–850.
- (61) Förster, Th. *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75.
- (62) Ward, M. D. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 365.
- (63) Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118–119.
- (64) Dalton, L. R.; Harper, A. W.; Wu, B.; Ghosn, R.; Laquindanum, J.; Liang, Z.; Hubbel, A.; Xu, C. *Adv. Mater* **1995**, *7*, 519–540.

- (65) He, G. S.; Tan, L.-S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245–1330.
- (66) Göppert-Mayer, M. *Ann. Phys.* **1931**, *401*, 273–294.
- (67) Maiman, T. H. *Nature* **1960**, *187*, 493.
- (68) Bredas, J. L.; Adant, C.; Tackx, P.; Persoons, A.; Pierce, B. M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 243–278.
- (69) Von Tappeiner, H.; Jesionek, A. *Muench Med. Wochenschr* **1907**, *47*, 2042–2044.
- (70) Bonnett, R. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 19.
- (71) Dolmans, D. E. J. G. J.; Fukumura, D.; Jain, R. K. *Nat. Rev. Cancer.* **2003**, *3*, 380.
- (72) Dąbrowski, J. M.; Arnaut, L. G. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14*, 1765–1780.
- (73) Juarranz, Á.; Jaén, P.; Sanz-Rodríguez, F.; Cuevas, J.; González, S. *Clin Transl Oncol* **2008**, *10*, 148–154.
- (74) Ochsner, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1997**, *39*, 1–18.
- (75) Dougherty, T. J.; Gomer, C. J.; Henderson, B. W.; Jori, G.; Kessel, D.; Korbelik, M.; Moan, J.; Peng, Q. *Journal of the National Cancer Institute* **1998**, *90*, 17.
- (76) Josefsen, L. B.; Boyle, R. W. *Metal-Based Drugs* **2008**, *2008*, 1–23.
- (77) Castano, A. P.; Mroz, P.; Hamblin, M. R. *Nat Rev Cancer* **2006**, *6*, 535–545.
- (78) Wilson, B. C.; Patterson, M. S. *Phys. Med. Biol.* **2008**, *53*, R61–R109.
- (79) Pervaiz, S.; Olivo, M. *Clin Exp Pharmacol Physiol* **2006**, *33*, 551–556.
- (80) Triesscheijn, M.; Baas, P.; Schellens, J. H. M.; Stewart, F. A. *The Oncologist* **2006**, *11*, 1034–1044.
- (81) Hamblin, M. R.; Hasan, T. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 436.
- (82) Donnelly, R. F.; McCarron, P. A.; Tunney, M. M. *Microbiological Research* **2008**, *163*, 1–12.

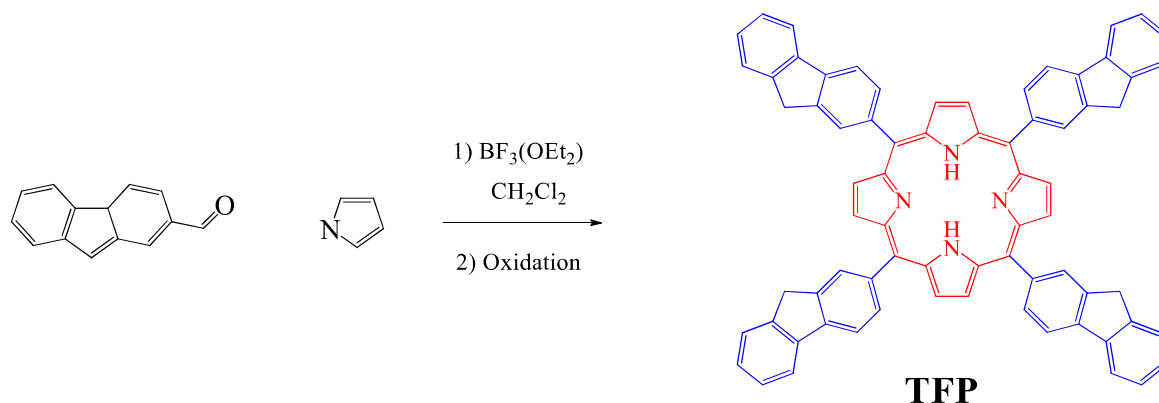
**Chapitre 1**  
**Phtalocyanines conjuguées à**  
**Structures linéaires et effet des**  
**espaceurs et Des groupes**  
**périphériques sur leurs Propriétés**  
**photophysiques**



## 1 Introduction

La synthèse de porphyrines et de leurs analogues phtalocyanines, tétra-substituées par différents motifs, avec ou sans groupements fonctionnels en périphérie et ayant des structures linéaires ou dendrimériques est en plein développement dans notre équipe,<sup>1,2</sup> et cela dans le but de leur utilisation future comme photosensibilisateurs luminescents pour la thérapie photodynamique à deux photons (2P-PDT).

En 2004, une nouvelle porphyrine ayant quatre bras fluorényles, connectés directement en position méso, nommée tétrafluorénylporphyrine TFP a été synthétisée par notre groupe, elle a été obtenue par condensation du pyrrole avec le fluorène-2-carboxaldéhyde selon la méthode classique de synthèse décrite par Lindsey<sup>3</sup> (Figure 1).



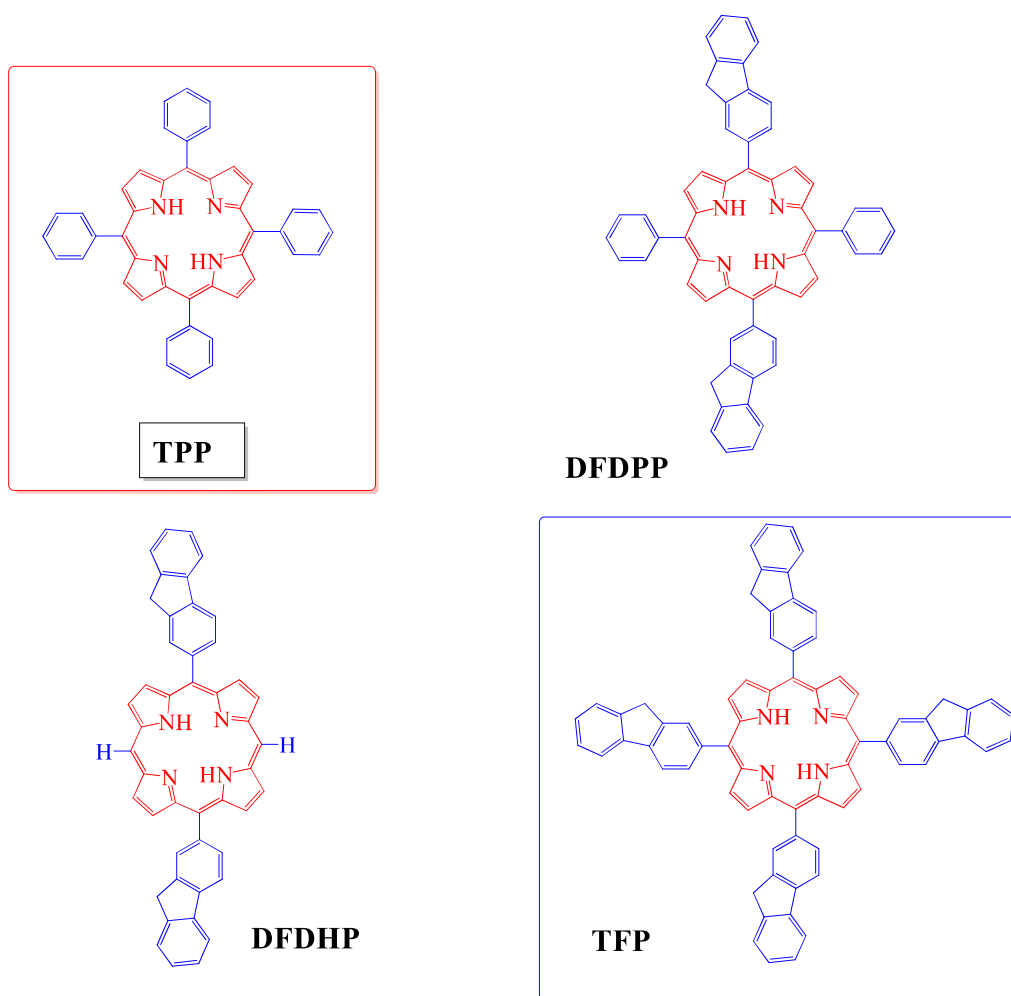
**Figure 1** : Synthèse de la tétrafluorénylporphyrine TFP

Puis les propriétés optiques ont été étudiées et ont montré que lors d'une excitation sélective des unités fluorényles de cette porphyrine TFP par la lumière UV, on a observé un transfert d'énergie (ET) des bras vers le noyau de porphyrine et une forte lumière rouge a été émise. Il a été démontré que cette porphyrine TFP présente un rendement quantique de fluorescence élevé ( $\Phi_F = 24\%$ ), deux fois supérieur à celui de la référence tétraphénylporphyrine TPP ( $\Phi_F = 13\%$ ).<sup>4</sup>

Afin de comprendre cette forte luminescence, en 2007, les synthèses de deux nouvelles porphyrines : la difluorényldiphénylporphyrine DFDPP et la difluorénylporphyrine DFDHP, ont été rapportées (Figure 2).<sup>5</sup> Les études photophysiques de ces composés (dans le dichlorométhane, à 298 K) en comparaison avec la TPP et le TFP, mesurées dans les mêmes conditions, ont montré que l'introduction des deux groupes fluorényles dans le système tétra-aryle a conduit à une amélioration du rendement quantique de fluorescence, qui est environ la



moitié de celui observé avec quatre bras fluorènes TFP ( $\Phi_F = 24$  ; 17 et 13% respectivement pour TFP, DFDPP et TPP). Cela montre que l'effet des fluorényles est additif, et de plus, il a été montré que le rendement quantique de fluorescence de DFDHP ( $\Phi_F = 14\%$ ) à deux unités fluorényles, est légèrement amélioré par rapport à la TPP. Finalement, suite à ces études, on peut déduire que les fluorènes sont d'excellents chromophores, bien meilleurs que les phényles. Leurs présences comme substituants en position méso dans la porphyrine offre à cette dernière une forte luminescence.

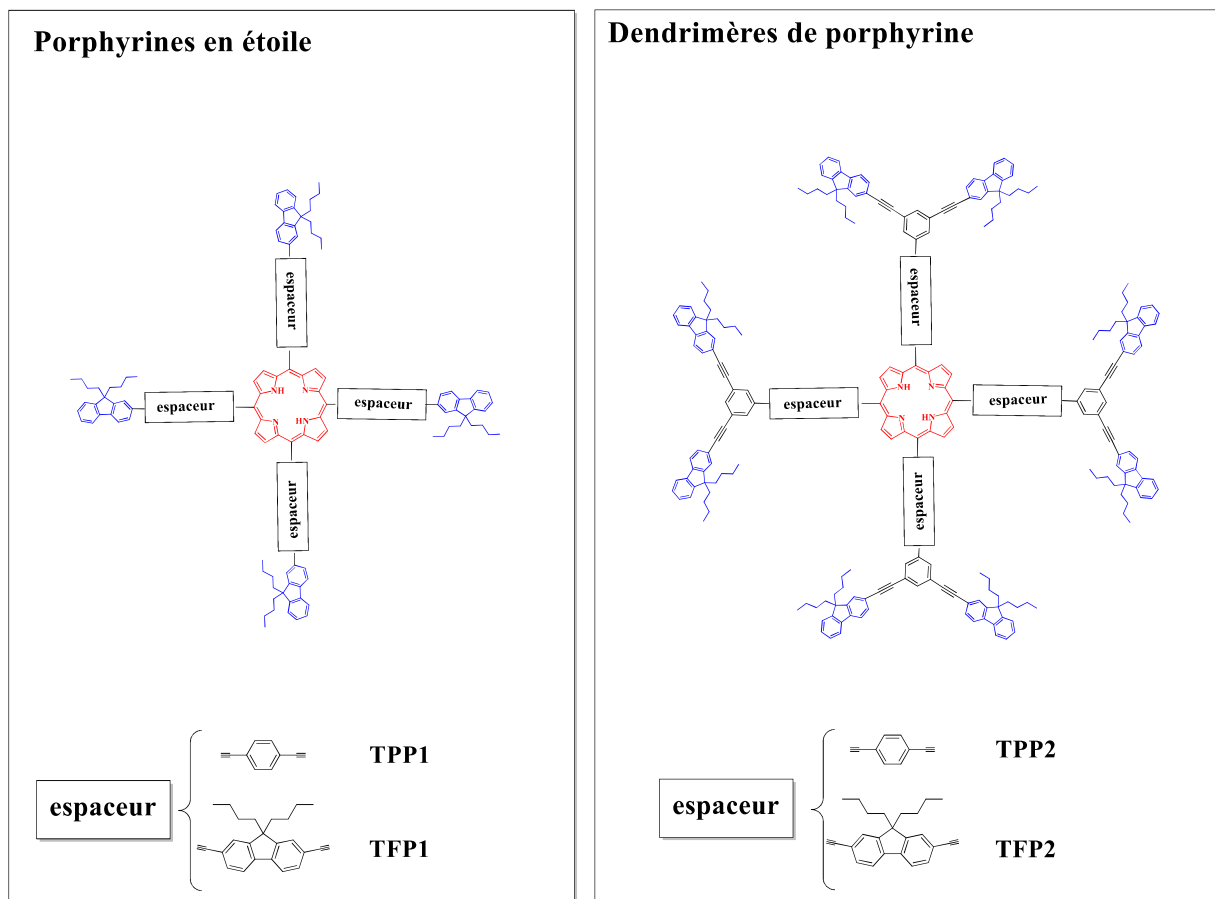


**Figure 2** : Structure des porphyrines-fluorényles **DFDPP**, **DFDHP**, **TFP** et de la référence **TPP**

### 1.1 Effet des espaceurs sur les propriétés photophysiques des porphyrines

Suite à ces travaux montrant l'importance des groupements fluorényles connectés en position méso, notre équipe s'est intéressé, par la suite à la synthèse de nouvelles porphyrines en forme d'étoile et aussi en forme de dendrimères, ayant toujours des groupes fluorényles en périphérie.<sup>6,7</sup> Comme jonction entre le noyau de porphyrine et ces groupes périphériques, deux

espaceurs différents, liés par des triples liaisons aux unités fluorényles extérieures, ont été introduits : le benzène 1,4-disubstitué et le fluorényles 2,7-disubstitué, ayant des chaînes butyles en position 9 (Figure 3).



**Figure 3** : Structure des porphyrines à espaceurs phényle et fluorényle

Les propriétés photophysiques de ces composés à espaceur phényle : TPP1, TPP2 et à espaceur fluorényle : TFP1 et TFP2 ont été étudiées et cela en fonction de leurs types d'espaceurs. Ces mesures ont été réalisées dans le toluène à 293 K. Les spectres d'absorptions UV-Vis (rapportés entre 285 et 800 nm), montrent que les bandes de Soret caractéristiques de noyaux porphyrines, à base libre pour TFP1 et TFP2 sont respectivement de l'ordre de 432 nm et de 431 nm. Ces bandes sont légèrement décalées vers le rouge par rapport à leurs analogues à espaceur phényle TPP1 et TPP2 (respectivement 427 et 428 nm). Cet effet bathochrome est observé de la même manière au niveau des bandes Q, en effet, on enregistre une absorption entre 520 et 652 nm, relative aux porphyrines à connecteurs fluorényles alors que l'absorption pour les deux porphyrines à connecteurs phényle est détectée entre 519 nm et 651 nm. De plus,

l'absorption UV des substituants ayant les espaceurs fluorényles (333 nm, 339 nm) est bien plus forte que ceux ayant les espaceurs phényles.

Pour l'étude de l'émission, par excitation dans les bandes de Soret de ces quatre molécules, les spectres d'émission correspondants à TFP1 et TFP2 sont similaires (deux bandes à 660 et 725 nm) que ceux observés pour TPP1 et TPP2 (émission aussi similaire ; à 657 et 724 nm).

Les mesures des rendements quantiques de fluorescences ( $\Phi_F$ ), déterminées dans le toluène par rapport à la référence TPP (13%), ont augmenté de manière significative. Bien que ces rendements soient plus importants que pour la référence TPP, les rendements quantiques de TFP1-2 (24%) sont 4% plus élevés que pour leurs analogues à jonction phényle TPP1-2 (20% pour TPP1 et 19% pour TPP2).<sup>6</sup>

Suite à ces études d'optiques linéaires, nous nous sommes également intéressés aux propriétés optiques non linéaires (ONL). En absorption biphotonique, les sections efficaces d'absorption à deux photons ( $\sigma_2$ ) sont mesurées par étude de la fluorescence, par excitation à deux photons (TPEF) en régime femtoseconde, dans le dichlorométhane. Ces études ONL ont montré que le remplacement des espaceurs **phényles** par des espaceurs **fluorényles** conduisait aussi à une amélioration remarquable des propriétés photophysiques en optique non linéaire. En effet, la valeur des sections efficaces est doublée, en passant de TPP1 (380 GM) à TFP1 (770 GM), et elle est quadruplée en passant de TPP2 (190 GM) à TFP2 (730 GM).

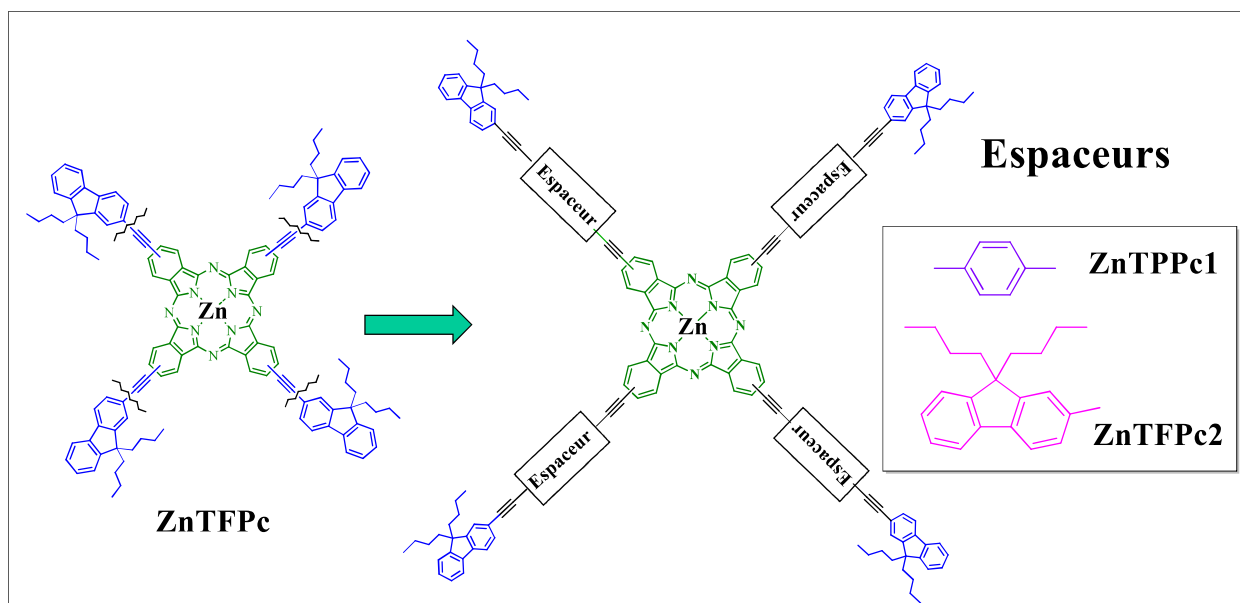
Dans l'objectif de leur utilisation ultérieure en thérapie, la formation d'oxygène singulet ( $\Phi_\Delta$ ) est aussi mesurée. Pour ce rendement  $\Phi_\Delta$ , un léger abaissement est remarqué en allant de **TPP1** (70%) à **TFP1** (62%) et de **TPP2** (65%) à **TFP2** (61%), cela est probablement dû à l'augmentation concomitante du rendement quantique de fluorescence  $\Phi_F$  pour les deux porphyrines à espaceurs fluorényles **TFP1-2**.

En combinant tous ces résultats, on peut constater en premier lieu, que la présence des unités **fluorényles** en périphérie pour ces quatre porphyrines **TPP1-2** et **TFP1-2** a donné des résultats très prometteurs, et en deuxième lieu, l'utilisation des espaceurs **fluorényles** entre le macrocycle porphyrine et les groupes pendants, pour les deux porphyrines **TFP1-2** a apporté de meilleurs résultats en optique linéaire (OL) et aussi en optique non linéaire (ONL) par rapport à leurs équivalents à espaceurs **phényles** **TPP1-2**, cela peut être expliqué, en partie, par la bonne conjugaison qu'apporte le **fluorényle** au système.

## 1.2 Effet des espaceurs sur les propriétés photophysiques des phtalocyanines

Motivée par ces résultats prometteurs observés pour ces porphyrines décrites précédemment, notre équipe a voulu poursuivre l'étude de l'effet des espaceurs **fluorényles** et **phényles** sur les propriétés photophysiques. L'idée est alors de remplacer le macrocycle porphyrine par son analogue, plus étendue, la **phtalocyanine** et aussi de garder les groupements **fluorényles** en périphérie. Puis, de modifier les **espaceurs** entre le noyau phtalocyanine et le groupe fluorényle terminal dans le but d'améliorer les propriétés en OL et en ONL.

Comme le montre la figure 4 ci-dessous, deux phtalocyanines à antennes fluorényles ayant des structures linéaires et dont l'espaceur est, soit un **phényle**, soit un **fluorényle**, ont été synthétisées dans notre laboratoire.<sup>8</sup> Les propriétés photophysiques sont alors étudiées et discutées en fonction du changement du macrocycle et aussi des connecteurs.



**Figure 4** : Structure des deux complexes de phtalocyanines : court **ZnTPPc1** et étendu **ZnTFPc2**

Ces deux complexes de zinc de phtalocyanines court ZnTPPc1 et étendu ZnTFPc2, ont montré une absorption similaire de la bande Q principale, caractéristique de la phtalocyanine métallisée, qui se situe entre 600 et 750 nm (dans la zone du visible). Une autre bande d'absorption plus large, a été détectée entre 280 et 550 nm correspondante à la bande B de la phtalocyanine, superposée à celle des bras périphériques. Contrairement au complexe **ZnTPPc1**, on observe un léger décalage vers le rouge de cette bande B pour le complexe de zinc **ZnTFPc2**. En effet, l'absorption relative aux espaceurs **fluorényles** est de l'ordre de 361

nm alors que celle des espaceurs **phényles** était de l'ordre de 356 nm. Cela peut être expliqué par la conjugaison établie entre le macrocycle, l'espaceur fluorényle et la terminaison fluorényle.

L'émission par excitation de ces complexes dans leur bande principale à 606 nm, a aussi montré un léger décalage bathochrome pour **ZnTFPc2** (706, 780 nm) par rapport à **ZnTPPc1** (705, 778 nm). Malgré ce décalage, lors de l'étude de transfert d'énergie (**ET**) entre les antennes de ces complexes et le cœur central **ZnPc**, on observe aucune émission bleue résiduelle, et seulement une forte émission dans le rouge (entre 650 et 800 nm), relative au cœur Pc est détectée. Cela prouve qu'indépendamment de la nature des connecteurs **phényles** ou **fluorényles**, le transfert ET est quasi-quantitatif. Les deux complexes **ZnTPPc1** et **ZnTFPc2** présentent un fort rendement quantique de fluorescence, bien meilleur que les rendements mesurés pour les porphyrines mentionnées précédemment, pour lesquelles les rendements  $\Phi_F$  sont de 30%.

Par ailleurs en ONL, les études d'absorption biphotonique ont montré une large différence entre les différentes valeurs des sections efficaces ( $\sigma_2$ ). En effet, la valeur  $\sigma_2$  mesurée pour **ZnTPPc1** est de l'ordre de 900 GM, par contre cette valeur est au moins doublée pour **ZnTFPc2** (2070 GM). Cette grande valeur  $\sigma_2$ , déterminée pour ce dernier complexe (**ZnTFPc2**) est évidemment la résultante de l'extension de système  $\pi$  conjugué, **fluorényle-fluorényle**.

Dans le projet futur d'utilisation de ces phtalocyanines de zinc, comme précurseur de photosensibilisateur en thérapie, **ZnTFPc2** a montré aussi une forte capacité à former de l'oxygène cytotoxique, et cela avec un rendement élevé de  $\Phi_\Delta = 58\%$ . Ces résultats montrent l'importance des espaceurs : Les **fluorényles** semblent bien plus efficaces que les espaceurs **phényles**.

### 1.3 Effet des groupements fonctionnels terminaux sur les propriétés des phtalocyanines

Motivée par ces derniers résultats encourageants en optique, pour ces complexes de phtalocyanines de zinc et en continuité de ce travail, notre équipe s'est alors intéressé par la suite, à développer d'autres complexes plus performants. Sachant que la phtalocyanine synthétisée avec les espaceurs fluorényles est la plus prometteuse, donc, en gardant ces mêmes espaceurs, nous avons choisi d'ajouter des groupements fonctionnels accepteur **A** et donneur **D** en périphérie. Comme le montre la figure 5 ci-dessous, trois autres molécules ont été

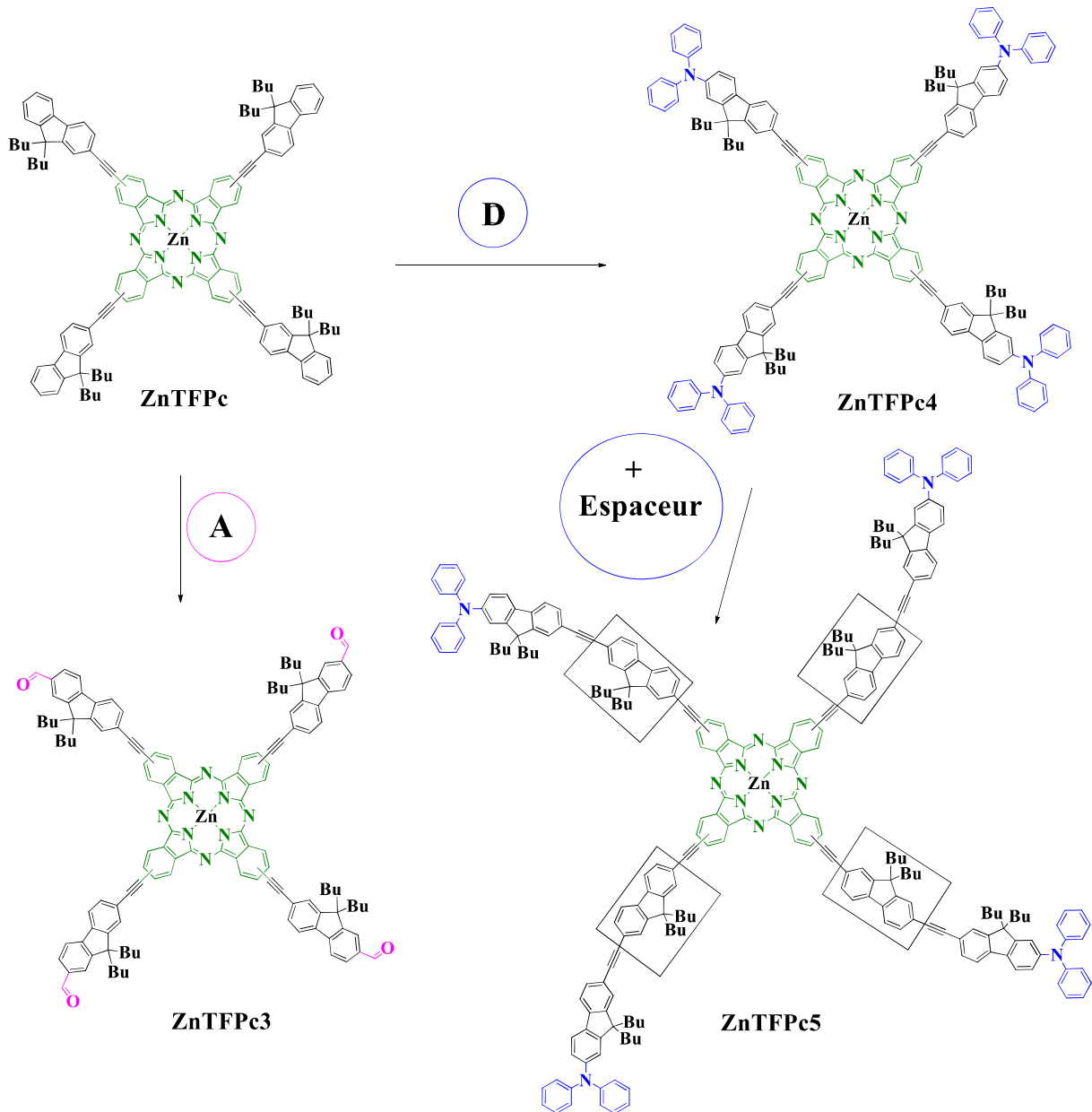
synthétisées lors des travaux d'une thèse précédente au laboratoire, **ZnTFPc3** à fonctions terminales aldéhydes (**A**) et **ZnTFPc4** et **ZnTFPc5** à fonctions terminales diphénylamines (**D**).

Les propriétés photophysiques pour cette série de complexe de zinc ont été étudiées en fonction des différents paramètres : **A**, **D** et aussi le nombre d'unités **fluorényles**. Le spectre d'absorption enregistré, entre 250 et 750 nm, a montré une bande principale intense Q, caractéristique de la phtalocyanine de zinc, vers 700 nm et une bande large entre 280 et 550 nm, combinant les absorptions des deux parties de la molécule : la bande de Soret et l'absorption des unités fluorényles. En outre, deux bandes vibroniques typiques sont détectées entre 610 et 680 nm.

Pour ces trois molécules, les bandes Q, ont présenté un très léger décalage, en effet, un effet bathochrome est observé allant de **ZnTFPc4** (632, 701 nm) à quatre unités fluorényles décoré par quatre diphénylamines, à **ZnTFPc5** (629, 699 nm) à unités fluorényles supplémentaires (espaceurs), avec les mêmes groupements fonctionnels donneurs et puis **ZnTFPc3** (626, 696 nm) à fonctions aldéhydes. Cette faible différence ne peut pas évaluer l'effet des groupement **D** et **A** sur l'énergie de cette bande d'absorption.

Cependant, l'interprétation de la bande B est difficile à cause de chevauchement de cette bande avec celle des antennes. De même, l'excitation de ces complexes de zinc à 606 nm n'a pas permis l'interprétation de l'effet des groupements fonctionnels ni l'effet des espaceurs car on a quasiment la même émission rouge caractéristique des phtalocyanines vers 705 nm.

D'autre part, d'après les valeurs du rendement quantique de fluorescence ( $\Phi_F$ ) de ces molécules, déterminées en comparaison avec la référence **ZnPc** (dans un mélange toluène / pyridine (99 :1)), on remarque que l'introduction des fonctions **A**, aldéhydes n'a pas modifié le  $\Phi_F$ . En effet, la valeur de  $\Phi_F$  reportée pour **ZnTFPc3** est pratiquement la même que pour **ZnTFPc**, elle est respectivement de l'ordre de 28% et 29%. Cependant, un abaissement inattendu du rendement quantique de fluorescence a été remarqué pour le complexe **ZnTFPc4**, suite à l'introduction du groupement **D** diphénylamine en périphérie, cela peut être expliqué par la présence d'un processus de transfert d'électrons des donneurs vers l'accepteur.<sup>9</sup> Cependant, ce phénomène de transfert d'électron ne semble pas si important pour le complexe étendu ayant des espaceurs fluorényles **ZnTFPc5** qui possède un  $\Phi_F$  de l'ordre de 27%, légèrement inférieur à celui de **ZnTFPc** et **ZnTFPc3**.



**Figure 5 :** Structures des complexes **ZnTFPc3** à fonctions aldéhydes (A), **ZnTFPc4** et **ZnTFPc5** à fonctions diphenylamines (D)

En ONL, les sections efficaces d'absorption à deux photons  $\sigma_2$  de ces molécules ont été déterminées par étude de la fluorescence par excitation à deux photons **TPEF** (dans le tétrahydrofurane). Ces études ont montré une augmentation très importante de  $\sigma_2$  relative à **ZnTFPc3** avec des fonctions **A** aldéhydes, de l'ordre de 2070 GM par rapport à **ZnTFPc** ( $\sigma_2 = 1010$  GM). Cependant, on a constaté un abaissement de cette valeur de  $\sigma_2$  pour son analogue, ayant le groupement donneur **D** pour **ZnTFPc4** (1590 GM) par rapport à **ZnTFPc3**. Par ailleurs, cette dernière valeur, sans surprise, est doublée pour **ZnTFPc5** (3800 GM) et cela peut

être expliqué par l'extension du système  $\pi$  conjugué, en introduisant l'espaceur fluorényle supplémentaire, lié au macrocycle par des triples liaisons en position méso.

Tous ces études en OL et en ONL, réalisées pour ces phtalocyanines, ont montré la grande importance des groupements **D** ou **A** et aussi l'effet de **l'espaceur fluorényle** sur les propriétés photophysiques de la molécule. Ces résultats ont montré que l'addition du groupement **A** (aldéhyde) en périphérie a donné une fluorescence et une section efficace bien meilleure que celle observée pour la phtalocyanine à groupements terminaux **D** (diphénylamine). De plus, l'extension de système conjugué par des fluorényles (avec des chaînes butyles en position 9) a également bien amélioré les propriétés optiques.

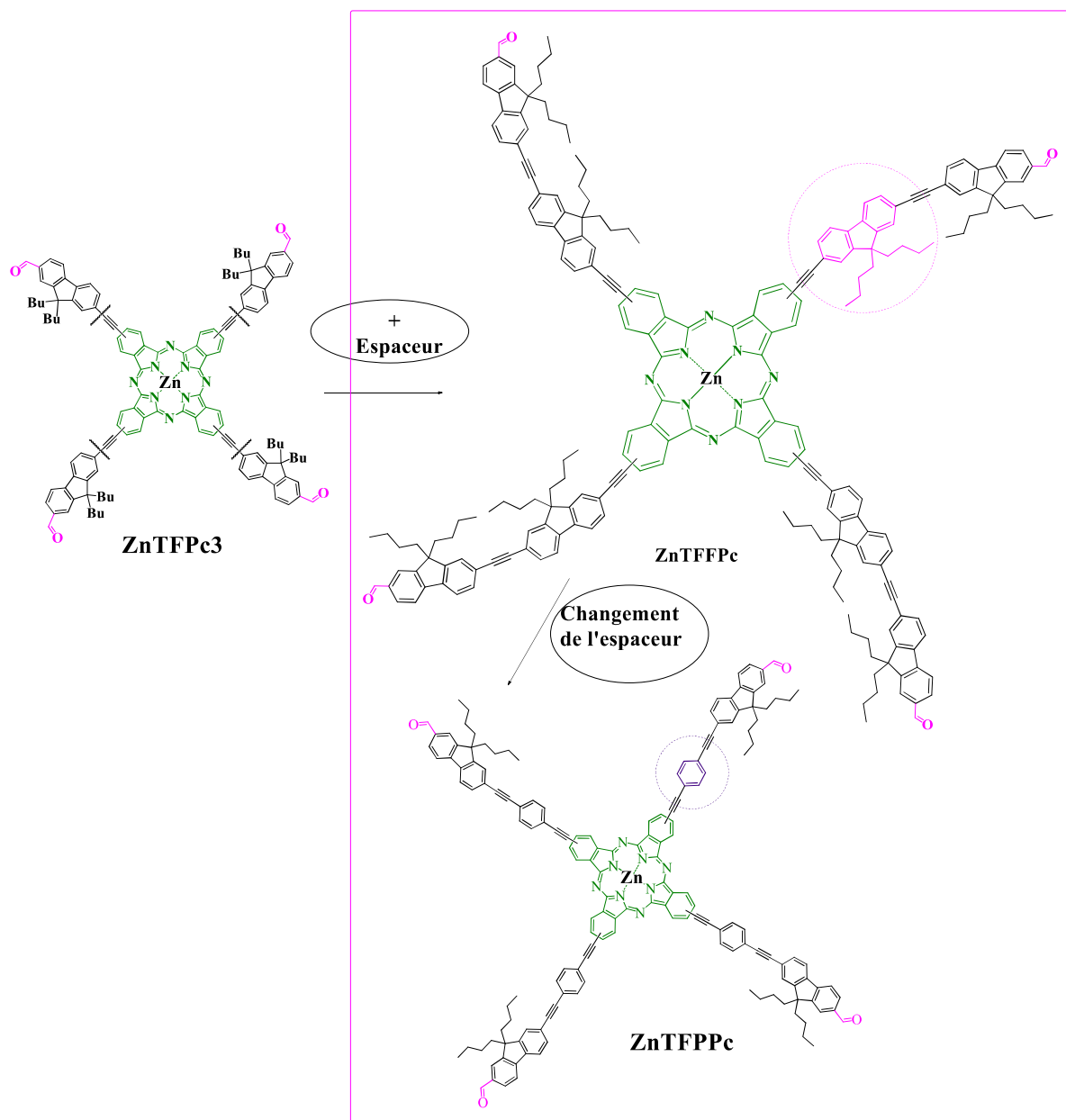
## 2 Synthèse de nouvelles phtalocyanines avec différents espaceurs et à fonctions aldéhydes

Lors de ce chapitre de thèse, encouragés et inspirés par ces derniers résultats, nous avons donc décidé de synthétiser une nouvelle série de phtalocyanines linéaires **en forme d'étoile** et étendue avec des groupements accepteurs **A** (aldéhyde) en périphérie ; comme le montre la figure 6.

Pour élaborer une telle structure étendue, dans un premier lieu, nous allons choisir d'insérer les espaceurs **fluorényles** (ayant des chaînes butyles en position 9), et liés d'une part au noyau de phtalocyanine par des triples liaisons en leurs positions 2 et d'autre part à une deuxième unité fluorényle en position 7.

Dans un deuxième lieu, nous allons changer ces espaceurs par des unités **phényles**, liés par des triples liaisons en leurs positions 1,4. Le but de ce travail est donc d'étudier et de comparer l'effet de l'extension de système par l'unité **fluorényle** et **phényle** et aussi l'effet **A** de l'aldéhyde sur les propriétés optiques. Ci-après, nous allons décrire les voies de synthèses envisagées pour obtenir ces nouvelles phtalocyanines puis après obtention, nous allons discuter leurs propriétés photophysiques.





**Figure 6** : Structures de nouvelles phtalocyanines linéaires et étendues à fonctions aldéhydes **ZnTFFPc**, **ZnTFPPc** et de la phtalocyanine de référence (à forme courte) **ZnTFPc3**

Les deux nouveaux complexes de zinc **ZnTFFPc**, **ZnTFPPc** sont préparés en réalisant un couplage de Sonogashira entre le complexe de zinc de la tétraiodophtalocyanine **4IZnPc** et de l'alcyne correspondant.

## 2.1 Synthèse de la tétraiodophtalocyanine

La synthèse de la métallophthalocyanine de zinc tétraiodée **4IZnPc**, cœur de notre série de macromolécules, peut se faire en deux étapes globales. Elle consiste à synthétiser tout

d'abord le 4-iodophthalonitrile **5**, en quelques étapes, et ensuite, à condenser ce dernier avec des bras choisis suivant la méthode de synthèse décrite par Maya et *coll.*<sup>10</sup>

### 2.1.1 Synthèse du 4-iodophthalonitrile

Le 4-iodophthalonitrile est synthétisé à partir du phthalimide commercial en quelques étapes comme le montre la figure 7 ci-dessous. En premier, nous avons synthétisé le 4-nitrophthalimide **1** en faisant réagir le phthalimide avec l'acide nitrique, dans l'acide sulfurique. Ensuite, la réduction de celui-ci par l'ammoniaque (25%) permet d'accéder au 4-nitrophthalamide **2**. La déshydratation de celui-ci, en utilisant le chlorure de thionyle, dans le DMF, permet d'aboutir au 4-nitrophthalonitrile **3** avec un bon rendement (87%).

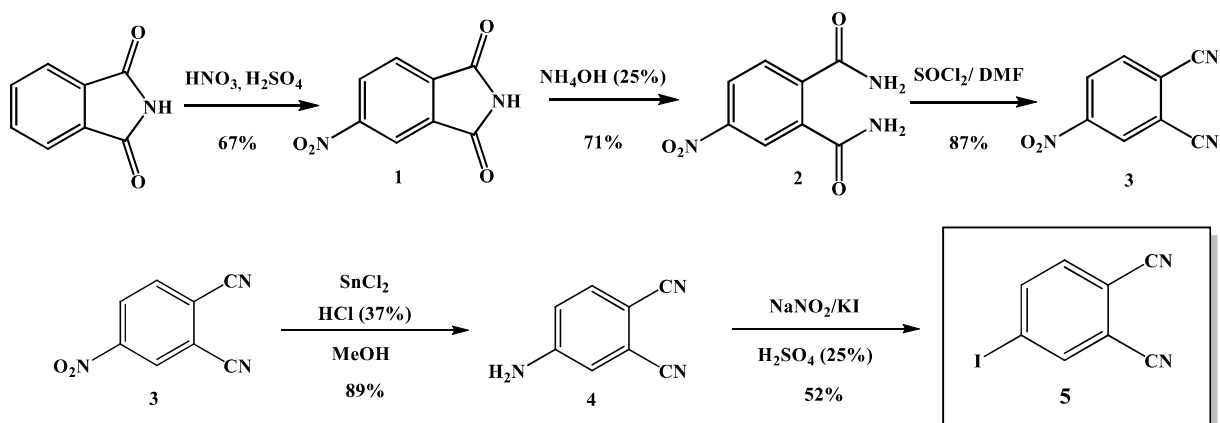


Figure 7 : Synthèse des précurseurs **1,2,3,4** et du 4-iodophthalonitrile **5**

Le groupement nitro du précurseur **3** est ensuite réduit en fonction amine, en utilisant un large excès de chlorure d'étain (II), en milieu acide HCl, dans le méthanol à reflux. Après une purification par recristallisation dans le benzène, le 4-aminophthalonitrile **4** est obtenu avec un rendement de 89%. La dernière étape de cette suite réactionnelle est une substitution de la fonction amine par un iode. La réaction est réalisée en premier par une diazotation en présence de nitrite de sodium et d'acide sulfurique, puis le sel de diazonium formé réagit avec l'iodure de potassium KI pour aboutir, après purification par colonne chromatographique sur gel de silice, au 4-iodophthalonitrile **5** avec un rendement de 52%.

### 2.1.2 Condensation de la 4-iodophthalonitrile

Après avoir obtenu le 4-iodophthalonitrile, ce composé est chauffé à 135°C dans le solvant DMAE et en présence d'acétate de zinc. Cette réaction de condensation a donné un

produit bleu, qui après son refroidissement, a été précipité dans le méthanol puis a été recristallisé dans le méthanol, finalement, le complexe **4IZnPc** est isolé pur, avec un rendement de 63% (Figure 8).

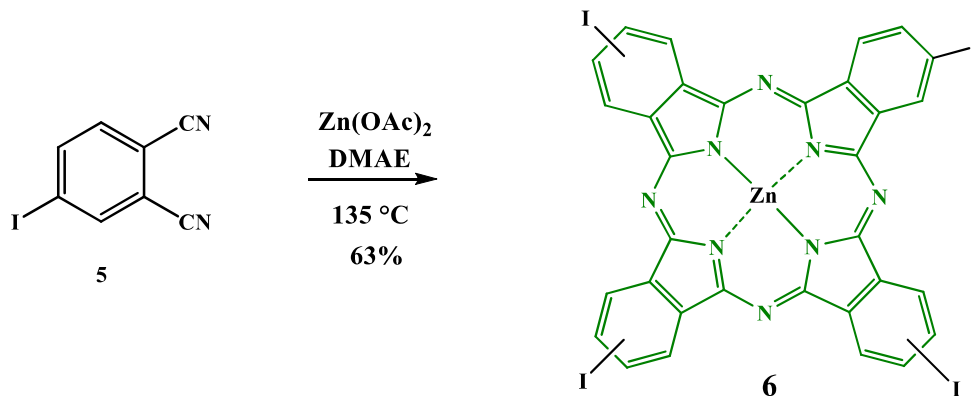


Figure 8 : Synthèse du complexe de zinc **4IZnPc 6**

## 2.2 Synthèses des bras linéaires à fonction aldéhyde avec différents espaceurs

Pour former les deux nouvelles phtalocyanines cibles **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc**, en amont deux différents précurseurs alcynes à structure linéaire ont été synthétisés. Le premier est une unité à fonction **A** aldéhyde ayant deux unités fluorényles liés par une triple liaison (composé **19**) quant au deuxième, il s'agit d'une antenne à fonction **A** aldéhyde ayant une unité fluorényle et un phényle lié par une triple liaison (composé **26**). La synthèse de ces deux bras alcynes **19** et **26** est décrite en détail ci-dessous.

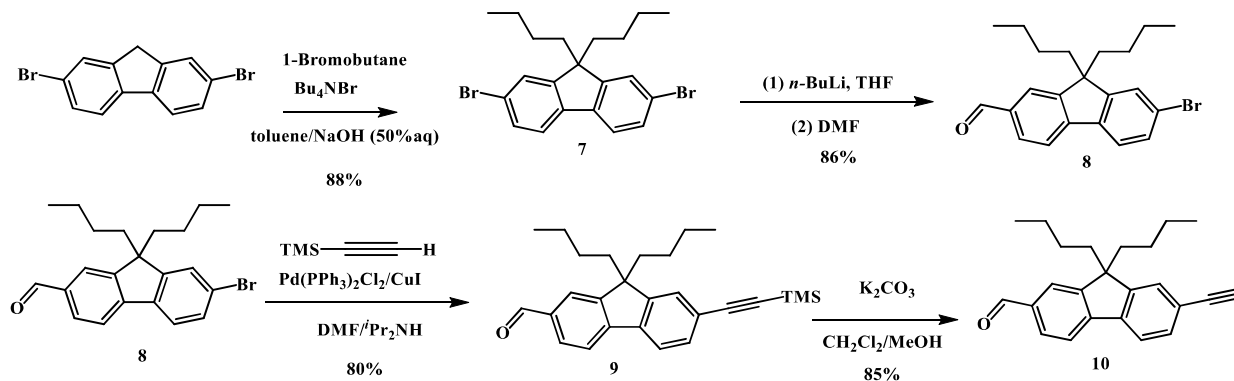
### 2.2.1 Synthèse de l'antenne à espaceur fluorényle

Deux alcynes à espaceur fluorényle, aldéhyde protégé (**14**) et non protégé (**19**) ont été synthétisés et caractérisés pour pouvoir conduire aux phtalocyanines tétra-couplés cibles. Nous avons préparé ces deux antennes par différentes approches afin de sélectionner la méthode de synthèse la plus efficace.

#### 2.2.1.1 Synthèse de l'alcyne à fonction aldéhyde protégée (**14**)

La synthèse de l'alcyne **14**, à fonction aldéhyde protégé, est réalisée en plusieurs étapes. Les premières étapes consistent à synthétiser en premier l'alcyne vrai **10**, représenté dans la figure 9, à partir de 2,7-dibromofluorène commercial. En détails, nous avons d'abord greffé en milieu biphasique des chaînes n-butyles en position 9 du produit de départ ; le 2,7-dibromofluorène. Ce composé **7** est isolé, après passage sur colonne chromatographique, avec un rendement de

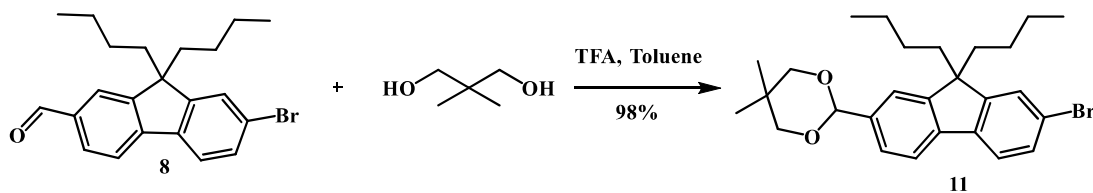
88%. Ensuite, ce dernier est mis en réaction avec le *n*-BuLi, dans le THF à  $-78^{\circ}\text{C}$ , suivi par l'addition de DMF anhydre, conduisant à l'échange d'un des deux bromes pour donner l'aldéhyde **8**.



**Figure 9** : Synthèse de l'alkyne **10**

Le dérivé **8** est mis en réaction avec l'éthynyltriméthylsilane dans un mélange DMF/ $i\text{Pr}_2\text{NH}$  en présence d'une quantité catalytique de CuI et de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , suivant un couplage de Sonogashira<sup>11</sup>. Après purification par colonne chromatographique, le composé **9** a été isolé puis a été déprotégé en milieu basique à l'aide de carbonate de potassium, pour donner l'alkyne vrai **10** avec un bon rendement (85%).

Par ailleurs, le 7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde **8** (déjà préparé préalablement) est mis en réaction avec le diméthylpropanediol en présence de TFA pour aboutir, après une purification par colonne, à l'intermédiaire protégé **11** avec un rendement de 98% (Figure 10).



**Figure 10** : Synthèse de l'intermédiaire protégé **11**

Les deux dernières étapes de synthèse pour obtenir l'alkyne vrai **14** correspondent en premier, à un couplage de Sonogashira entre les deux entités **10** et **11** dans un milieu anhydre, en utilisant le mélange DMF/ $i\text{Pr}_2\text{NH}$  comme solvant de réaction, et le catalyseur CuI et de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  pour former le composé étendu **12** avec un rendement de 77%. Puis, par deux

étapes de Corey-Fuchs,<sup>12</sup> et en passant par le dérivé gem-dibromé **13**, nous avons pu isoler l'alcyne vrai **14** avec un rendement global de 39% (Figure 11).

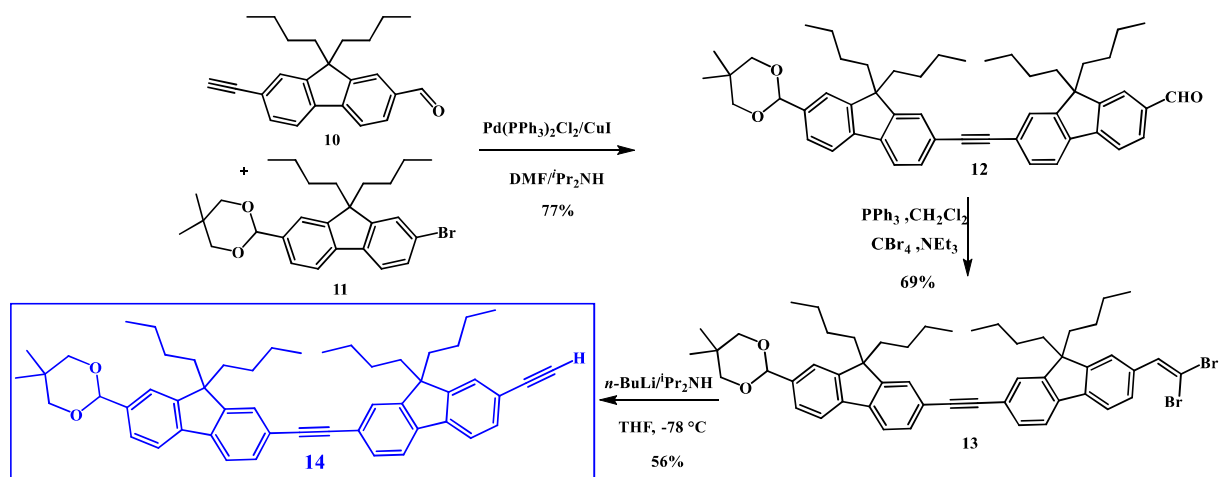


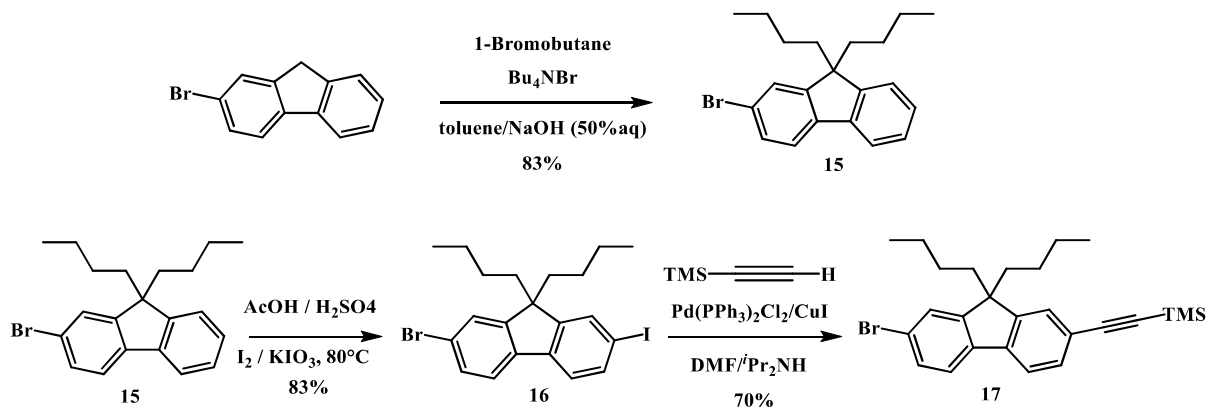
Figure 11 : Synthèse de l'alcyne à fonction aldéhyde protégé **14**

### 2.2.1.2 Synthèse de l'alcyne à fonction aldéhyde (**19**)

L'alcyne à fonction aldéhyde **19** est obtenu en quelques étapes suivant deux différentes approches ; ces deux voies de synthèse sont détaillées ci-après.

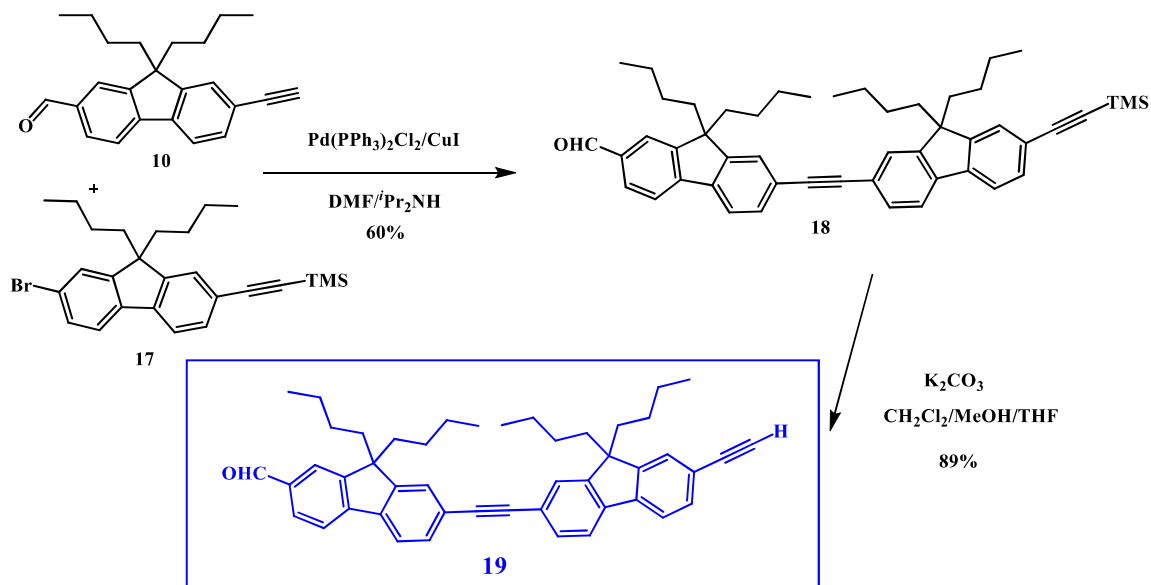
#### 1<sup>ère</sup> approche

Au départ, nous avons introduit des chaînes n-butyle, par une substitution nucléophile, en position 9 du 2-bromofluorène commercial. Ensuite, nous avons iodé ce dernier composé **15** en sa position réactive 7, pour former le composé **16** avec un bon rendement (83%). Nous avons choisi d'ioder le composé **15** en cette position afin de rendre la future réaction de couplage plus sélective, étant donné que l'iode est plus réactif que le brome à température ambiante. Le dérivé iodé **16** réagit avec l'éthynyltriméthylsilane, suivant un couplage de Sonogashira et formant ainsi l'intermédiaire protégé **17** (Figure 12).



**Figure 12** : Synthèse de l'intermédiaire protégé **17**

Enfin, un dernier couplage de Sonogashira est réalisé entre l'alcyne **10** et le bromofluorène protégé **17**, en présence de quantité catalytiques de CuI et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dans un mélange de DMF/Pr<sub>2</sub>NH, suivi par une déprotection en milieu basique (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), cela permet d'aboutir à l'alcyne correspondant **19** avec un bon rendement (89%) (Figure 13).



**Figure 13** : Synthèse de l'alcyne à fonction aldéhyde **19** - 1<sup>ère</sup> approche

### 2<sup>ème</sup> approche

La 2<sup>ème</sup> approche décrite dans la figure 14, propose la synthèse de cette même antenne **19**, par une autre voie, en quelques étapes. Dans un premier lieu, nous avons synthétisé l'alcyne **21** par une réaction de Corey-Fuchs<sup>12</sup> en deux étapes; la première, consiste à faire réagir l'aldéhyde **9** avec le triphénylphosphine et le tétrabromure de carbone, en présence de la triéthylamine NEt<sub>3</sub> pour former le dérivé gem-dibromé **20**. La deuxième étape consiste à mettre en réaction ce dernier intermédiaire avec le diisopropylamidure de lithium (LDA) à basse

température, pour former l'éthynylfluorène protégé **21** avec un rendement global de 60% après purification.

Ensuite, dans un deuxième lieu, cet alcyne **21** réagit avec le bromofluorène aldéhyde **8** selon un couplage de Sonogashira, dans un mélange diméthylformamide / diisopropylamine pour produire, après purification, le même intermédiaire **18** qui, ensuite, a été déprotégé dans des conditions douces. L'alcyne final **19** a été isolé, après purification par colonne chromatographique, avec un bon rendement (98%).

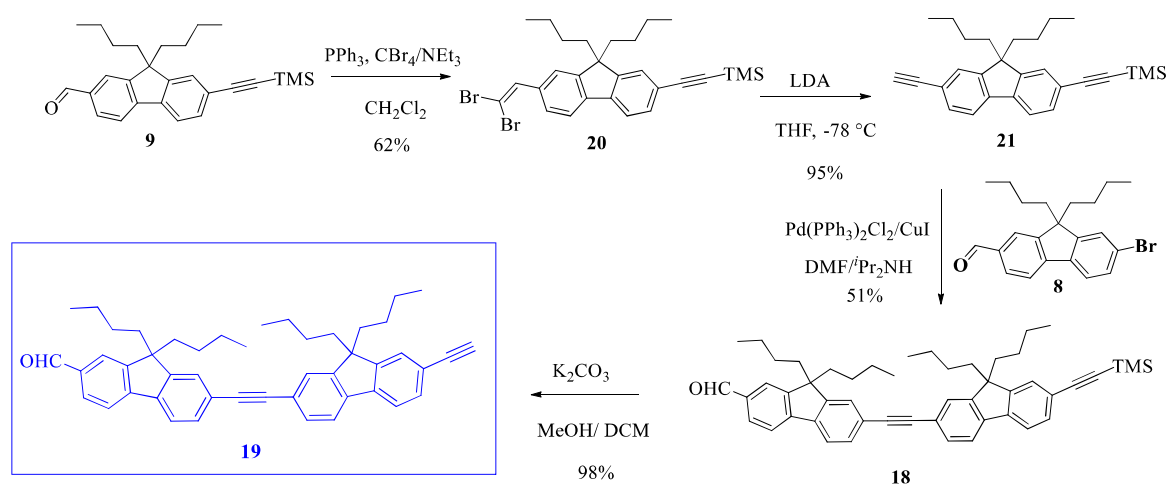


Figure 14 : Synthèse de l'alcyne à fonction aldéhyde **19** – 2<sup>ème</sup> approche

## 2.2.2 Synthèse de l'antenne à espaceur phényle

La synthèse de l'alcyne étendu **26**, à connecteur **phényle**, est détaillée dans la figure 15, ci-dessous. Dans un premier temps, nous avons introduit une triple liaison dans le 4-bromobenzaldéhyde, en échangeant le brome par l'éthynyltriméthylsilane, *via* un couplage de Sonogashira, en présence des quantités catalytique de  $\text{CuI}$  et de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . La réaction, faite sous atmosphère inerte, mène à la formation du composé **22** avec un rendement de 68%. Cet aldéhyde est transformé en alcyne **24** par réaction de Corey-Fuchs : cette réaction, réalisée en deux étapes, consiste à former en premier l'intermédiaire **23**, en faisant réagir l'aldéhyde **22** avec un excès de triphénylphosphine et de tétrabromure de carbone, et ensuite de faire réagir le dérivé gem-dibromé **23** avec  $\text{LDA}$  à  $-78^\circ\text{C}$  dans le tétrahydrofurane, pour former l'alcyne vrai **24** avec un rendement de 82%.

Nous avons ensuite fait réagir cet alcyne **24** avec le 7-bromo-9,9-dibutylfluorene-2-carbaldehyde **8**, sous atmosphère inerte, selon un couplage de Sonogashira. Le composé **25** protégé, a été isolé avec un rendement de 70%. La dernière étape de la formation du dendron

linéaire **26** est la déprotection de la fonction TMS présente dans l'aldéhyde **25** ; cette réaction est réalisée dans des conditions basiques en utilisant le carbonate de potassium.

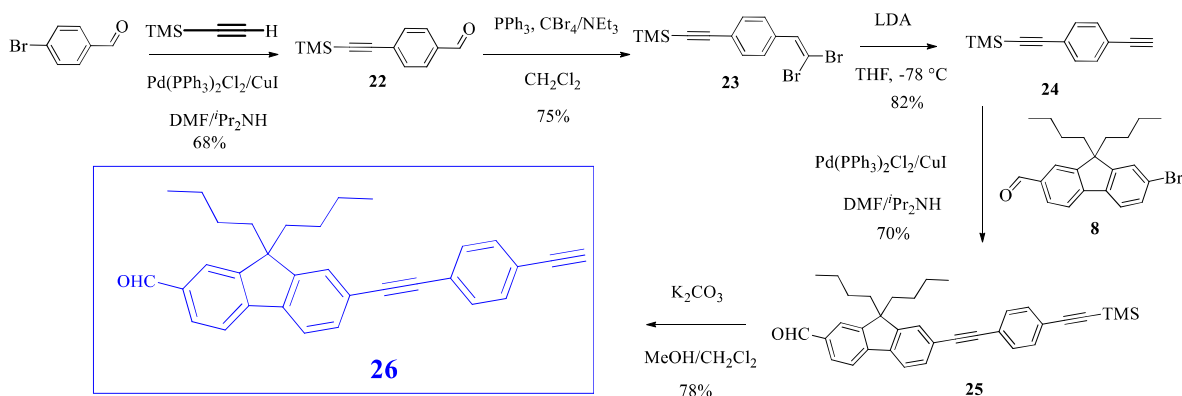


Figure 15 : Synthèse de l'alcyne à connecteur phényl et à fonction aldéhyde **26**

### 2.3 Synthèses des nouvelles phtalocyanines

La synthèse des nouvelles phtalocyanines **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc**, substituées en position périphérique par des bras linéaires est présentée dans la figure 16.

La phtalocyanine **ZnTFFPc** substituée par **huit unités fluorényles** globales, décorée par quatre groupements **A** aldéhydes, est préparée par deux méthodes ; soit à partir de l'antenne linéaire protégé **14** suivis par une déprotection globale des quatre aldéhydes périphériques de la molécule, soit directement par son analogue non-protégé **19**.

La phtalocyanine **ZnTFPPc** ayant **quatre unités fluorényles** et **quatre connecteurs phényles**, présentant les quatre fonctions **A** aldéhydes périphériques, est préparée à partir de l'antenne linéaire **26**.

Ces deux molécules cibles **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc** sont obtenus dans les mêmes conditions en réalisant un quadruple couplage entre l'alcyne du bras correspondant et la tétraiodophtalocyanine **6**, dans un mélange de tétrahydrofurane/triéthylamine, en utilisant des quantités catalytique de CuI et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ces réactions de couplage sont réalisées sous argon et à température ambiante et vu la bonne réactivité du composé tétraiodé **6**, une température ambiante ou modérée de 40°C est suffisante pour leurs formations. Ces différents macrocycles obtenus, suite au couplage de Sonogashira, sont précipités dans le méthanol et ensuite purifiés par des colonnes chromatographiques successives sur gel de silice, en utilisant un mélange tétrahydrofurane/heptane comme éluant. Les composés sont lavés ensuite plusieurs fois par le méthanol et puis par le pentane pour assurer la pureté de ces complexes et leur donner l'aspect final en poudre verte.



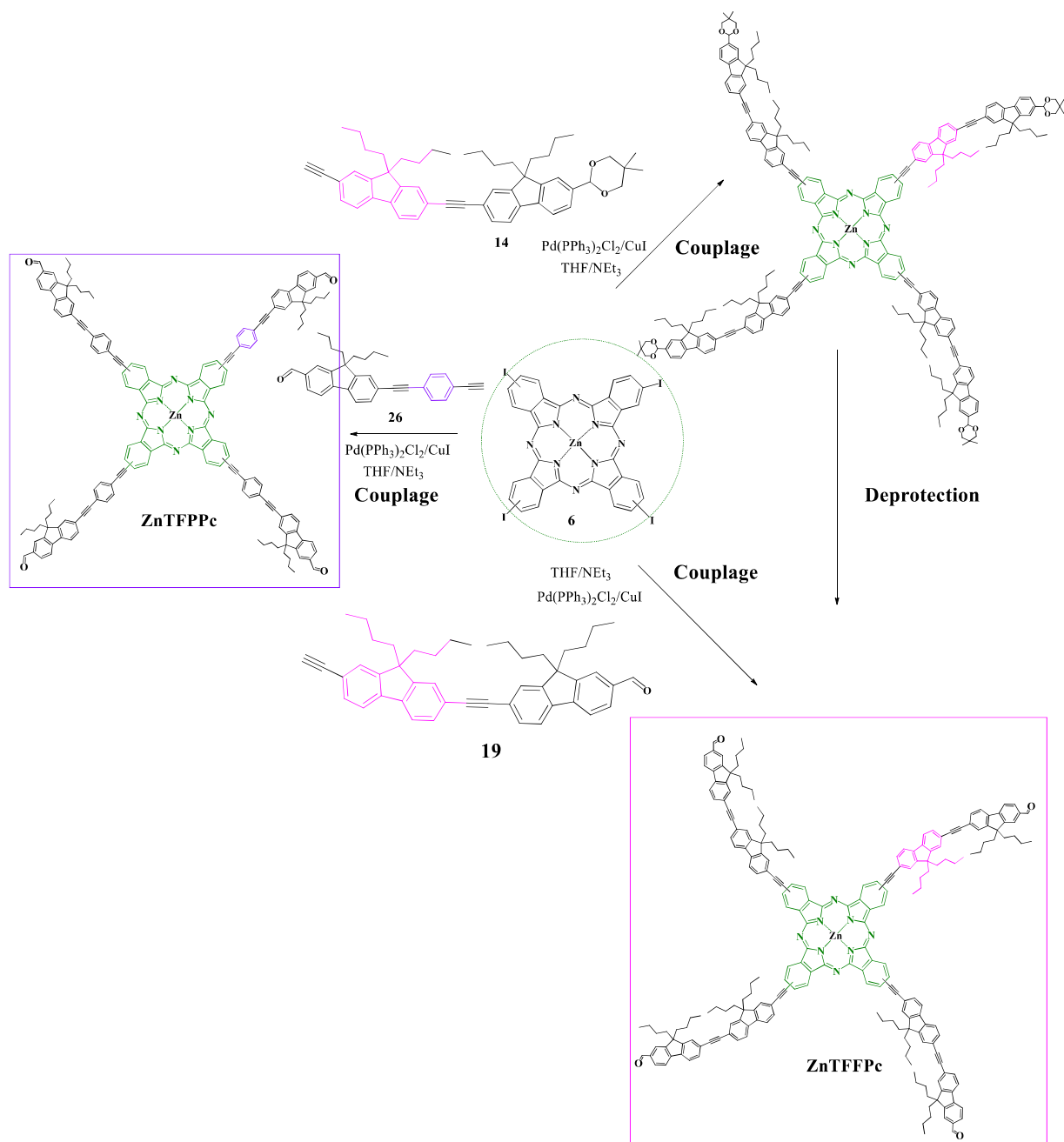


Figure 16 : Synthèse de nouvelles phtalocyanines **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc** à bras linéaire

Pour conclure cette partie de synthèse exploratoire de nouvelles phtalocyanines :

\*Pour la synthèse de la molécule cible **ZnTFFPc**, étendue avec l'espaceur fluorényle

- Dans un premier temps, nous avons étudié deux approches de synthèse pour obtenir l'alcyne étendu **19** et nous avons montré lors de ce travail que ces deux approches sont aussi efficaces, avec des rendements équivalents.
- Par ailleurs, nous avons également synthétisé l'équivalent de cet alcyne **19** avec la fonction aldéhyde protégé (**14**).
- Finalement, nous avons pu, par couplage avec le cœur **4IZnPc** obtenir directement (avec alcyne **19**) ou après déprotection (avec alcyne **14**), obtenir la molécule cible **ZnTFPPc**.

\*Pour la synthèse de la molécule cible **ZnTFPPc**, moins étendue, avec l'espaceur **phényle**, une seule approche a été étudié : celle à partir de l'alcyne **26**.

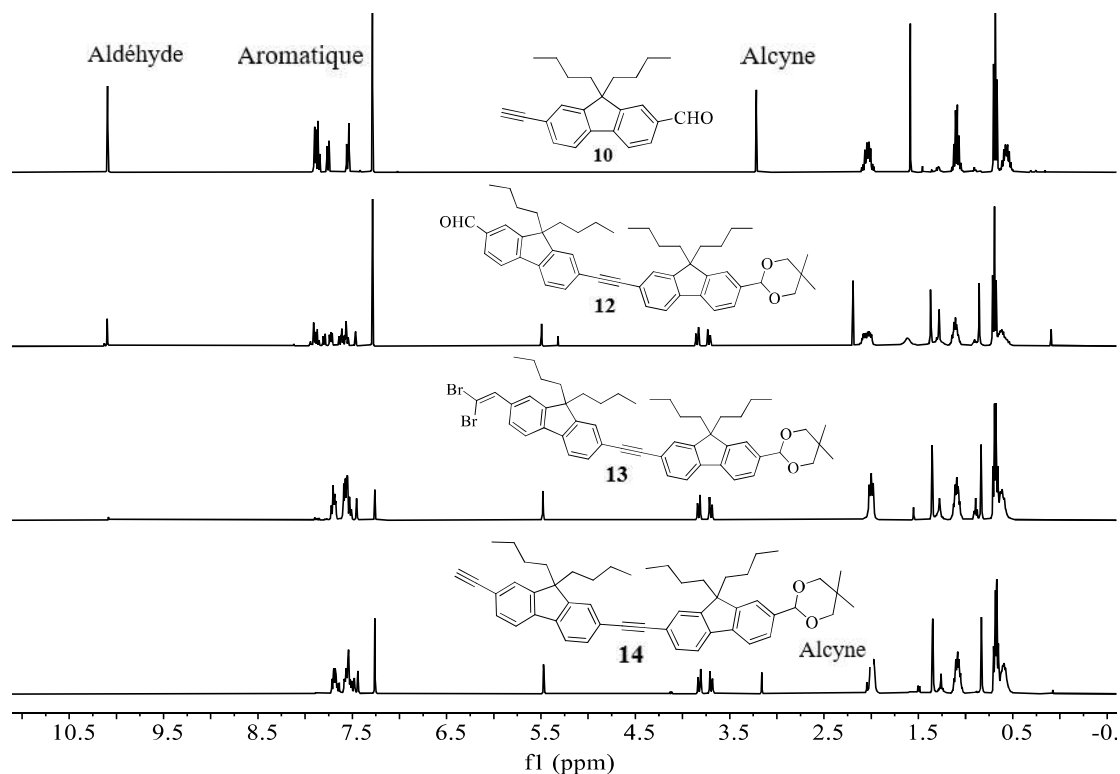
### 3 Analyse RMN

Tous les composés synthétisés au cours de ce chapitre sont caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  en utilisant un spectromètre Bruker 400 MHz ou 300 MHz. Les mesures des spectres RMN des précurseurs sont réalisées dans le  $\text{CDCl}_3$ . Tandis que, les phtalocyanines cibles, sont mesurées dans le THF- $d_8$  afin de faciliter leurs solubilités et avoir des spectres RMN avec la meilleure résolution possible.

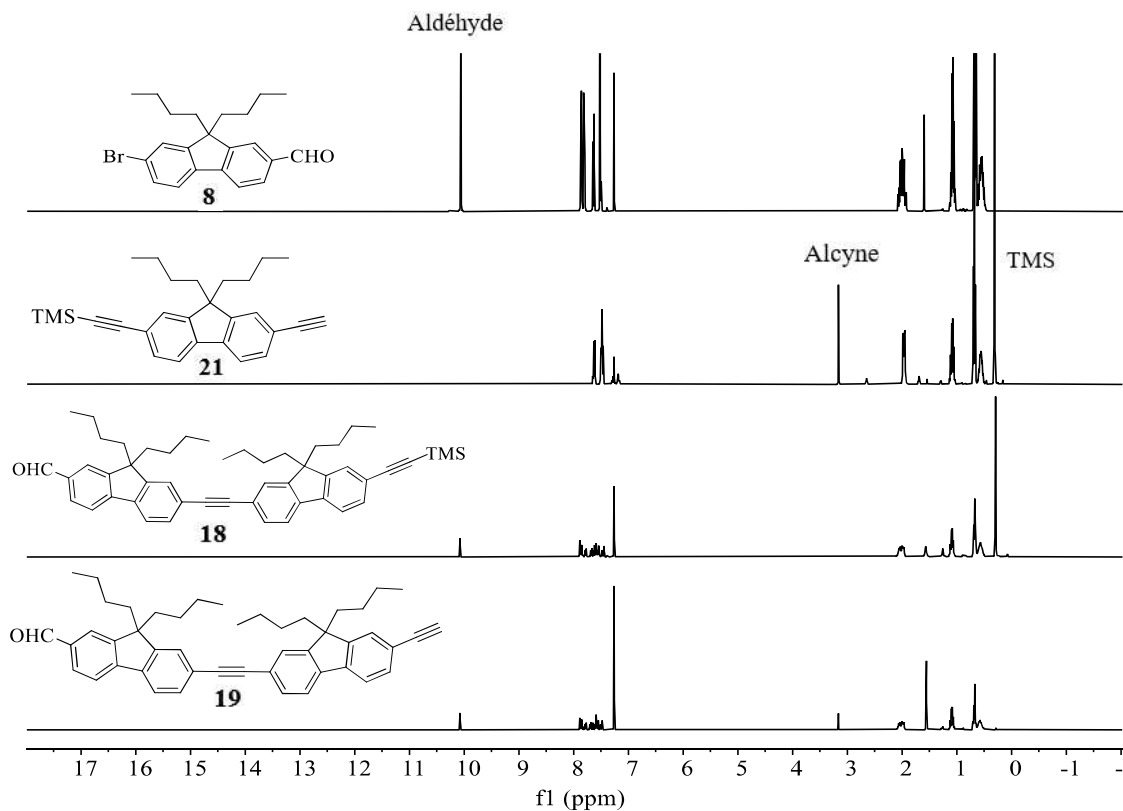
#### 3.1 Etudes des spectres RMN $^1\text{H}$ des alcynes

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des différents dérivés du fluorènes ainsi les antennes **14**, **19** et **26**, sont représentés dans les figures ci-après, tous les spectres de ces composés, ont montré globalement :

- Des protons aromatiques correspondants aux fluorényles entre 7.3 et 7.8 ppm.
- Des protons des chaînes butyles sur la position 9 des fluorènes entre 0.2 et 2.3 ppm.
- Le proton de l'aldéhyde vers 10 ppm
- Un proton vers 3.4 ppm correspondant à l'alcyne vrai de l'antenne.



**Figure 17** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'antenne protégé **14** et des intermédiaires **10**, **12** et **13** dans le  $\text{CDCl}_3$



**Figure 18** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'antenne **19** et des intermédiaires **8**, **21** et **18** dans le  $\text{CDCl}_3$

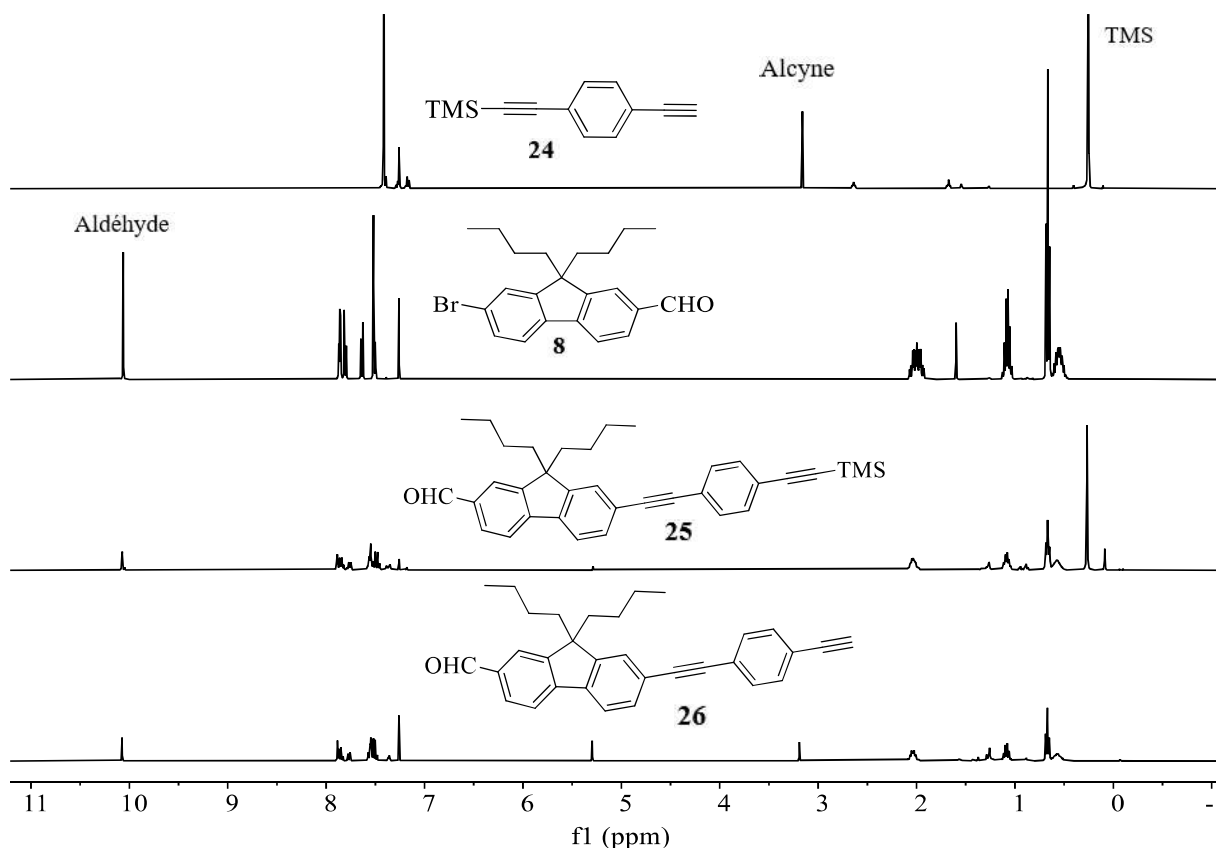


Figure 19 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'antenne **26** et des intermédiaires **24**, **8** et **25** dans le  $\text{CDCl}_3$

### 3.2 Études des RMN $^1\text{H}$ des macrocycles

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du nouveau complexe de phtalocyanine **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc**, représenté dans la figure 20 et la figure 21 montre quatre composantes (i) un singulet vers 10 ppm correspondant aux quatre protons de l'aldéhyde (ii) de larges multiplets entre 9.5 et 8.2 ppm correspondant aux douze protons aromatiques ( $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\alpha'$  et  $\text{H}_\beta$ ) du noyau phtalocyanine, (iii) des multiplets entre 8.1 et 7.4 ppm, correspondant aux pics de protons aromatiques (relatifs aux huit antennes fluorényles pour **ZnTFFPc** et aux antennes ayant quatre phényles et quatre fluorényles pour **ZnTFPPc**) et (iv) quatre grands pics, dans la région de 2.3 à 0.3 ppm, correspondant aux protons des chaînes butyles des groupements fluorényles pour les deux molécules cibles.

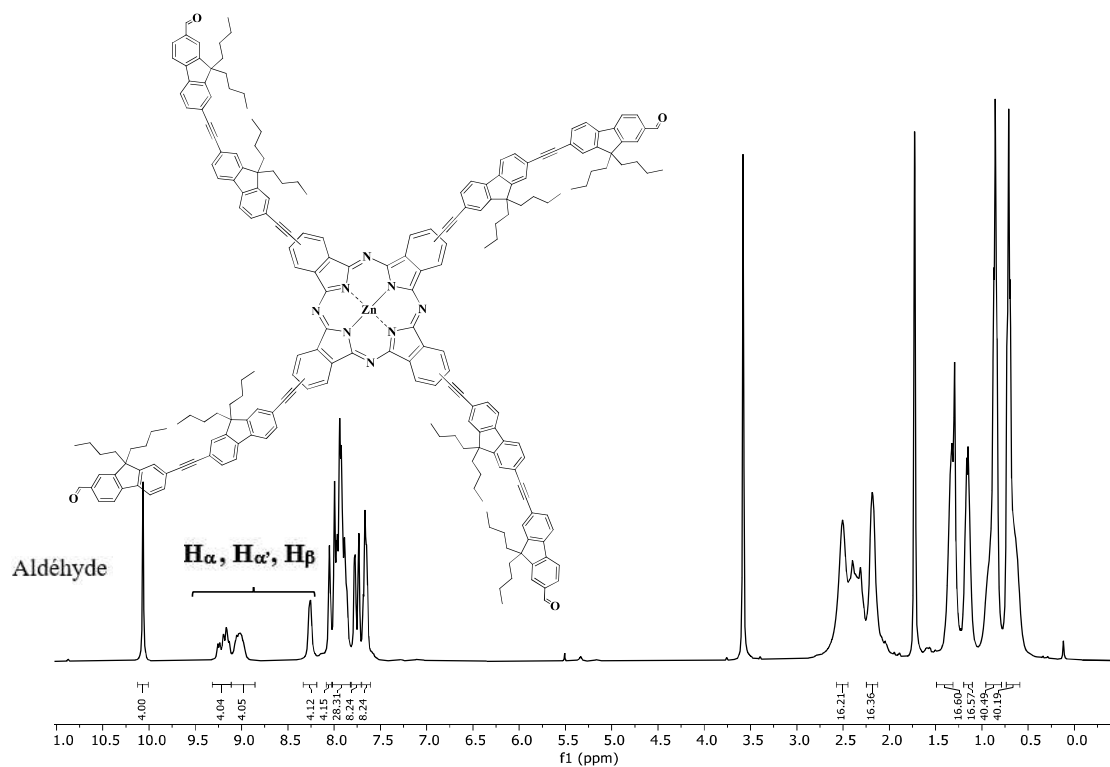


Figure 20 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la cible **ZnTFFPc** dans le **THF-d<sub>8</sub>**

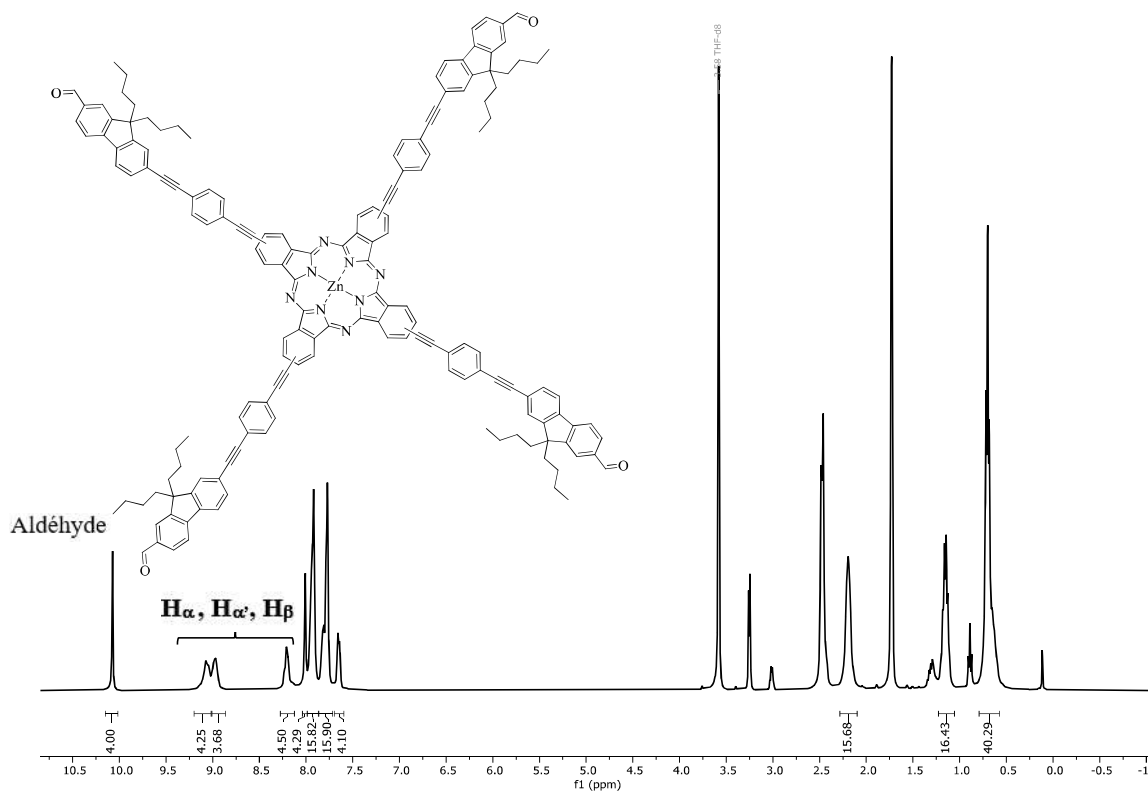
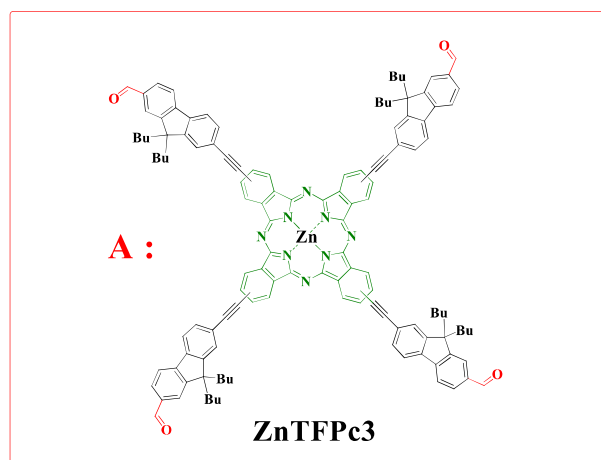
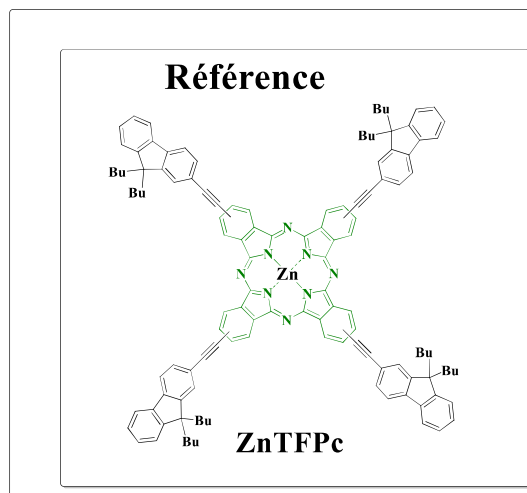
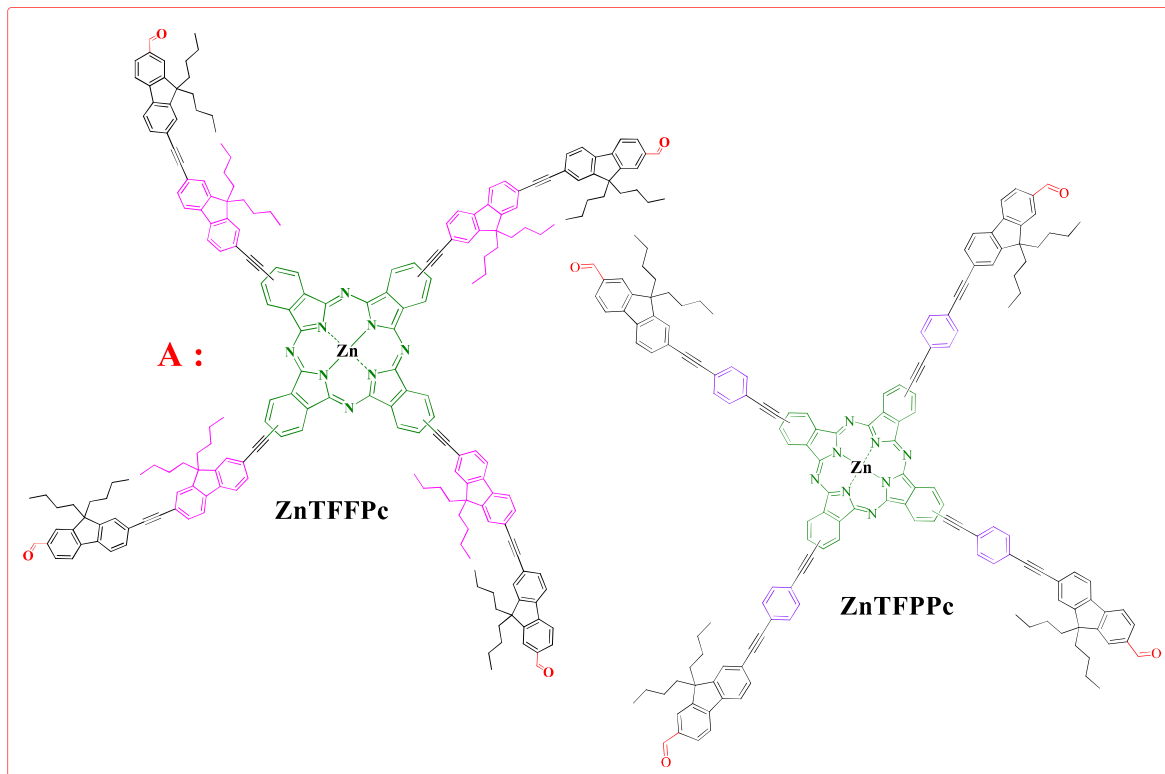


Figure 21 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la cible **ZnTFPPc** dans le **THF-d<sub>8</sub>**

## 4 Propriétés photophysiques

Les mesures des spectres d'absorption UV-visible, d'émission, de transfert d'énergie et d'absorption à deux photons pour ces nouvelles phtalocyanines synthétisées au cours de ce chapitre **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc** (en forme d'étoile ayant des groupements fonctionnels terminaux), sont réalisées dans le tétrahydrofurane à température ambiante.

Une comparaison avec des complexes de zinc déjà synthétisés et étudiés précédemment dans notre laboratoire tels que **ZnTFPc** et **ZnTFPc1-5<sup>2</sup>** est discutée afin de mieux comprendre l'influence des espaceurs **fluorényles** et **phényles** et également de comprendre l'impact des groupements accepteurs **A** et donneurs **D** périphériques, sur les propriétés photophysiques de ces phtalocyanines (Figure 22). Tous différents ces résultats obtenus lors de ces études sont rassemblés dans le Tableau 1, ci-dessous.



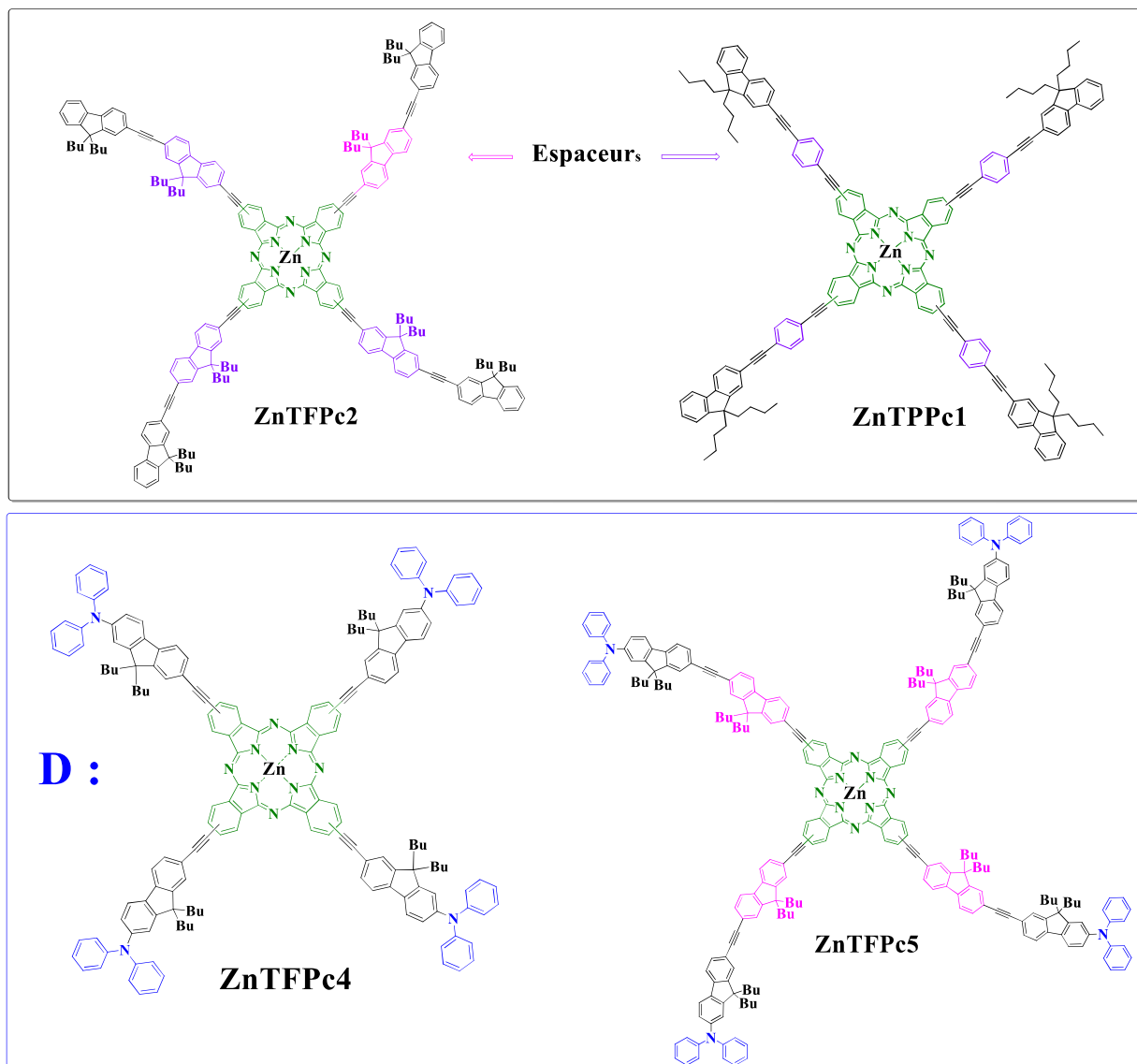


Figure 22 : Structure des nouvelles phtalocyanines à bras linéaires **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc** et des complexes déjà obtenus au laboratoire **ZnTFPc** et **ZnTFPc2-5** et **ZnTPPc1**

#### 4.1 Étude des spectres d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des nouveaux complexes **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc** et de la référence **ZnTFPc** ainsi que la série déjà obtenue préalablement au laboratoire ; **ZnTFPc2-5** et **ZnTPPc1**, sont représentés dans la figure 23 ci-dessous. Ces spectres sont caractéristiques de la forme monomérique des phtalocyanines et présentent deux bandes essentielles :

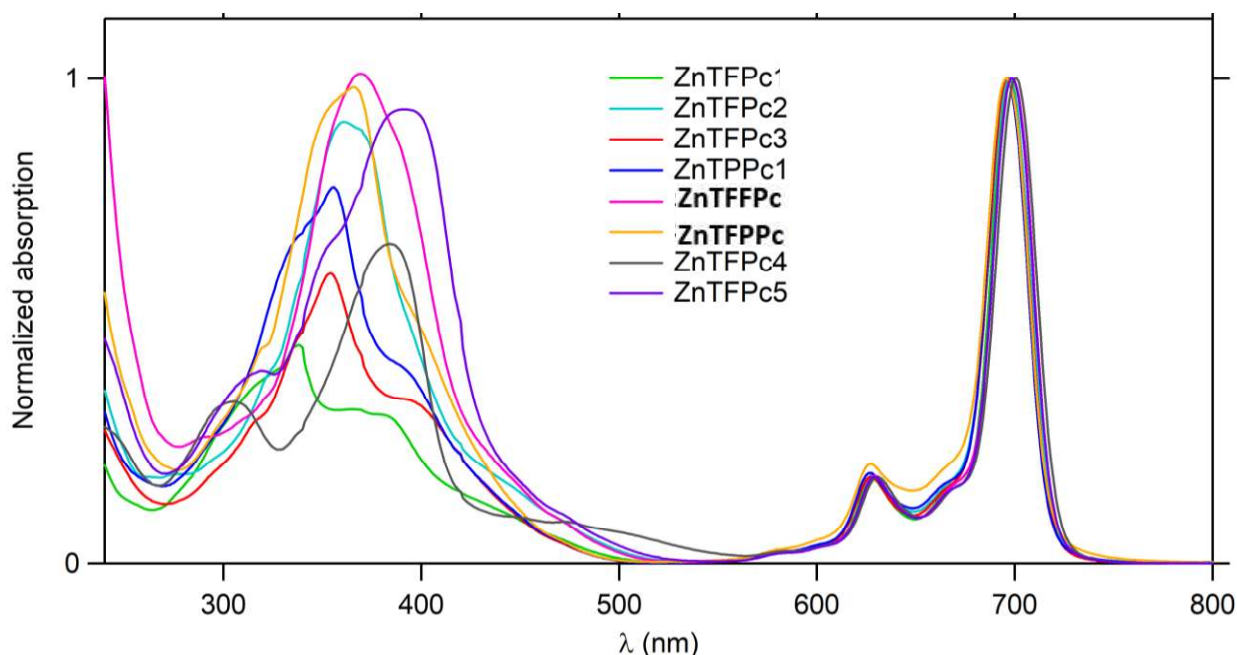
- Une bande Q principale intense, dans le domaine visible entre 650 et 750 nm, résultant des transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  de la Haute Occupée (HO) vers la Basse Vacante (BV). En outre, deux sous-bandes vibroniques typiques sont observées entre 610 nm et 680 nm.



- Une bande très large, entre 250 et 500 nm, attribuée à la bande B, nommée aussi bande de Soret, superposée avec l'absorption des différentes antennes : fluorényles ou fluorényles-fluorényles ou phényles-fluorényles.

Plus en détails, tous ces composés étudiés présentent des bandes Q avec un profil presque identique et un maximum très proche (avec une différence de 1 à 5 nm), cela montre que les groupements donneurs D ou accepteurs A périphériques, n'ont pas beaucoup d'effet sur l'énergie de cette bande d'absorption Q.

Cependant, on constate que seulement les bandes vibroniques attribuables à ZnTFPPc avec des espaceurs phényles et ayant des groupements A (aldéhydes) en périphérie, sont un peu plus larges que les autres bandes vibroniques, relatives aux complexes présentant en leurs antennes uniquement des unités fluorényles. Donc cela est probablement lié à la présence des espaceurs phényles en antennes de ZnTFPPc.



**Figure 23** : Spectres d'absorption UV-visible des nouvelles phtalocyanines à bras linéaires ZnTFFPc et ZnTFPPc, en comparaison avec ZnTFPc et ZnTFPc2-5 et ZnTPPc1 dans le THF

L'interprétation de la bande de Soret B est difficile à cause du chevauchement de cette dernière avec celle des bras qui absorbent aussi en cette région. Cependant, en comparant les spectres d'absorption UV-visible, on peut déduire que :

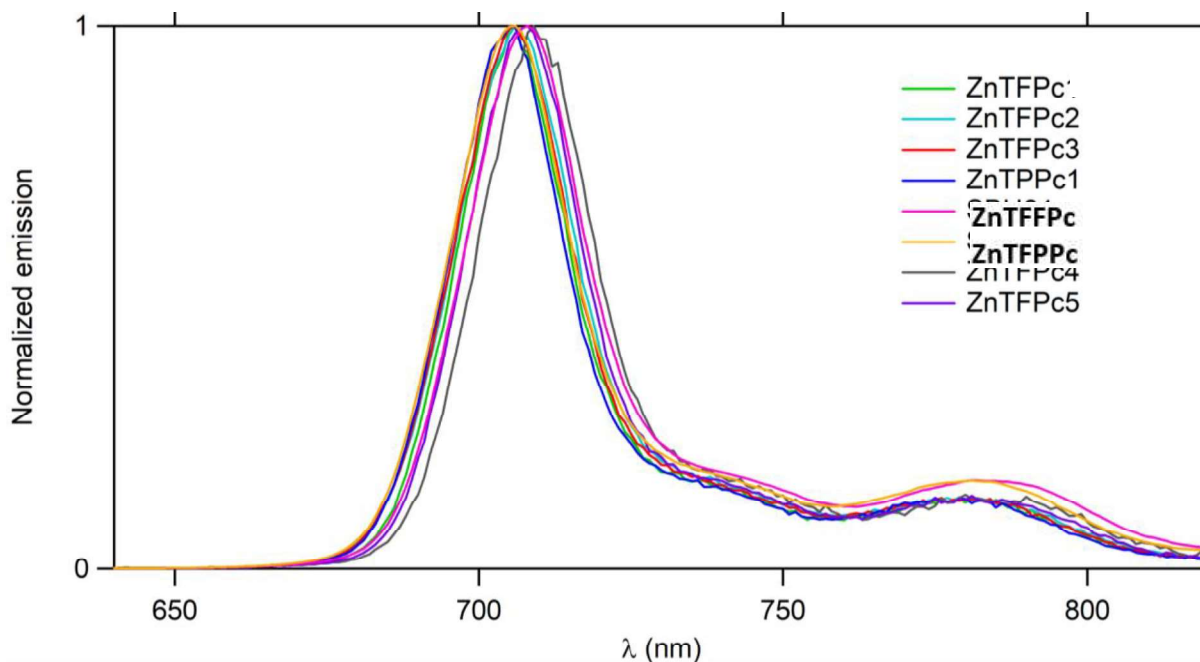
- Un effet bathochrome est observé selon l'ordre ZnTFPc < ZnTFPc3 < ZnTFFPc. En effet, en passant du complexe à seulement quatre bras fluorényles à celui ayant de plus

quatre groupements accepteurs (aldéhydes) puis au nouveau complexe ZnTFFPc à quatre unités fluorényles supplémentaires, décoré par quatre aldéhydes en périphérie, on passe respectivement par 338 à 354 nm et puis à 369 nm. En plus, non seulement un déplacement vers le rouge est détecté mais aussi la bande de la nouvelle phtalocyanine est plus large que celle de ZnTFFPc. Cela est sans doute dû à l'extension de système conjugué et donc à une absorption supplémentaire de ces quatre unités fluorényles.

- Un décalage de cette bande large vers le rouge est observé au niveau des complexes à groupes terminaux D (diphénylamines) selon l'ordre ZnTFPc < ZnTFPc4 < ZnTFPc5 qui est de valeur 338, 384 et 392 nm. Cependant, on observe que l'absorption relative pour ces deux nouveaux complexes de zinc ZnTFFPc et ZnTFPPc est moins décalée que celle observée pour les Pcs à groupements D (diphénylamines), respectivement 369 et 367 nm. De ce fait, on peut conclure que les antennes D (diphénylamines) ont une absorption décalée par rapport à celle ayant des antennes à groupement A (aldéhydes).
- Un effet bathochrome est observé selon cet ordre ZnTPPc1 < ZnTFPc2 < ZnTFPPc < ZnTFFPc, allant respectivement de 358 à 361 à 367 puis à 369 nm. Cela montre que, l'introduction des groupes A : aldéhydes ou le changement d'espaceurs phényles à l'espaceurs fluorényles a un effet sur le déplacement des bandes d'absorptions des phtalocyanines donc sur l'énergie.

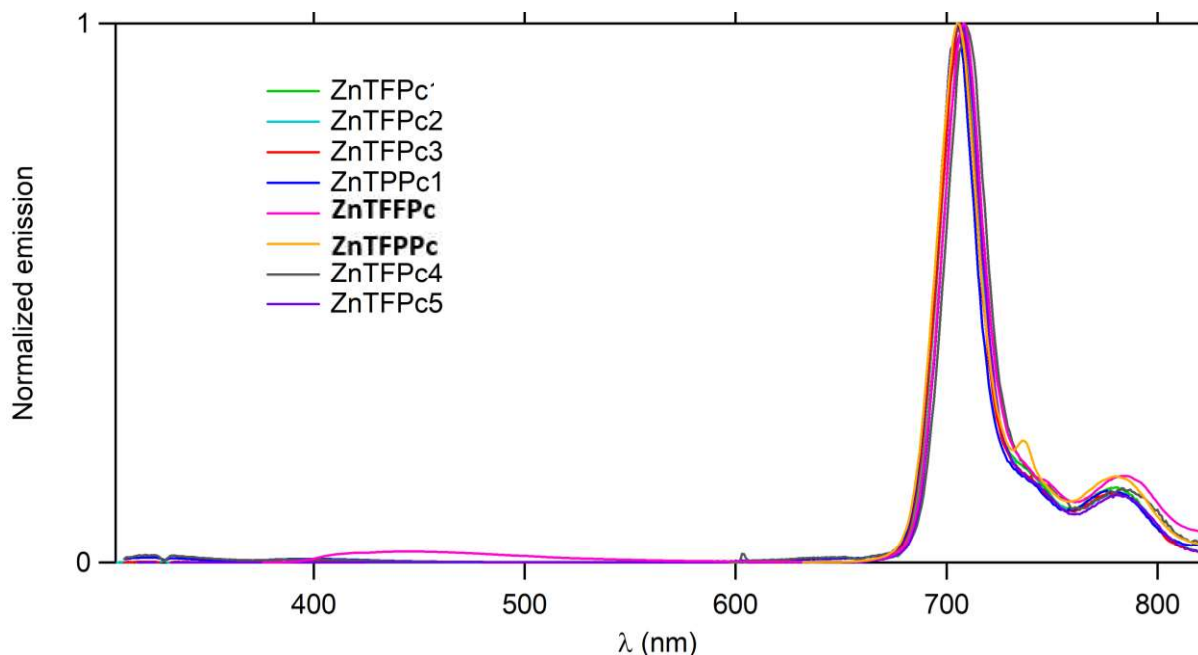
#### 4.2 Etude des spectres d'émission et de transfert d'énergie

Pour ces nouveaux complexes ZnTFPPc et ZnTFPPc et aussi pour les complexes déjà synthétisés dans notre équipe ZnTFPc, ZnTFPc2-5 et ZnTPPc1, l'excitation dans leurs bandes sous-vibroniques, à 606 nm, a donné une forte émission rouge caractéristiques des complexes de zinc de phtalocyanines entre 650 et 850 nm. D'après la figure 24 ci-dessous, on constate que (i) l'introduction du groupe **D** diphénylamine ou du groupe **A** aldéhyde en périphérie, (ii) l'ajout d'un espaceur **fluorényle** ou **phényle** pour une structure plus étendue, (iii) ou aussi l'échange de l'unité **fluorényle** avec l'unité **phényle** comme bras des phtalocyanines, n'ont pas beaucoup d'effet sur l'émission des macrocycles. En effet, toutes les émissions obtenues ont le même profil avec un très léger décalage en énergie.



**Figure 24** : Spectres d'émission des nouvelles phtalocyanines à bras linéaires **ZnTFPPc** et **ZnTFPPc** en comparaison avec **ZnTFPc** et **ZnTFPc2-5** et **ZnTPPc1** dans le THF (excitation à 606 nm)

Pour évaluer l'efficacité du processus de transfert d'énergie (ET) de cette série de phtalocyanines substituées, nous avons excité ces molécules dans leur bande spécifique à 300 nm, la longueur d'onde à laquelle les fluorènes absorbent majoritairement. Les spectres enregistrés lors de cette excitation, représentés dans la figure 25 ci-dessous, montrent uniquement l'émission rouge du cœur du macrocycle. En effet, nous n'avons détecté aucune émission résiduelle des bras greffés en périphérie du noyau ZnPc, dans la gamme 350-450 nm. Cela suggère que, indépendamment de ce que les antennes portent comme groupement D ou A, l'énergie absorbée par les antennes est très efficacement transférée vers le cœur de macrocycle. En conséquence, on peut conclure que pour cette série de molécules, le processus ET est quasi quantitatif :  $\Phi_{ET} \sim 100\%$  (donneurs d'énergie (bras) - l'accepteur d'énergie (ZnPc)).



**Figure 25** : Spectres d'émission des nouvelles phtalocyanines à bras linéaires **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc** en comparaison avec **ZnTFPc** et **ZnTFPc2-5** et **ZnTPPc1** dans le THF (excitation à 300 nm)

Les rendements quantiques de fluorescence ( $\Phi_F$ ) de ces deux nouveaux complexes ZnTFFPc et ZnTFPPc sont déterminés par comparaison avec celui de ZnPc, dans un mélange toluène/pyridine (99 : 1), ces valeurs sont reportées dans le Tableau 1, et discutées ci-dessous en comparaison avec les données préalables du laboratoire.

Concernant, la série avec des espaceurs fluorényles : nous avons remarqué que l'addition des groupements A (aldéhydes) n'a pas augmenté ce rendement  $\Phi_F$  dans le cas de ZnTFFPc, décoré par quatre aldéhydes, en comparaison avec l'analogue nu ZnTFPc2, sans groupement fonctionnel ( $\Phi_F = 30\%$ ). On peut cependant noter, que le nouveau complexe ZnTFFPc présente un rendement quantique de fluorescence meilleur que son analogue à quatre groupements D (diphénylamines) c'est-à-dire ZnTFPPc5 ( $\Phi_F = 27\%$ ).

Concernant, la série avec des espaceurs phényles : l'introduction des aldéhydes en extrémité des antennes étendues de ZnTPPc1, formant ainsi le nouveaux complexe ZnTFPPc, fait légèrement augmenter la valeur du rendement  $\Phi_F$  de 2%, ainsi, ZnTFPPc présente un rendement de fluorescence élevé, de l'ordre de 32%.

Concernant, la série des phtalocyanines non étendues : on peut noter que l'introduction de quatre groupements D (diphénylamines) en extrémité des antennes de la phtalocyanine nue de ZnTFPc formant ainsi ZnTFPc4, produit un abaissement remarquable de  $\Phi_F = 30$  à 11%. Cette chute du rendement est probablement dû à un processus de transfert d'électron des

groupements D amine, trop proches, vers le cœur du système. En effet, pour l'analogue étendu ZnTFPc5, pour lequel les groupements D (diphénylamines), sont bien plus éloignés du cœur du système ; on observe seulement un léger abaissement du rendement :  $\Phi_F = 30$  à 27%. Dans cette série, il est important de noter que d'autre part l'introduction de quatre groupements A (aldéhyde) en extrémité des antennes de la phtalocyanine nue ZnTFPc formant ainsi ZnTFPc3, produit seulement un léger abaissement de  $\Phi_F = 30$  à 28%.

En conclusion, vues ces différents résultats, pour le design futur de marqueur luminescent efficace pour l'imagerie, il semble plus judicieux de greffer des groupements **A** et non **D** en périphérie.

**Tableau 1** : Propriétés optiques des nouveaux complexes ZnTFFPc et ZnTFPPc en comparaison avec ZnTFPc et ZnTFPc2-5 et ZnTPPc1 dans le THF à 293K

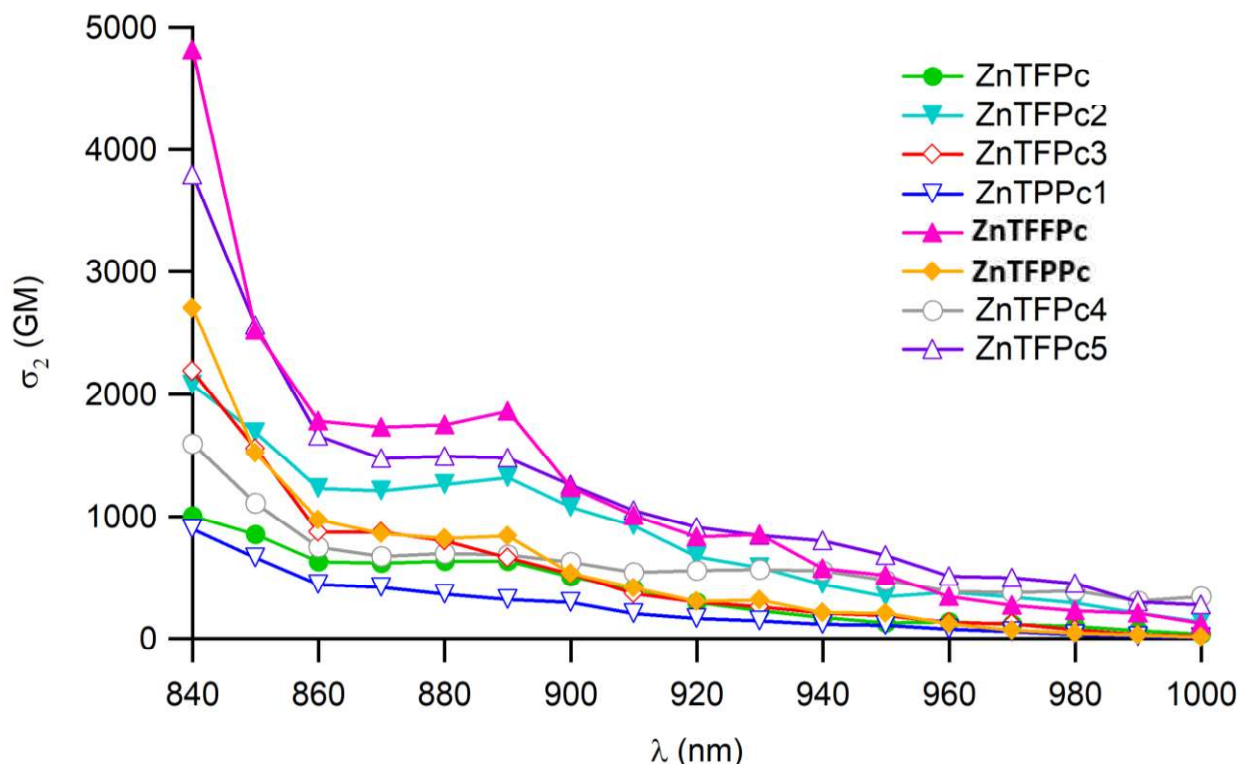
Compound	$\lambda_{\text{abs}}$ (arm) (nm)	$\lambda_{\text{abs}}$ (phtalo) (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) at $\lambda_{\text{Q}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\Phi_F^a$	$\Phi_{\Delta}^b$
<b>ZnTFPc</b>	338	628, 697	398000	706, 781	<b>0.29</b>	0.60
<b>ZnTFPc2</b>	361	628, 697	396000	706, 780	<b>0.30</b>	0.58
<b>ZnTFPc3</b>	354	626, 696	371000	706, 780	<b>0.28</b>	-
<b>ZnTPPc1</b>	356	627, 696	373000	705, 778	<b>0.30</b>	-
<b>ZnTFFPc</b>	369	629, 699	304000	708, 781	<b>0.30</b>	0.44
<b>ZnTFPPc</b>	367	627, 696	341000	707, 781	<b>0.32</b>	0.40
<b>ZnTFPc4</b>	384	632, 701	382000	709, 782	<b>0.11</b>	-
<b>ZnTFPc5</b>	392	629, 699	407000	708, 782	<b>0.27</b>	-

<sup>a</sup> Rendement quantique de fluorescence déterminé par rapport à (py)ZnPc dans le mélange toluène/pyridine (99:1) après excitation à 606 nm,  $\Phi_F = 0.30$ .

<sup>b</sup> Formation d'oxygène singulet mesurée dans le mélange toluène/pyridine (99:1) relative à la phtalocyanine de zinc dans le mélange toluène/ pyridine (99:1).

### 4.3 Absorption à deux photons (ADP)

Lors de l'étude des propriétés d'Optiques Non linéaires, les sections efficaces d'absorption à deux photons ( $\sigma_2$ ) des nouvelles phtalocyanines ZnTFFPc et ZnTFPPc ont été déterminées par étude de la fluorescence par excitation à deux photons (TPEF) dans le tétrahydrofurane THF (grade HPLC).



**Figure 26** : Spectres d'absorption à deux photons des nouvelles phtalocyanines **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc** en comparaison avec **ZnTFPc** et **ZnTFPc2-5** et **ZnTPPc1** dans le THF

Les résultats reportés dans la figure 26 et dans le Tableau 2 ci-dessous, ont montré une différence très claire entre les sections efficaces mesurées. Ces valeurs de  $\sigma_2$  sont obtenues entre 840 et 1000 nm et elles sont uniquement dues au phénomène d'absorption à deux photons.

Concernant, la série avec des espaceurs fluorényles : Le nouveau complexe étendu, **ZnTFFPc** présente la valeur  $\sigma_2$  maximale de 4820 GM, dans l'ensemble de cette série complète de composés (**ZnTFPc**, **ZnTFPc2-5** et **ZnTPPc1**). En effet,  $\sigma_2$  est plus que deux fois plus grande, en passant de l'analogue court **ZnTFPc3** (2190 GM) ayant que quatre unités fluorényles, à **ZnTFFPc** (4820 GM) ayant huit unités fluorényles, cela est évidemment dû à l'extension de système  $\pi$ . Par ailleurs, par comparaison des sections efficaces  $\sigma_2$  de **ZnTFPc2** (2070 GM), à huit unités fluorényles et sans groupement **A** aldéhydes, cette valeur est aussi plus que deux

fois plus grande, cela est évidemment dû à l'addition des groupements A. Par ailleurs, on constate que, la section efficace  $\sigma_2$  de **ZnTFFPc** est aussi plus élevée que celle de son analogue **ZnTFPc5** à terminaison **D** (diphénylamine), avec  $\sigma_2 = 3800$  GM.

Concernant, la série avec des espaceurs phényles : nous avons observé des résultats similaires, la section efficace mesurée pour la nouvelles phtalocyanine de zinc étendue ZnTFPPc avec des groupements A est bien plus élevée : elle a été triplée par rapport à la phtalocyanine équivalente nue **ZnTPPc1**,  $\sigma_2$  augmente de 900 GM à 2700 GM.

On peut donc conclure que, d'une part l'addition d'aldéhyde, étant un groupement accepteur A, a permis d'augmenter les rendements quantiques de fluorescence des nouvelles phtalocyanine ( $\Phi_F = 30$  et 32%), d'autre part, en ONL, les sections efficaces  $\sigma_2$  sont bien plus élevées que pour les analogues nus et aussi pour ceux à quatre groupements D (diphénylamine).

**Tableau 2** : Absorption à deux photons des nouveaux complexes **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc** en comparaison avec **ZnTFPc** et **ZnTFPc2-5** et **ZnTPPc1** dans le THF à 293K

Compound	$\lambda_{2PA}^{\max 1}$ (nm)	$\sigma_2^{\max}$ (GM) at $\lambda_{2PA}^{\max 1 a}$	$\lambda_{2PA}^{\max 2}$ (nm)	$\sigma_2^{\max}$ (GM) at $\lambda_{2PA}^{\max 2 a}$
<b>ZnTFPc</b>	880	630	840	1010
<b>ZnTFPc2</b>	890	1320	840	2070
<b>ZnTFPc3</b>	870	870	840	2190
<b>ZnTPPc1</b>	870	420	840	900
<b>ZnTFFPc</b>	890	1860	840	4820
<b>ZnTFPPc</b>	890	840	840	2700
<b>ZnTFPc4</b>	880	700	840	1590
<b>ZnTFPc5</b>	880	1500	840	3800

<sup>a</sup> Sections efficaces mesurées dans le THF par TPEF en régime femtoseconde.

#### 4.4 Formation d'oxygène singulet

Pour évaluer complètement les propriétés photophysiques pour la PDT à ADP, de ces deux nouvelles phtalocyanines **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc**, nous avons aussi déterminé leurs rendements de formation d'oxygène singulet  $\Phi_{\Delta}$ . Ces rendements quantiques sont obtenus par mesure de la luminescence de l'oxygène singulet dans un mélange de toluène/pyridine (99 : 1) (Tableau 1).

Ces valeurs de rendement obtenues de  $\Phi_{\Delta} = 44$  et 40%, respectivement pour ces deux nouvelles phtalocyanines **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc**, sont légèrement inférieures à celles trouvées pour les analogues nus **ZnTFPc2** et **ZnTFPc**. En effet, le rendement de **ZnTFPc2** est de 58% et de celui de **ZnTFPc** est de 60%. Mais ces rendements de formation d'oxygène singulet restent cependant assez élevés pour pouvoir considérer ces deux complexes **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc** comme précurseurs intéressants de photosensibilisateurs pour la PDT à ADP.



## 5 Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'effet des espaceurs (**fluorényles** et **phényles**) et l'effet des groupements **accepteurs A** (aldéhydes) et des groupements **donneurs D** (diphénylamines) sur les propriétés photophysiques des phtalocyanines tétra-substituées en leurs positions périphériques.

Lors d'un travail de thèse préalable, les études optiques de phtalocyanines de zinc, ayant quatre groupements Donneurs terminaux **D** (diphénylamines), tels que **ZnTFPc4** et **ZnTFPc5**, et aussi ayant quatre fonctions aldéhydes **A**, tel que **ZnTFPC3** ont été effectués au laboratoire. Lors de ces études, il avait été remarqué d'une part (i) avec quatre groupements **D** donneurs ; un abaissement de la valeur du rendement quantique de fluorescence par rapport à la référence **ZnTFPc**, et d'autre part (ii) avec quatre groupements **A** : comme **ZnTFPC3**, décoré avec quatre fonctions aldéhydes **A**, ayant un  $\Phi_F$  élevé. Par ailleurs, en ONL, lors de l'enregistrement des spectres d'absorption à deux photons des deux composés ayant quatre groupements **D** (diphénylamines), **ZnTFPc4** et **ZnTFPc5**, il a été remarqué que la section efficace de **ZnTFPc4** est diminuée par rapport **ZnTFPc3** à fonction **A**. Cependant, en rajoutant des espaceurs **fluorényles** dans le cas de **ZnTFPc5**, il a été remarqué que la section efficace  $\sigma_2$  a été fortement améliorée. De ce travail préalable, nous avons déduit que, le groupement donneurs **D** (diphénylamine) n'était pas un groupement efficace pour améliorer les propriétés photophysiques de ces molécules et en combinant et analysant tous ces résultats précédents, nous avons donc choisi lors de ce premier chapitre de préparer de nouvelles phtalocyanines de zinc tétra-substituées ayant des groupements **accepteurs A** (aldéhydes) en périphéries. De plus, nous avons choisi d'introduire des **espaceurs fluorényles** puis de les remplacer par des espaceurs **phényles** afin d'évaluer l'effet des espaceurs conjugués et de discuter la différence entre deux connecteurs.

Au cours de la première partie de ce chapitre, nous avons décrit la synthèse des deux nouveaux complexes **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc**. Ces deux molécules ont été synthétisées selon une même approche. Dans un premier lieu, nous avons synthétisé la 4-iodophtalocyanine **4IZnPc** par une suite réactionnelle puis les antennes correspondantes. Différentes stratégies de synthèse ont été envisagées pour l'obtention de ces bras étendus. Puis, dans un deuxième lieu, nous avons réalisé un couplage de Sonogashira entre le cœur **4IZnPc** de notre assemblage et les quatre bras correspondants.

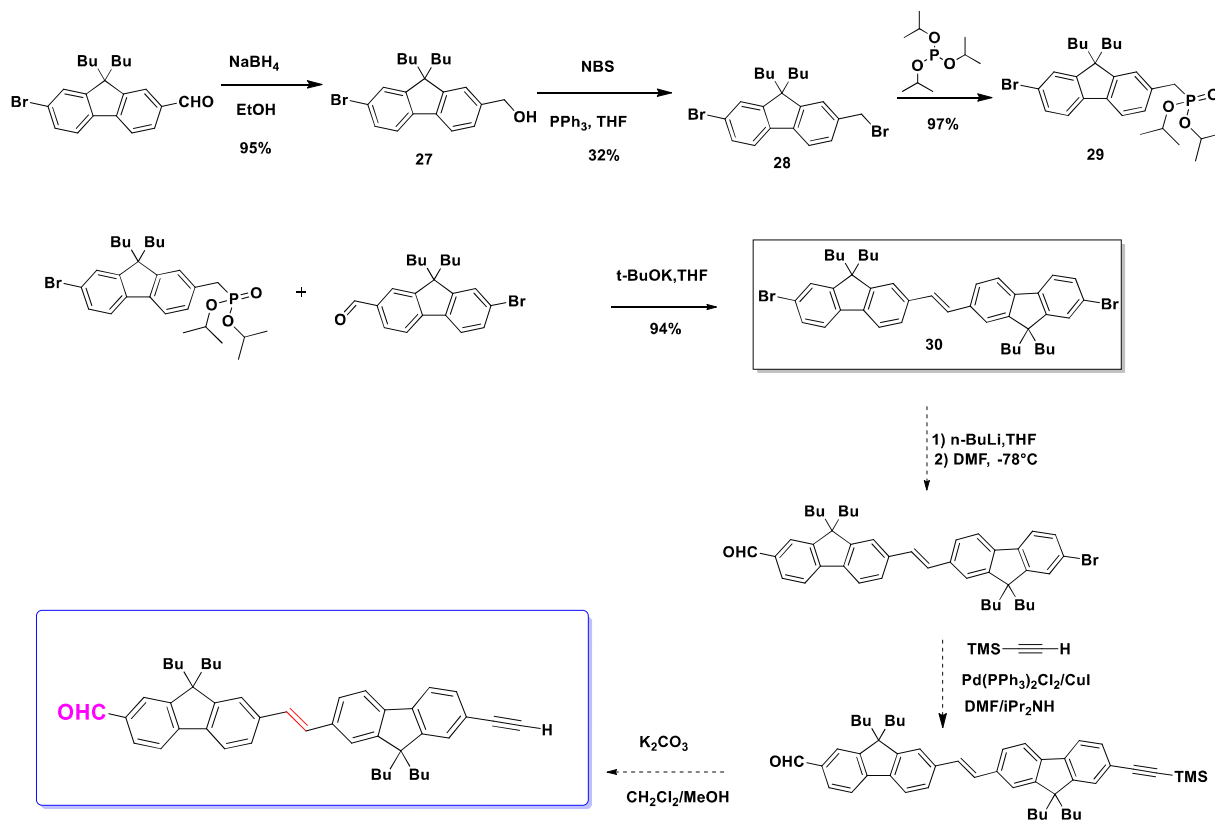
Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés photophysiques de ces nouvelles molécules **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc**. Les spectres d'absorption enregistrés pour ces dernières, ont montré que les groupements **accepteurs A** (aldéhyde) n'ont pas trop d'effet sur l'absorption des composés. Cependant, on a remarqué que les bandes B (bande de Soret) caractéristiques ont été élargies, du fait de l'introduction des unités **fluorényles** ou **phényles** comme espaceurs entre le noyau de macrocycle **ZnPc**. Le large système  $\pi$  a alors offert plus d'absorbance à la molécule vu que le nombre d'antenne a augmenté. Les spectres d'émission relatifs à **ZnTFFPc** et à **ZnTFPPc**, ont gardé la même allure en comparaison avec des molécules de la même série, ce qui signifie, que les paramètres choisis pour nos études (groupements **accepteurs** et **espaceurs**) n'ont pas trop d'effet sur l'émission de ces nouvelles molécules.

De façon encourageante, **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc** ont montré des rendements quantiques de fluorescence élevés, respectivement, de l'ordre de 30% et de 32%. Ces valeurs de rendements  $\Phi_F$  ont été bien meilleurs que les deux molécules à groupement **donneurs D** : étudiées préalablement : **ZnTFPc4** et son analogue élargis **ZnTFPc5** avec respectivement  $\Phi_F = 11$  et 27%.

D'autre part, lors des études de transfert d'énergie (ET), après excitation des molécules à 300 nm, nous avons observé uniquement la bande d'émission caractéristique du cœur de phtalocyanine (entre 650 et 850 nm) et aucune émission résiduelle résultante des antennes n'est détectée. Cela nous montre que le transfert d'énergie entre les bras donneurs, bien que substitués par des groupements A et le cœur ZnPc étant accepteur, est toujours quasi-quantitatif ( $\Phi_{ET} \sim 100\%$ ).

Lors de études ONL, en absorption biphotonique, les nouveaux complexes **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc**, ont présenté des sections efficaces  $\sigma_2$  très élevés. En effet, **ZnTFFPc**, présente la valeur la plus importante (4820 GM), tandis que, celle de **ZnTFPPc** a été de l'ordre de 2700 GM. Ainsi, la différence entre les **espaceurs (fluorényle et phényle)** a été bien montrée, les espaceurs **fluorényles** ont apporté une bonne contribution, meilleure que celle des espaceurs **phényle**.

Ces nouveaux composés **ZnTFFPc** et **ZnTFPPc**, ont présenté également une forte capacité de formation d'oxygène singulet  $\Phi_\Delta$  de 40 à 44% ce qui leur permet d'être des candidats prometteurs pour des applications en imagerie biomédicales et en thérapie photodynamique anticancéreuse PDT.



**Figure 27** : Suggestion d'une suite réactionnelle pour obtenir l'antenne **-FI-FI-CHO** avec une double liaison

**Comme perspective à ce travail**, étant donné ces derniers résultats encourageants, nous proposons de synthétiser d'autres phtalocyanines similaire, toujours à base de complexe de zinc **ZnPc** et avec des antennes espaceurs **fluorényles**, possédant des groupes Accepteur **A** de type **-FI-FI-CHO**, mais, cette fois-ci, nous avons choisi, au lieu d'utiliser seulement des liaisons triple rigides, d'introduire une liaison double entre l'**espaceur fluorényle** et l'**unité fluorényle** terminale, dans le but d'obtenir une meilleure conjugaison dans l'ensemble de la molécule. A cet égard, nous avons déjà débuté la synthèse des nouveaux bras correspondants : La figure 27 ci-dessus montre les différentes étapes de synthèses déjà achevées ainsi les deux dernières étapes à finaliser pour obtenir l'antenne optimisée. Puis comme vu précédemment, l'assemblage final sera obtenu par un couplage de Sonogashira entre le cœur phtalocyanine et les quatre bras : La figure 28 montre une perspective sur le couplage de Sonogashira à réaliser.

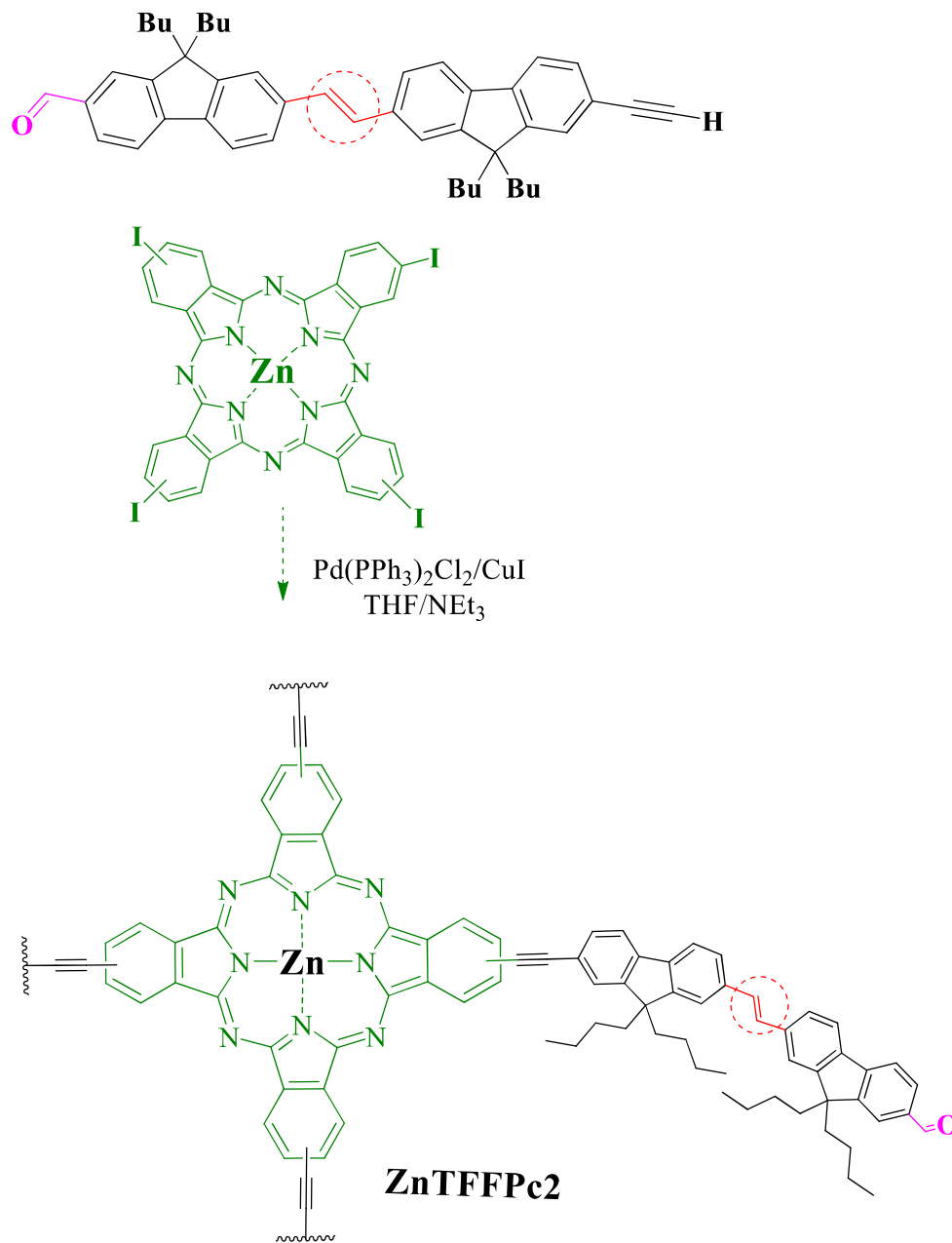


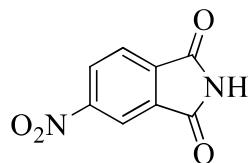
Figure 28 : Suggestion pour une molécule **ZnTFFPc2** à antennes portant la double liaison



## **Experimental Section**



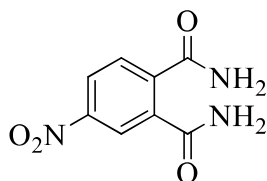
#### 4-nitrophthalimide (1)



In two-necked balloon, to a cold solution of nitric acid (50 ml, 1.19 mol, 4.4 eq) at 0 °C was added a solution of sulfuric acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (200 mL, 0.36 mmol, 13 eq). At the same temperature, phthalimide (40 g, 0.27mol, 1eq) was added in a small fraction and the mixture was stirred for 24 h at room temperature. The yellow precipitate was filtered off, washed with water and recrystallized from ethanol. The isolated 4-nitrophthalimide was dried at 45 °C, obtaining 35 g of compound corresponding to 67% yield.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO)  $\delta$  = 11.82 (s, 1H), 8.61 (dd,  $J$  = 8.2, 2.1 Hz, 1H), 8.44 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 8.07 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H).

#### 4-nitrophthalamide (2)

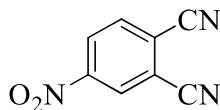


4- nitro-phthalimide (10.3 g, 53.60 mmol, 1 eq) was added to 70 ml of ammonia solution (25%) at 0°C. The mixture was stirred at the same temperature for two hours. Then, the ice bath was removed and the reaction mixture was stirred for 48 h at room temperature. Solution was precipitated in cold water and recrystallized from ethanol to give 8 g of pure compound as a yellow powder (71% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMSO)  $\delta$  = 8.32 (dd,  $J$  = 8.3, 2.4 Hz, 1H), 8.29 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.71 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 7.61 (s, 2H).



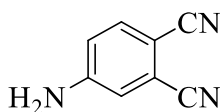
### 4-nitrophthalonitrile (3)



In 60 mL N,N-dimethylformamide stirred at 0-5 °C it was added dropwise thionyl chloride (5.7 ml, 79.17 mmol, 2.4 eq). Over the obtained mixture and under stirring at 0-5 °C, 4-nitrophthalamide (6.9 g, 32.98 mmol, 1 eq) was added and the reaction mixture was kept under stirring 24 h at room temperature. The resulted suspension was filtered and recrystallized from ethanol obtaining 5 g of white solid corresponding to 87% yield.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.67 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1H), 8.60 (dd,  $J$  = 8.6, 2.2 Hz, 1H), 8.08 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H).

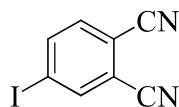
### 4-aminophthalonitrile (4)



To a solution of 4-nitrophthalonitrile (5.5 g, 31.6 mmol, 1 eq) in 100 mL of methanol were added 33 mL of HCl (37%). After heating to reflux, thionyl chloride (13.7 g, 72 mmol, 6 eq) was added in small fractions and the mixture was stirred for 1 h. The solution was cooled to room temperature and precipitated in cold water. The brown solid was filtered off, washed with cold water and recrystallized from benzene to give 4 g of pure compound as a white powder (89%).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.52 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H), 6.94 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H), 6.84 (dd,  $J$  = 8.6, 2.4 Hz, 1H), 4.43 (s, 2H).

### 4-iodophthalonitrile (**5**)

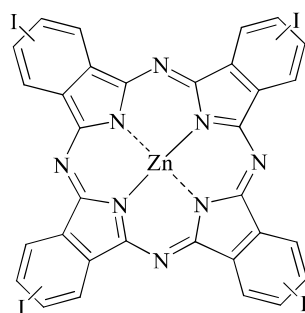


To a mixture of 4-aminophthalonitrile (6 g, 41.91 mmol, 1 eq) in 84 ml of sulfuric acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25%) cooled to -5 °C, was added dropwise a solution of sodium nitrite (62.86 mmol, 4.35 g, 1.5 eq) in 10 ml of water. The reaction mixture was kept under stirring at -5 °C for 1h30. Then, a solution of potassium iodide (8.35 g, 50.29 mmol, 1.2 eq) in 51 ml of water was added to the mixture. Resulting suspension, was allowed to warm to room temperature and was kept under stirring for 2h. The black precipitate was collected by suction filtration, washed with cold water, and dissolved in ethyl acetate. The solution was washed with cold water, NaHCO<sub>3</sub>, cold water, saturated Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, again with water, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated to a small volume. The residue was further purified by chromatography using heptane/dichloromethane (9:1) as eluent, getting **5** as a white solid (5.6 g, 52% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.18 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.13 (dd, *J* = 8.3, 1.7 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 142.6, 142.1, 134.1, 116.9, 115.0, 113.9, 99.8.

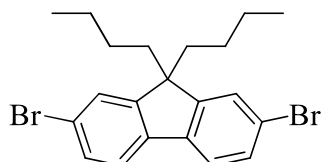
### Tetraiodophthalocyanine 4IZnPc (**6**)



A mixture of 4-iodophthalonitrile (500 mg, 1.97 mmol, 1 eq), anhydrous Zn(OAc)<sub>2</sub> (180 mg, 0.98 mmol, 0.5 eq) in dry DMAE (3 mL) was stirred at 135 °C for 24 h under argon. The blue solution was allowed to cool to room temperature and poured into cold methanol, left for half an hour and the crude product was filtered off. Then, this solid was washed with water and hot methanol, and recrystallized from THF/MeOH (63% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  = 9.32 – 9.22 (m, 4H), 8.73 – 8.64 (m, 4H), 8.41 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 4H).

### 2,7-dibromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene (7)



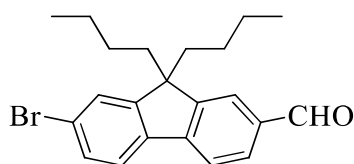
(1) In a round bottom flask, a mixture of commercial fluorene (20 g, 120.3 mmol, 1 eq) and a catalytic amount of iodine (304 mg, 1.2 mmol, 1% eq) was dissolved in dichloromethane (125 ml). To the reaction mixture was added dropwise a solution of bromine (12.6 ml, 240.6 mmol, 2 eq) and DCM (12.5 ml). Then, a solution of sodium thiosulfate was added into the flask. After the total discoloration, the reaction mixture was extracted with brine and DCM. The combined organic layer was dried with anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , filtered, evaporated and recrystallized from ethanol giving 35.9 g **2,7-dibromo-9H-fluorene** as a white powder (92%).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.66 (s, 2H), 7.58 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.56 – 7.47 (m, 2H), 3.84 (s, 2H).

(2) In a round bottom flask, a mixture of **2,7-dibromo-9H-fluorene** (17.6 g, 54.31 mmol, 1 eq),  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (0.9 g, 2.79 mmol, 5% eq) and 1-bromobutane (17.6 mL, 162.9 mmol, 3 eq) was added into a mixture of toluene (70 mL) and 50% NaOH (21.8 mL). The reaction was stirred at 85 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was extracted with water and ethyl acetate. Then the combined organic layer was dried with anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , filtered and evaporated. The residue was further purified by silica chromatography using heptane as eluent; compound **7** was obtained as a colorless crystal (21 g, 88% yield).

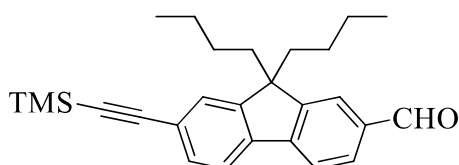
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.55 – 7.50 (m, 2H), 7.49 – 7.42 (m, 4H), 1.96 – 1.87 (m, 4H), 1.09 (h,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 0.69 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H), 0.64 – 0.51 (m, 4H).

### 7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (**8**)



In a Schlenk tube, 2,7-dibromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene (5 g, 11.46 mmol, 1 eq) was dissolved in dry THF (47 mL). The reaction mixture was cooled to  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in liquid nitrogen-acetone bath under argon. At low temperature, *n*-BuLi (7.1 mL, 11.46 mmol, 1 eq) was slowly added to the mixture for 30 min. The system was kept stirring at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 h. Then dry DMF (5 mL) was injected and the reaction was maintained under stirring at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  for another 1 h. The reaction was warmed up slowly to room temperature and was stirred overnight. At last, saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (aq.) was injected to quench the reaction. The mixture was extracted with water and ethyl acetate. After evaporation of the solvents, residue was purified by chromatography on silica gel using heptane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9:1) as eluent system, affording **8** as a white powder (3.8 g, 86% yield).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 10.06 (s, 1H), 7.91 – 7.82 (m, 2H), 7.81 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 7.66 – 7.61 (m, 1H), 7.54 – 7.48 (m, 2H), 2.10 – 1.88 (m, 4H), 1.08 (h,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 0.67 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H), 0.62 – 0.46 (m, 4H).

### 9,9-dibutyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde (**9**)

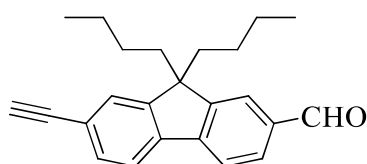


In a Schlenk tube, a mixture of 7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (6.83 g, 17.64 mmol, 1 eq),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (74.3 mg, 0.105 mmol, 0.6% eq) and CuI (10.07 mg, 0.052 mmol, 0.3% eq) was dissolved in a mixture of dry DMF (12 mL),  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  (12 mL) and ethynyltrimethylsilane (3.18 mL, 26.46 mmol, 1.5 eq) under argon. The reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred at  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 48h. After being evaporated, the residue was further purified by chromatography using heptane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) as eluent system. Compound **9** was obtained as a red solid (5.7 g, 80% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9.99 (s, 1H), 7.84 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H), 7.79 – 7.66 (m, 2H), 7.59 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.41 (dd,  $J$  = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 2.05 – 1.84 (m, 4H), 0.95 (h,  $J$  = 7.3 Hz, 4H), 0.57 – 0.40 (m, 10H), 0.20 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 192.3, 152.0, 151.8, 146.7, 139.9, 135.6, 131.4, 130.5, 126.5, 123.2, 123.1, 120.8, 120.3, 105.7, 95.2, 55.3, 40.0, 25.9, 23.0, 13.8, 0.2.

### 9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (10)

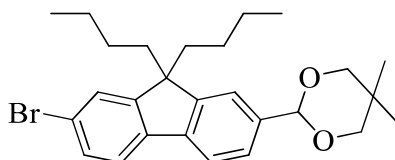


In a round bottom flask, a mixture of 9,9-dibutyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde (2 g, 4.9 mmol, 1 eq) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 g, 14.9 mmol, 3 eq) was dissolved in a mixture of MeOH (20 mL) and DCM (60 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After being filtered and evaporation, the residue was further purified by silica chromatography using heptane as eluent. Compound **10** was obtained as a white powder (1.4 g, 85% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 10.09 (s, 1H), 7.94 – 7.82 (m, 3H), 7.76 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H), 7.57 – 7.51 (m, 2H), 3.22 (s, 1H), 2.12 – 1.93 (m, 4H), 1.10 (h,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 0.68 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H), 0.64 – 0.48 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 192.3, 152.1, 151.8, 146.5, 140.2, 135.7, 131.4, 130.5, 126.7, 123.1, 122.1, 120.9, 120.4, 84.2, 55.3, 39.9, 25.9, 22.9, 13.8.

### 2-(7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane (11)

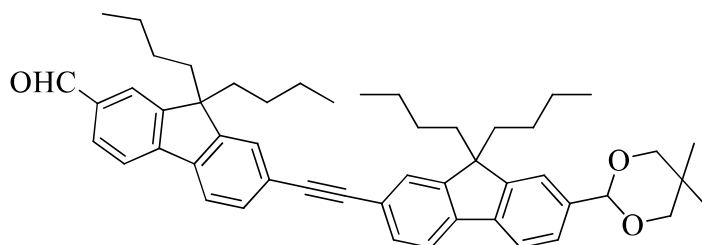


In a Schlenk tube, a mixture of 7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (0.5 g, 1.29 mmol, 1 eq), 2,2-dimethyl-1,3-propanediol (0.26 g, 2.58 mmol, 2 eq) and trifluoroacetic acid

TFA (0.06 ml, 0.78 mmol, 0.6 eq) was dissolved in dry toluene (16 ml) under argon. The reaction was stirred at 90 °C for 17 h. After cooling to room temperature, solvent was evaporated and the residue was further purified by chromatography using heptane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) as eluent system. Compound **11** was obtained as a white powder (0.59 g, 98% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.69 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.61 – 7.50 (m, 2H), 7.50 – 7.42 (m, 3H), 5.48 (s, 1H), 3.88 – 3.79 (m, 2H), 3.75 – 3.67 (m, 2H), 2.04 – 1.90 (m, 4H), 1.36 (s, 3H), 1.10 (h, *J* = 7.4 Hz, 4H), 0.85 (s, 3H), 0.70 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.66 – 0.54 (m, 4H).

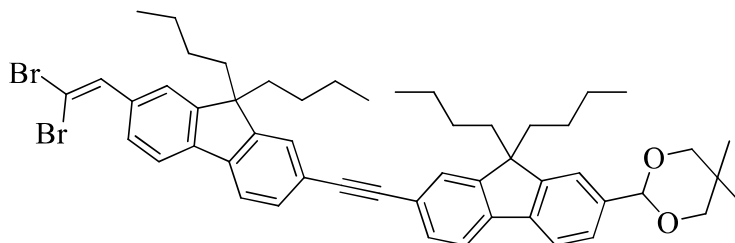
**9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde (12)**



In a Schlenk tube, a mixture of 2-(7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane (427 mg, 0.9 mmol, 1 eq), 9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (448 mg, 1.35 mmol, 1.5 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (38.14 mg, 0.05 mmol, 6% eq) and CuI (9.5 mg, 0.05 mmol, 6% eq) was dissolved in a mixture of dry DMF (4 mL) and dry iPr<sub>2</sub>NH (4 mL) under argon. The reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred at 95 °C for 48 h under argon atmosphere. Then the reaction mixture was cooled down to room temperature and extracted with brine and DCM. After evaporation of the solvents, the residue was further purified by silica chromatography using heptane/DCM (3:2) as eluent; compound **12** was obtained as an orange powder (0.5 g, 77% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 10.10 (s, 1H), 7.93 – 7.84 (m, 3H), 7.80 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.77 – 7.69 (m, 2H), 7.65 – 7.52 (m, 5H), 7.46 (s, 1H), 5.49 (s, 1H), 3.84 (d, *J* = 11.3 Hz, 2H), 3.72 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 2.14 – 1.96 (m, 8H), 1.37 (s, 3H), 1.17 – 1.03 (m, 9H), 0.86 (s, 3H), 0.69 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H), 0.66 – 0.50 (m, 8H).

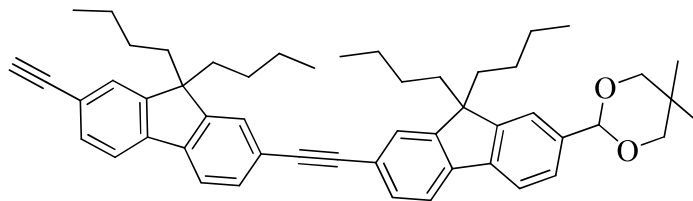
**2-(9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-(2,2-dibromovinyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane (13)**



In a Schlenk tube, a solution of  $\text{PPh}_3$  (572 mg, 2.18 mmol, 2 eq) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) was cooled to 0 °C in ice-water bath. Then,  $\text{CBr}_4$  (723 mg, 2.18 mmol, 2 eq) was added into Schlenk under argon protection in small portions and the reaction was stirred at low temperature for 1h. Then, a mixture of 9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde (787 mg, 1.09 mmol, 1 eq) and distilled  $\text{NEt}_3$  (0.30 mL, 2.18 mmol, 2 eq) in 5 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added into the Schlenk under argon protection. The solution was cooled to room temperature and stirred overnight. After being evaporated, the residue was extracted three times with water and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and the solvent was evaporated. The crude product was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane as an eluent, affording compound **13** as a yellow solid (0.66 g, 69% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.75 – 7.66 (m, 4H), 7.62 – 7.50 (m, 8H), 7.45 (s, 1H), 5.48 (s, 1H), 3.83 (d,  $J$  = 10.8 Hz, 2H), 3.70 (d,  $J$  = 10.9 Hz, 2H), 2.07 – 1.92 (m, 8H), 1.35 (s, 3H), 1.15 – 1.03 (m, 8H), 0.84 (s, 3H), 0.69 (m, 12H), 0.65 – 0.54 (m, 8H).

**2-(9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane (**14**)**

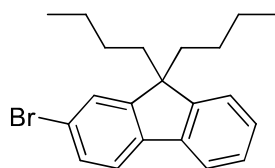


In a Schenck tube, n-BuLi (0.39 mL, 4.16 mmol, 3 eq) was slowly added into a solution of  $^i\text{Pr}_2\text{NH}$  (0.58 mL, 4.16 mmol, 8 eq) in dry THF (4 mL) at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  under an argon stream. After warming up to room temperature, the mixture was injected dropwise into the solution of 2-(9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-(2,2-dibromovinyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane **13** (457 mg, 0.52 mmol, 1 eq) in dry THF (6 mL) at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  using a liquid nitrogen-acetone bath. Stirring was maintained at low temperature for 1 h, then the reaction was quenched with saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The bath was removed and the reaction was allowed to warm to room temperature under stirring. The solution was extracted with ethyl acetate and the combined organic layers were dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was evaporated and the residue was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane as an eluent, affording **14** as a yellow solid (209 mg, 56% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.75 – 7.62 (m, 4H), 7.61 – 7.50 (m, 6H), 7.50 – 7.42 (m, 2H), 5.47 (s, 1H), 3.82 (d,  $J$  = 10.9 Hz, 2H), 3.70 (d,  $J$  = 10.9 Hz, 2H), 3.16 (s, 1H), 2.07 – 1.90 (m, 8H), 1.35 (s, 3H), 1.15 – 1.03 (m, 8H), 0.83 (s, 3H), 0.73 – 0.53 (m, 20H).



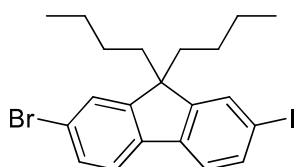
### 2-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene (15)



In a round bottom flask, a mixture of commercial 2-bromo-9H-fluorene (20 g, 81.97 mmol, 1 eq), Bu<sub>4</sub>NBr (1.32 g, 4.09 mmol, 5% eq) and commercial 1-bromobutane (26.53 mL, 245.91 mmol, 3 eq) was added into a mixture of toluene (100 mL) and 50% NaOH (32 mL). The reaction was stirred at 85 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was extracted with brine and DCM. Then the combined organic layer was dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub>, filtered and evaporated. The residue was further purified by silica chromatography using heptane as eluent. Compound **15** was obtained as a white powder (24.3 g, 83% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.71 – 7.65 (m, 1H), 7.57 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 3H), 2.03 – 1.88 (m, 4H), 1.15 – 1.02 (m, 4H), 0.69 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H), 0.65 – 0.51 (m, 4H).

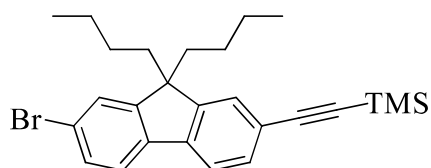
### 2-bromo-9,9-dibutyl-7-iodo-9H-fluorene (16)



In a three-neck flask, compound **15** (5 g, 14 mmol, 1 eq) was dissolved in a solution of AcOH (200 ml) and 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (18 ml). Then I<sub>2</sub> (2.13 g, 8.39 mmol, 0.6 eq) and KIO<sub>3</sub> (0.6 g, 2.8 mmol, 0.2 eq) was added into the mixture. The reaction was stirred at 80°C for 2.5 h. After being washed with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub>(aq.), the crude mixture was dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub>, filtered and evaporated then further purified by silica chromatography using DCM/heptane (1:1) as eluent. After evaporation of the solvent, compound **16** was obtained as a white powder (5.6 g, 83% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.66 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 2.01 – 1.84 (m, 4H), 1.09 (h, *J* = 7.4 Hz, 4H), 0.69 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.64 – 0.48 (m, 4H).

**((7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (17)**

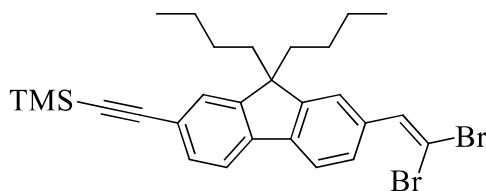


In a Schlenk tube, a mixture of compound **16** (0.5 g, 1 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (14 mg, 0.02 mmol, 2% eq) and CuI (3.9 mg, 0.02 mmol, 2% eq) was dissolved in a mixture of dry THF (4 mL), dry iPr<sub>2</sub>NH (4 mL) and ethynyltrimethylsilane (0.14 mL, 1.03 mmol, 1 eq) under argon. The reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred at room temperature for 48 h under argon atmosphere. Then the reaction mixture was cooled down to room temperature and washed with brine. After evaporation of solvent, residue was further purified by silica chromatography using DCM/heptane (3:7) as eluent. Compound **17** was obtained as a brown powder (0.32g, 70% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.69 – 7.62 (m, 2H), 7.61 – 7.57 (m, 1H), 7.46 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.41 (dd, *J* = 4.9, 3.5 Hz, 2H), 2.01 – 1.84 (m, 4H), 1.08 (h, *J* = 7.5 Hz, 4H), 0.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.62 – 0.47 (m, 4H), 0.29 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 153.4, 150.0, 140.5, 140.0, 135.9, 132.0, 131.2, 126.1, 121.9, 121.7, 119.6, 105.9, 94.3, 93.1, 55.3, 40.1, 25.8, 23.0, 13.8, 0.1.

**((9,9-dibutyl-7-(2,2-dibromovinyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (20)**



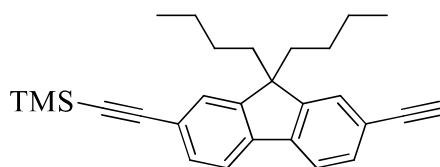
In a Schlenk tube, a solution of PPh<sub>3</sub> (1.95 g, 7.45 mmol, 2 eq) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) was cooled to 0 °C in ice-water bath. Then, CBr<sub>4</sub> (2.47 g, 7.45 mmol, 2 eq) was added into Schlenk under argon protection in small portions and the reaction was stirred at low temperature for 30 min. Then, a mixture of 9,9-dibutyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde (1.5 g, 3.72 mmol, 1 eq) and distilled NEt<sub>3</sub> (1 mL, 7.45 mmol, 2 eq) in 5 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added onto the Schlenk under argon protection. The solution was cooled to room temperature

and stirred overnight. After being evaporated, the residue was filtered and extracted three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was evaporated. The crude product was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane as an eluent, affording compound **20** as a yellow oil (1.3 g, 62% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.68 – 7.63 (m, 2H), 7.62 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.57 – 7.49 (m, 3H), 2.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 1.12 (h, *J* = 7.3 Hz, 4H), 0.74 – 0.55 (m, 10H), 0.37 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 151.1, 140.9, 140.8, 137.3, 134.4, 131.3, 127.5, 126.6, 126.42, 123.0, 122.0, 120.0, 119.9, 106.3, 94.4, 89.2, 55.2, 40.2, 26.0, 23.1, 14.0, 0.2.

**((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (21)**

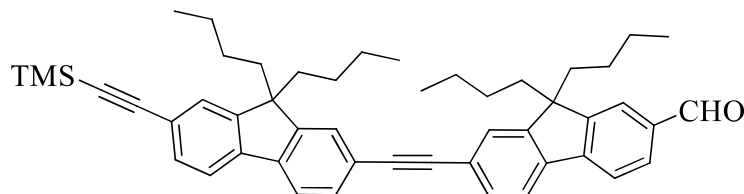


In a Schlenk tube, ((9,9-dibutyl-7-(2,2-dibromovinyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane **20** (732 mg, 1.31 mmol, 1 eq) was dissolved in THF (15 ml). The reaction mixture was cooled to -78 °C using a liquid nitrogen-acetone bath. Then, Lithium diisopropylamide LDA (0.53 mL, 10.48 mmol, 3 eq) was added dropwise into Schenk under argon. The reaction mixture was stirred at low temperature for 2 h then quenched with saturated NH<sub>4</sub>Cl. The bath was removed and the reaction was allowed to warm to room temperature under stirring. After warming up to room temperature, the solution was extracted with ethyl acetate and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated and the residue was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane as an eluent, affording **21** as a colorless oil (0.5 g, 95% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.67 – 7.60 (m, 2H), 7.53 – 7.43 (m, 4H), 3.16 (s, 1H), 2.03 – 1.91 (m, 4H), 1.09 (h, *J* = 7.4 Hz, 4H), 0.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.64 – 0.48 (m, 4H), 0.31 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 151.0, 141.1, 140.7, 131.3, 128.4, 128.2, 126.5, 126.3, 121.9, 120.8, 119.9, 119.9, 106.0, 94.4, 84.6, 84.5, 55.1, 40.1, 25.8, 23.0, 13.8, 0.1.

**9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde (18)**

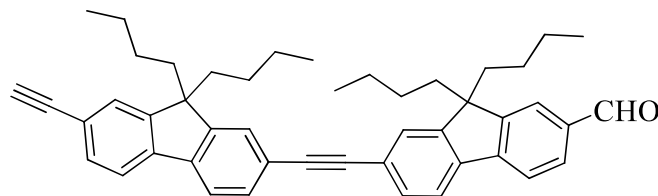


a mixture of 7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde **8** (0.53 mg, 1.37 mmol, 1 eq), ((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane **21** (0.82 mg, 2.06 mmol, 1.5 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (28.9 mg, 0.04 mmol, 3% eq) and CuI (3.9 mg, 0.02 mmol, 1.5% eq) was dissolved in a mixture of dry DMF (6 mL) and dry iPr<sub>2</sub>NH (6 mL) under argon. The reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred at 95 °C for 48 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, the solvents were evaporated and the residue was further purified by silica chromatography using heptane/DCM (7:2) as eluent; compound **18** was obtained as a yellow solid (490 mg, 51% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 10.08 (s, 1H), 7.92 – 7.82 (m, 3H), 7.78 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.71 – 7.53 (m, 6H), 7.48 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.44 (s, 1H), 2.13 – 1.94 (m, 8H), 1.09 (h, *J* = 7.5 Hz, 8H), 0.72 – 0.63 (m, 12H), 0.64 – 0.51 (m, 8H), 0.29 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 192.2, 152.2, 151.9, 151.8, 151.2, 150.9, 147.8, 147.4, 146.7, 140.9, 139.7, 135.6, 131.3, 130.9, 130.8, 130.8, 130.6, 126.3, 126.1, 125.9, 123.5, 123.1, 121.8, 121.8, 121.0, 120.3, 120.1, 119.8, 94.4, 91.5, 90.4, 55.3, 55.2, 40.3, 40.1, 25.9, 25.9, 23.1, 23.0, 13.8, 13.8, 0.1.

### 9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluorene-2-yl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde (**19**)

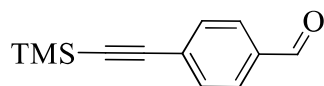


A mixture of 9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-9H-fluorene-2-yl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde **18** (218 mg, 0.31 mmol, 1 eq) and  $K_2CO_3$  (128 mg, 0.93 mmol, 3 eq) was dissolved in a mixture of MeOH (20 mL) and DCM (60 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After being filtered and evaporation, the residue was further purified by silica chromatography using heptane/ DCM (7:3) as an eluent system. Compound **19** was obtained as a yellow solid (193 g, 98% yield).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 10.08 (s, 1H), 7.92 – 7.82 (m, 3H), 7.78 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.73 – 7.54 (m, 6H), 7.53 – 7.46 (m, 2H), 3.16 (s, 1H), 2.13 – 1.94 (m, 8H), 1.09 (h,  $J$  = 7.4 Hz, 8H), 0.73 – 0.60 (m, 12H), 0.64 – 0.49 (m, 8H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 192.2, 152.2, 151.8, 151.2, 151.0, 146.7, 140.7, 139.7, 135.6, 131.3, 130.9, 130.8, 130.6, 126.5, 126.1, 126.0, 123.4, 123.1, 121.9, 120.9, 120.8, 120.3, 120.1, 119.9, 91.4, 90.5, 84.5, 55.3, 55.2, 40.2, 40.1, 25.9, 25.8, 23.0, 23.0, 13.8, 13.8.

### 4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyde (**22**)

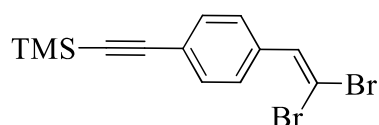


In a Schlenk tube, to a mixture of 4-bromobenzaldehyde (10 g, 54 mmol, 1 eq),  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (227 mg, 0.32 mmol, 0.6% eq) and CuI (60.4 mg, 0.32 mmol, 0.6% eq) were added  $NEt_3$  (30 mL), THF (30 mL) and ethynyltrimethylsilane (11.21 mL, 81.07 mmol, 1.5 eq) under argon, successively. Then the system was degassed by freeze-pump-thaw twice and heated overnight at 45 °C. After being evaporated, residue was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane/ $CH_2Cl_2$  (7:3) as an eluent system, affording compound **22** as a yellow solid (7.5 g, 68% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 10.00 (s, 1H), 7.82 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.60 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 0.27 (s, 9H).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.99 (s, 1H), 8.04 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 7.81 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 1H), 7.59 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 7.54 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 0.27 (s, 9H).

**((4-(2,2-dibromovinyl)phenyl)ethynyl)trimethylsilane (23)**

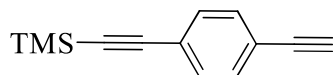


In a Schlenk tube, a solution of  $\text{PPh}_3$  (7.77 g, 29.65 mmol, 2 eq) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 mL) was cooled to 0 °C in ice-water bath. Then,  $\text{CBr}_4$  (9.83 g, 29.64 mmol, 2 eq) was added into Schlenk under argon protection in small portions and the reaction was stirred at low temperature for 30 min. Then, a mixture of 4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyde (3 g, 14.82 mmol, 1 eq) and distilled  $\text{NEt}_3$  (4 mL, 29.64 mmol, 2 eq) in 20 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added to the Schlenk under argon protection. The solution was cooled to room temperature and stirred overnight. After being evaporated, the residue was filtered and extracted three times with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried with  $\text{MgSO}_4$ , filtered and the solvent was evaporated. The crude product was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane as eluent, affording compound **23** as a yellow powder (4 g, 75% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.51 – 7.42 (m, 5H), 0.26 (s, 9H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 136.2, 135.2, 131.9, 128.2, 123.3, 104.6, 95.8, 90.4, 0.0.

**((4-ethynylphenyl)ethynyl)trimethylsilane (24)**

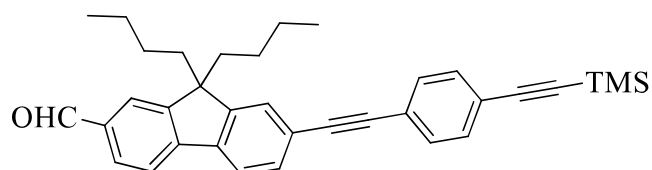


LDA (1 mL, 9.54 mmol, 3 eq) was added dropwise to a cold (-78 °C) solution of ((4-(2,2-dibromovinyl)phenyl)ethynyl)trimethylsilane (1.14 g, 3.18 mmol, 1 eq) in dry THF (10 mL) using a liquid nitrogen-acetone bath. The reaction mixture was stirred at low temperature for 2h, then quenched with saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The bath was removed and the reaction was allowed to warm to room temperature under stirring. The solution was extracted with ethyl acetate and

dried with  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was evaporated and the residue was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane as eluent, affording **24** as a yellow powder (0.52 g, 82% yield).

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.42 (s, 4H), 3.16 (s, 1H), 0.26 (s, 9H).

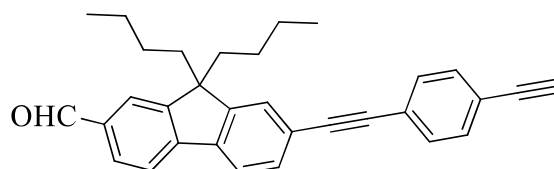
**9,9-dibutyl-7-((4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde (25)**



In a Schlenk tube, to a mixture of ((4-ethynylphenyl)ethynyl)trimethylsilane **24** (420 mg, 2.11 mmol, 1.5 eq),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (49 mg, 0.07 mmol, 5% eq) and  $\text{CuI}$  (13.4 mg, 0.07 mmol, 5% eq) were successively added DMF (15 mL),  $^i\text{Pr}_2\text{NH}$  (15 mL) and 7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde **8** (2.2 g, 5.1 mmol, 4 eq) under argon. The system was degassed by freeze-pump-thaw twice and heated for 2 days at 95 °C. After cooling to room temperature, the mixture was extracted with DCM and the combined organic layers were dried with  $\text{MgSO}_4$ . Volatiles were evaporated and the residue was further purified by silica chromatography using heptane as eluent. Compound **25** was obtained as a yellow solid (500 mg, 70%).

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 10.07 (s, 1H), 7.94 – 7.71 (m, 4H), 7.60 – 7.44 (m, 5H), 7.41 – 7.31 (m, 1H), 2.11 – 1.96 (m, 4H), 1.16 – 1.00 (m, 4H), 0.72 – 0.62 (m, 6H), 0.62 – 0.46 (m, 4H), 0.27 (s, 9H).

**9,9-dibutyl-7-((4-ethynylphenyl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde (26)**



In a two necked flask, to a solution of compound **25** (206 mg, 0.409 mmol, 1 eq) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (12 mL) and MeOH (4 mL), was added  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (169 mg, 1.23 mmol, 3 eq). The mixture was stirred

overnight at room temperature. Then, the solution was filtered and the organic layer was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dried with  $\text{MgSO}_4$ , and solvents were evaporated. The residue was further purified by chromatography using heptane as eluent to yield (138 mg, 78%) of pure **26** as a yellow solid.

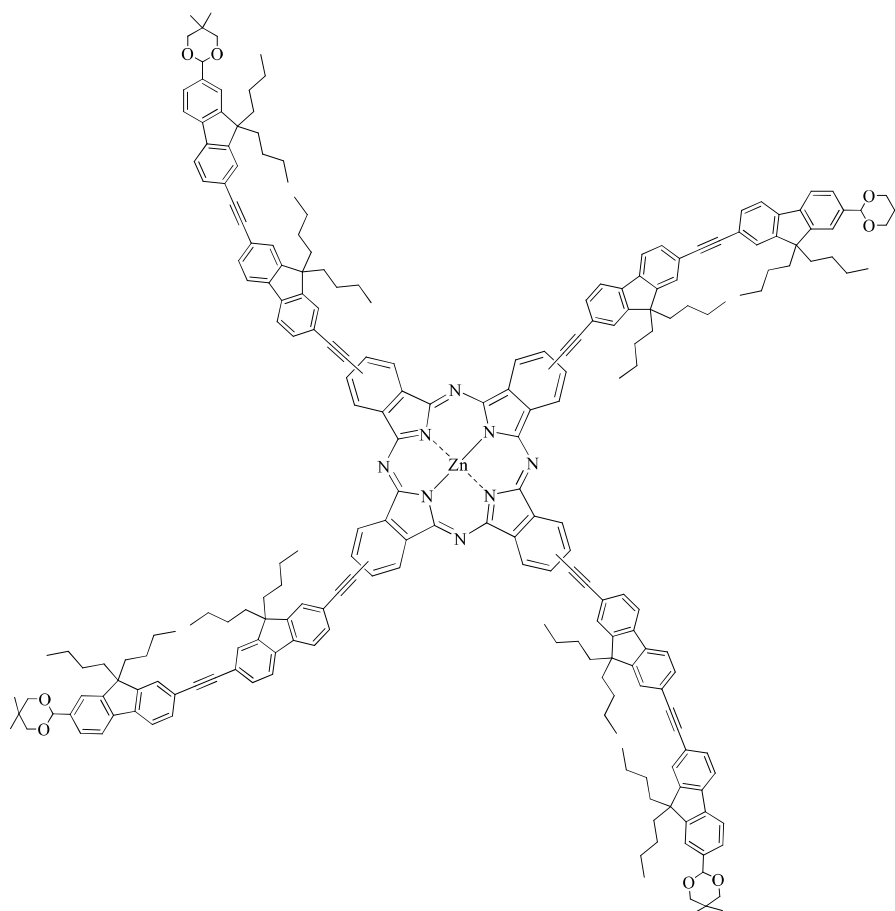
**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 10.07 (s, 1H), 7.92 – 7.81 (m, 3H), 7.80 – 7.73 (m, 1H), 7.58 – 7.47 (m, 6H), 3.19 (s, 1H), 2.13 – 1.96 (m, 4H), 1.15 – 1.03 (m, 4H), 0.70 – 0.64 (m, 6H), 0.63 – 0.47 (m, 4H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 192.2, 152.2, 151.8, 139.9, 135.6, 146.6, 135.6, 134.2, 132.1, 131.6, 131.5, 130.9, 130.5, 126.2, 123.1, 123.0, 121.4, 120.9, 120.3, 89.9, 79.0, 55.3, 40.0, 25.9, 22.9, 13.7.

**HRMS-ESI (m/z):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}$ )  $m/z$  = 431.23694 (calcd: 431.2372).

**Anal. Calcd. (%)** for ( $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}$ ): C, 89.26; H, 7.02. **Found:** C, 87.09; H, 7.36.

### Protected Phthalocyanine (ZnTFFPc)

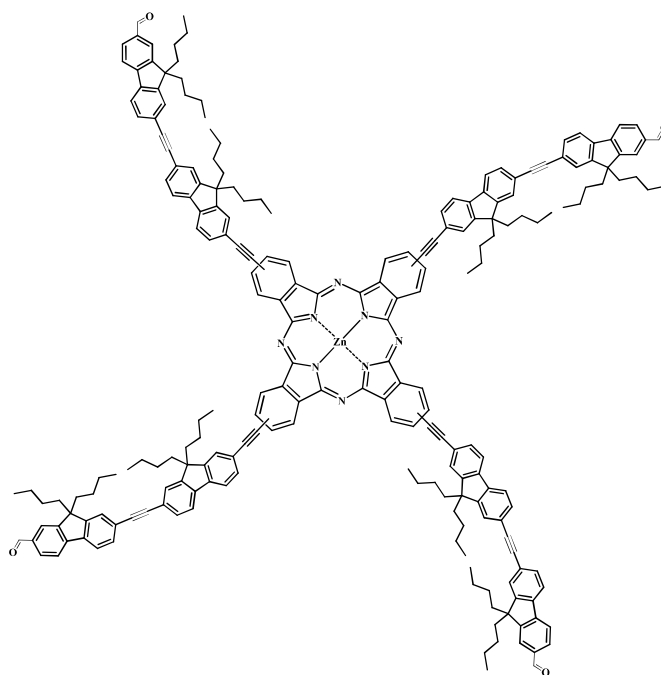




In a Schlenk tube, to a mixture of zinc (II) tetraiodophthalocyaninate (52.4 mg, 0.048 mmol, 1 eq), compound **14** (208 mg, 0.290 mmol, 6 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.03 mg, 0.29 x 10<sup>-2</sup> mmol, 6% eq) and CuI (0.55 mg, 0.29 x 10<sup>-2</sup> mmol, 0.6% eq) were added dry THF (7 mL) and dry NEt<sub>3</sub> (7 mL) under argon. Then, the system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred overnight at room temperature. After being evaporated, the suspension was poured into cold methanol. The dark green precipitate was then filtered off and washed with hot methanol. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using heptane/THF (3:1) as an eluent system and then recrystallized from MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The protected phthalocyanine was obtained as a green solid (70 mg, 41% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF) δ = 9.44 – 8.08 (m, 12H), 8.21 – 7.89 (m, 22H), 7.77 – 7.40 (m, 26H), 5.51 (s, 4H), 3.81 (d, *J* = 10.5 Hz, 8H), 3.72 (d, *J* = 10.6 Hz, 8H), 2.35 – 1.94 (m, 32H), 1.28 – 1.07 (m, 32H), 0.94 – 0.89 (m, 32H), 0.88 – 0.82 (m, 24H), 0.79 – 0.66 (m, 48H).

### ZnTFFPc



In a Schlenk tube, to a mixture of zinc (II) tetraiodophthalocyaninate (14.27 mg, 0.013 mmol, 1eq), 9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluorene-2-yl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde **19** (50 mg, 0.079 mmol, 6 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.18 mg, 0.26 x 10<sup>-3</sup> mmol, 2% eq) and CuI (0.05 mg, 0.26 x 10<sup>-3</sup> mmol, 2% eq) were added dry THF (5 mL) and dry NEt<sub>3</sub> (5 mL) under argon. Then, the system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred overnight

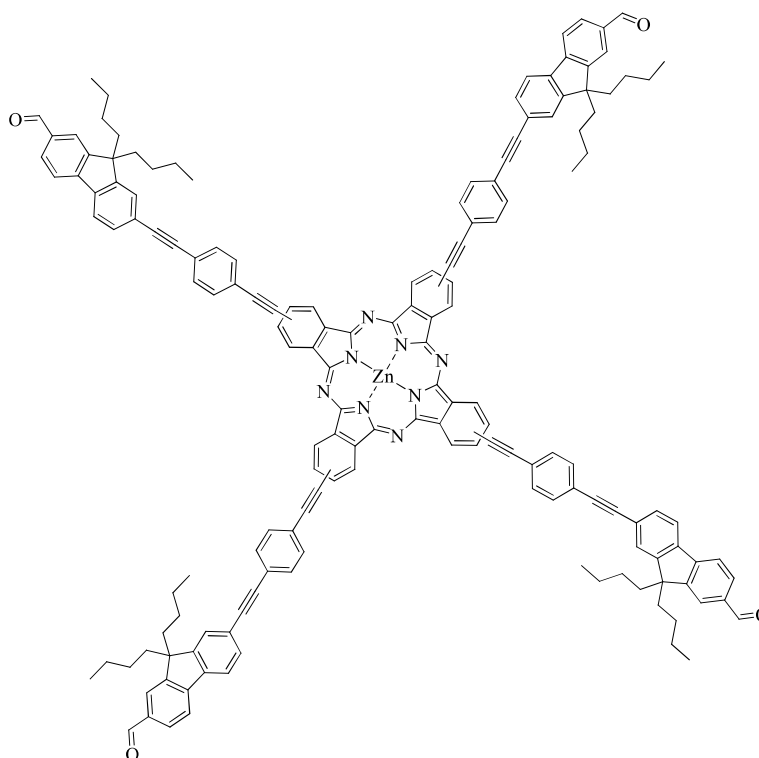
at room temperature. After being evaporated, the suspension was poured into cold methanol. The dark green precipitate was then filtered off and washed with hot methanol. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using heptane/THF (3:2) as an eluent system and washed with pentane. **ZnTFPPc** was obtained as a green solid (32 mg, 78% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, THF)  $\delta$  = 10.06 (s, 4H), 9.32 – 9.11 (m, 4H), 9.11 – 8.85 (m, 4H), 8.33 – 8.19 (m, 4H), 8.05 (d,  $J$  = 5.1 Hz, 4H), 8.02 – 7.82 (m, 28H), 7.81 – 7.71 (m, 8H), 7.70 – 7.61 (m, 8H), 2.57 – 2.45 (m, 16H), 2.25 – 2.13 (m, 16H), 1.49 – 1.31 (m, 16H), 1.20 – 1.10 (m, 16H), 0.96 – 0.79 (m, 40H), 0.74 – 0.59 (m, 40H).

**HRMS-MALDI (m/z):**  $[M]^+$  (C<sub>220</sub> H<sub>208</sub> N<sub>8</sub> O<sub>4</sub> Zn): m/z = 3089.56045 (calcd: 3089.597).

**Anal. Calcd. (%)** for C<sub>220</sub> H<sub>208</sub> N<sub>8</sub> O<sub>4</sub> Zn: C, 85.42; H, 6.78; N, 3.62. **Found:** C, 81.44; H, 7.04; N, 3.05.

### ZnTFPPc



In a Schlenk tube, to a mixture of zinc (II) tetraiodophthalocyaninate (29 mg, 0.027 mmol, 1 eq), 9,9-dibutyl-7-((4-ethynylphenyl)ethynyl)-9H-fluorene-2-carbaldehyde **26** (70 mg, 0.162 mmol, 6 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.14 mg, 1.62 x 10<sup>-2</sup> mmol, 6% eq) and CuI (0.3 mg, 1.62 x 10<sup>-2</sup> mmol, 6% eq) were added dry THF (10 mL) and dry NEt<sub>3</sub> (10 mL) under argon.

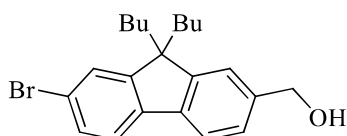
Then, the system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred for 48 h at room temperature. After being evaporated, the suspension was poured into cold methanol. The dark green precipitate was then filtered off and washed with hot methanol. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using heptane/THF (9:1) as an eluent system and washed with pentane. **ZnTFPPc** was obtained as a green solid (34 mg, 55% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, THF)  $\delta$  = 10.07 (s, 4H), 9.20 – 9.02 (m, 4H), 9.01 – 8.86 (m, 4H), 8.28 – 8.12 (m, 4H), 8.01 (s, 4H), 7.99 – 7.87 (m, 16H), 7.86 – 7.72 (m, 16H), 7.70 – 7.59 (m, 4H), 2.28 – 2.10 (m, 16H), 1.23 – 1.06 (m, 16H), 0.79 – 0.57 (m, 40H).

**HRMS-MALDI (m/z):**  $M^+$ (C<sub>160</sub> H<sub>128</sub> N<sub>8</sub> O<sub>4</sub> <sup>64</sup>Zn): m/z = 2288.93445 (calcd: 2288.937).

**Anal. Calcd. (%)** for C<sub>160</sub> H<sub>128</sub> N<sub>8</sub> O<sub>4</sub> Zn: C, 83.84; H, 5.63; N, 4.89. **Found:** C, 81.55; H, 5.17; N, 4.47.

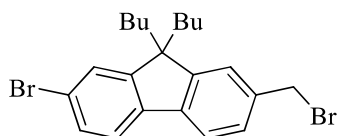
#### (7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)methanol (**27**)



In a Schlenk tube, a mixture of NaBH<sub>4</sub> (235 mg, 5.19 mmol, 1.2 eq) and 7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde **8** (1.6 g, 4.26 mmol, 1 eq) was dissolved in EtOH (50 mL) at 0 °C under argon. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 1 h. After warming up to room temperature, the reaction was stirred for another 2 h at room temperature. The mixture was then extracted with EtOAc/water, and washed with brine. After evaporation of the solvents, the residue was further purified by chromatography using heptane/DCM (4:1) as eluent and compound **27** was obtained as a white powder (1.9 g, 95% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.67 (t, J = 4.2 Hz, 1H), 7.56 (dd, J = 6.3, 2.4 Hz, 1H), 7.49 – 7.45 (m, 2H), 7.36 – 7.34 (m, 2H), 4.80 (s, 2H), 2.02 – 1.90 (m, 4H), 1.66 (s, 1H), 1.17 – 1.04 (m, 4H), 0.70 (t, J = 7.5 Hz, 6H), 0.66 – 0.55 (m, 4H).

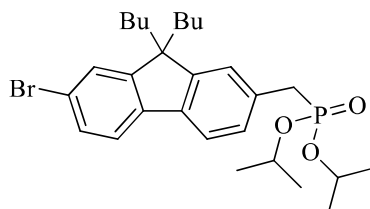
### 2-bromo-7-(bromomethyl)-9,9-dibutyl-9H-fluorene (**28**)



In a Schlenk tube, NBS (1 g, 4.26 mmol, 1.2 eq) was slowly added into a solution of compound **27** (1.5 g, 3.87 mmol, 1 eq) and PPh<sub>3</sub> (1.1 g, 4.26 mmol, 1.1 eq) in dry THF (30 mL) at 15 °C under an argon stream. The mixture was stirred for 1 h and then quenched with cold water. The mixture was extracted with DCM and washed with brine. After evaporation of the solvents, the residue was further purified by chromatography using heptane/DCM (4:1) as eluent and compound **28** was obtained as a white powder (0.7 g, 32% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.64 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.58–7.55 (m, 1H), 7.50–7.46 (m, 2H), 7.40–7.34 (m, 2H), 4.62 (s, 2H), 2.04–1.88 (m, 4H), 1.16–1.05 (m, 4H), 0.71 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 0.65–0.54 (m, 4H).

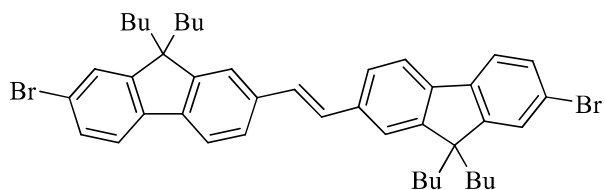
### Diisopropyl ((7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)methyl)phosphonate (**29**)



In a Schlenk tube, compound **28** (1.26 g, 2.79 mmol) and commercial triisopropyl phosphite (4.14 mL) were successively added under an argon stream. The reaction was refluxed for 3 h at 65 °C. The excess of triisopropyl phosphite was removed under reduced pressure. Then the crude was purified by chromatography using DCM as eluent and compound **29** was obtained as a white powder (1.45 g, 97% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.59 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.56 – 7.53 (m, 1H), 7.47 – 7.44 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 4.69 – 4.59 (m, 2H), 3.21 (d, *J* = 21.7 Hz, 2H), 2.03 – 1.92 (m, 4H), 1.23 (dd, *J* = 31.3, 6.1 Hz, 12H), 1.13 – 1.03 (m, 4H), 0.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.64 – 0.53 (m, 4H).

**(E)-1,2-bis(7-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethene (30)**



In a Schlenk tube, a mixture of compound **29** (1 g, 1.86 mmol, 1 eq) and 7-bromo-9,9 dibutyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde **8** (0.79 g, 2.054 mmol, 1.1 eq) was dissolved in dry THF (9 mL). Then a solution of t-BuOK (7.46 g, 0.83 mmol, 4 eq) in dry THF (13 mL) was added carefully into the Schlenk tube at 0 °C under an argon stream. After stirring at 0 °C for 1 hour, the cooling bath was removed, saturated NH<sub>4</sub>Cl (aq) was added into the Schlenk tube and the mixture was extracted with ethyl acetate and water. The combined organic layers were dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvents, the residue was further purified by chromatography using heptane/DCM (4:1) as eluent and compound **30** was obtained as a white powder (1.16 g, 94% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.65 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 7.56 – 7.53 (m, 4H), 7.50 (s, 2H), 7.47 – 7.45 (m, 4H), 7.34 – 7.24 (m, 2H), 2.05 – 1.93 (m, 8H), 1.15 – 1.06 (m, 8H), 0.69 (t, J = 5.6 Hz, 12H), 0.65 – 0.57 (m, 8H).

## Références

- (1) Yao, D.; Zhang, X.; Abid, S.; Paul-Roth, C. O. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2017**, *338*, 96–103.
- (2) Abid, S.; Ben Hassine, S.; Sun, Z.; Richy, N.; Camerel, F.; Jamoussi, B.; Blanchard-Desce, M.; Mongin, O.; Paul, F.; Paul-Roth, C. *Macromolecules* **2021**, *54*, 6726–6744.
- (3) Paul-Roth, C.; Rault-Berthelot, J.; Simonneaux, G. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 12169–12175.
- (4) Drouet, S.; Paul-Roth, C. O.; Simonneaux, G. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2975–2981.
- (5) Paul-Roth, C. O.; Williams, J. A. G.; Letessier, J.; Simonneaux, G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4317–4322.
- (6) Yao, D.; Zhang, X.; Mongin, O.; Paul, F.; Paul-Roth, C. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 5583–5597.
- (7) Yao, D.; Zhang, X.; Triadon, A.; Richy, N.; Mongin, O.; Blanchard-Desce, M.; Paul, F.; Paul-Roth, C. O. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 2635–2647.
- (8) Abid, S.; Ben Hassine, S.; Sun, S.; Richy, N.; Camerel, F.; Jamoussi, B.; Blanchard-Desce, M.; Mongin, O.; Paul, F.; Paul-Roth, C. *Macromolecules* **2021**, *54*, 6726–6744.
- (9) Sasaki, S.; Drummen, G. P. C.; Konishi, G. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2731–2743.
- (10) Maya, E. M.; Haisch, P.; Vázquez, P.; Torres, T. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4397–4404.
- (11) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron* **1975**, *16*, 4467–4470.
- (12) Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron* **1972**, *13*, 3769–3772.



**Chapitre 2**  
**Synthèses et Etudes de Nouveaux**  
**Dendrimères de Phtalocyanines**  
**Fluorescents à Antennes**  
**Fluorényles**





## 1 Introduction

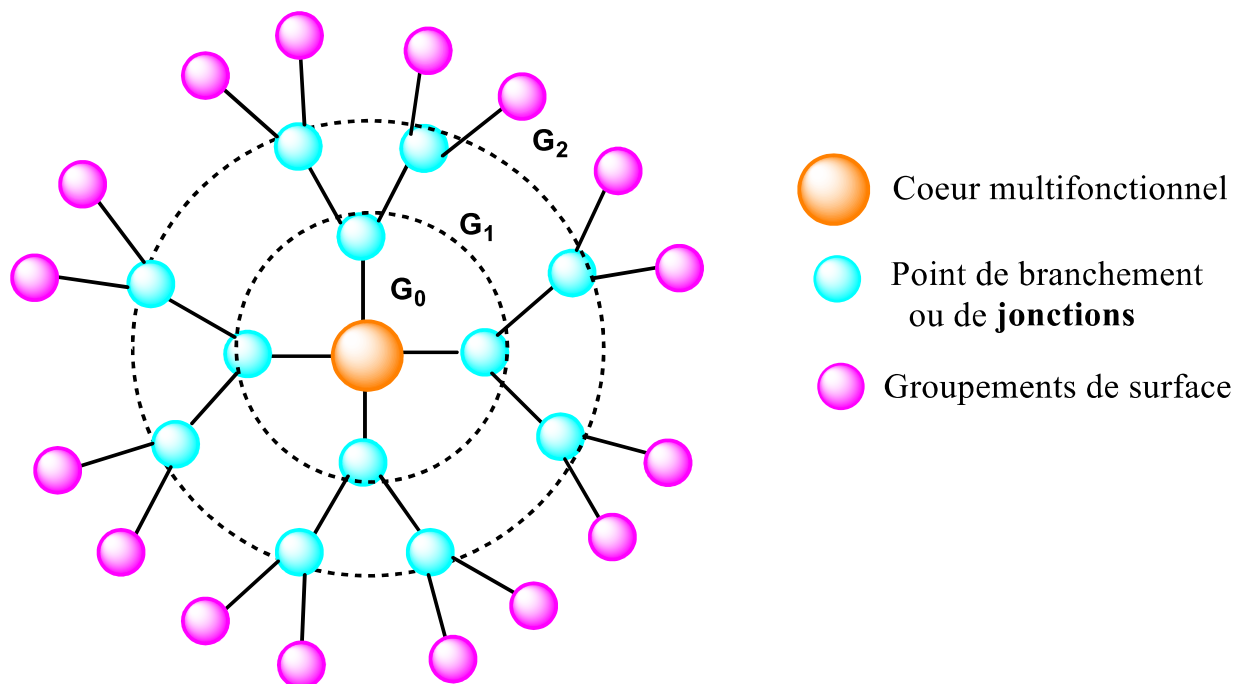
### 1.1 Généralité sur les dendrimères

Les dendrimères sont des macromolécules tridimensionnelles synthétiques monodispersées, de structure et de taille bien définie, multivalentes et hyper-ramifiées. L'idée revient à Paul Flory en 1940, lorsqu'il a introduit le concept de structure polymérique hyperbranchée tridimensionnelle.<sup>1</sup> Bien plus tard, en 1978, le scientifique allemand Fritz Vogtle et *coll.*<sup>2</sup> ont synthétisé des molécules polyamines qu'ils nomment « molécules en cascade ». Ensuite, le terme « **dendrimère** » a été proposé par Newkome<sup>3</sup> et Tomalia<sup>4</sup> en 1985, sur la base des mots grecs « dendros » qui signifie « arbre » ou « branche » et « meros » qui signifie « partie ». Ils ont ainsi rapporté la synthèse des premiers dendrimères selon un processus itératif divergent, nommés respectivement « arborols » et poly(amidoamine) noté « PAMAM ».

Structurellement parlant, un dendrimère est généralement de forme globulaire ou pseudo-globulaire, composé de trois composants principaux : (i) le **noyau central polyfonctionnel** d'où émane le dendrimère, (ii) les **unités de ramification répétitives** qui se lient chimiquement les unes aux autres de façon arborescente et ainsi permettent la croissance de dendrimère dans des couches radiales géométriquement organisées appelées **générations (G)**, et (iii) la **périphérie** qui consiste en une distribution dense des groupes terminaux à la surface (Figure 1). Ces derniers groupements interagissent principalement avec l'environnement extérieur et constituent l'une des unités les plus importantes pour déterminer les propriétés finales du dendrimère.<sup>5</sup>

En général, chaque couche d'unité de branchement supplémentaire double le nombre de groupement périphérique et augmente le nombre de génération du dendrimère (Figure 1).<sup>6</sup> Le choix du cœur multifonctionnel et des unités de ramifications aura un effet important sur la densité des groupes de surface présentés à chaque génération.<sup>7</sup> A titre d'exemple, un dendrimère de troisième génération (**G3**) à noyau tri-fonctionnel aura 48 groupes périphériques, tandis qu'un dendrimère doté d'un noyau tétra-fonctionnel en aura 64.<sup>4,5</sup>

La flexibilité du cœur central et des branches aura aussi un impact sur la structure du dendrimère. Les unités à liaisons flexibles conduisent à des dendrimères globulaires compacts cela est dues aux branches flexibles qui se replient sur elles-mêmes formant des cavités internes qui peuvent être utilisées pour encapsuler de petites molécules d'intérêt. Tandis que les unités à liaisons multiples et rigides conduisent à des dendrimères de grande taille, plus ouverte.<sup>8</sup>



**Figure 1** : Représentation schématique des unités constitutives d'un **dendrimère**

## 1.2 Historique de la synthèse des dendrimères

En 1985, Tomalia a rapporté la synthèse de la première famille de dendrimères selon un processus itératif divergent, nommés respectivement « arborols » et poly(amidoamine) « PAMAM » de la première génération à la dixième.<sup>4</sup> Peu de temps après, des dendrimères tels que les dendrimères polyéther,<sup>9</sup> les dendrimères polypropylamine,<sup>10</sup> les dendrimères polypeptidiques<sup>11</sup> et les dendrimères phosphoreux<sup>12</sup> etc.<sup>13,14</sup> ont été élaborés. De nos jours, plus de 100 types de dendrimères différents ont été rapportés avec une diversité impressionnante du noyaux, des unités répétitives et des fonctionnalités terminales, allant des hydrocarbures purs aux peptides ou aux composés de coordination.<sup>15,16</sup>

### 1.2.1 Méthodes de synthèse

La chimie des dendrimères suscite un grand intérêt et fait l'objet d'un développement constant depuis plusieurs décennies, compte tenu des vastes champs d'application des dendrimères, que ce soit en science environnementale, science des matériaux, et catalytique mais surtout son utilisation accrue en science du vivant et en science pharmaceutique. Différentes voies de synthèse ont été développées dont deux stratégies classiques, à savoir divergente ou convergente sont généralement utilisées.

### 1.2.1.1 Méthode divergente

Cette approche a été introduite par Tomalia<sup>17</sup> et Newkome<sup>3</sup> au début des années 1980 et de nos jours, cette méthode est encore largement utilisée. La synthèse est réalisée progressivement, couche par couche, et consiste à une croissance du dendrimère à partir du cœur focal vers la périphérie. L'obtention de la première génération (*G1*) se fait *via* un simple couplage entre le cœur et un monomère. Pour obtenir un dendrimère de seconde génération (*G2*), les groupements périphériques du dendrimère de première génération doivent être activés pour pouvoir réagir avec les monomères (Figure 2). Bien que cette approche présente l'intérêt d'être directe, elle est limitée par des défauts structuraux générés par des réactions secondaires et/ou incomplètes, qui engendrent ainsi des difficultés de purification et de séparation.<sup>18</sup> En effet, au fur et à mesure que les dendrimères croissent de manière exponentielle, les générations deviennent de plus en plus encombrées, ce qui mène à une fonctionnalisation incomplète. Pour contourner ce problème, bien qu'un large excès de réactifs monomères puisse être ajouté, une limite stérique à la croissance régulière nommée «empilement dense de Gennes» est inaltérablement atteinte à une certaine génération. Cette méthode de synthèse est principalement utilisée pour les dendrimères de types PAMAM et PPI (Poly(propylène imine)).

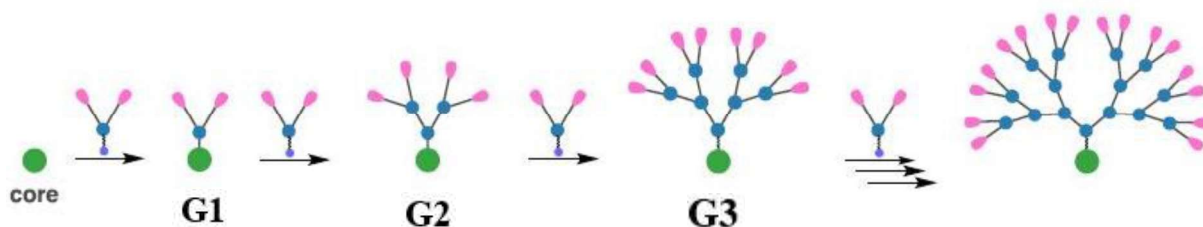


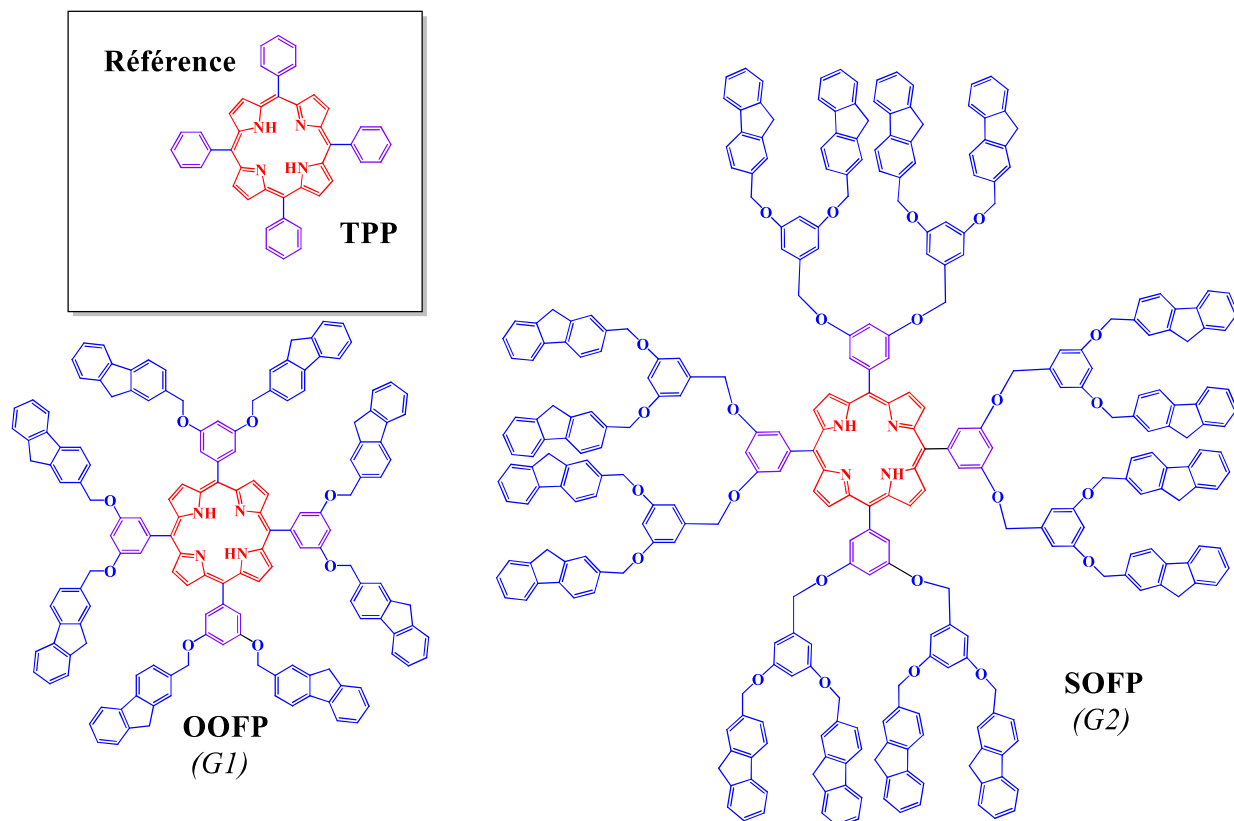
Figure 2 : Principe de l'approche divergente

### 1.2.1.2 Méthode convergente

Cette approche dite convergente est développée par Hawker et Fréchet.<sup>19</sup> Les dendrimères sont construits de la périphérie vers le cœur. En effet, cette méthode consiste tout d'abord, à synthétiser séparément des bras hyperbranchés appelés «**dendrons**» possédant des groupements fonctionnels en périphérie puis ensuite les rattacher au cœur (Figure 3). Dans cette approche convergente, la taille et le nombre de génération du dendrimère final sont prédéterminés, offrant ainsi un meilleur contrôle structural que la méthode divergente. En effet, en limitant le nombre de sites de réactions disponibles, on minimise le nombre de réactions secondaires, ainsi les défauts structuraux. Les produits finaux sont donc plus faciles à purifier,



des groupes méthylène-oxy (Figure 4),<sup>26,27</sup> et dont le noyau est un macrocycle de porphyrine libre fonctionnalisé. Ces dendrimères présentent des propriétés optiques linéaires (LO) et non linéaires (NLO) intéressantes.



**Figure 4** : Structures des dendrimères de porphyrines non conjugués (**OOFP** et **SOFP**) à connecteur phényle **C1** et de la référence **TPP**

Les mesures photophysiques de ces macromolécules sont réalisées par rapport à la référence **TPP** dans le dichlorométhane à 293 K. Les bandes de Soret des dendrimères **OOFP** et **SOFP** se situent vers 423 nm, elles sont légèrement décalées vers le rouge par rapport à **TPP** (417 nm), les bandes Q sont déplacées de la même manière. Les absorptions  $\pi$ - $\pi^*$  caractéristiques des unités fluorényles apparaissent dans la région UV et l'intensité d'absorption de ces dendrons augmente proportionnellement avec le nombre des fluorényles. En passant de huit à seize unités fluorényles, l'absorption UV du **SOFP** (270 nm) devient alors aussi intense que la bande de Soret. Ces deux dendrimères montrent aussi une très légère augmentation du rendement quantique de fluorescence ( $\Phi_F$ ) en fonction du nombre croissant de bras fluorényles. En effet, les rendements de luminescence de l'**OOFP** et de **SOFP** sont respectivement de 13 et 14% légèrement supérieurs à celui de la référence **TPP** (11%).

Les études en optique non linéaire (ONL), soient les sections efficaces d'absorption à deux photons ( $\sigma_2$ ) des dendrimères **OOFPP** et **SOFPP** sont mesurées par étude de la fluorescence par excitation à deux photons (TPEF) en régime femtoseconde. Les sections efficaces  $\sigma_2$  de ces deux dendrimères de porphyrines à noyau **TPP**, ont augmenté de manière significative par rapport à la référence : ils sont de l'ordre de 45 GM pour l'**OOFPP** et de 75 GM pour le **SOFPP** tandis que pour la **TPP**, la section efficace est de l'ordre de 11 GM.

Ces mesures d'optiques linéaires et non linéaires pour cette série de **dendrimères de porphyrines non conjuguées** se sont révélées intéressantes surtout par rapport à la référence **TPP**. Cependant, la synthèse de **système conjugué** promet d'apporter une meilleure réponse donc par la suite, la synthèse des dendrimères conjugués de porphyrines a été développé, afin d'améliorer les propriétés photophysiques de nos systèmes. Donc dans ce but, une nouvelle série de **dendrimères conjugués** présentée ci-dessous, toujours à base du cœur porphyrine a été élaborée par notre groupe.

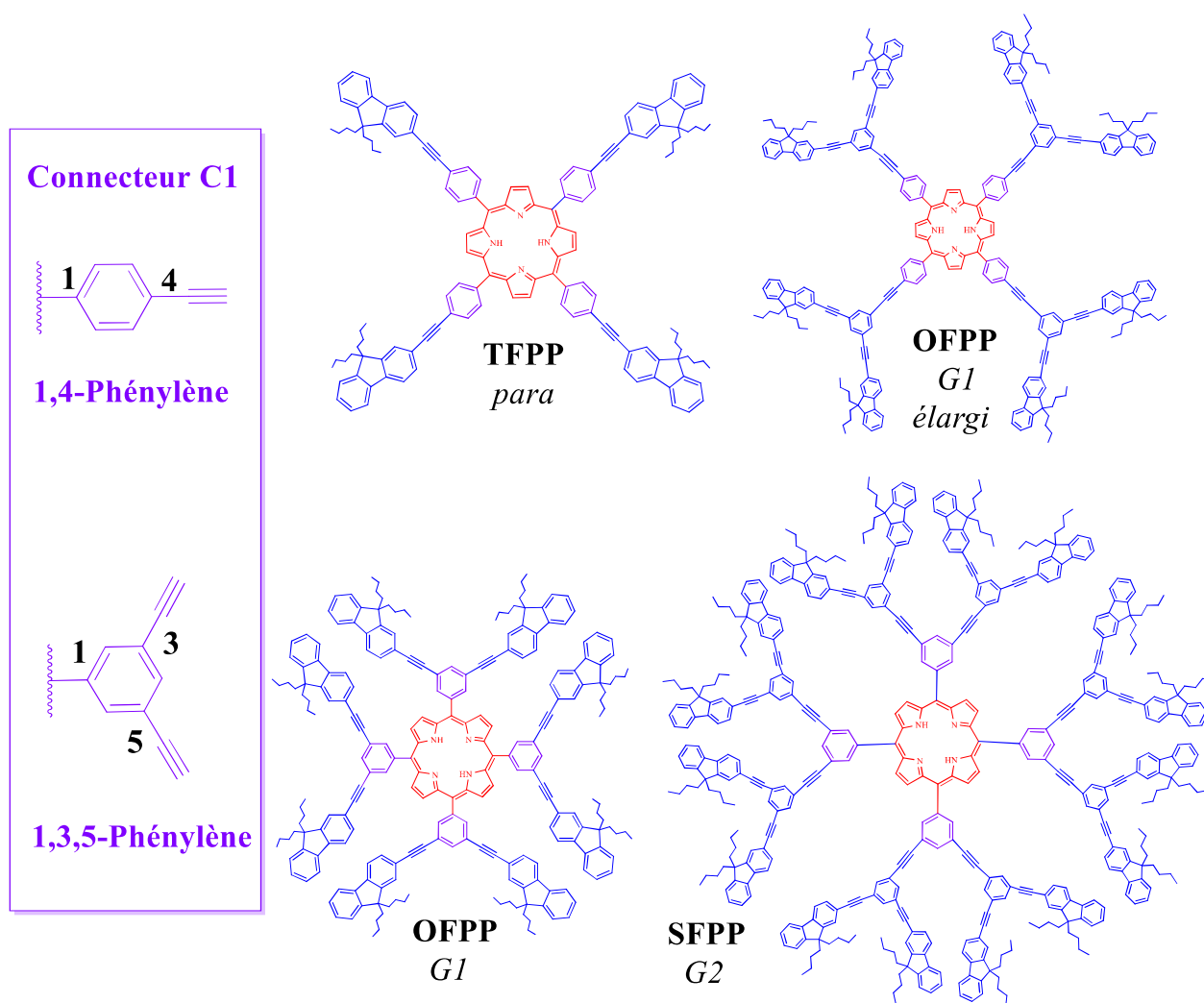
### 1.3.2 Dendrimères conjugués de porphyrines

Notre équipe a publié en 2016, **une série de dendrimères conjugués**, à base de porphyrines, avec des triples liaisons dont les dendrons sont liés au cœur porphyrine par des espaceurs que nous allons nommer **C1** : phényle. Ces unités **C1** peuvent engendrer deux différentes catégories de dendrimères puisqu'ils peuvent être substitués en positions *para* (1,4) ou *méta* (1,3,5). Ces macromolécules *para*-substituées et *méta*-substituées sont synthétisées par une voie convergente et une classification selon leur *génération* a été attribuée. Ainsi quatre composés ont été décrit : la tétrafluorénylphénylporphyrine **TFPP** portant quatre bras fluorényles, l'octafluorénylphénylporphyrine **OFPP** de génération G1 ayant huit bras fluorényles, et aussi le système étendu nommé **OFPP G1 élargi**, et enfin le 16-fluorénylphénylporphyrine **SFPP** de génération G2, ayant seize unités fluorényles (Figure 5).

Les propriétés photophysiques de ces dendrimères ont été étudiées par rapport à la référence **TPP** dans le dichlorométhane à 293K. Pour l'absorption UV-visible, la bande de de Soret se situe pour tous ces dendrimères à environ 426 nm, décalée vers le rouge par rapport à la référence **TPP** (417 nm). Un décalage bathochrome est aussi observé au niveau des bandes Q, par rapport à la **TPP**. Bien que, le rendement quantique de fluorescence de ces dendrimères est supérieur à celui de la référence, on note une différence remarquable de luminescence entre les macrocycles ayant des bras liés en position *para* du phényle et les macrocycles à bras liés

en position *mé*ta du phényle. En effet, la **TFPP** et l'**OFPP élargi** présentent des rendements quantiques respectivement de l'ordre de 20% et 19% par contre le petit **OFPP** et le **SFPP** présentent seulement 11% et 13%, cela est probablement dû à une meilleure conjugaison  $\pi$  dans le système *para*.

L'étude ONL d'absorption à deux photons, montre que les valeurs de section efficace  $\sigma_2$  de cette nouvelle série de dendrimères conjugués de porphyrines sont bien plus élevées par rapport à la **TPP** ainsi bien par rapport aux valeurs mesurées pour les dendrimères non conjugués **OFPF** et **SOPF** vu précédemment.

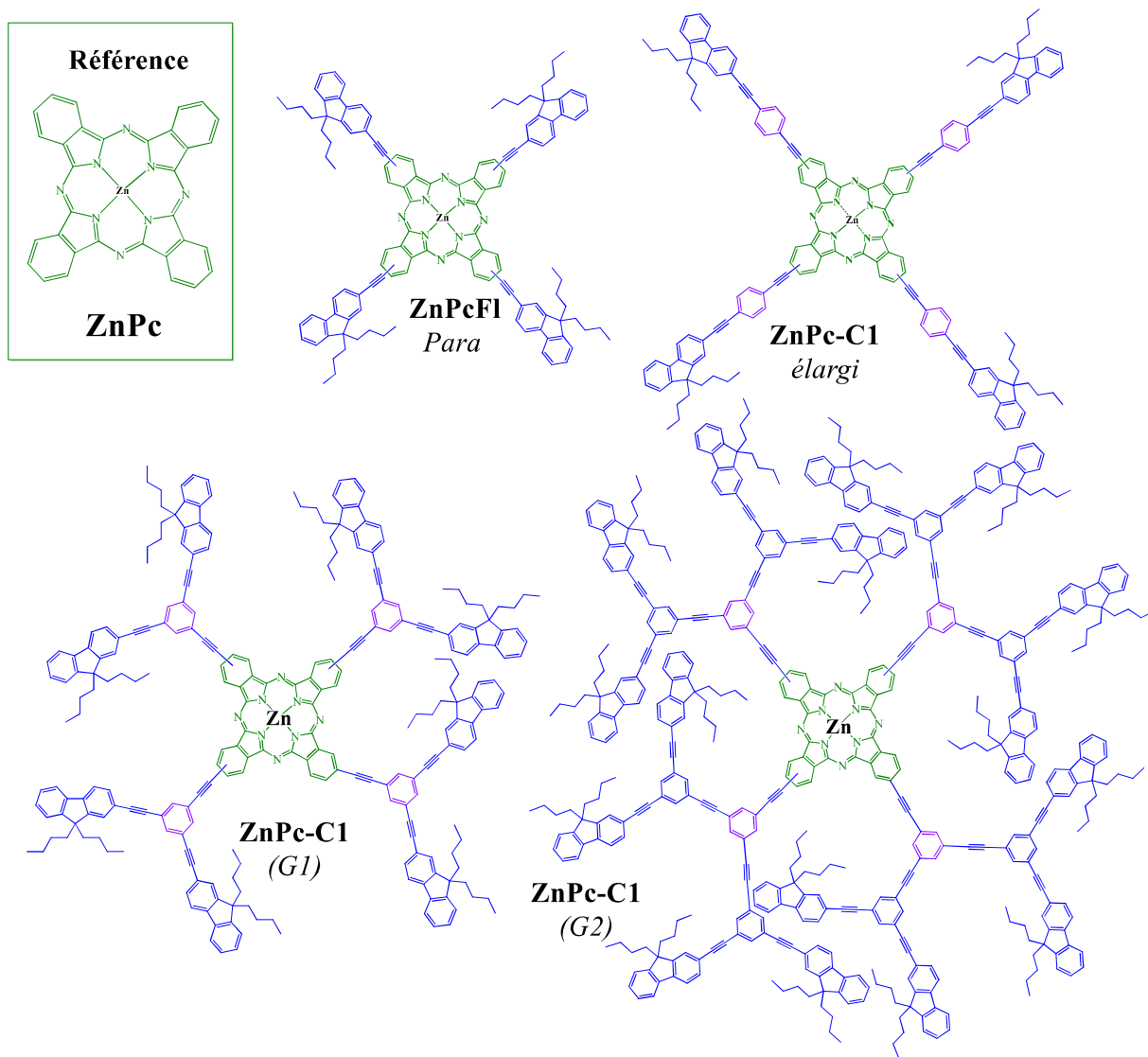


**Figure 5** : Structures des dendrimères conjugués de porphyrines (**TFPP**, **OFPP**, **OFPP élargi**, **SFPP**) à connecteur phényle C1.



### 1.3.3 Dendrimères de phtalocyanines

Motivée par les derniers résultats en optique linéaire et non linéaire, montrant une bonne efficacité de nos systèmes, et inspirée par les dendrimères à noyau de phtalocyanine rapportés par Kimura,<sup>28</sup> notre équipe très récemment, a élaboré une série de dendrimères de phtalocyanines de zinc(II) conjugués. Ce travail a été fait dans le but d'étudier l'impact du remplacement du noyau de porphyrine par un noyau de phtalocyanine (Pc), plus étendu, sur les propriétés photophysiques. Tout en gardant les mêmes dendrons, ainsi que la même jonction **C1** (phényle), deux molécules étoiles (en *para* et *élargi*) et une série de deux générations consécutives (G1 et G2) de dendrimères de Pcs conjugués (substitués respectivement par quatre, huit et seize unités fluorényles) ont été élaborées par une voie convergente (Figure 6).



**Figure 6** : Structures des molécules étoiles, des dendrimères conjugués de phtalocyanine à un connecteur **C1** et de la référence **ZnPc**

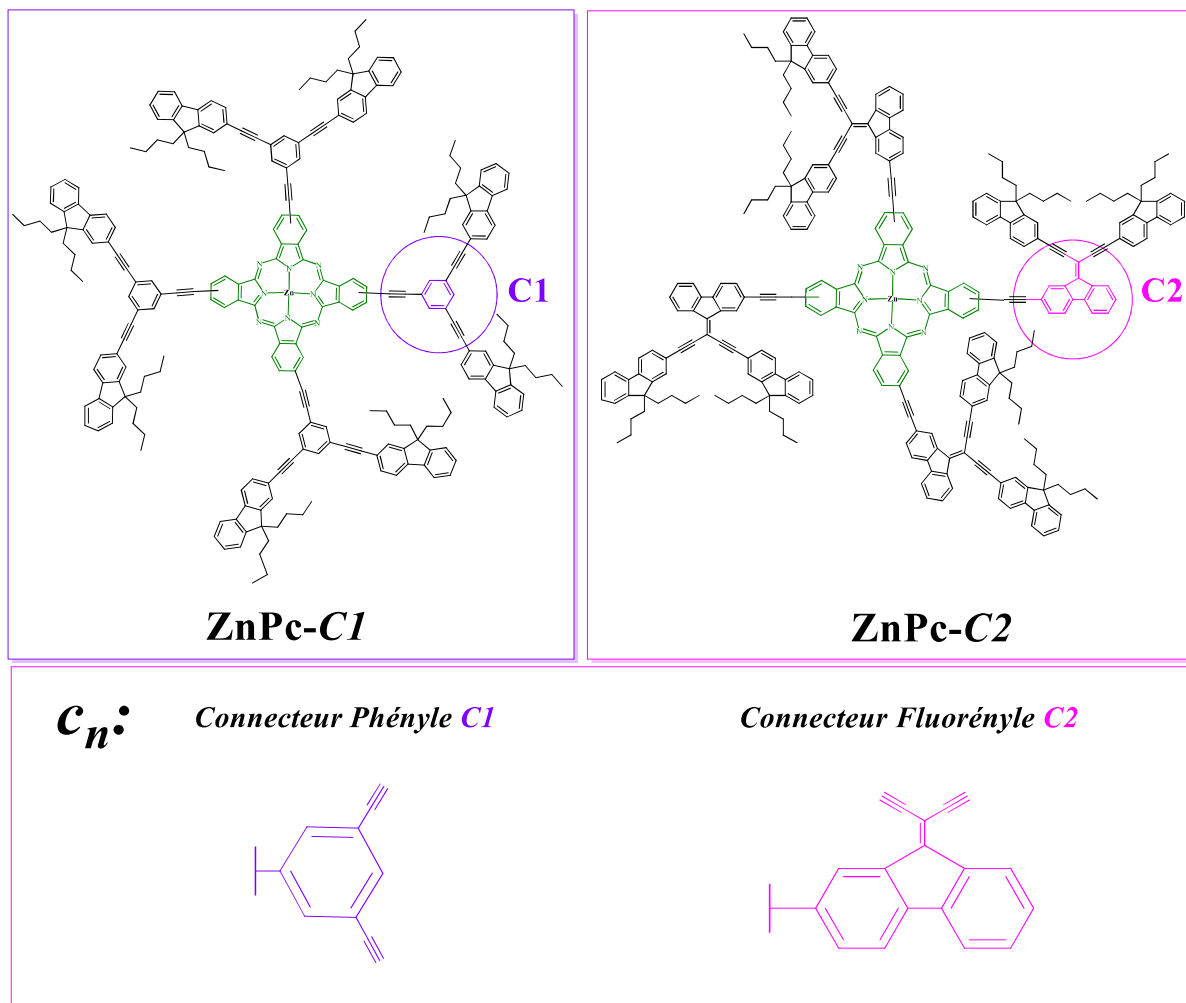
Les propriétés photophysiques de ces phtalocyanines ont été étudiées par rapport à la phtalocyanine de zinc(II) en forme d'étoile (**ZnPcFl**) portant quatre unités fluorényles et aussi par rapport à la référence **ZnPc**. Notre objectif a pu être atteint avec cette série de phtalocyanines puisque tous ces composés sont plus fluorescents que les dendrimères de porphyrines synthétisés précédemment au laboratoire. En effet, les rendements quantiques de luminescence sont même supérieurs à ceux de **ZnPc** ( $\Phi_F=26\%$ ) et aussi à ceux de **ZnPcFl** ( $\Phi_F=29\%$ ). On remarque aussi que ces luminescences augmentent progressivement avec les générations, allant de **G0** de l'ordre de 30%, puis à un **G1** de l'ordre de 32% jusqu'à **G2** de l'ordre de 36%.

De plus, en ONL, les sections efficaces des complexes **G1** et **G2** sont bien plus élevées, elles sont respectivement de l'ordre de 1640 GM et 1880 GM, de ce fait elles sont bien plus importantes, non seulement par rapport à **ZnPc** mais aussi par rapport à **ZnPcFl** (1010 GM), résultant probablement de l'extension de système  $\pi$  conjugué.

Les rendements de formation d'oxygène singulet sont aussi en légère augmentation en passant de **G1** à **G2** (51% et 53%). Tous ces dendrimères, ont démontré le rôle critique du cœur phtalocyanine ainsi que le rôle de l'antenne périphérique contenant des fluorényles sur les propriétés optiques, ce qui reste très encourageant pour explorer de nouveaux édifices moléculaires à base de Pcs et ensuite déterminer leur propriétés photophysiques.

## **2 Synthèse de nouveaux dendrimères de phtalocyanines hautement fluorescents à antennes fluorényles**

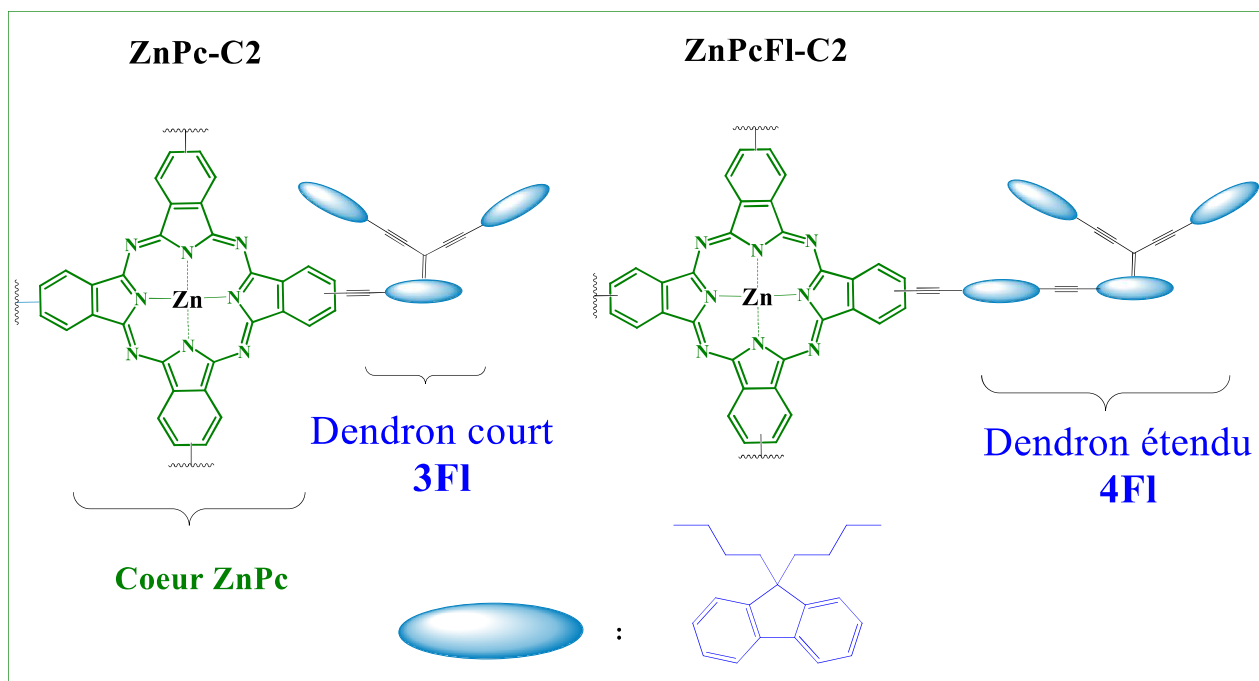
En combinant les résultats encourageants obtenus en optique avec les porphyrines à antennes fluorényles et vu les bons résultats aussi reportés pour les dendrimères de phtalocyanines conjuguées déjà préparés dans notre laboratoire, nous proposons dans ce chapitre de thèse de changer le connecteur classique **C1** cad le 1,3,5-phénylène en un connecteur plus efficace. En effet, nous allons remplacer **C1** par un nouveau connecteur **C2**, à base de fluorényle, comme indiqué dans la figure 7 ci-dessous, et cela pour avoir une meilleure conjugaison dans l'ensemble du système et donc espérer de meilleures propriétés photophysiques.



**Figure 7** : Structures moléculaires de Dendrimères de Phtalocyanines de zinc (II) avec des bras fluorényles périphériques conjugués avec deux différents connecteurs **C<sub>n</sub>**.

Par la suite, nous avons élaboré un deuxième dendrimère de phtalocyanine de Zn, à bras plus étendu, selon la même approche convergente. Pour ces deux dendrimères, à connecteur **C2**, à base de fluorényles, nous avons synthétisé tout d'abord les dendrons conjugués (court et étendu). Tous ces dendrons avaient des chaînes butyles en position 9 des fluorényles terminaux, afin d'améliorer la solubilité globale de ces macromolécules.

Ensuite, nous avons connecter quatre de ces entités avec le cœur macrocyclique phtalocyanine **ZnPc**, comme indiqué dans la figure 8 ci-dessous. Nous les avons nommées phtalocyanines à dendrons courts (**3FI**) et à dendrons étendus (**4FI**). La synthèse de ces deux nouveaux dendrons conjugués (**3FI** et **4FI**) est détaillée ci-dessous, ainsi que la synthèse des deux dendrimères à base de **ZnPcs**, puis leurs propriétés photophysiques ont été discutées par la suite.

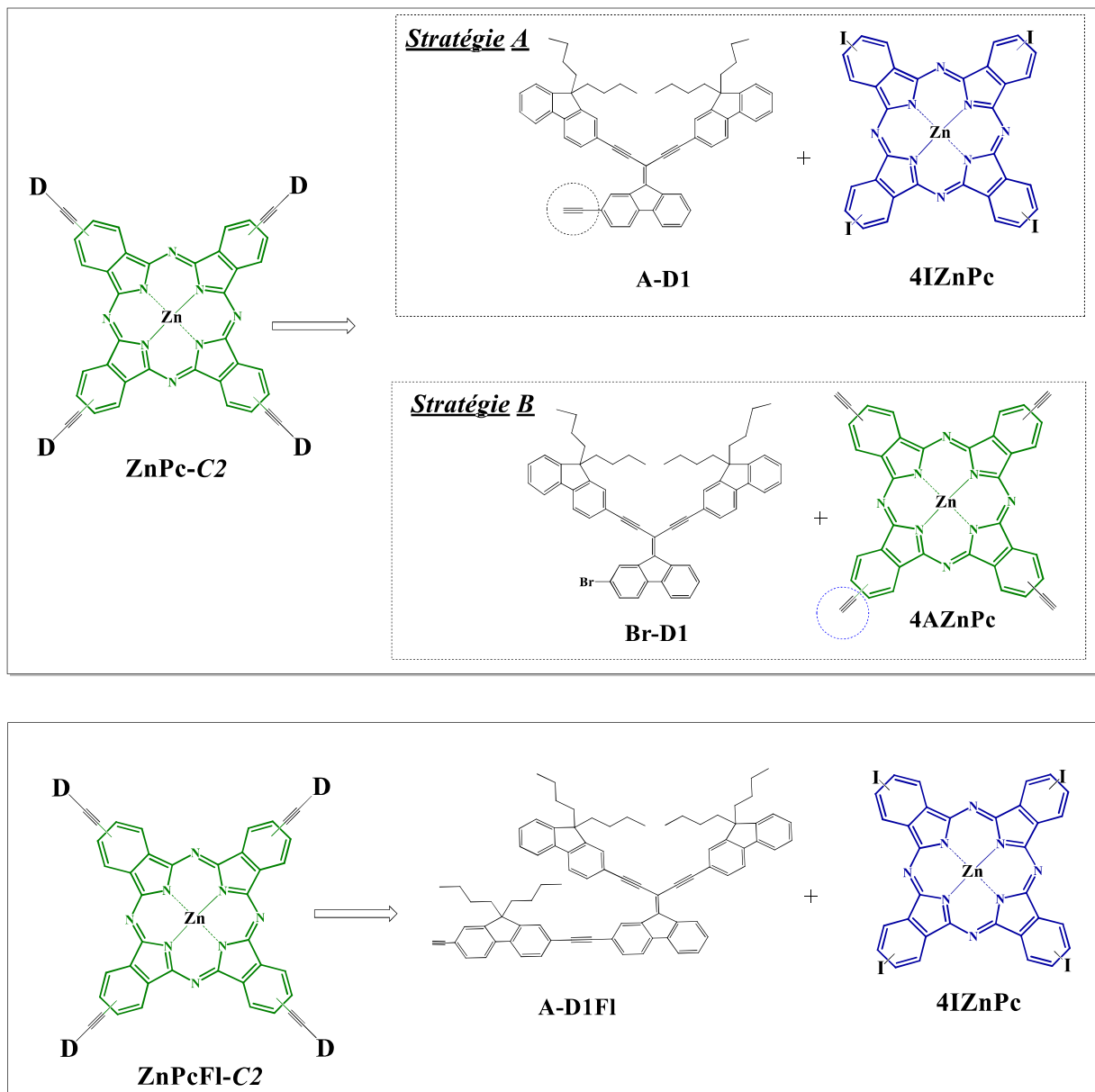


**Figure 8 :** Structures de deux nouveaux dendrimères de phtalocyanine : **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2**

\*Pour accéder au petit dendrimère de phtalocyanine **ZnPc-C2**, deux stratégies en trois étapes ont été envisagées :

- **la stratégie (A)** consiste à synthétiser le Zn(II) tétraiodophtalocyanine **4IZnPc**, à partir du cœur **ZnPc**, puis à synthétiser le court dendron à terminaison alcyne **A-D1** et enfin par la connexion de ce dernier avec la **4IZnPc** *via* un couplage de Sonogashira,<sup>29</sup> on aboutit à la molécule cible **ZnPc-C2**.
- **la stratégie (B)** consiste à préparer les deux précurseurs en premier : la tétra-alcyne **4AZnPc** et le dendron bromé **Br-D1** puis par un couplage de Sonogashira,<sup>29</sup> on aboutit à la molécule cible **ZnPc-C2**.

\*Pour accéder au nouveau dendrimère allongé de phtalocyanine **ZnPcFl-C2**, une stratégie en trois étapes est envisagée puis ce dendrimère est finalement obtenu *via* un couplage de Sonogashira entre le dendron allongé à terminaison alcyne **AFI-D1** et le cœur **4IZnPc** (Figure 9).



**Figure 9** : Schéma rétro-synthétique pour accéder aux deux molécules cibles : courte **ZnPc-C2** (selon deux stratégies A et B) et allongée **ZnPcFI-C2**

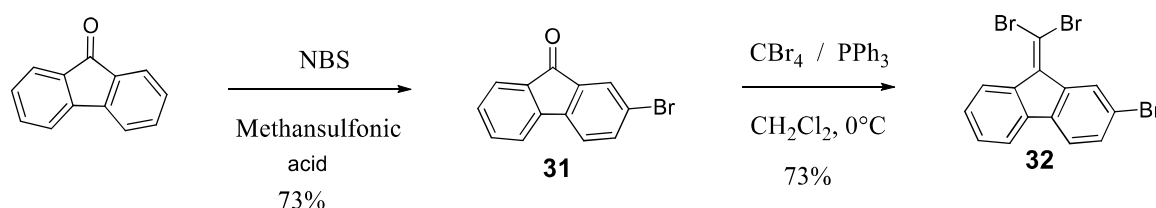
## 2.1 Synthèse des dendrons

### 2.1.1 Dendron court à trois unités fluorényles 3FI

Le **dendron conjugué court A-D1** a été obtenu à partir du fluorénone commercial en quelques étapes, suivant deux approches différentes ; ces deux voies de synthèse sont détaillées ci-dessous. On peut noter que le dendron court **Br-D1** est obtenu comme un intermédiaire lors de la voie de synthèse selon la première approche.

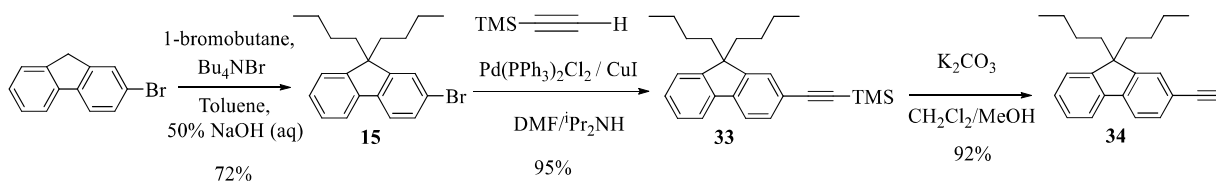
### 2.1.1.1 Première approche

Tout d'abord, nous avons synthétisé en deux étapes, le 2-bromo-9-(dibromométhylène)-9H-fluorène **32** à partir du fluorénone commercial comme le montre la figure 10 ci-dessous. La première étape consiste à une monobromation du fluorénone par le N-bromosuccinimide (NBS) en présence d'acide méthanesulfonique. Le produit **31** est obtenu avec un rendement de 73%. La deuxième étape, consiste à faire réagir le bromofluorénone avec le dibromométhylène phosphonate formé *in situ* ( $\text{CBr}_4/\text{PPh}_3$ ). Après purification par colonne chromatographique, le dérivé gem-dibromé **32** est obtenu sous la forme d'un solide jaune, avec un rendement de 73%.



**Figure 10** : Synthèse de dérivé gem-dibromé **32**

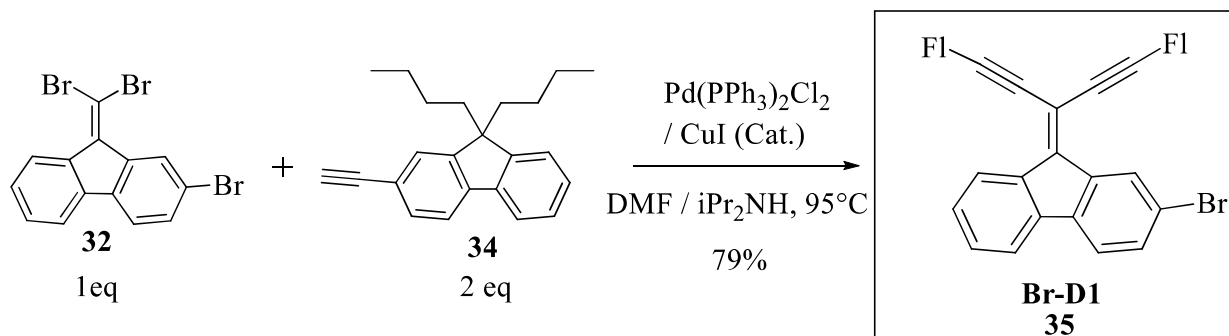
Pour synthétiser le précurseur, éthynylfluorène **34** (Figure 11), on commence par une substitution nucléophile en position réactive 9 du bromofluorène commercial afin d'augmenter la solubilité du dendron final. Le composé substitué par des chaînes butyles **15** est obtenu avec un bon rendement (72%). Une triple liaison est ensuite introduite en échangeant le brome du composé **15** avec l'éthynyltriméthylsilane (TMSA) *via* un couplage de Sonogashira. La réaction est réalisée sous atmosphère inerte, en présence d'une quantité catalytique de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  et de  $\text{CuI}$ , conduisant à l'intermédiaire protégé **33** et qui ensuite, est déprotégé en milieu basique, en utilisant le carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , dans un mélange  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 :3).<sup>30</sup> Le 9,9-dibutyl-2-éthynyl-9H-fluorene **34** a été isolé, après purification par une colonne chromatographique, avec un rendement de 87% pour les deux dernières étapes.



**Figure 11** : Synthèse de l'éthynylfluorène substitué **34**

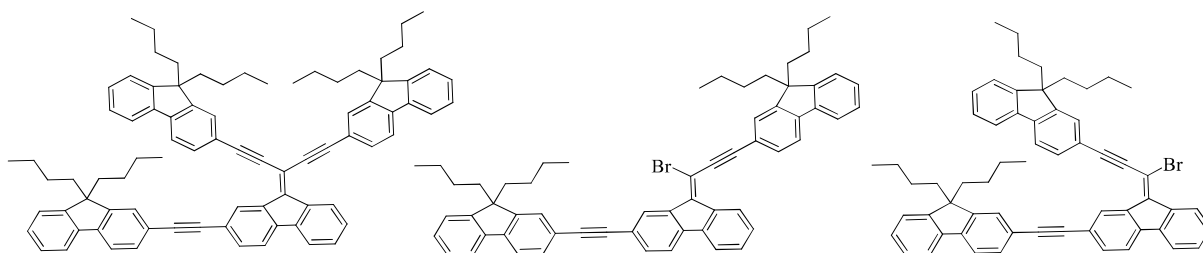
Le couplage de Sonogashira entre le dérivé gem-dibromo **32** et deux entités d'alcyne vrai **34** précédemment décrits, sous atmosphère inerte en présence d'une quantité catalytique de

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  et de  $\text{CuI}$ , conduit à la formation de l'intermédiaire bromé **Br-D1**(Figure 12). Ce dendron **Br-D1** sera utilisé ultérieurement pour la synthèse de  $\text{ZnPc-C2}$  selon la stratégie B.



**Figure 12** : Synthèse du dendron bromé **Br-D1** (**35**)

Malgré le bon rendement d'obtention de **Br-D1** par la réaction de Sonogashira (79%), sa purification est très laborieuse. En effet, la présence de trois entités de brome dans le composé **32** mène à l'obtention du produit attendu et d'un mélange de sous-produits difficilement séparables (Figure 13). Le produit désiré **Br-D1** est isolé après une succession de chromatographie sur gel de silice en éluant avec un solvant apolaire (pentane).



**Figure 13** : Sous-produits formés au cours de l'obtention du dendron bromé **Br-D1**

La synthèse du dendron **A-D1** a été réalisée en deux étapes (Figure 14). Dans un premier lieu, une triple liaison est introduite en échangeant le brome du composé **Br-D1** par l'éthynyltriméthylsilane (TMSA) *via* un couplage de Sonogashira. La réaction est réalisée sous atmosphère inerte en présence d'une quantité catalytique de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  et de  $\text{CuI}$ , conduisant à l'obtention de l'intermédiaire protégé **36** avec un faible rendement (25%). Cela peut être expliqué par le caractère Donneur-Donneur non favorable pour les deux précurseurs pour un tel couplage.



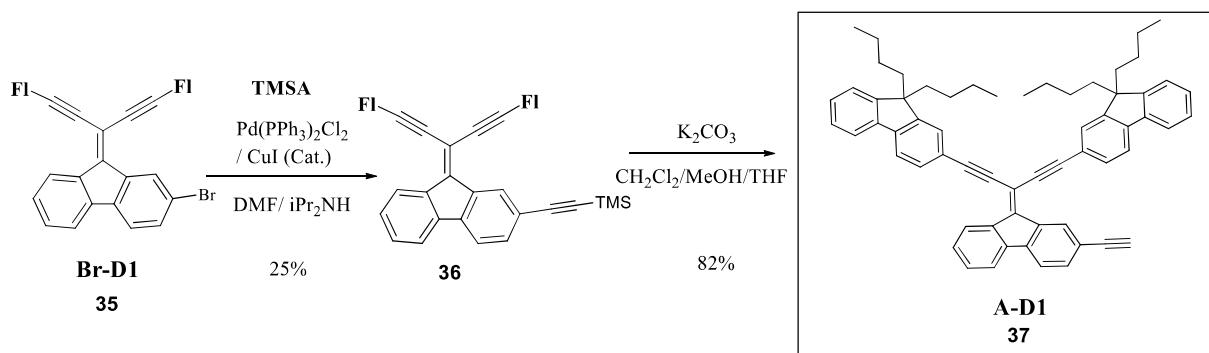


Figure 14 : Synthèse du dendron court A-D1 (36) \_1ère approche

Ensuite, la déprotection de la fonction TMS en milieu basique (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans un mélange MeOH/THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 :1 :3)) aboutit au dendron A-D1, à fonction alcyne. Le rendement total depuis le bromofluorénone est de 11%. En conséquence de tous ces observations et problèmes, une autre stratégie de synthèse a été envisagée, plus efficace et plus sélective.

### 2.1.1.2 Deuxième approche

Cette voie propose la synthèse de A-D1 à partir du fluorénone commercial, en utilisant le dibrome dans l'eau. Une fois le bromofluorénone obtenu, on introduit le groupe triméthylsilylacétylène (TMSA) *via* un couplage de Sonogashira. La réaction est réalisée dans les mêmes conditions que celles vu précédemment, elle conduit à la formation du produit protégé 38 avec un rendement de 70%. Le composé 38 réagit avec le tétrabromure de carbone et la triphénylphosphine dans le dichlorométhane pour former le ((9-(dibromométhylène)-9H-fluoren-2-yl)éthynyl)triméthylsilane 39 avec un bon rendement (84%) (Figure 15).

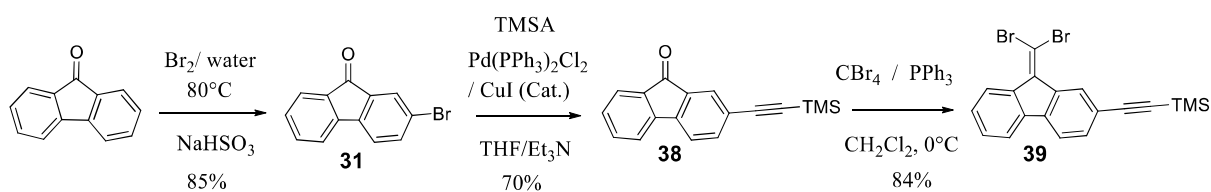


Figure 15 : Synthèse de ((9-(dibromométhylène)-9H-fluoren-2-yl)éthynyl)triméthylsilane 39

Puis l'insertion des deux antennes 9,9-dibuthyl-2-éthynyl-9H-fluorène, se fait en utilisant deux équivalents du composé 34 (synthèse décrite dans la première approche) et elle conduit à la formation du dendron 40 protégé par un TMS avec un bon rendement (69%). La purification lors de cette étape était plus facile puisqu'on a baissé le nombre de brome d'une unité et de fait, moins de produit secondaire sont donc formés. Enfin, la déprotection de ce dernier, produit 40, en condition basique (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) mène à l'alcyne terminale A-D1 avec un rendement global de

33% depuis le bromofluorénone **31** qui est déjà supérieur à celui obtenu dans la première approche. Cette voie synthétique (Figure 16) est donc trois fois plus efficace que celle décrite ci-dessus.

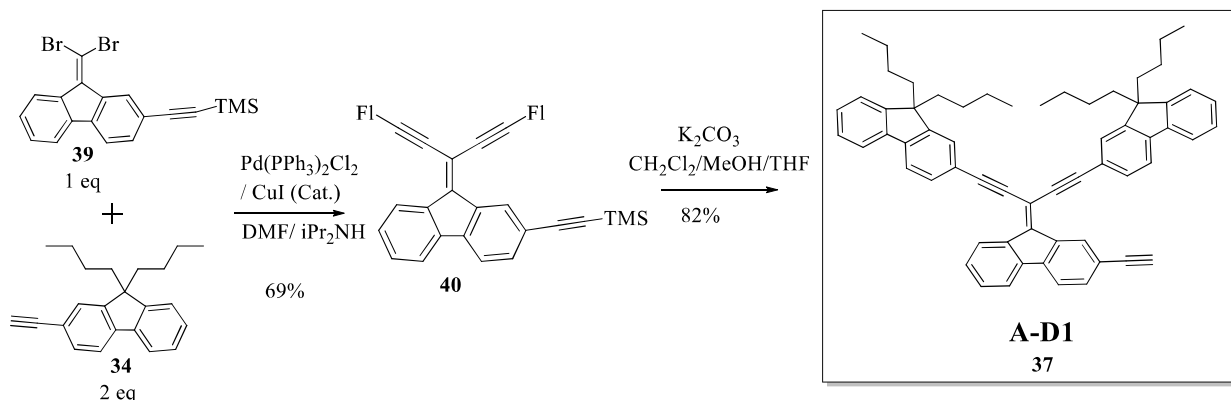
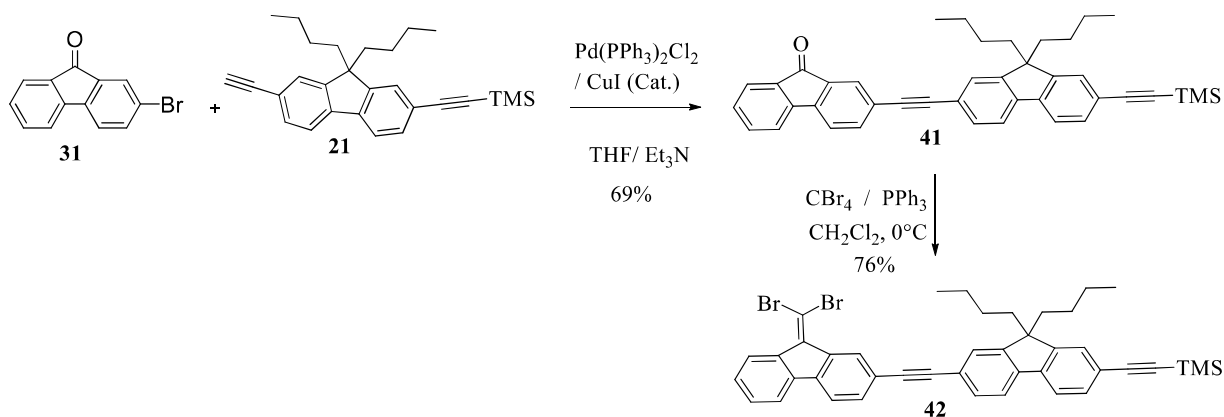


Figure 16 : Synthèse du dendron court **A-D1**\_2<sup>ème</sup> approche

## 2.1.2 Dendron allongé à quatre unités fluorényles 4Fl

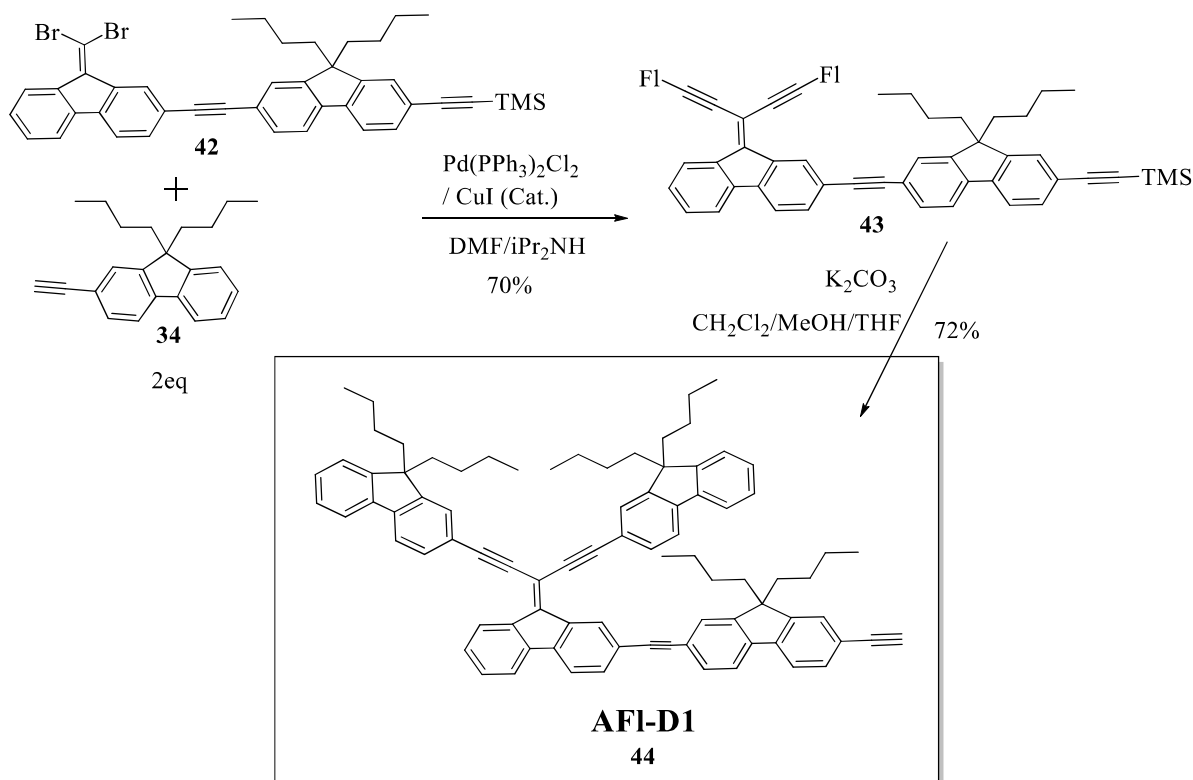
### 2.1.2.1 Première approche

Tenant compte de la voie de synthèse adaptée pour accéder à l'alcyne **A-D1** avec un bon rendement, le dendron **AFI-D1** a été synthétisé en quelques étapes selon une démarche similaire à celle du dendron court **A-D1**. Pour accéder à la cible étendue, nous avons échangé tout d'abord le brome, en position 2 du fluorénone, par un fluorène ayant deux chaînes butyles en position 9 dont la synthèse est déjà décrite précédemment dans le chapitre 1. En effet, un équivalent de 2-bromofluorénone **31** est mis en réaction avec un équivalent d'éthynylfluorène protégé **21** selon un couplage de Sonogashira pour former le composé **41** avec un rendement de 69%. Puis l'échange de l'oxygène par un carbone dibromé en utilisant le tétrabromure de carbone ( $\text{CBr}_4$ ) et la triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) aboutit au composé **42** avec un rendement de 76% (Figure 17).



**Figure 17** : Synthèse du gem-dibromé **42**

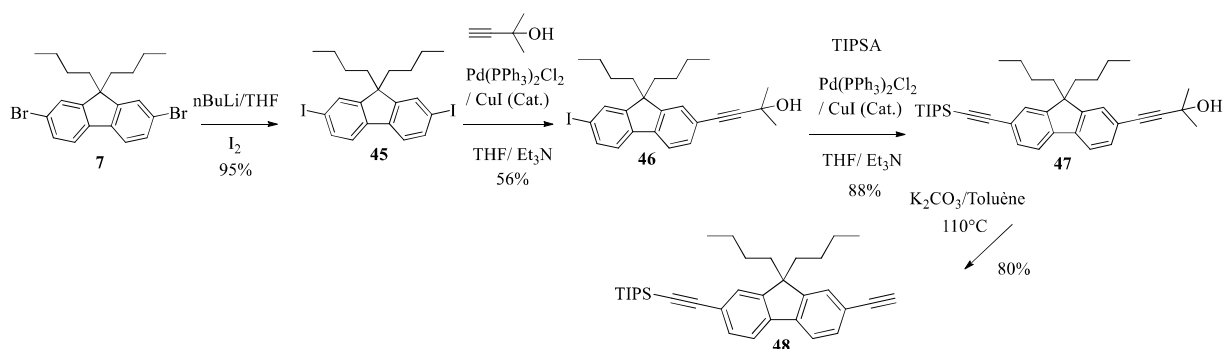
Pour synthétiser le dendron protégé par un groupement TMS **43**, on greffe deux unités d'éthynylfluorène **34** sur le composé gem-dibromé **42** *via* un couplage de Sonogashira. Le produit est obtenu avec un bon rendement (70%), puis une simple déprotection, dans des conditions basiques, est faite en dernière étape pour former l'alcyne désiré, ayant quatre unités fluorényles **AFI-D1**. Le rendement était de 50% pour ces deux dernières étapes (Figure 18).



**Figure 18** : Synthèse du dendron étendu **AFI-D1** (**44**) selon la 1ère approche

### 2.1.2.2 Deuxième approche

Le dendron étendu **AFI-D1** peut être aussi synthétisé par une autre approche, et la voie de synthèse de cette deuxième approche est décrite ci-dessous. Dans un premier temps, nous avons synthétisé l'intermédiaire alcyne **48** en quelques étapes. La première étape consiste à faire réagir le dibromofluorène **7** (décrit dans le **chapitre 1**) avec du butyllithium puis de diiode pour former le composé di-iodé **45**. Ensuite, on a introduit le 2-méthylbutynol *via* un couplage de Sonogashira. Cette réaction est réalisée sous atmosphère inerte en présence d'une quantité catalytique de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de CuI, conduisant à l'obtention de l'intermédiaire protégé **46** avec un rendement de 56%. Dans des conditions similaires, on introduit le TIPS sur ce dernier pour former le composé dissymétrique di-protégé **47** avec un rendement de 88%. La déprotection de la fonction alcool de cet intermédiaire **47** est réalisée dans des conditions basiques (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans le toluène). L'alcyne **48** est isolé avec un rendement de 80% (Figure 19).



**Figure 19** : Synthèse de l'alcyne **48**

Finalement, pour accéder au dendron étendu **AFI-D1** (Figure 20), l'alcyne **48** est mis en réaction avec le composé bromé précédent, **Br-D1** par un couplage de Sonogashira, sous atmosphère inerte afin d'obtenir le dendron protégé **49** avec un rendement 40% après purification. Une simple déprotection est réalisée ensuite en utilisant le TBAF donnant l'alcyne désiré **AFI-D1** avec un rendement de 67%.

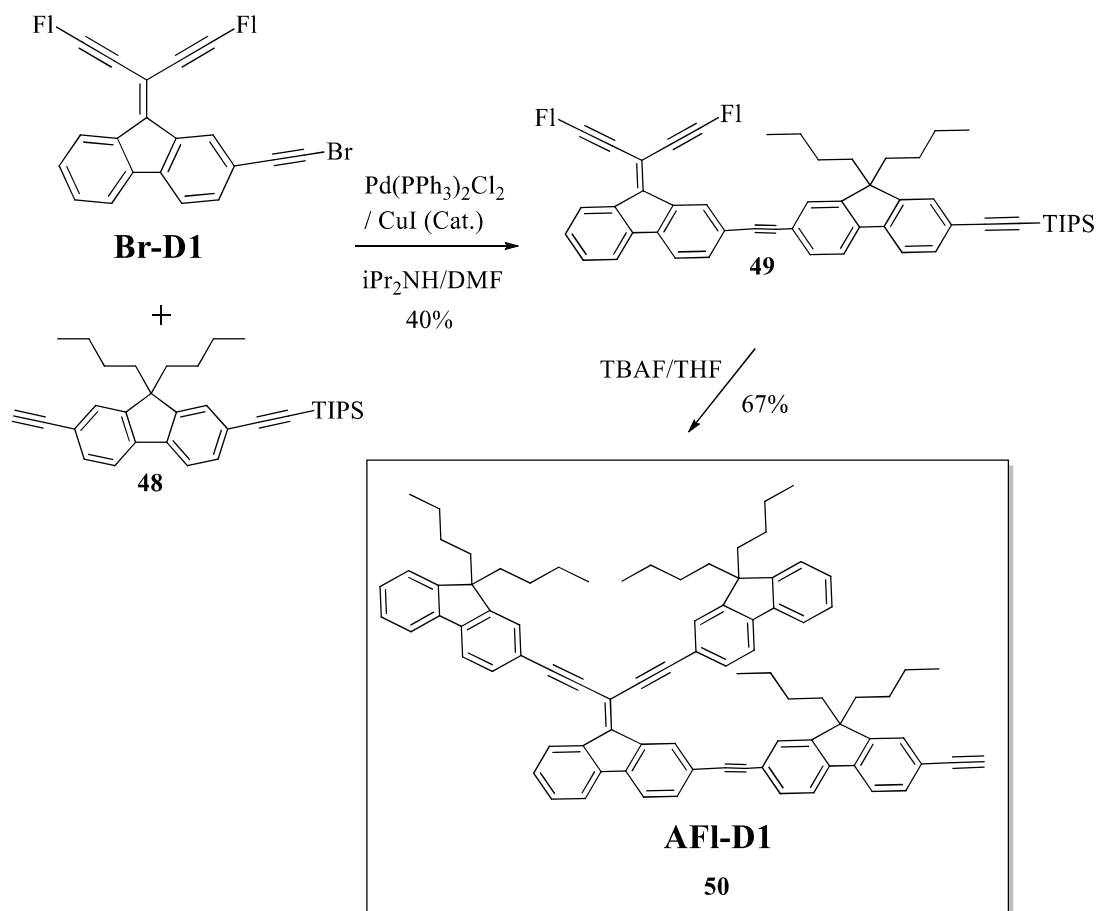


Figure 20 : Synthèse du dendron étendu AFI-D1 selon la 2ème approche

## 2.2 Synthèse de nouveaux dendrimères de phtalocyanines

### 2.2.1 Synthèse de ZnPc-C2

Pour synthétiser ce dendrimère conjugué, décoré par douze fluorène **ZnPc-C2**, nous avons envisagé deux stratégies différentes.

#### 2.2.1.1 Stratégie A

La première voie nommée **stratégie A** est basée sur le quadruple couplage de Sonogashira de la tétraiodophtalocyanine **4IZn** (synthétisée au cours du chapitre précédent) et du dendron **A-D1** comme décrit dans la figure 21. Cette réaction est effectuée à température ambiante sous atmosphère inerte. On peut noter qu'un chauffage n'est pas nécessaire vu la réactivité du composé tétraiodophtalocyanine. Le produit vert obtenu est ensuite précipité dans le méthanol et purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de tétrahydrofurane/heptane. Le nouveau dendrimère **ZnPc-C2** est obtenu comme une poudre verte avec un rendement de 65%.

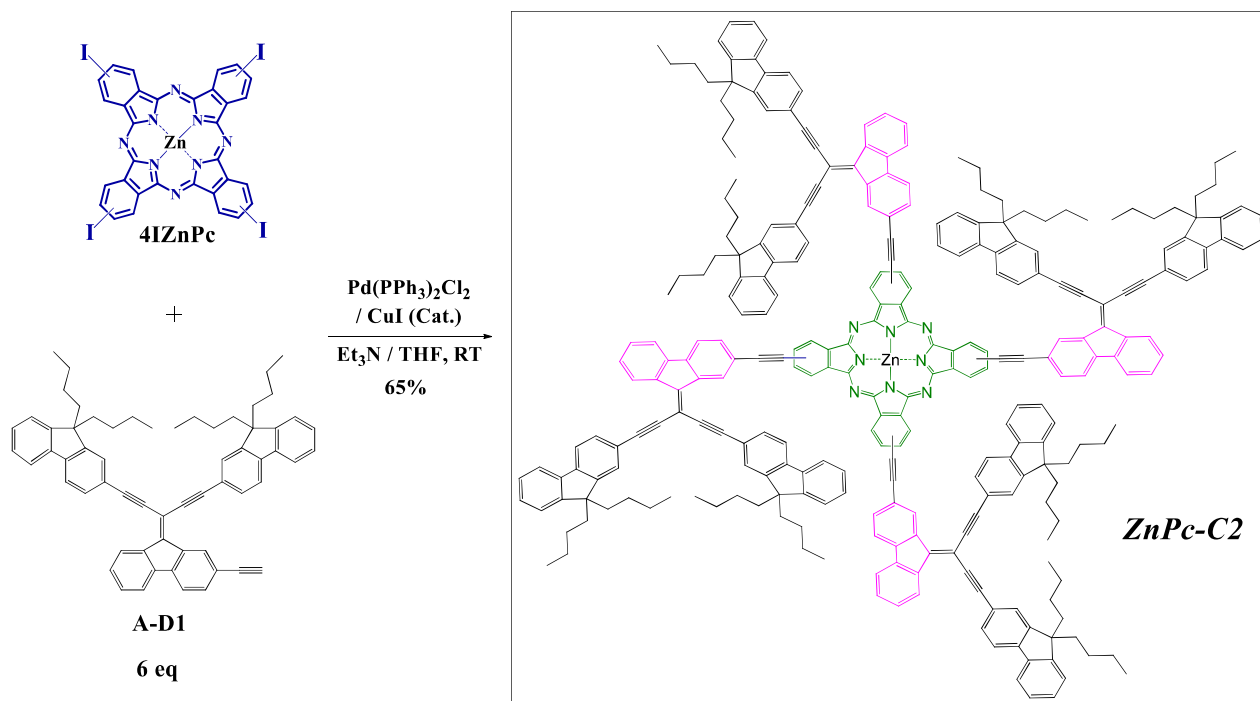


Figure 21 : Synthèse de dendrimère de phtalocyanine **ZnPc-C2**

### 2.2.1.2 Stratégie B

Pour la **stratégie B**, on a préparé au départ une phtalocyanine tétra-alcyne **4AZnPc** en partant du précurseur **4I-ZnPc**, et cela en deux étapes. L'insertion d'une triple liaison par l'éthynyltriméthylsilane (TMSA) est faite en premier *via* un couplage de Sonogashira. Ce couplage conduit à la formation de **4TMSAZnPc** protégé, avec un rendement de 75%. Ensuite, les groupements TMS sont éliminés par un traitement avec le fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAF) dans le THF. Ainsi la phtalocyanine déprotégée **4AZnPc**, contenant quatre groupes alcynes terminaux, a été obtenue avec un rendement de 67%. Ces deux intermédiaires **4TMSAZnPc** et **4AZnPc** sont isolés de la même façon : précipités dans le méthanol puis purifiés par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant un mélange de THF/Hept puis finalement lavés par le méthanol (Figure 22).

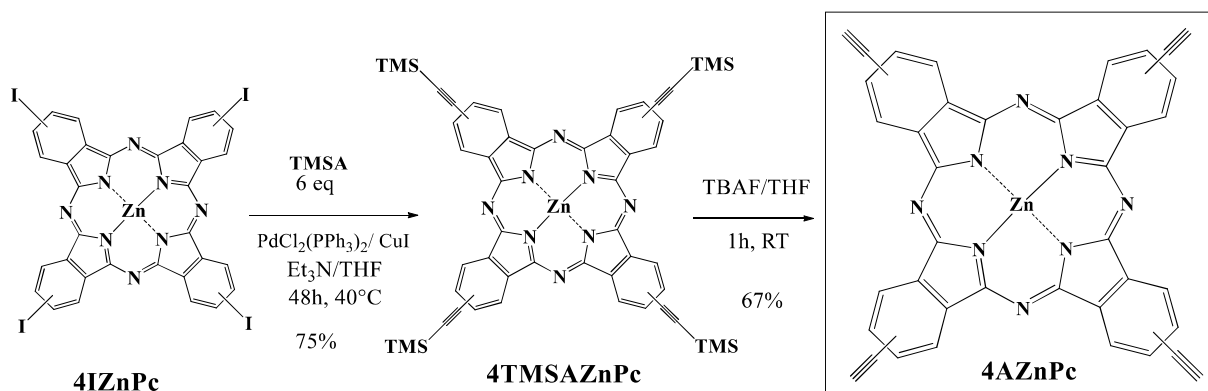


Figure 22 : Synthèse de la 4AZnPc

La connexion des dendrons **Br-D1** au noyau central de Zn(II) phtalocyanine **4AZnPc** a été tentée plusieurs fois par des réactions de couplage de Sonogashira, dans différentes conditions. Malheureusement, nous n'avons pu obtenir que des polymères sombres, probablement produits par l'homo-couplage de la tétra-alcyne phtalocyanine **4AZnPc** (Figure 23).

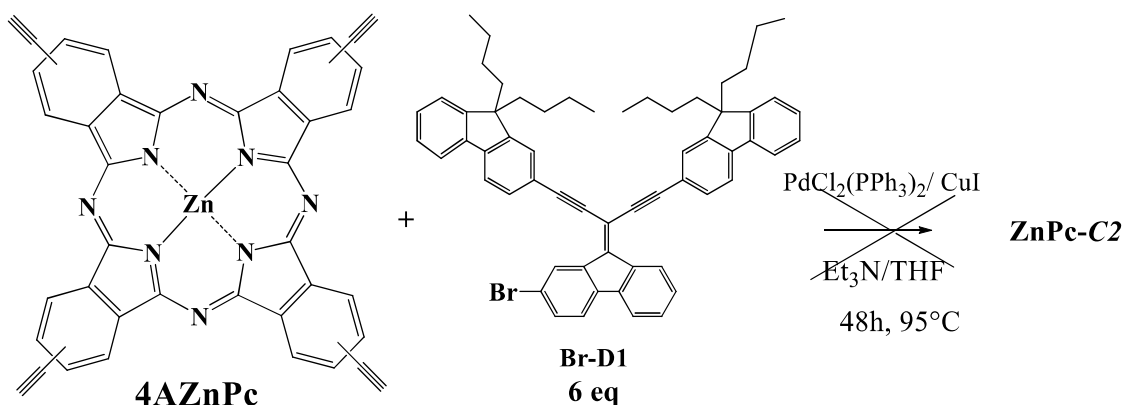


Figure 23 : Essai de synthèse de la ZnPc-C2 à partir de 4AZnPc et Br-D1

### 2.2.2 Synthèse de ZnPcFl-C2

Comme décrit dans la figure 24 ci-dessous, le dendrimère **ZnPcFl-C2**, substitué en positions périphériques et ayant au total seize unités fluorényles est obtenu par un quadruple couplage du dendron correspondant **AFI-D1** et le cœur tétraiodophtalocyanine de zinc **4IZnPc**. La synthèse de ce dendrimère ainsi que sa purification sont faites dans les mêmes conditions que celles du dendrimère **ZnPc-C2**. En effet, la phtalocyanine **4IZnPc** est mise en réaction avec un excès d'alcyne conjugué à 4 unités fluorényles **AFI-D1** (6 eq) selon un couplage de Sonogashira dans un mélange Et<sub>3</sub>NH/THF et en présence d'une quantité catalytique de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de CuI, à température ambiante. Le produit obtenu à la fin de la réaction est

précipité dans le méthanol, purifié par plusieurs colonne chromatographique (Hep/THF) et lavé par le pentane. Finalement le dendrimère désiré **ZnPcFI-C2** a été isolé comme une poudre verte avec un rendement de 57%.

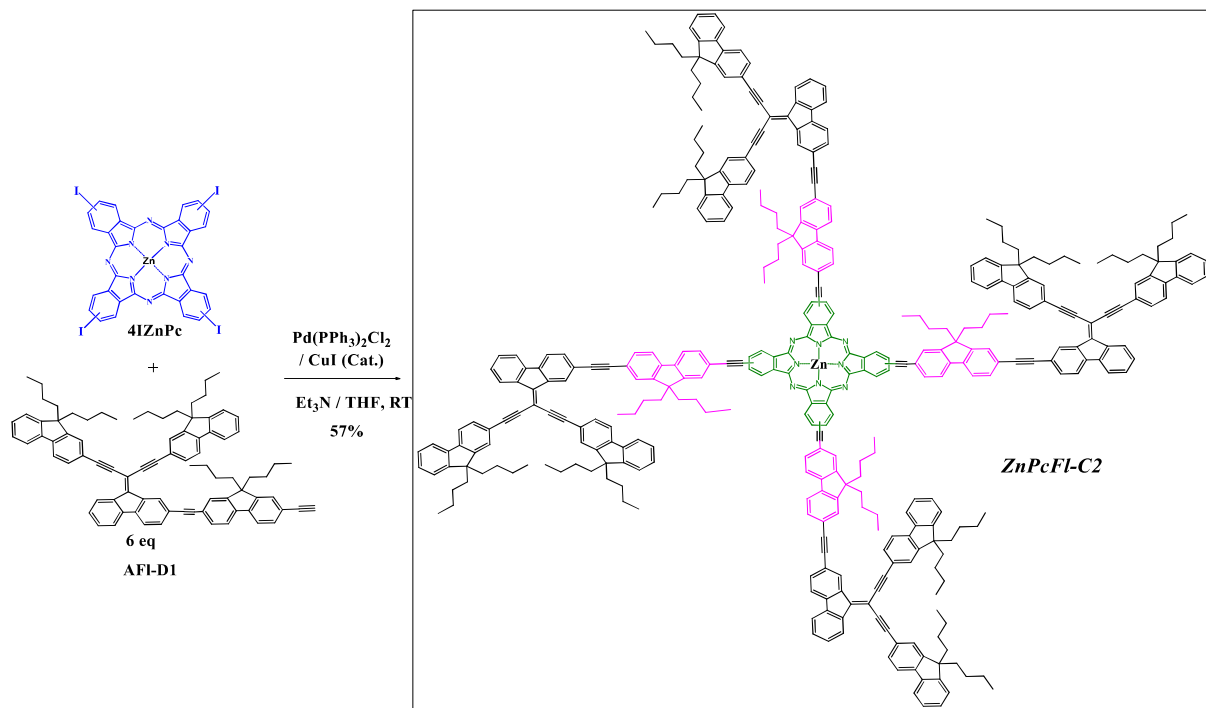


Figure 24 : Synthèse du dendrimère de phtalocyanine étendu **ZnPcFI-C2**

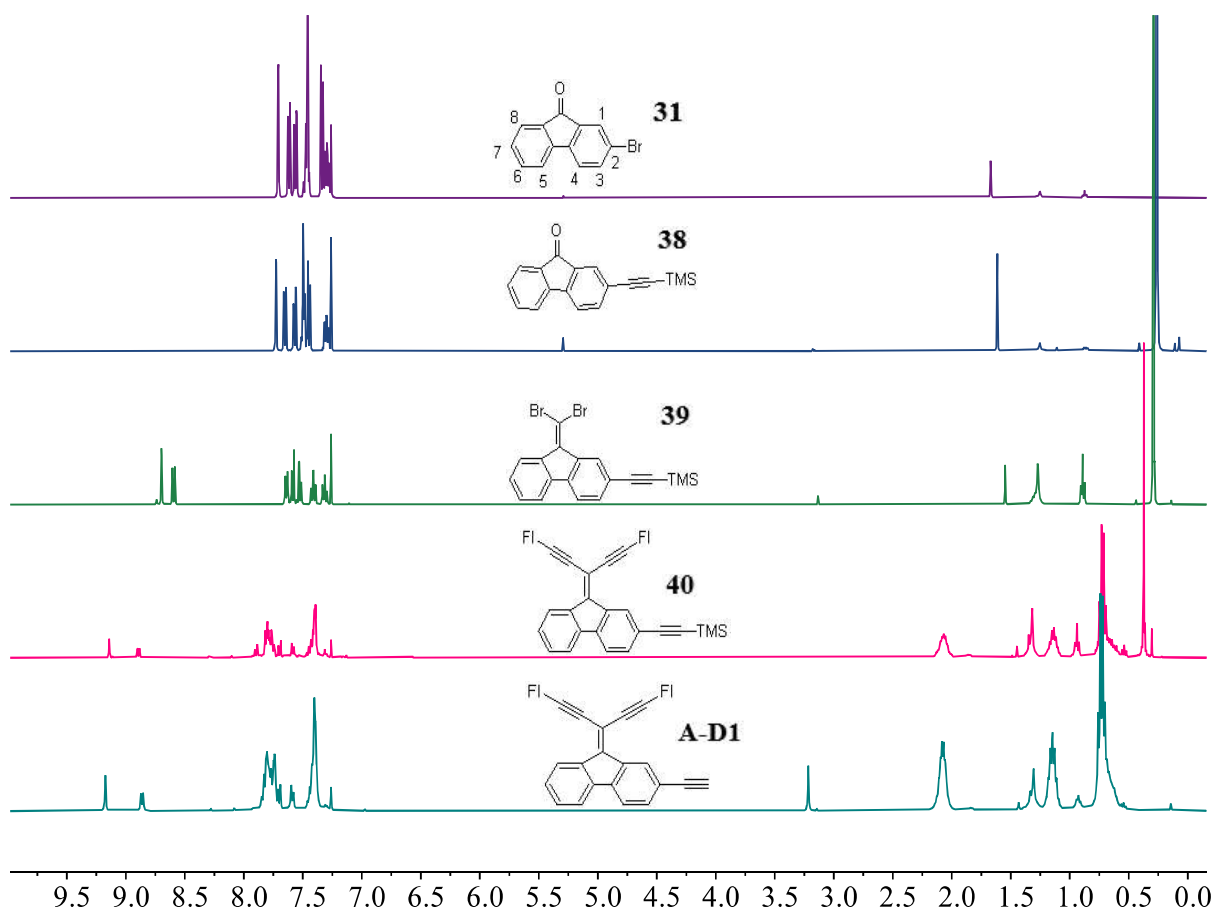
### 3 Analyse RMN

Tous les composés synthétisés au cours de ce chapitre sont caractérisés par RMN en utilisant un spectromètre Bruker 400 MHz. Les mesures des spectres RMN des précurseurs et des **dendrons A-D1, Br-D1 et AFI-D1** sont réalisées dans le  $\text{CDCl}_3$ . Par contre, les phtalocyanines **ZnPc-C2 et ZnPcFI-C2** sont mesurées dans le  $\text{THF-d}_8$  afin d'avoir une meilleure solubilité et d'avoir une bonne résolution des spectres RMN.

#### 3.1 RMN $^1\text{H}$ des dendrons

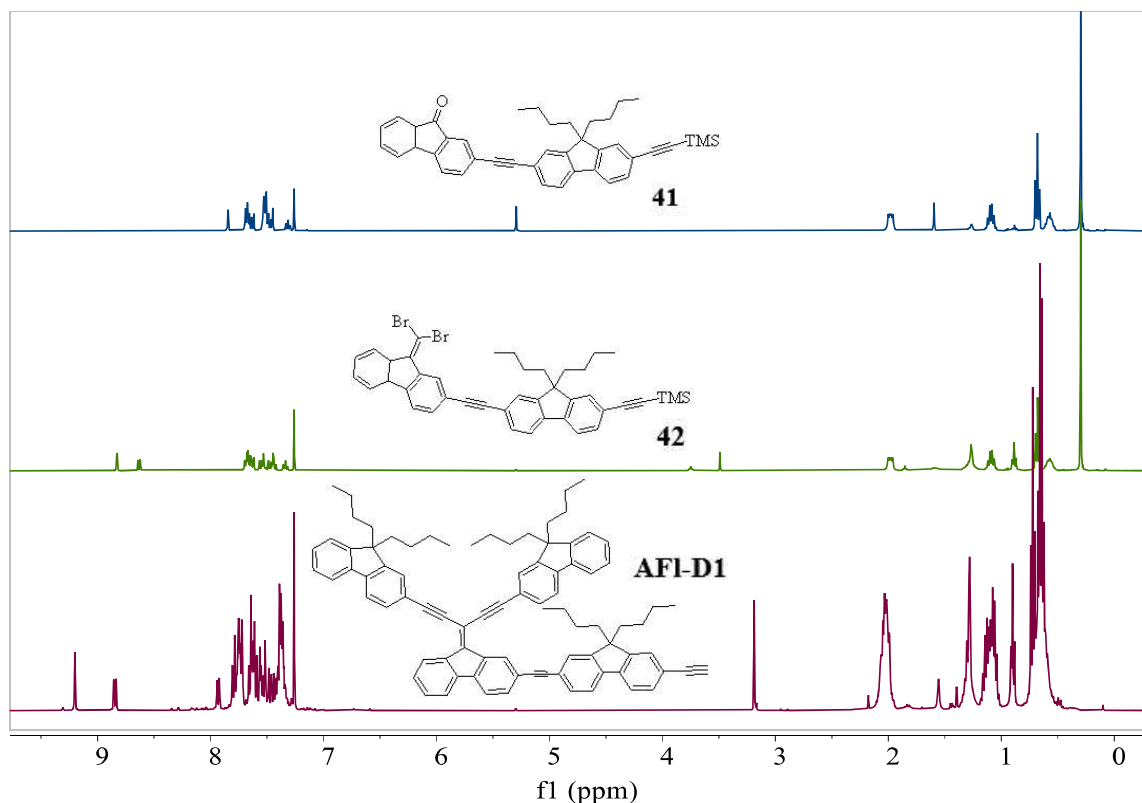
Les spectres RMN  $^1\text{H}$  du dendron **A-D1** et des intermédiaires correspondants sont représentés dans la figure 25 ci-dessous.





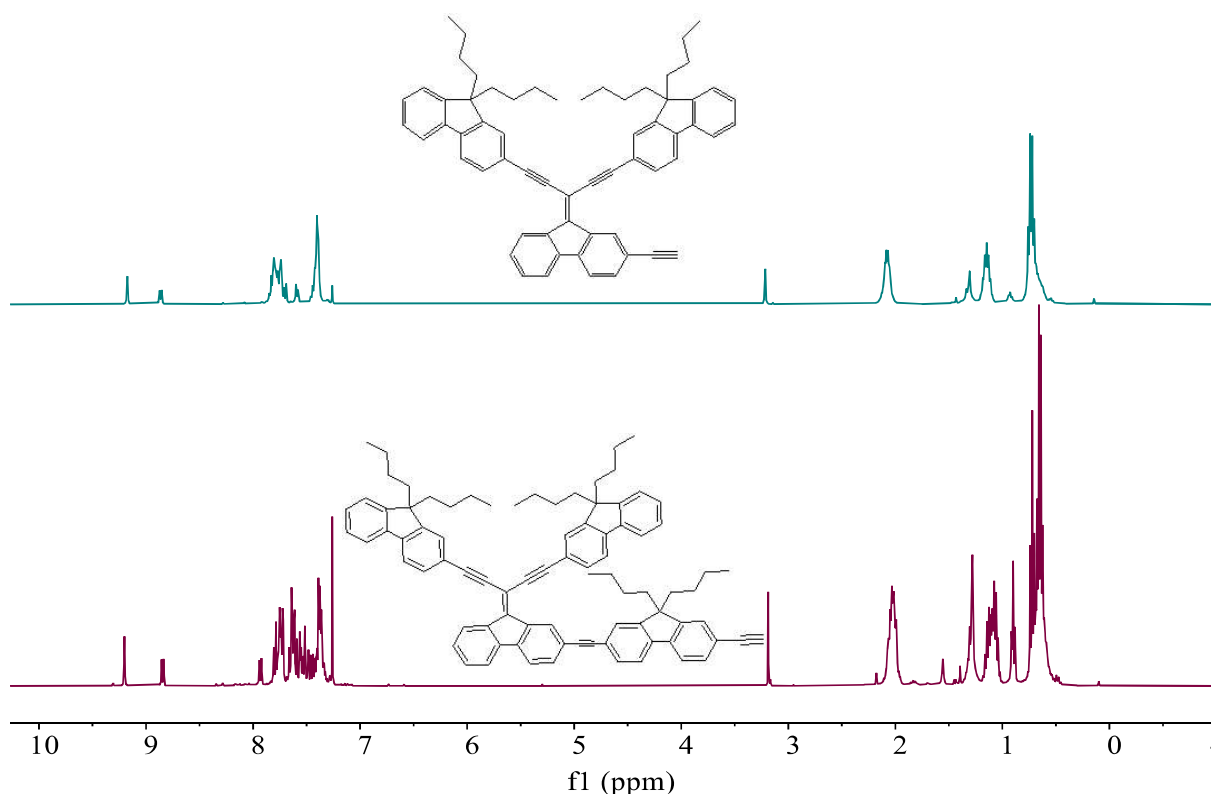
**Figure 25** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du dendron **A-D1** et des intermédiaires **31,38, 39** et **40** dans le  $\text{CDCl}_3$

On peut observer qu'en échangeant le brome, présent dans la 2-bromofluorénone **31**, par un groupement TMS, un nouveau pic apparaît autour de 0,26 ppm, relatif au trois groupements méthyles du TMS (ce pic est aussi présent pour les composés **39** et **40**). Puis la fluorénone **38** est transformée en **39** en échangeant l'oxygène par le  $\text{CBr}_2$ , la présence de ces deux atomes de brome provoque un décalage important vers le champ faible de 7,6 à 8,5 ppm pour les deux protons très proches  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_8$ . La connexion des deux antennes fluorényles supplémentaires a fourni le composé **40**, et un petit décalage vers un champ inférieur a de nouveau été observé pour  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_8$ . En effet, pour les composés non symétriques tels que l'intermédiaire **40** ou **37**, un singulet à 9,15 ppm ( $\text{H}_1$ ) et un doublet à 8,8 ppm ( $\text{H}_8$ ) sont observés à champ faible. Ce signal RMN  $^1\text{H}$  particulier peut donc être utilisé comme un marqueur pour évaluer la présence de dendron comme **A-D1** dans les dendrimères finaux (uniquement s'il n'y a pas de chevauchement dans cette région à faible champ). Les protons aliphatiques des chaînes n-butyles apparaissent autour de 2,1-0,7 ppm et les protons fluorényles aromatiques sont entre 7,2 et 9,1 ppm. Le dendron **A-D1** final a été clairement identifié par la présence du proton de l'alcyne terminal autour de 3,2 ppm.



**Figure 26** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du dendron **AFI-D1** et des intermédiaires **41** et **42** dans le  $\text{CDCl}_3$

Pour tous les intermédiaires correspondants au dendron étendu **AFI-D1**, on observe les mêmes déplacements des pics caractéristiques d'une façon similaire à ceux observés dans le dendron à **3FI (A-D1)**. Les pics des protons de ce dendron **AFI-D1** final peuvent être divisés en trois parties. Une première partie située entre 7.2 et 9.2 ppm, correspondante aux protons aromatiques des quatre unités fluorényles. On peut noter que les protons proches de la jonction sont toujours déblindés (champ faible) et apparaissent sous la forme d'un singulet à 9.2 ppm et d'un doublet à 8.8 ppm. Une deuxième partie située entre 0.3 et 2.3 ppm, est caractéristique des protons des chaînes n-butyles. Un pic observé vers 3.1 ppm, est attribué au proton terminal de l'alkyne vrai pour **AFI-D1** (Figure 26 et 27).

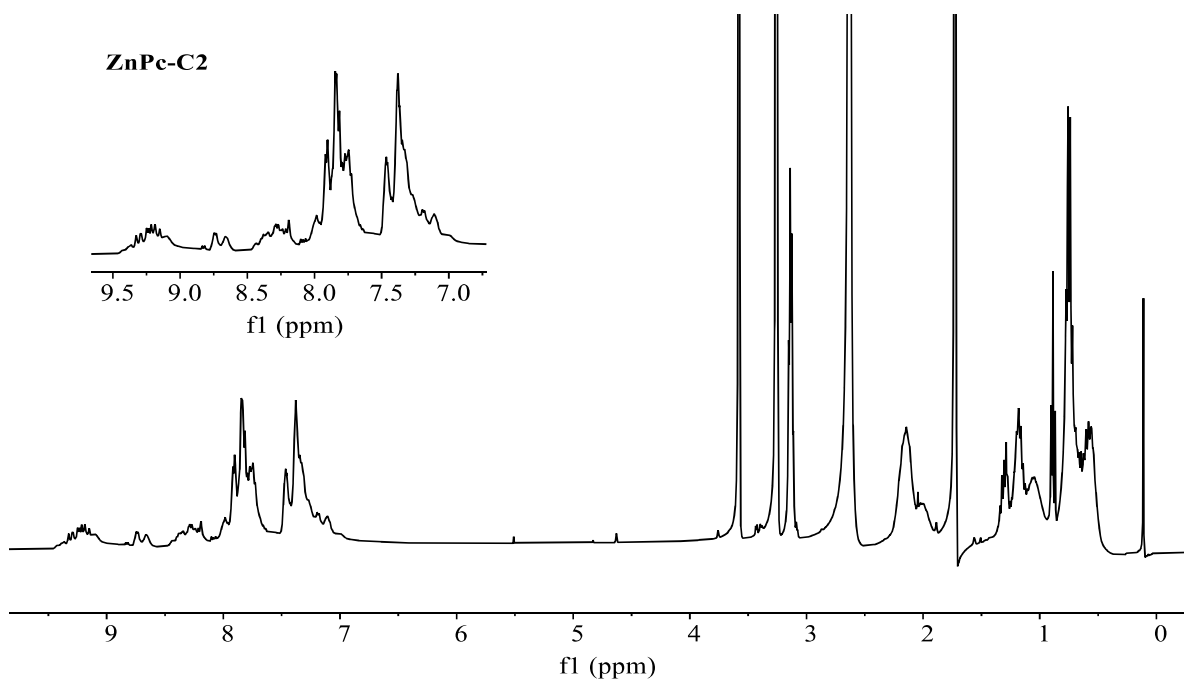


**Figure 27** : Comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  du dendron court **A-D1** et étendu **AFI-D1** dans le  $\text{CDCl}_3$

### 3.2 RMN $^1\text{H}$ des dendrimères à base de phtalocyanines

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des deux phtalocyanines **ZnPc-C2** et **ZnPcFI-C2** sont difficiles à analyser, vu la tendance de ces molécules à cœur phtalocyanine à former des agrégats. On peut cependant noter, la présence d'une forte conjugaison due aux dendrons, à système  $\pi$  conjugué liés au macrocycle par des triples liaisons en positions périphériques de la macromolécule. Cette forte conjugaison engendre l'apparition des différents pics sous forme de bandes larges. Malgré tous ces facteurs, nous avons pu obtenir des spectres, plus au moins bien résolus, permettant l'identification des nouveaux dendrimères synthétisés. Cela est essentiellement dû aux chaînes *n*-butyles greffés, en position 9 des fluorényles en périphéries, qui favorisent la solubilité des composés. Nous avons également joué sur différents paramètres, tels que la concentration et aussi le temps d'analyse. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la nouvelle phtalocyanine synthétisée **ZnPc-C2** est représenté dans la figure 28 ci-dessous. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la phtalocyanine synthétisée **ZnPcFI-C2** n'est pas reporté par soucis de concentration.

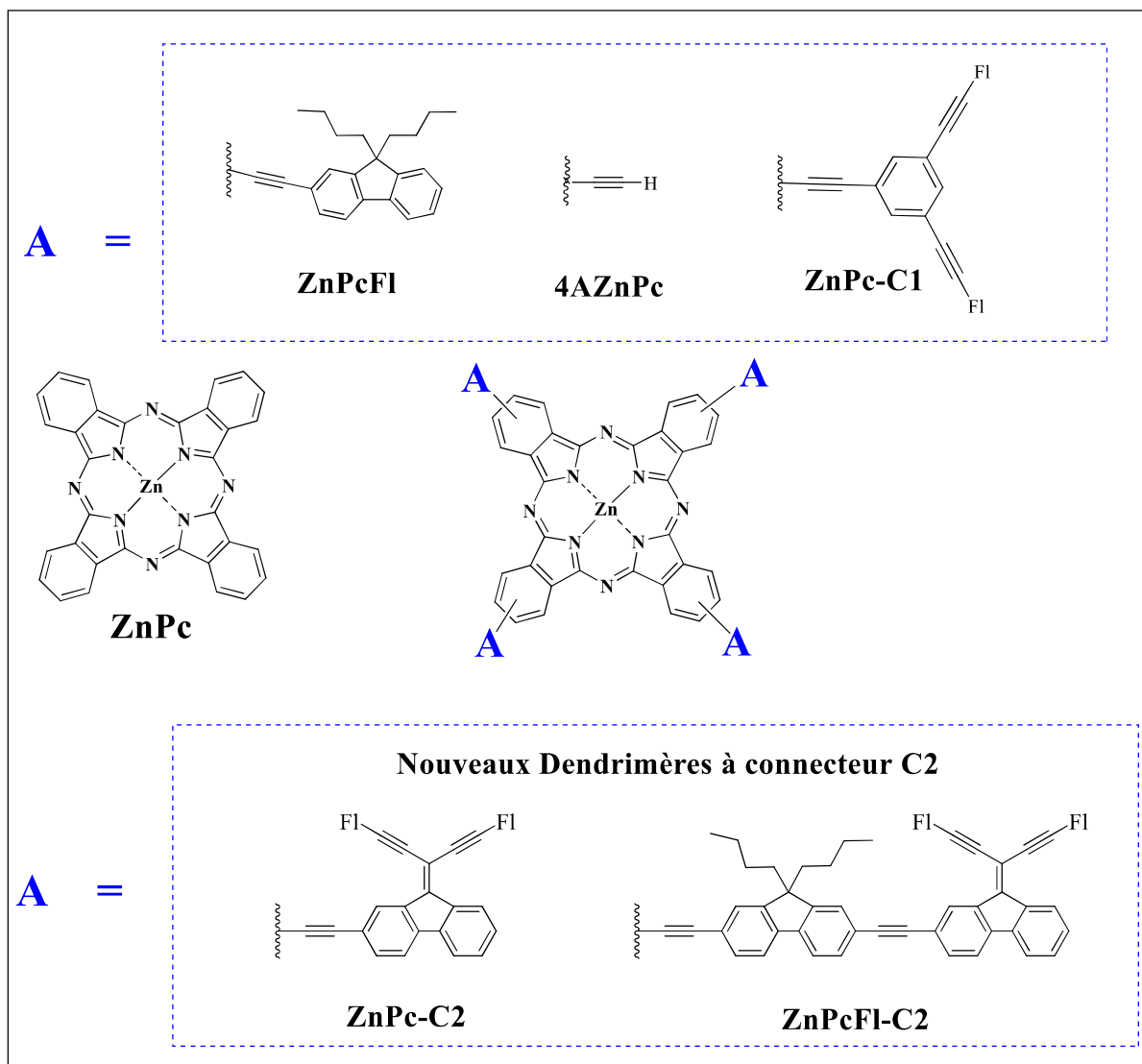
On observe trois composantes : (i) de larges multiplets entre 9,5 et 8 ppm correspondants aux douze protons aromatiques ( $H\alpha$ ,  $H\alpha'$  et  $H\beta$ ) du noyau phtalocyanine ; (ii) de larges multiplets entre 8 et 7 ppm correspondant aux pics de protons aromatiques relatifs aux douze antennes fluorényles ; (iii) les quatre grands pics dans la région de 2,3 à 0,3 ppm, correspondants aux protons des seize chaînes butyles des huit groupes fluorényles externes pour le dendrimère **ZnPc-C2**.



**Figure 28** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du dendrimère de phtalocyanine **ZnPc-C2** dans le **THF-d8**

#### 4 Propriétés photophysiques

Les spectres normalisés d'absorption UV-visible, d'émission, de transfert d'énergie et d'absorption à deux photons des nouveaux dendrimères **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2**, ont été mesurés dans une solution de tétrahydrofurane (grade HPLC) à température ambiante. Ces études ont été faites en utilisant la phtalocyanine de zinc non substitué **ZnPc** comme référence. Une étude comparative est faite pour ces deux dendrimères **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2**, avec d'autres composés préparés précédemment au laboratoire tels que le **ZnPcFl**, et le **ZnPc-C1** décorés respectivement par quatre et huit motifs fluorényles périphériques (Figure 29). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 1.



**Figure 29** : Structures des dendrimères de phtalocyanines **ZnPc-C2**, **ZnPcFl-C2**, **4AZnPc**, **ZnPc-C1**, **ZnPcFl** et de la référence **ZnPc**

#### 4.1 Etude d'absorption UV-visible

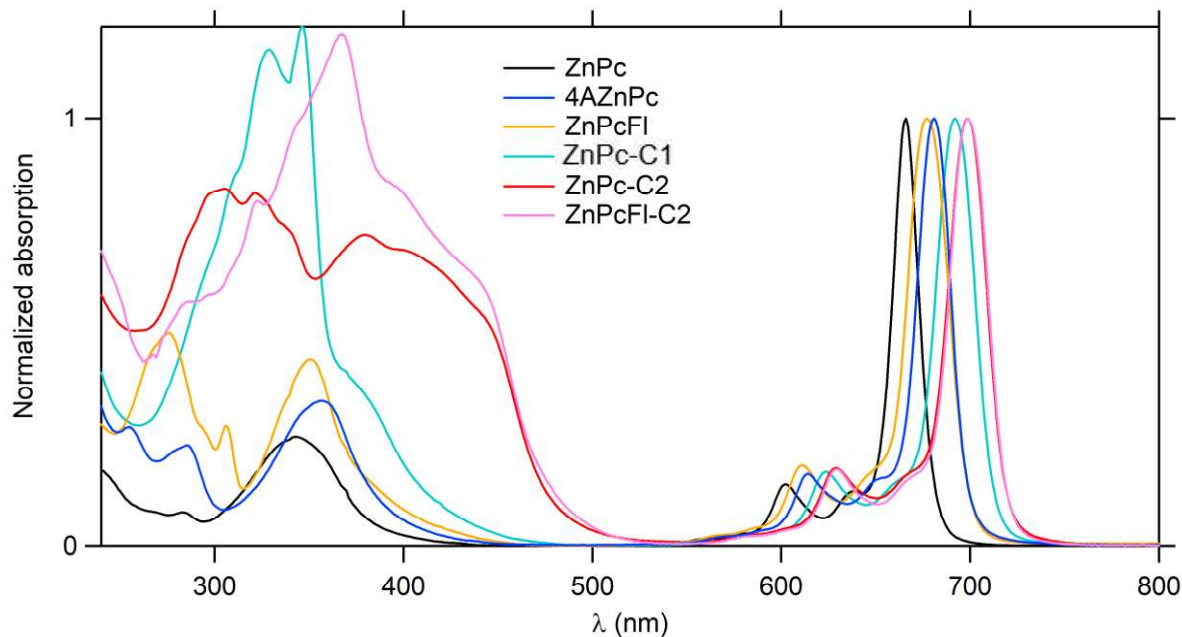
La figure 30 représente les spectres d'absorption UV-Visible normalisés des complexes de zinc nommés précédemment. Ces spectres ont été enregistrés entre 250 et 800 nm. Les nouveaux dendrimères **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2** présentent les bandes caractéristiques d'absorption des phtalocyanines déjà observées sur le spectre de **ZnPc**.<sup>31</sup> Qui sont essentiellement :

- Les bandes Q, correspondant aux principales bandes d'absorption, détectées dans le domaine visible entre 650 et 750 nm, résultant des transitions  $\pi-\pi^*$  de la Haute Occupée (HO) vers la Basse Vacante (BV) avec la présence d'une sous-bandes vibroniques autour de 630 nm.

- La bande de Soret (nommée aussi bande B), correspondante à une très large bande comprise entre 250 et 500 nm, superposée avec l'absorption des dendrons, notamment les dendron ayant une jonction C2, fluorényle (complexes **ZnPc-C2**, **ZnPcFl-C2**), l'absorption du dendron à jonction C1, phényle, (complexe **ZnPc-C1**) et aussi celle des fluorènes (complexe **ZnPcFl**). C'est seulement pour les composés **ZnPc** et **4AZnPc**, ne possédant pas d'unités fluorényles, que cette absorption est attribuable uniquement à la bande de Soret.
- La bande N qui est une bande moins intense et une autre bande plus étroite centrée autour de 280-300 nm correspondante à un ensemble de transitions  $\pi-\pi^*$  plus énergétiques au sein du noyau de phtalocyanine. Ces deux dernières bandes d'absorption UV peuvent ne pas être détectées pour certains complexes car elles peuvent être chevauchées par une autre bande d'absorption plus intense, absente dans le spectre de **ZnPc** et qui croît en intensité en passant du **ZnPcFl** à **ZnPc-C1**, **ZnPc-C2** puis à **ZnPcFl-C2** (Figure 30). Cette intensité augmente avec l'augmentation de la taille du Dendron, en passant respectivement de quatre à huit puis à douze et enfin à seize unités fluorényles.

Les dendrimères **ZnPc-C1**, **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2** présentent une bande très large allant de 250 nm à 500 nm qui apparaît plus importante que la bande Q. Celle-ci peut être attribuable aux transitions  $\pi-\pi^*$  des dendrons courts et élargis à jonction fluorényle C2 et au dendron à jonction phényle C1. L'absorption supplémentaire, autour de 350 et 500 nm est observée nettement pour les deux nouveaux dendrimères **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2**. Elle est plus intense et plus remarquable que celle de **ZnPc-C1**, absente pour la référence **ZnPc**, absente de même pour **4AZnPc** et **ZnPcFl**.

Un décalage bathochrome est observé pour les complexes **ZnPcFl**, **ZnPc-C1**, **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2**. Ce décalage vers le rouge (passant à 450 et 500 nm) est très important pour ces deux nouvelles phtalocyanines **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2** qui peut être expliqué par le nombre très important des unités fluorényles substitués sur le macrocycle (douze et seize unités fluorényles respectivement). De plus, ce décalage vers le rouge est très important en comparaison avec les phtalocyanines présentant des dendrons non conjugués (300 nm) tels que rapportés précédemment dans notre groupe. Ce décalage reflète la bonne conjugaison existante entre les bras périphériques et le noyau central dans ces composés.



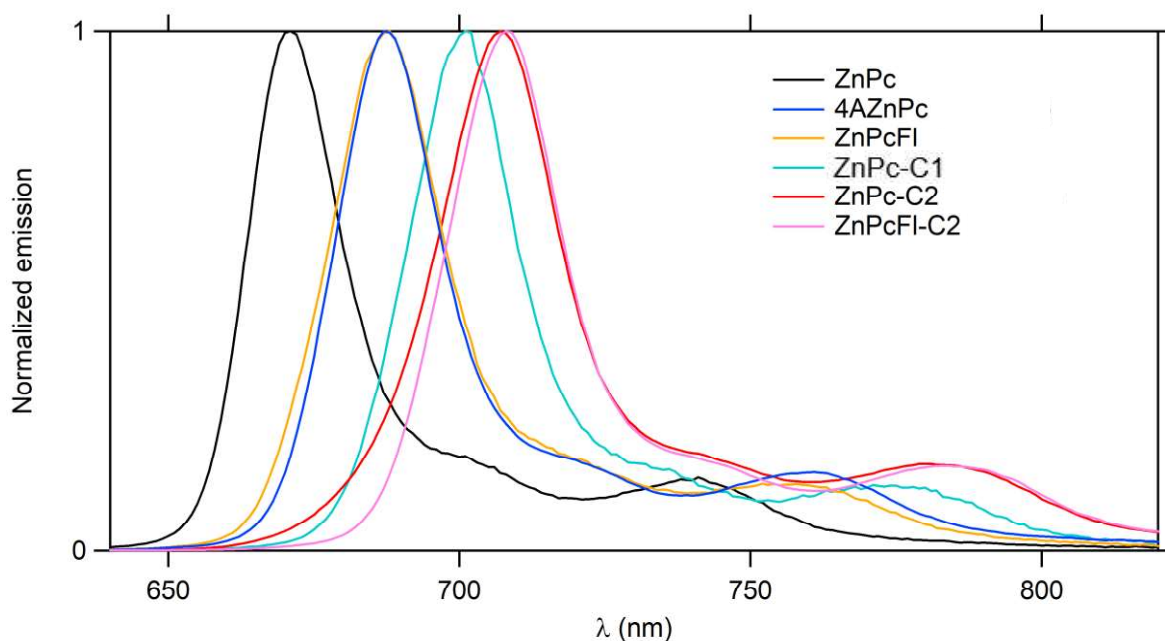
**Figure 30** : Spectres d'absorption UV-visible des dendrimères de phtalocyanines **ZnPc-C2**, **ZnPcFl-C2**, **4AZnPc**, **ZnPc-C1**, **ZnPcFl** et de la référence **ZnPc** dans le THF

D'autre part, un effet bathochrome est ressenti au niveau de la bande Q principale en comparant les spectres UV-Visible des dendrimères de phtalocyanines avec la référence **ZnPc**. Ce décalage vers le rouge, de 671 à 706 nm, est observé selon l'ordre **ZnPc** < **ZnPcFl** ≤ **4AZnPc** < **ZnPc-C1** < **ZnPc-C2** = **ZnPcFl-C2**. Ce déplacement peut être attribué à plusieurs raisons. En effet, l'ajout des groupements conjugués est la première raison du déplacement de la bande caractéristique Q, de plus, on remarque que ce décalage est proportionnel au nombre des unités fluorényles. Cela est observé en passant de **ZnPcFl** portant uniquement quatre unités fluorényles à **ZnPc-C1** puis à **ZnPc-C2** puis à **ZnPcFl-C2** ayant respectivement huit, douze et seize collecteurs fluorényles. Les bandes Q de **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2** sont superposées et elles sont les deux plus décalées vers le rouge (706 nm), bien plus que celle de **ZnPc-C1**. Cela explique l'importance du collecteur π présent sur le dendron périphérique à jonction fluorényles **C2** qui amène une bonne conjugaison avec le noyau central bien que celui à jonction phényle, connecteur **C1**.

#### 4.2 Etudes d'émission et de transfert d'énergie

La figure 31 représente les spectres d'émission des dendrimères **ZnPcFl**, **4AZnPc**, **ZnPc-C1**, **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2** ainsi que la référence **ZnPc** dans le THF. Après excitation à 606 nm, c'est-à-dire excitation de la sous-bande vibronique Q, une forte émission dans le rouge entre 650 et 850 nm, caractéristique du cœur phtalocyanine, est observée. L'étude de

fluorescence montre également un décalage vers des longueurs d'ondes plus élevées pour ces Pcs substituées et conjuguées par rapport à **ZnPc**. Comme pour l'absorption, on constate que pour l'émission, l'ordre des longueurs d'onde entre ces dendrimères suit celui précédemment observé en absorption : **ZnPc** < **ZnPcFl** ≤ **4AZnPc** < **ZnPc-C1** < **ZnPc-C2** ≈ **ZnPcFl-C2**. Ces études d'émission de ces composés prouvent nettement l'importance du nombre d'unités fluorényles et aussi du pont de jonction, **C1** ou **C2**, sur les propriétés photophysiques des dendrimères. Un léger décalage vers le rouge est observé pour le dendrimère étendu **ZnPcFl-C2** par rapport à son analogue à bras courts **ZnPc-C2**. Cependant, ces deux nouveaux dendrimères à jonction fluorényle C2 présentent toujours les longueurs d'ondes les plus élevées, en comparaison avec le complexe **ZnPc-C1** possédant huit fluorényles en périphérie, connecté par un espaceur phényle **C1** au cœur **ZnPc**.

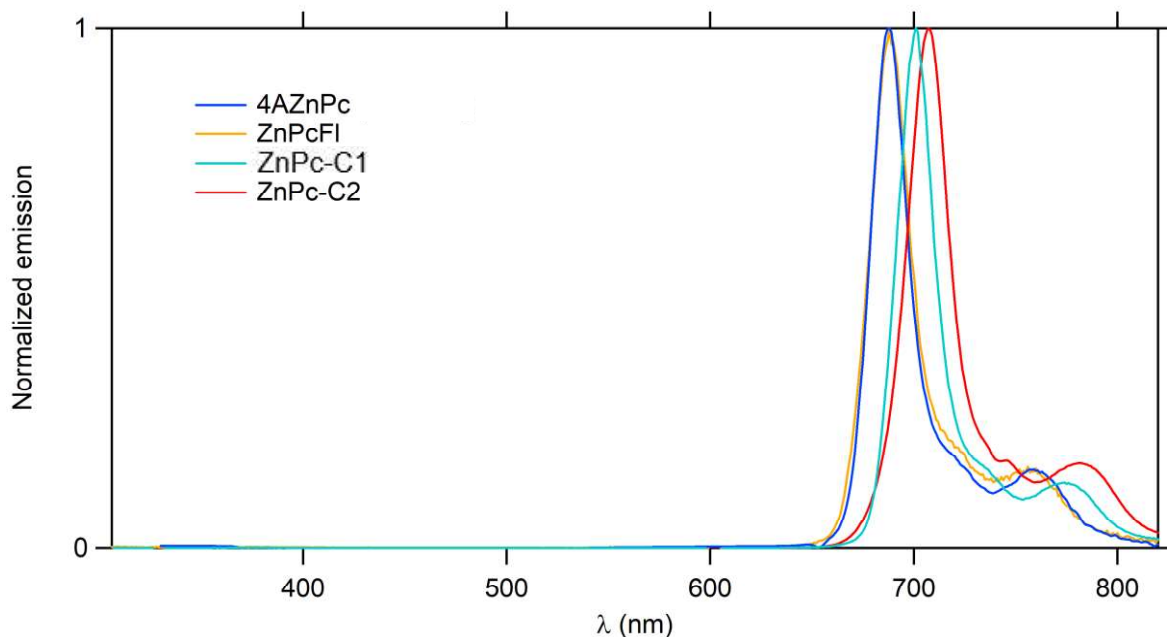


**Figure 31** : Spectres d'émission des dendrimères de phtalocyanines **ZnPcC2**, **ZnPcFl-C2**, **4AZnPc**, **ZnPc-C1**, **ZnPcFl** et de la référence **ZnPc** dans le **THF** (excitation à 606 nm)

Pour estimer l'efficacité du processus de transfert d'énergie (ET) entre les dendrons périphériques en tant que donneurs d'énergie (**D**) et le cœur de la phtalocyanine en tant qu'accepteur d'énergie (**A**), nous avons excité les dendrimères dans leur bande spécifique  $\pi$ - $\pi^*$ , à 300 nm, longueur d'onde à laquelle les fluorènes absorbent majoritairement. Suite à cette excitation des dendrons, nous avons observé aucune émission résiduelle des dendrons dans la gamme 350-450 nm, (Figure 32), nous avons uniquement observé la bande d'émission caractéristique du noyau de phtalocyanine (entre 650 et 850 nm). Cela prouve que pour tous ces composés, le transfert d'énergie absorbé par les dendrons est efficacement transféré vers le



noyau central du macrocycle (Pc). On peut déduire que pour cette série de molécule le processus ET est quasi quantitatif :  $\Phi_{ET} \sim 100\%$ .



**Figure 32** : Spectres d'émission des dendrimères de phtalocyanines **ZnPcC2**, **4AZnPc**, **ZnPcC1**, **ZnPcFl** dans le **THF** après excitation des dendrons (excitation à 300 nm)

Comme étudié précédemment pour **ZnPcFl** et **ZnPcC1**, les rendements quantiques de fluorescence ( $\Phi_F$ ) de ces deux nouveaux dendrimères **ZnPcC2** et **ZnPcFl-C2** ainsi que l'intermédiaire **4AZnPc** à quatre alcynes, ont été déterminés par comparaison avec la référence **ZnPc**, dans un mélange toluène/pyridine (99:1). Par rapport à **ZnPc** standard ( $\Phi_F = 26\%$ ), d'après le tableau 1, on remarque que les rendements quantiques de nos macromolécules à dendrons courts et à dendrons étendus sont supérieurs, non seulement à cette valeur mais aussi à celle de **4AZnPc** ( $\Phi_F = 25\%$ ), **ZnPcFl** ( $\Phi_F = 29\%$ ) et à **ZnPcC1** ( $\Phi_F = 32\%$ ).

De plus, on remarque que le rendement quantique de fluorescence augmente légèrement avec le nombre de fluorènes substitués sur le macrocycle. En effet, ce rendement quantique pour le dendrimère de **ZnPcC2** décoré par douze unités fluorényles, est de 35% alors que celui du dendrimère **ZnPcFl-C2** ayant seize unités fluorényles a le rendement quantique le plus élevé, avec une valeur de 37%. On peut supposer que, la luminescence augmente avec le nombre d'antennes fluorényles et aussi évidemment avec le nouveau type de connecteur **C2** qui apporte une bonne conjugaison à l'ensemble du système.

Ainsi, on peut donc conclure que ce connecteur fluorényle **C2** est plus efficace que le connecteur classique phényle **C1** (cas du dendrimère **ZnPcC1** (32%)).

**Tableau 1.** Propriétés optiques des dendrimères **ZnPc-C1**, **ZnPc-C2**, **ZnPcFl-C2**, de **ZnPcFl**, **4AZnPc** et de la référence **ZnPc** dans le THF à 293K.

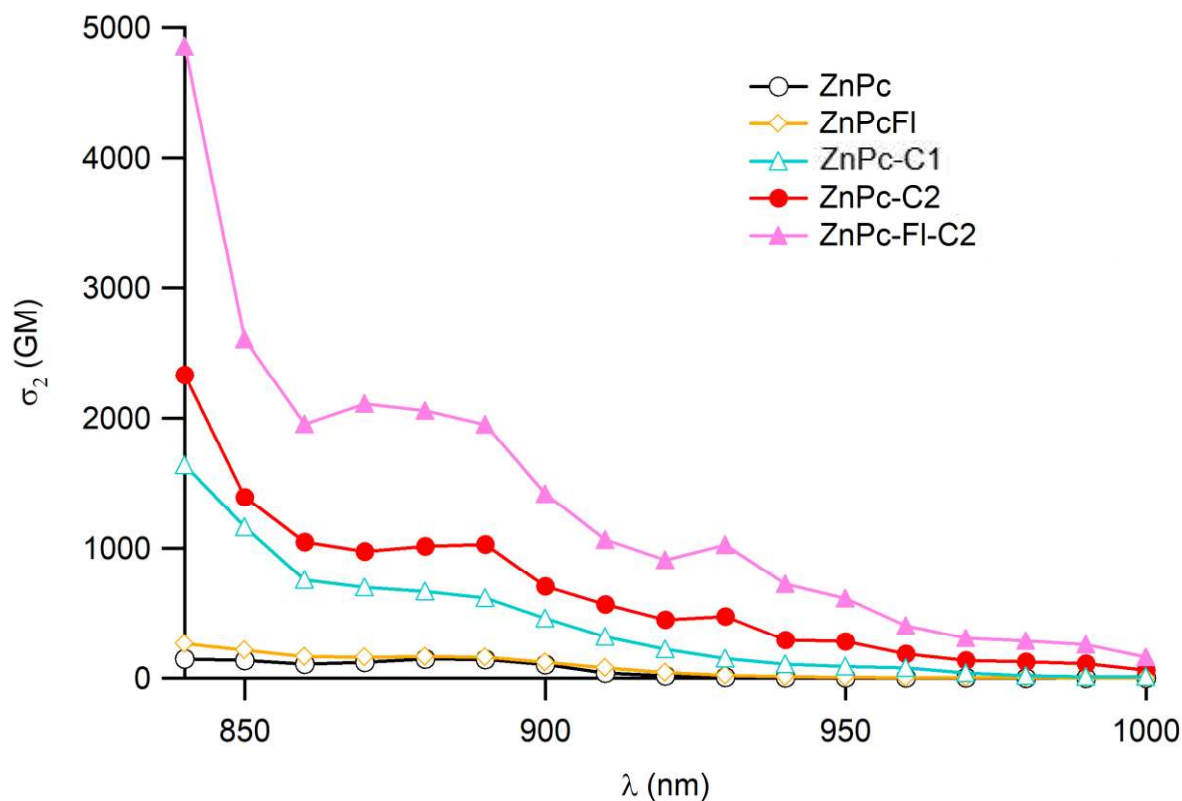
Compound	$\lambda_{\text{abs}}$ (fluorène) (nm)	$\lambda_{\text{abs}}$ (phtalo) (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) à $\lambda_{\text{Q}^{\text{max}}}$	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\Phi_{\text{F}}^a$	$\Phi_{\Delta}^b$
<b>ZnPc</b>	-	343, 602, 666	234000	671, 741	<b>0.26</b>	0.61
<b>4AZnPc</b>	357	614, 681	248000	687, 761	<b>0.25</b>	-
<b>ZnPcFl</b>	338	628,697	398000	706, 781	<b>0.29</b>	0.60
<b>ZnPc-C1</b>	329, 346	624, 692	393000	701, 774	<b>0.32</b>	0.51
<b>ZnPc-C2</b>	305, 380	629, 699	272000	706, 781	<b>0.35</b>	0.55
<b>ZnPcFl-C2</b>	367	630, 699	208000	708, 783	<b>0.37</b>	0.50

<sup>a</sup> Rendement quantique de fluorescence déterminé par rapport à (py)ZnPc dans le mélange toluène/pyridine (99:1) après excitation à 606 nm,  $\Phi_{\text{F}} = 0.30$ .

<sup>b</sup> Formation d'oxygène singulet mesurée dans le mélange toluène/pyridine (99:1) relative à la phtalocyanine de zinc dans le mélange toluène/ pyridine (99:1).

### 4.3 Absorption à deux photons (ADP)

Comme ces nouveaux dendrimères sont fluorescents, les études d'absorption biphotonique des dendrimères de phtalocyanines **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2** ont été réalisées par étude de la fluorescence par excitation à deux photons (TPEF) dans le tétrahydrofurane THF (grade HPLC). Les sections efficaces de ces macromolécules ont été comparées avec le **ZnPcFl**, **ZnPc-C1** et avec la référence **ZnPc** dans les mêmes conditions et elles sont obtenues à 840 nm (Figure 33).



**Figure 33** : Spectres d'absorption à deux photons des dendrimères de phtalocyanines **ZnPcC2**, **ZnPcFI-C2**, **ZnPc-C1**, **ZnPcFI** et de la référence **ZnPc** dans le THF

Une augmentation très remarquable des sections efficaces  $\sigma_2$  des nouvelles Pcs a été observée par rapport à la phtalocyanine non substituée **ZnPc**, et à celle à quatre fluorényles **ZnPcFI** et à la phtalocyanine à huit antennes fluorényles en périphéries, liés au noyau Pc par une jonction phényle **ZnPc-C1**. Cette augmentation des  $\sigma_2$  est très importante en passant d'un macrocycle non substitué à un autre substitué, et en passant d'un nombre de quatre unités fluorényles à seize unités fluorényles.

Notamment, les nouveaux dendrimères **ZnPc-C2** et **ZnPcFI-C2** présentent les  $\sigma_2$  les plus élevés, respectivement de 2400 GM et 4850 GM contre **ZnPc-C1** à section efficace 1640 GM, **ZnPcFI** à 240 GM et la Pc de zinc non substituée **ZnPc** ayant un  $\sigma_2 = 200$  GM. Donc, **ZnPcFI-C2** possède une section efficace très grande, cela peut mettre en évidence l'importance du nombre de bras fluorényles, et en particulier l'effet dendrimériques et aussi la bonne conjugaison entre le **dendron élargi** et le cœur **ZnPc**, permettant ainsi l'amélioration de la réponse de ces molécules en ONL.

#### 4.4 Formation d'oxygène singulet

Dans le but d'étudier et d'évaluer les propriétés « photosensibilisatrices » de ces deux nouveaux dendrimères **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2**, nous avons déterminé leurs rendements de formation d'oxygène singulet  $\Phi_{\Delta}$ . Ces rendements quantiques sont obtenus par mesure de la luminescence de l'oxygène singulet dans un mélange de toluène/pyridine (99 :1) (Tableau 1).

Ces nouveaux dendrimères **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2** ont été comparés au complexe **ZnPc-C1** et aussi à la référence **ZnPc**. Cette étude a montré leur forte capacité à produire de l'oxygène singulet. Cependant, les rendements d'oxygène singulet obtenus pour ces nouveaux composés **ZnPc-C2**, **ZnPcFl-C2** sont respectivement de 55% et de 50% très proche de la valeur du rendement de **ZnPc-C1** (51%) mais légèrement inférieurs au rendement de la référence **ZnPc** (61%).

Cependant, vu les rendements quantiques de luminescence très importants et aussi vu les sections efficaces très remarquables (2400 à 4850 GM), ces différents résultats restent satisfaisants pour permettre à ces dendrimères d'être des macromolécules très prometteuses pour des applications en imagerie et aussi en théranostique puisqu'elles gardent toujours une bonne production d'oxygène singulet (50 à 55%).

## 5 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact du changement structural du noyau central des dendrimères, passant de la **porphyrine** à la **phtalocyanine**, en relation avec l'impact résultant du changement de connecteurs **Cn** des dendrons. Pour ces nouveaux dendrimères, les antennes fluorényles périphériques sont reliées au noyau central **ZnPc** par des connecteurs originaux à base de fluorène **C2** au lieu du 1,3,5-phényle **C1**, un connecteur plus classique. Ainsi, nous avons synthétisé et caractérisé deux nouveaux dendrimères de phtalocyanines conjugués **ZnPc-C2** et **ZnPcFl-C2**.

Lors de ce chapitre, différentes stratégies ont été proposées pour la synthèse de ces dendrimères de Pcs et préalablement pour les dendrons correspondants. Suite à ces études, il s'est avéré que le couplage de Sonogashira entre la tétraiodophtalocyanine **4IZnPc** et les dendrons (*courts* ou *élargis*) à terminaison alcyne, est la voie de synthèse la plus efficace. Pour les caractérisations, l'étude RMN <sup>1</sup>H pour les différents intermédiaires ainsi que pour les produits finaux est discutée au cours de ce travail.

Les études d'absorption UV-visible de ces deux nouvelles molécules ont montré une forte absorption dans le rouge caractéristique des phtalocyanines. Un fort décalage de leurs bandes d'absorption a été observé par rapport à la **ZnPc** non substituée. Un décalage vers le rouge est observé nettement en comparaison avec la **ZnPc-C1**, ce qui prouve la bonne communication électronique entre les trois et les quatre sous-unités fluorényles présents respectivement dans les dendrons **A-D1** et **AFI-D1** contrairement à ce qui est observé avec le connecteur **C1**.

Les spectres d'émission de ces nouveaux composés, déterminés par excitation des dendrimères à 606 nm, ont montré une belle émission dans le rouge caractéristique des phtalocyanines. Nous avons observé que la fluorescence dépend du nombre des unités fluorényles sur le cœur **ZnPc** et du connecteur utilisé. En effet, l'espaceur **C2**, rigide et conjugué à base de fluorényle, présent dans les dendrons **A-D1** et **AFI-D1** apporte à ces dendrimères de Pcs des rendements quantiques de fluorescence plus élevées que celui ayant l'espaceur 1,3,5-phénylène **C1**.

D'autre part, concernant l'étude de transfert d'énergie (ET), par excitation des molécules à 300 nm, nous avons observé seulement la bande d'émission caractéristique du noyau de

phtalocyanine entre 650 et 850 nm et aucune émission résiduelle de ces dendrons n'est détectée. Cela nous montre que le transfert d'énergie est quasi-quantitatif.

Concernant l'optique non linéaire, soit en absorption biphotonique, nous avons remarqué que ces dendrimères **ZnPc-C2** et **ZnPcFI-C2** présentent des sections efficaces  $\sigma_2$  les plus importantes, par rapport à la référence **ZnPc** et aux deux Pcs de zinc cités précédemment. Nous avons aussi remarqué qu'en passant d'un dendrimère de Pc, ayant un dendron court et conjugué (3FI), c'est-à-dire **ZnPc-C2**, à un dendrimère à dendron étendu et conjugué (4FI), c'est-à-dire **ZnPcFI-C2**, la section efficace  $\sigma_2$  a été multipliée par deux. Cette belle augmentation semble proportionnelle à l'extension du système  $\pi$  conjugué.

Ces nouveaux composés présentent également une forte capacité de formation d'oxygène singlet  $\Phi_{\Delta}$  ce qui leur permet d'être des candidats prometteurs pour des applications en imagerie biomédicale et en thérapie photodynamique anticancéreuse.

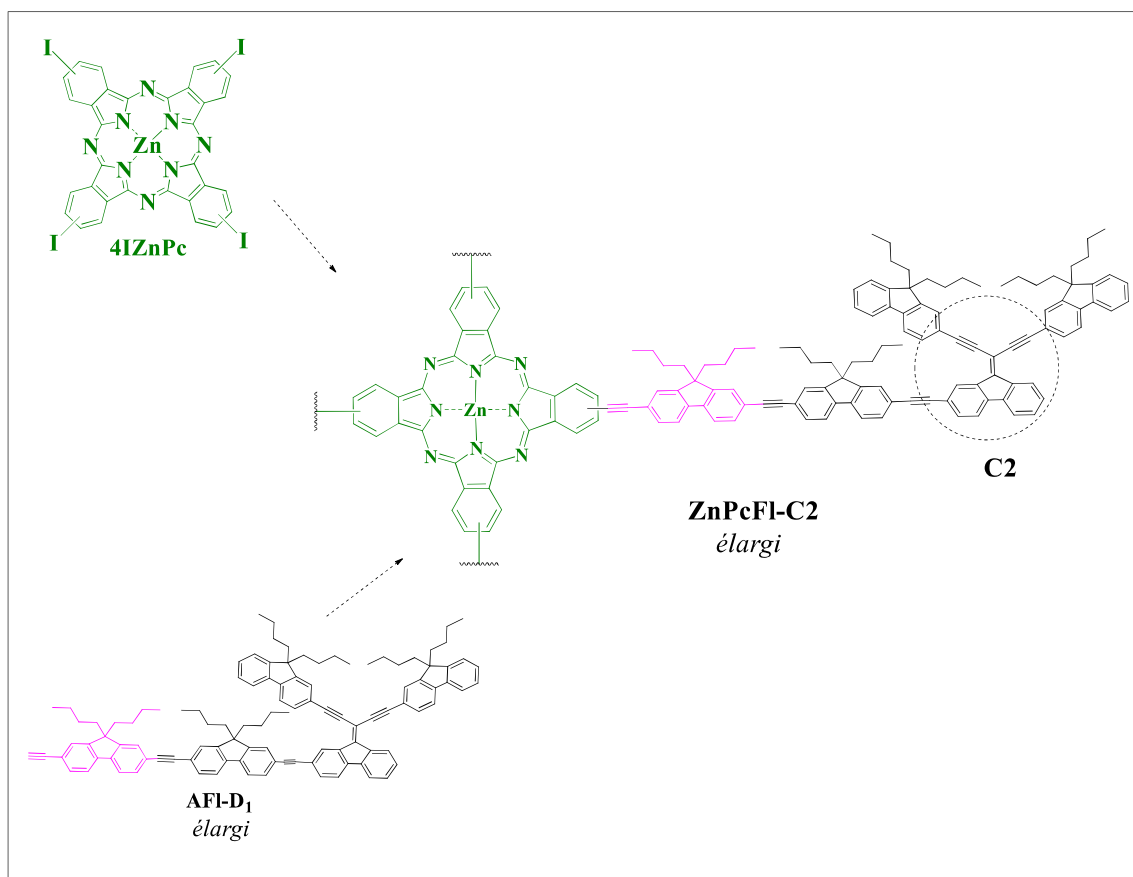


Figure 34 : Perspective : une molécule plus étendue **ZnPcFI-C2 élargi**, avec connecteur **C2**

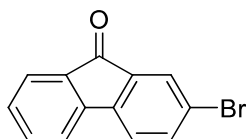
Les résultats obtenus dans ce chapitre, sont très encourageants et vont nous amener à élaborer d'autres dendrimères à cœur Pcs, à bras plus étendus, en gardant toujours le nouvel espaceur **C2** qui offre une bonne communication électronique entre les dendrons et le noyau **ZnPc** (Figure 34).

## **Experimental Section**





### 2-bromo-fluoren-9-one (**31**) 2<sup>nd</sup> approach

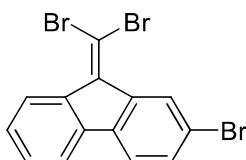


In a two-neck bottle, the commercial 9-fluorenone (3 g, 16.66 mmol, 1 eq) and water (30 mL) was heated to 80°C. Then the bromine **Br<sub>2</sub>** (3.19 g, 19.99 mmol, 1.2 eq) was added dropwise into the system over 1h. After being stirred at 80° C for 4 h, the reaction mixture was quenched with aqueous solution NaHSO<sub>3</sub> (10%, 33.5 mL). The compound was purified by recrystallization from ethanol to give the 2-bromo-fluoren-9-one **31** as a yellow solid (3.7 g, 85% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.71 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.62 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.56 (dd, *J* = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 7.50 – 7.43 (m, 2H), 7.34 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.29 (ddd, *J* = 7.4, 6.1, 2.4 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 192.3, 143.6, 142.9, 137.0, 135.7, 135.0, 133.68, 129.4, 127.5, 124.5, 122.9, 121.7, 120.4.

### 2-bromo-9-(dibromomethylene)fluorene (**32**)

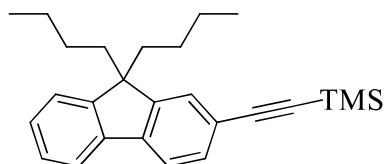


In a Schlenk tube, the 2-bromo-fluoren-9-one (1 g, 3.9 mmol, 1 eq) and PPh<sub>3</sub> (4.05 g, 15.4 mmol, 4 eq) were dissolved in distilled and degassed DCM under argon. The ice-water bath was fixed for cooling the system to 0 °C. Then, CBr<sub>4</sub> (5.12 g, 15.4 mmol, 4 eq) was added into the system under argon. The mixture was stirred overnight at R.T. After evaporation of the volatiles, residue was further purified by silica chromatography using heptane as eluent. The 2-bromo-9-(dibromo-methylene) fluorene **32** was isolated as a yellow powder (1.18 g, 73% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.73 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 8.57 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.62 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.56 – 7.47 (m, 2H), 7.41 (td, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 7.36 – 7.29 (m, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 139.4, 138.4, 137.7, 132.1, 129.5, 128.9, 127.7, 125.9, 121.0, 120.6, 119.5, 92.3, 77.3, 76.7.

**((9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (33)**

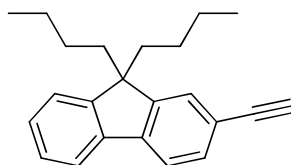


In a Schlenk tube, to a mixture of 2-bromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene **15** (5.0 g, 14 mmol, 1 eq),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (58.9 mg, 0.084 mmol, 0.6% eq) and  $\text{CuI}$  (8 mg, 0.041 mmol, 0.3% eq) were successively added DMF (7.5 mL),  $^i\text{Pr}_2\text{NH}$  (12 mL) and ethynyltrimethylsilane (2.39 mL, 16.8 mmol, 1.2 eq) under argon. The system was degassed by freeze-pump-thaw twice and heated for 2 days at 95 °C. After being evaporated, residue was further purified by chromatography using heptane/DCM (4:1) as eluent. ((9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane **33** was obtained as an orange powder (5 g, 95% yield).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.73 – 7.66 (m, 1H), 7.67 – 7.61 (m, 1H), 7.52 – 7.44 (m, 2H), 7.38 – 7.29 (m, 3H), 2.04 – 1.89 (m, 4H), 1.09 (h,  $J$  = 7.0 Hz, 4H), 0.68 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 6H), 0.64 – 0.50 (m, 4H), 0.31 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.0, 150.5, 141.6, 140.4, 131.1, 127.5, 126.8, 126.2, 122.8, 121.2, 120.0, 119.4, 106.3, 55.0, 53.4, 40.2, 25.8, 23.0, 13.8, 0.1.

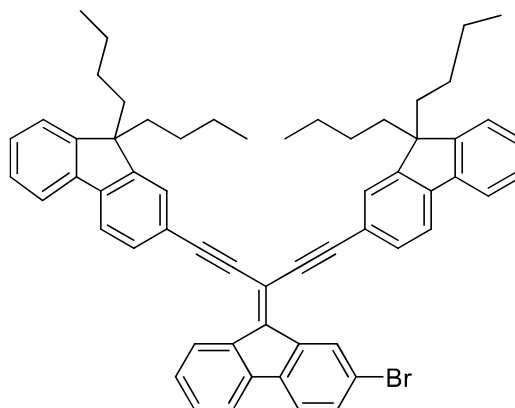
**9,9-dibutyl-2-ethynyl-9H-fluorene (34)**



A mixture of ((9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane **33** (2 g, 5.33 mmol, 1 eq) and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.21 g, 16.01 mmol, 3 eq) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 mL) and MeOH (20 mL) was stirred at 40 °C overnight. After cooling to room temperature, the mixture was filtrated and concentrated. Residue was further purified by silica chromatography (heptane), affording compound **34** as a yellow solid (1.48 g, 92% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 – 7.71 (m, 1H), 7.71 – 7.65 (m, 1H), 7.55 – 7.50 (m, 2H), 7.37 (dd,  $J = 5.8, 3.6$  Hz, 3H), 3.17 (s, 1H), 2.06 – 1.96 (m, 4H), 1.11 (h,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 0.71 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 0.66 – 0.55 (m, 4H).

**2,2'-(3-(2-bromo-9H-fluoren-9-ylidene)penta-1,4-diyne-1,5-diyl)bis(9,9-dibutyl-9H-fluorene) : Br-D1 (35)**



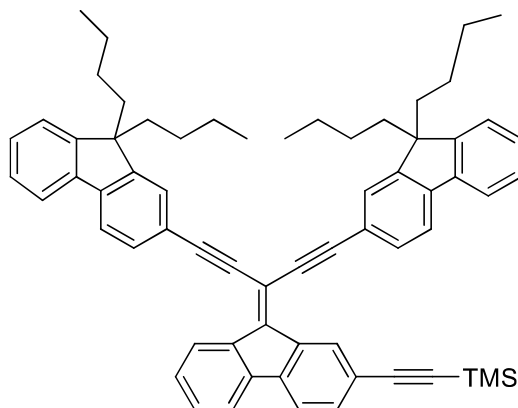
In a Schlenk tube, a mixture of 9,9-dibutyl-2-ethynyl-9H-fluorene **34** (300 mg, 1.0 mmol, 2 eq), 2-bromo-9-(dibromomethylene)fluorene **32** (206 mg, 0.5 mmol, 1 eq),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (4.2 mg, 0.01 mmol, 0.6% eq) and  $\text{CuI}$  (0.6 mg, 0.01 mmol, 0.6% eq) were stirred in DMF (2 mL) and  $^i\text{Pr}_2\text{NH}$  (2 mL) was added under argon. The reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw twice and heated for 48 h at 95 °C. After evaporation of the volatiles, residue was further purified by silica chromatography using pentane as eluent. The title compound was obtained as an orange powder (340 mg, 79% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.14$  (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 8.79 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.79-7.66 (m, 8H), 7.60-7.52 (m, 3H), 7.43-7.35 (m, 8H), 2.13-1.96 (m, 8H), 0.90-0.83 (m, 8H), 0.73-0.54 (m, 20H).

$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151.4, 151.2, 143.3, 142.8, 142.7, 140.4, 140.3, 139.5, 139.3, 139.0, 137.6, 131.9, 131.2, 131.1, 129.6, 128.9, 128.1, 128.0, 127.9, 127.2, 127.1, 126.5, 126.3, 125.7, 123.1, 123.0, 121.3, 120.9, 120.8, 120.7, 120.4, 120.1, 120.0, 119.9, 103.3, 100.2, 100.1, 89.2, 89.1, 59.7, 55.5, 55.3, 29.5, 23.3, 23.2, 14.0$ .

**HRMS-ESI (m/z):**  $[\text{M}]^+$  ( $\text{C}_{60}\text{H}_{57}\text{Br}$ )  $m/z = 856.3636$  (calcd: 856.36381).

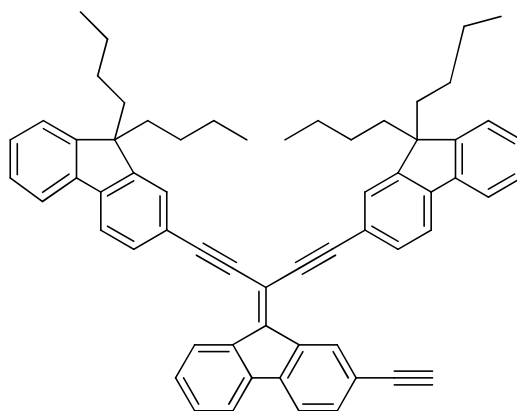
**((9-(1,5-bis(9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)penta-1,4-diyn-3-ylidene)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (36)**



In a Schlenk tube, to a mixture of compound **35** (0.4 g, 0.46 mmol, 1 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.02 g, 2.8 · 10<sup>-2</sup> mmol, 6% eq) and CuI (5 · 10<sup>-3</sup> mg, 2.8 · 10<sup>-2</sup> mmol, 6% eq) were successively added DMF (12 mL), iPr<sub>2</sub>NH (12 mL) and ethynyltrimethylsilane (0.01 mL, 0.7 mmol, 1.5 eq) under argon. The reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred at 95° C for 48 h under argon atmosphere. After cooling down to room temperature, solvents were evaporated and the residue was further purified by silica chromatography using heptane as eluent to give (0.1 g, 25%) of orange powder.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.07 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 8.84 (dd, *J* = 7.7, 4.3 Hz, 1H), 7.90 – 7.74 (m, 6H), 7.73 – 7.54 (m, 4H), 7.39 (h, *J* = 7.5 Hz, 9H), 2.16 – 1.95 (m, 8H), 1.12 (dq, *J* = 14.0, 7.1 Hz, 8H), 0.86 – 0.53 (m, 20H), 0.33 (s, 9H).

**2,2'-(3-(2-ethynyl-9H-fluoren-9-ylidene)penta-1,4-diyne-1,5-diyl)bis(9,9-dibutyl-9H-fluorene) : AD-1 (37)**



((9-(1,5-bis(9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)penta-1,4-diyne-3-ylidene)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (200 mg, 0.23 mmol, 1 eq) was added into a mixture of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (18 mL), MeOH (6 mL), THF (6 mL), together with  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (94 mg, 0.68 mmol, 3 eq). The mixture was stirred overnight at room temperature. After being evaporated, residue was further purified by chromatography using heptane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) as an eluent system, getting desired dendron **AD-1 (37)** as an orange powder (150 mg, 82% yield).

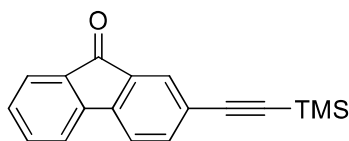
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.17 (s, 1H), 8.86 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.91 – 7.65 (m, 10H), 7.59 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.48 – 7.32 (m, 8H), 3.22 (s, 1H), 2.08 (dq,  $J$  = 10.7, 5.4 Hz, 8H), 1.23 – 1.07 (m,  $J$  = 7.2 Hz, 8H), 0.81 – 0.55 (m, 20H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.29, 151.3, 151.2, 151.1, 143.5, 142.5, 142.5, 140.3, 140.2, 139.4, 138.0, 137.6, 133.0, 131.1, 130.9, 129.5, 129.4, 127.9, 127.9, 127.0, 127.0, 126.3, 126.1, 125.6, 123.0, 120.8, 120.8, 120.2, 120.1, 119.9, 119.5, 102.9, 100.0, 99.7, 89.3, 89.2, 84.6, 55.3, 55.2, 40.2, 40.2, 29.7, 26.0, 26.0, 23.1, 23.1, 14.2, 13.9.

**HRMS-ESI (m/z):**  $\text{M}^+$  ( $\text{C}_{62}\text{H}_{58}$ ):  $m/z$  = 802.4533 (calcd: 802.456).

**Anal. Calcd. (%) for  $\text{C}_{62}\text{H}_{58}$ :** C, 92.72; H, 7.28. **Found:** C, 92.25; H, 7.57.

### 2-((trimethylsilyl)ethynyl)-9H-fluoren-9-one (**38**)

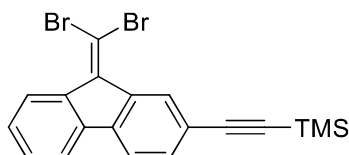


To a mixture of 2-bromo-fluoren-9-one **31** (8 g, 30.87 mmol, 1 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.08 g, 1.54 mmol, 5% eq) and CuI (0.29 mg, 1.54 mmol, 5% eq) were successively added THF (60 mL), Et<sub>3</sub>N (60 mL) and ethynyltrimethylsilane (8.54 mL, 61.74 mmol, 2 eq) under argon atmosphere. The system was degassed by freeze-pump-thaw twice and heated for 24 h at 80 °C. The reaction mixture was poured into saturated NH<sub>4</sub>Cl and extracted with DCM, the combined organic layers were dried with MgSO<sub>4</sub>. Volatiles were evaporated and the residue was further purified by silica chromatography using heptane as eluent to give (6 g, 70%) of yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.73 (d, *J* = 1.5, 0.7 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.57 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H), 7.53 – 7.46 (m, 2H), 7.47 – 7.42 (d, 1H), 7.30 (ddd, *J* = 7.4, 5.9, 2.6 Hz, 1H), 0.26 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 192.9, 143.9, 138.0, 134.8, 134.3, 134.0, 129.4, 127.7, 124.4, 124.0, 120.6, 120.1, 104.0, 96.2, 0.1.

### ((9-(dibromomethylene)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (**39**)

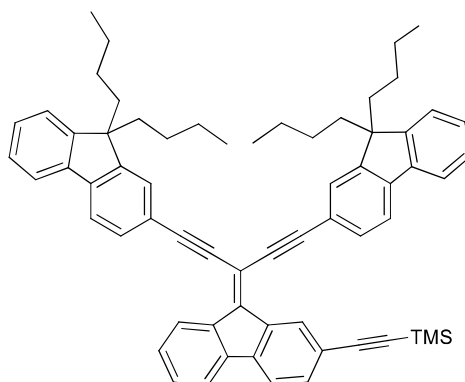


In a Schlenk tube, a mixture of fluoren-2-yl ethynyl trimethylsilane-9-one **38** (5.7 g, 20.62 mmol, 1 eq) and PPh<sub>3</sub> (10.81 g, 41.24 mmol, 2 eq) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (240 mL) was cooled to 0 °C in ice-water bath under argon protection. Then, CBr<sub>4</sub> (13.67 g, 41.24 mmol, 2 eq) was added into Schlenk and the mixture was kept stirring at low temperature for 2 min. The bath was removed and the solution was stirred overnight at room temperature. After evaporation of volatiles, the residue was adsorbed into silica and further purified by chromatography using heptane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) as an eluent system. Compound **39** was obtained as a yellow powder (7.5 g, 84% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.70 (s, 1H), 8.60 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.64 (dt, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.61 – 7.56 (m, 1H), 7.52 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1H), 7.41 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H), 7.31 (td, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 0.29 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 140.3, 139.7, 138.7, 138.3, 137.8, 133.2, 129.4, 129.3, 127.7, 125.9, 121.9, 119.8, 119.3, 105.6, 94.5, 91.8, 0.1.

**((9-(1,5-bis(9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)penta-1,4-diyn-3-ylidene)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (40)**



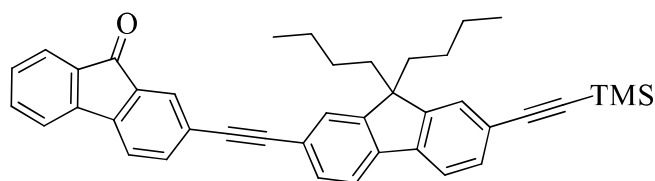
In a Schlenk tube, to a mixture of ((9-(dibromomethylene)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane **39** (0.5 g, 1.15 mmol, 1 eq), 9,9-dibutyl-2-ethynyl-9H-fluorene (1 g, 3.47 mmol, 3 eq) **34**,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (4.9 mg, 0.007 mmol, 0.6% eq) and  $\text{CuI}$  (1.32 mg, 0.007 mmol, 0.6% eq) were successively added DMF (14 mL),  $^i\text{Pr}_2\text{NH}$  (14 mL) and under argon. The system was degassed by freeze-pump-thaw twice and heated for 2 days at 95 °C. After being evaporated, residue was further purified by chromatography (heptane). Compound **40** was obtained as an orange powder (0.7 g, 69%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.14 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 1H), 8.94 – 8.84 (m, 1H), 7.90 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 7.83 – 7.73 (m, 8H), 7.70 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.61 – 7.56 (m, 1H), 7.47 – 7.36 (m, 8H), 2.16 – 1.98 (m, 8H), 1.15 (m, 8H), 0.72 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 20H), 0.37 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.3, 151.1, 151.0, 143.7, 142.5, 140.3, 140.2, 140.0, 139.6, 138.1, 137.5, 132.9, 130.9, 130.8, 129.5, 129.4, 127.9, 127.0, 127.0, 126.5, 126.4, 125.6, 123.0, 122.0, 120.9, 120.9, 120.2, 120.1, 120.0, 119.9, 119.8, 119.4, 106.0, 102.7, 100.1, 99.7, 94.1, 89.5, 89.3, 55.2, 54.9, 40.3, 40.2, 29.1, 26.0, 23.1, 22.7, 14.2, 13.9, 0.3.



**7-((9,9-dibutyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-4a,9a-dihydro-9H-fluoren-9-one (41)**

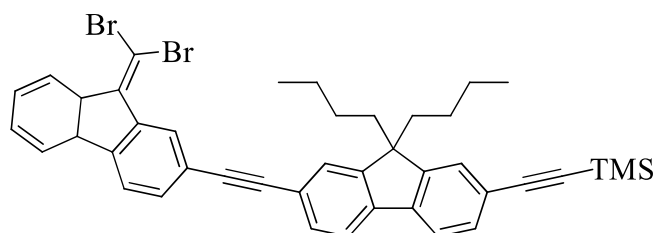


In a Schlenk tube, to a mixture of 2-bromo-fluoren-9-one **31** (0.81 g, 3.13 mmol, 1 eq), ((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane **21** (1.37 g, 3.44 mmol, 1.1 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.13 g, 0.18 mmol, 6 % eq) and CuI (0.034 g, 0.18 mmol, 6% eq) were added THF (12 mL) and Et<sub>3</sub>N (12 mL) under argon. The system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred for 48 h at 80 °C. After being evaporated, residue was further purified by chromatography using heptane /dichloromethane (4:1) as eluent to yield 1.25 g of **41** as yellow oil (69 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.88 – 7.82 (m, 1H), 7.71 – 7.65 (m, 3H), 7.63 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.56 – 7.48 (m, 6H), 7.48 – 7.43 (m, 1H), 7.37 – 7.27 (m, 1H), 2.06 – 1.90 (m, 4H), 1.09 (h, *J* = 7.4 Hz, 4H), 0.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.63 – 0.51 (m, 4H), 0.30 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 193.0, 151.2, 151.0, 144.0, 143.6, 141.0, 140.8, 137.5, 134.9, 134.4, 134.3, 131.3, 130.8, 129.4, 127.3, 126.2, 126.0, 124.5, 124.3, 121.8, 121.5, 120.6, 120.3, 120.1, 119.9, 92.2, 77.2, 55.2, 40.2, 25.8, 23.0, 13.8, 0.1.

**((9,9-dibutyl-7-((9-(dibromomethylene)-4b,8a-dihydro-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (42)**

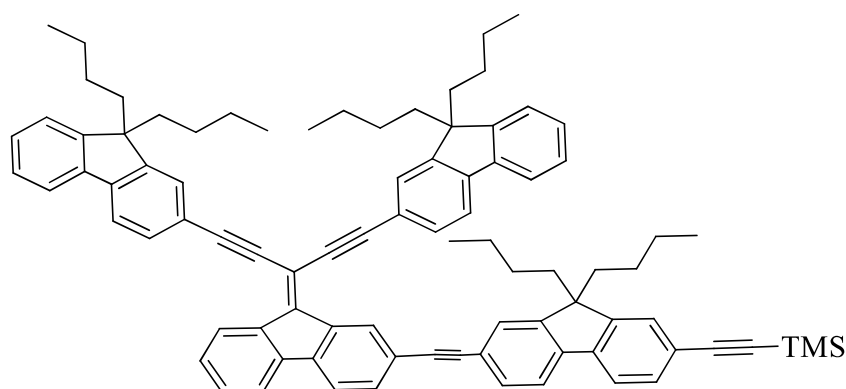


a mixture of 7-((9,9-dibutyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-4a,9a-dihydro-9H-fluoren-9-one **41** (0.721 g, 1.24 mmol, eq) and PPh<sub>3</sub> (1.966 g, 7.49 mmol, 6 eq) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) was cooled to 0 °C in ice-water bath under argon protection. Then, CBr<sub>4</sub> (2.48 g, 7.49 mmol, 6 eq) was added into Schlenk in small portion and the mixture was kept stirring at low temperature for 30 min. The bath was removed and the solution was stirred overnight at room temperature. After evaporation of volatiles, the residue was adsorbed into

silica and further purified by column chromatography (hept 100%). Compound **42** was obtained as an orange oil (0.7 g, 76 % yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.86 – 8.80 (m, 1H), 8.63 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 7.73 – 7.60 (m, 5H), 7.59 – 7.51 (m, 2H), 7.51 – 7.40 (m, 3H), 7.39 – 7.29 (m, 1H), 2.09 – 1.89 (m, 4H), 1.09 (h,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 0.68 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H), 0.63 – 0.51 (m, 4H), 0.30 (s, 9H).

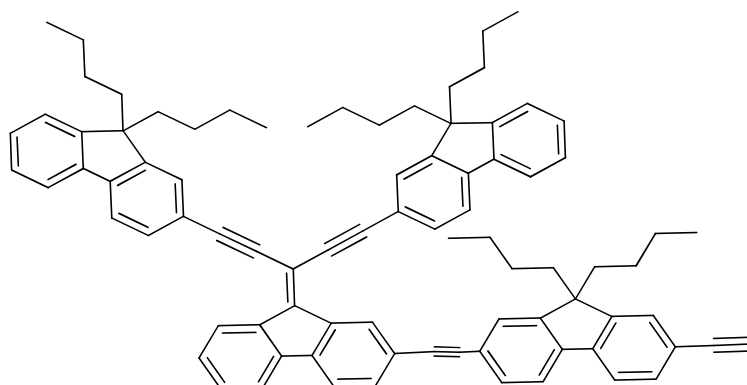
**((7-((9-(1,5-bis(9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)penta-1,4-diyn-3-ylidene)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (43)**



In a Schlenk tube, to a mixture of ((9,9-dibutyl-7-((9-(dibromomethylene)-4b,8a-dihydro-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane **42** (544 mg, 0,74 mmol, 1 eq) , 9,9-dibutyl-2-ethynyl-9H-fluorene **34** (673 mg, 2,27 mmol, 3 eq),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (31.2 mg, 0.044 mmol, 6 % eq) and  $\text{CuI}$  (8.4 mg, 0.044 mmol, 6% eq) were added DMF (20 mL) and  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  (20 mL) under argon atmosphere. The system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred for 48 h at 95 °C. After being evaporated, the crude product was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane as eluent, affording **43** as an orange powder (0.61 mg, 70% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.24 (s, 1H), 8.87 (dd,  $J$  = 7.8, 2.8 Hz, 1H), 7.97 (dd,  $J$  = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.84 – 7.72 (m, 8H), 7.67 – 7.59 (m, 4H), 7.52 – 7.34 (m, 12H), 2.17 – 1.95 (m,  $J$  = 9.5, 7.7 Hz, 12H), 1.18 – 1.04 (m, 12H), 0.77 – 0.60 (m, 30H), 0.37 (s, 9H).

**2,2'-(3-(2-((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-9-ylidene)penta-1,4-diyne-1,5-diyl)bis(9,9-dibutyl-9H-fluorene): AFI-D1 (44)**



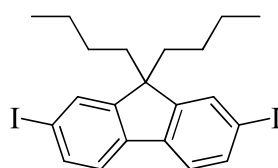
((7-((9-(1,5-bis(9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)penta-1,4-diyne-3-ylidene)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane **43** (300 mg, 0.25 mmol, 1 eq) was added into a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (18 mL), MeOH (6 mL), THF (6 mL), together with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (105.7 mg, 0.76 mmol, 3 eq). The mixture was stirred overnight at room temperature. After being evaporated, residue was further purified by chromatography using heptane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) as an eluent system, getting desired dendron **AFI-D1 (44)** as an orange powder (199 mg, 72% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.20 (s, 1H), 8.85 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.93 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.83 – 7.70 (m, 7H), 7.67 – 7.51 (m, 8H), 7.47 – 7.30 (m, 9H), 3.19 (s, 1H), 2.10 – 1.93 (m, 12H), 1.19 – 1.01 (m, 12H), 0.78 – 0.59 (m, 30H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 151.2, 151.2, 151.2, 151.1, 151.0, 143.9, 142.4, 141.2, 140.4, 140.2, 139.8, 139.6, 138.0, 137.7, 132.1, 131.3, 131.2, 131.0, 130.9, 129.5, 129.3, 127.9, 127.0, 126.9, 126.6, 126.4, 125.7, 125.6, 123.0, 122.3, 122.1, 120.9, 120.8, 120.7, 120.2, 120.1, 120.0, 119.9, 119.6, 99.8, 99.7, 90.9, 90.7, 89.5, 89.0, 84.6, 55.2, 55.2, 40.2, 40.1, 26.0, 25.9, 23.1, 23.0, 23.0, 13.8, 13.8, 13.8.

**HRMS-ESI (m/z):** (M<sup>+</sup> (C<sub>85</sub> H<sub>82</sub>): m/z = 1102.6411 (calcd: 1102.642).

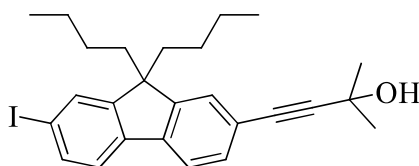
**9,9-dibutyl-2,7-diiodo-9H-fluorene (45)**



In a Schlenk tube, a solution of 2,7-dibromo-9,9-dibutyl-9*H*-fluorene **7** (2.06 g, 4.72 mmol, 1 eq) in dry THF (20 mL) was cooled to -78 °C in liquid nitrogen-acetone bath under argon. At low temperature, *n*-BuLi (7.08 mL, 11.33 mmol, 2.4 eq) was added dropwise for 30 min. Stirring was kept at -78 °C for 2 h, then a solution of I<sub>2</sub> (2.88 g, 11.33 mmol, 2.4 eq) in THF (10 mL) was injected and stirred at -78 °C for another 2 h. The bath was removed and the reaction was stirred overnight at room temperature. A saturated solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aq) was added to reduce excess of I<sub>2</sub> and the compound was extracted with ethyl acetate. Solvents were evaporated and the residue was further purified by chromatography (petroleum ether), affording **45** as a white crystal (2.4 g, 95% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.67-7.64 (m, 4H), 7.41 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 1.92-1.88 (m, 4H), 1.14-1.04 (m, 4H), 0.69 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 0.60-0.52 (m, 4H).

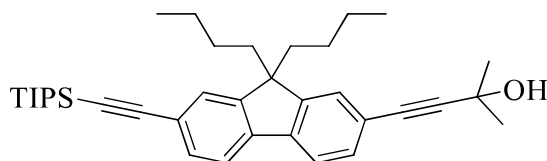
#### 4-(9,9-dibutyl-7-iodo-9*H*-fluoren-2-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (**46**)



In a Schlenk tube, 2-methylbut-3-yn-2-ol (0.55 mL, 5.74 mmol, 0.75 eq) was added to a solution of 9,9-dibutyl-2,7-diiodo-9*H*-fluorene **45** (4.06 g, 7.65 mmol, 1 eq), Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.13 g, 0.19 mmol, 2.5 % eq) and CuI (0.036 g, 0.19 mmol, 2.5 % eq) in 50 mL of distilled THF and 25 ml Et<sub>3</sub>N under argon atmosphere. the system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred at room temperature for two days. The reaction mixture was purified by column chromatography on silica gel using hep/DCM (3:2) as eluent to yield **46** as a light brown powder (1.55 g, 56 % yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.65 (dq, *J* = 3.4, 1.6 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.47 – 7.33 (m, 3H), 2.08 (s, 1H), 2.00 – 1.83 (m, 4H), 1.66 (s, 6H), 1.08 (h, *J* = 7.4 Hz, 4H), 0.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.61 – 0.44 (m, 4H).

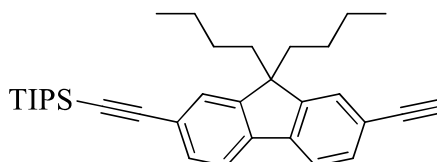
**4-(9,9-dibutyl-7-((triisopropylsilyl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (47)**



In a Schlenk tube, to a mixture of 4-(9,9-dibutyl-7-iodo-9H-fluoren-2-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol **46** (2.6 g, 5.34 mmol, 1 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.094 g, 0.13 mmol, 2.5% eq) and CuI (0.026 g, 0.13 mmol, 2.5% eq) were successively added THF (30 mL), Et<sub>3</sub>N (20 mL) and ethynyltriisopropylsilane (1.56 mL, 6.94 mmol, 1.3 eq) under argon. The system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred for 24 h at room temperature. After being evaporated, residue was further purified by chromatography (hep/ DCM (4:1)). Compound **47** was obtained as a yellow powder (2.55 g, 88 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.66 – 7.54 (m, 2H), 7.49 – 7.40 (m, 2H), 7.38 (dd, *J* = 2.8, 1.1 Hz, 2H), 2.08 (s, 1H), 2.02 – 1.86 (m, 4H), 1.66 (s, 6H), 1.17 (s, 21H), 1.14 – 0.99 (m, 4H), 0.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.56 (ddd, *J* = 11.3, 9.0, 6.2 Hz, 4H).

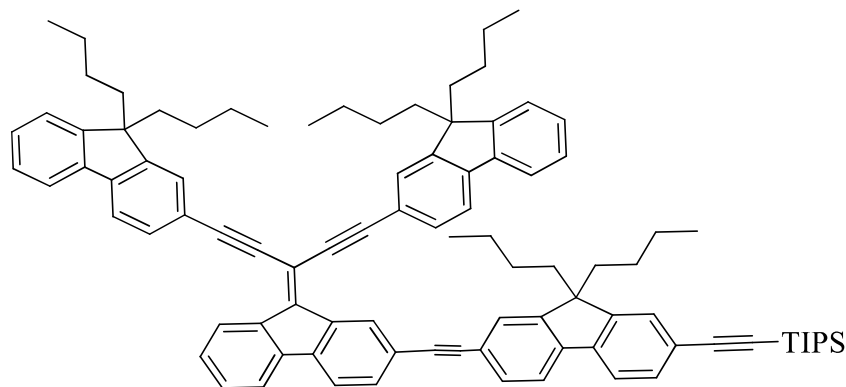
**((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)triisopropylsilane (48)**



To a mixture of 4-(9,9-dibutyl-7-((triisopropylsilyl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol **47** (0.8 g, 1.63 mmol, 1 eq) and distilled toluene (35 mL), was added under argon an amount of potassium hydroxide (0.15 g, 2.78 mmol, 1.7 eq). The reaction mixture was stirred for 25 min at 110 °C. after returning to room temperature, the solvent was evaporated and the residue was further purified by column chromatography using petroleum ether (100%). Compound **48** was isolated as a yellow powder (0.63g, 80%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.66 – 7.57 (m, 2H), 7.49 (dd, *J* = 3.7, 1.4 Hz, 1H), 7.48 – 7.44 (m, 2H), 7.42 – 7.38 (m, 1H), 3.15 (s, 1H), 2.03 – 1.87 (m, 4H), 1.17 (s, 21H), 1.14 – 1.01 (m, 4H), 0.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.64 – 0.47 (m, 4H).

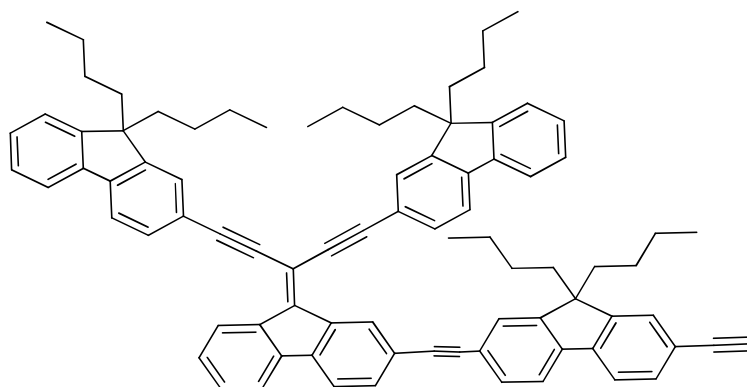
**((7-((9-(1,5-bis(9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)penta-1,4-diyn-3-ylidene)-4b,8a-dihydro-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)triisopropylsilane (49)**



A mixture of 2,2'-(3-(2-bromo-9H-fluoren-9-ylidene)penta-1,4-diyn-1,5-diyl)bis(9,9-dibutyl-9H-fluorene) **35** ( 250 mg, 0.29 mmol, 1 eq), ((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)triisopropylsilane **48** (168 mg, 0.35 mmol, 1.2 eq), CuI ( 3.3 mg, 0.017 mmol, 6% eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (12.2 mg, 0.017 mmol, 6% eq), in DMF (8 mL) and iPr<sub>2</sub>NH (8 mL) was stirred at 97 °C for 48 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, the mixture solution was extracted with water and dichloromethane, the organic layer was separated and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated. The residue was further purified by chromatography using hept / DCM (9:1) as eluent, affording **49** as a dark orange solid (146 mg, 40%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.24 (s, 1H), 8.87 (dd, *J* = 7.8, 2.8 Hz, 1H), 7.97 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.84 – 7.72 (m, 8H), 7.67 – 7.59 (m, 4H), 7.52 – 7.34 (m, 12H), 2.17 – 1.95 (m, *J* = 9.5, 7.7 Hz, 12H), 1.32 (s, 3H), 1.22 (s, 18H), 1.18 – 1.04 (m, 12H), 0.77 – 0.60 (m, 30H).

**2,2'-(3-(2-((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-9-ylidene)penta-1,4-diyn-1,5-diyl)bis(9,9-dibutyl-9H-fluorene): AF1-D1 (50)**



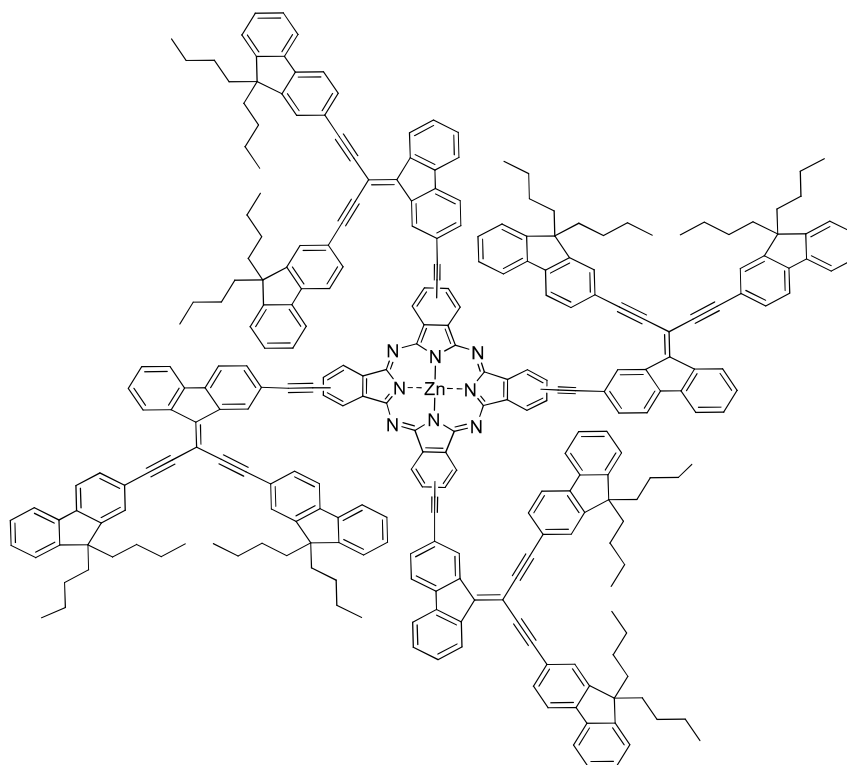
A solution of ((7-((9-(1,5-bis(9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)penta-1,4-diyn-3-ylidene)-4b,8a-dihydro-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)triisopropylsilane **49** (100 mg, 0.079 mmol, 1 eq) and TBAF (1M) (0.08 mL, 0.08 mmol, 1.1 eq) in distilled THF (5 mL) was prepared under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at room temperature for one hour, and then CaCl<sub>2</sub> (8.8 mg, 0.08 mmol, 1.1 eq) was added. The mixture was filtered and the residue was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane/dichloromethane (4:1) as eluent to yield 58.3 mg of **50** as an orange solid (67% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9.20 (s, 1H), 8.85 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.93 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.83 – 7.70 (m, 7H), 7.67 – 7.51 (m, 8H), 7.47 – 7.30 (m, 9H), 3.19 (s, 1H), 2.10 – 1.93 (m, 12H), 1.19 – 1.01 (m, 12H), 0.78 – 0.59 (m, 30H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 151.2, 151.2, 151.2, 151.1, 151.0, 143.9, 142.4, 141.2, 140.4, 140.2, 139.8, 139.6, 138.0, 137.7, 132.1, 131.3, 131.2, 131.0, 130.9, 129.5, 129.3, 127.9, 127.0, 126.9, 126.6, 126.4, 125.7, 125.6, 123.0, 122.3, 122.1, 120.9, 120.8, 120.7, 120.2, 120.1, 120.0, 119.9, 119.6, 99.8, 99.7, 90.9, 90.7, 89.5, 89.0, 84.6, 55.2, 55.2, 40.2, 40.1, 26.0, 25.9, 23.1, 23.0, 23.0, 13.8, 13.8, 13.8.

**HRMS-ESI (m/z):** (M<sup>+</sup> (C<sub>85</sub> H<sub>82</sub>)): m/z = 1102.6411 (calcd: 1102.642).

## ZnPc-C2



In a Schlenk tube, to a mixture of tetraiodophthalocyanine (10 mg,  $0.97 \cdot 10^{-2}$  mmol, 1 eq), ( ) (47 mg, 5.85 mmol, 6 eq),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (4.21 mg,  $6 \times 10^{-3}$  mmol, 6% eq) and  $\text{CuI}$  (1.14 mg,  $6 \times 10^{-3}$  mmol, 6% eq) were added THF (4 mL) and  $\text{NEt}_3$  (4 mL) under argon. Then, the system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred overnight at room temperature. After being evaporated, the suspension was poured into cold methanol. The dark green precipitate was then filtered off and washed with hot methanol. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using heptane/THF (9:1) as eluent. **ZnTFl<sub>3</sub>Pc** was obtained as a green solid (24 mg, 65% yield).

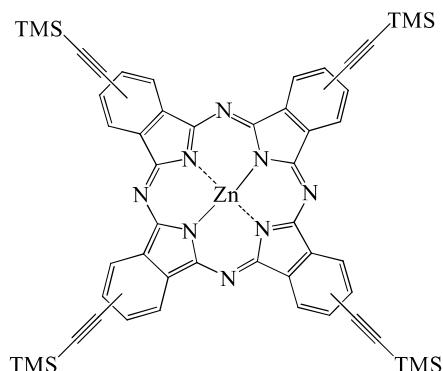
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, THF)  $\delta = 9.49 - 8.09$  (m, 12H),  $7.91 - 7.73$  (m, 42H),  $7.54 - 7.29$  (m, 42H),  $2.23 - 2.09$  (m, 32H),  $1.24 - 1.09$  (m, 32H),  $0.83 - 0.51$  (m, 80H).

**HRMS-ESI (m/z):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{280}\text{H}_{241}\text{N}_8\text{Zn}$ ):  $m/z = 3378.839$  (calcd: 3378.842).

**Anal. Calcd. (%)** for  $\text{C}_{280}\text{H}_{241}\text{N}_8\text{Zn}$ : C, 88.91; H, 6.40; N, 2.96. **Found:** C, 83.50; H, 6.23; N, 2.82.



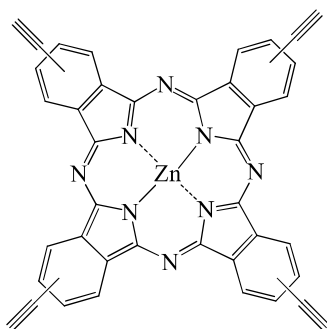
### 4TMSAZnPc



In a Schlenk tube, to a mixture of zinc(II) tetraiodophthalocyaninate (200 mg, 0.18 mmol, 1 eq), trimethylsilylacetylene (0.14 ml, 1.08 mmol, 6 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7.72 mg, 1.1 x 10<sup>-2</sup> mmol, 6% eq) and CuI (2.09 mg, 1.1 x 10<sup>-2</sup> mmol, 6% eq) were added THF (10 mL) and NEt<sub>3</sub> (10 mL) under argon. Then, the system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred for 48 h at 40°C. After being evaporated, the suspension was poured into cold methanol. The dark green precipitate was then filtered off and washed with hot methanol. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using heptane/THF (9:1) as an eluent system. **4TMSAZnPc** was obtained as a green solid (134 mg, 75% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF) δ = 9.13 – 8.61 (m, 8H), 8.05 (dt, *J* = 16.3, 8.2 Hz, 4H), 0.87 – 0.34 (m, 36H).

### 4AZnPc

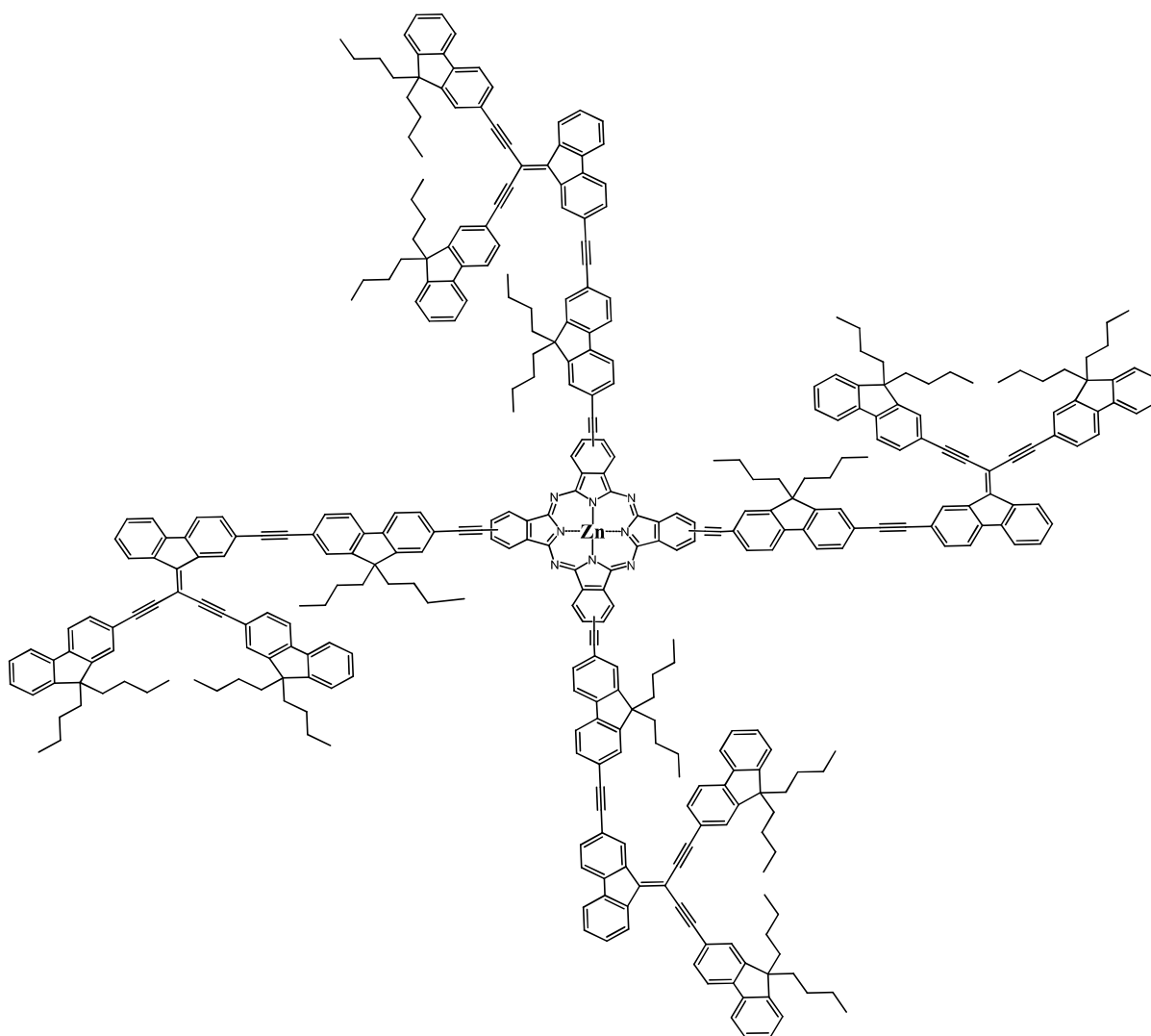


A solution of Tetra((trimethylsilyl)ethynyl)phthalocyanine (132 mg, 0.13 mmol, 1 eq) and TBAF (1M) (0.60 mL, 0.60 mmol, 4.4 eq) in distilled THF (6 mL) was prepared under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at room temperature for one hour, quenched with

CaCl<sub>2</sub>, evaporated, and the residue was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane/THF (2:1) as an eluent system to yield the **4AZnPc** as a green solid (62.4 mg, 67%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF) δ = 9.01 (s, 4H), 8.84 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 8.14 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 4.07 (s, 4H).

### ZnPcFI-C2



In a Schlenk tube, to a mixture of tetraiodophthalocyanine **6** (6.2mg,  $0.57 \times 10^{-2}$  mmol, 1 eq), **AFI-D1 (50)** (38 mg,  $3.44 \times 10^{-2}$  mmol, 6 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.26 mg,  $0.034 \text{ mmol} \times 10^{-2}$ , 6% eq) and CuI (0.06 mg,  $0.034 \text{ mmol} \times 10^{-2}$  mmol, 6% eq) were added THF (5 mL) and NEt<sub>3</sub> (5 mL) under argon. Then, the system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred overnight at room temperature. After being evaporated, the suspension was poured into cold methanol. The dark green precipitate was then filtered off and washed with hot methanol. The

crude product was purified by column chromatography on silica gel using heptane/THF (9:1) as eluent. **ZnPcFl-C2** was obtained as a green solid (16.4 mg, 57% yield).

## Références

- (1) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083–3090.
- (2) Buhleier, E.; Wehner, W.; Vogtle, F. *Synthesis* **1978**, *2*, 155–158.
- (3) Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003–2004.
- (4) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.* **1985**, *17*, 117–132.
- (5) Tomalia, D. A.; Majoros, I. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **2003**, *43*, 411–477.
- (6) Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3713–3725.
- (7) Hourani, R.; Kakkar, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 947–974.
- (8) Tande, B. M.; Wagner, N. J.; Kim, Y. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4619–4623.
- (9) Hawker, C.; Fréchet, J. M. J. *J Chem Soc Chem Commun* **1990**, 1010–1013.
- (10) de Brabander-van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1308–1311.
- (11) Tam, J. P. *Proc Natl Acad Sci USA* **1988**, *5*.
- (12) Launay, N.; Caminade, A.-M.; Lahana, R.; Majoral, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1589–1592.
- (13) Fréchet, J. M. J. *Science* **1994**, *263*, 1710–1715.
- (14) Vogtle, F.; Gesterman, S.; Hesse, R.; Schwierz, H.; Windisch, B. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 987–1041.
- (15) Reymond, J.-L.; Darbre, T. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1483.
- (16) Caminade, A.-M. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5174–5186.
- (17) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466–2468.
- (18) Walter, M. V.; Malkoch, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4593.
- (19) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647.
- (20) Szaciłowski, K. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3481–3548.
- (21) Wasielewski, M. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051–5066.
- (22) Josefsen, L. B.; Boyle, R. W. *Theranostics* **2012**, *2*, 916–966.
- (23) Bhaumik, J.; Mittal, A. K.; Banerjee, A.; Chisti, Y.; Banerjee, U. C. *Nano Res.* **2015**, *8*, 1373–1394.
- (24) Prabhu, P.; Patravale, V. *J. Biomed. Nanotechnol.* **2012**, *8*, 859–882.

- (25) Paul-Roth, C. O.; Williams, J. A. G.; Letessier, J.; Simonneaux, G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4317–4322.
- (26) Drouet, S.; Paul-Roth, C. O. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10693–10700.
- (27) Mongin, O.; Hugues, V.; Blanchard-Desce, M.; Merhi, A.; Drouet, S.; Yao, D.; Paul-Roth, C. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *625*, 151–156.
- (28) Kimura, M.; Nakada, K.; Yamaguchi, Y.; Hirofusa Shirai, K. H.; Kobayashi, N. *Chem. Commun.* **1997**, 1215–1216.
- (29) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. **1975**, *16*, 4467–4470.
- (30) Lavanya Devi, C.; Yesudas, K.; Makarov, N. S.; Jayathirtha Rao, V.; Bhanuprakash, K.; Perry, J. W. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3730–3744.
- (31) Edwards, L.; Gouterman, M. *J. Mol. Spectro* **1970**, *33*, 292.

**Chapitre 3**  
**Etudes de Nouvelles Phtalocyanines**  
**Octasubstituées par des bras**  
**Fluorényles**



## 1 Introduction

Nous avons dans le 1<sup>er</sup> chapitre, élaboré de nouvelles phtalocyanines tétrasubstituées, ayant en position périphérique des antennes fluorényles à espaceurs **phényles** ou **fluorényles** et portant comme groupement terminaux des **accepteurs** (aldéhydes).

Puis, dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, nous avons synthétisé avec succès, **des dendrimères de phtalocyanine** tétrasubstituées à dendrons courts (**3FI**) et étendus (**4FI**) portant en jonction une unité fluorényle.

Ces nouvelles **phtalocyanines tétrasubstituées**, obtenues au cours des deux chapitres précédents, ont montré des propriétés photophysiques intéressantes, particulièrement en ONL, avec des sections efficaces particulièrement élevées (de l'ordre de 5000 GM).

Comme pour les phtalocyanines tétrasubstituées, les phtalocyanines **octasubstituées** ont trouvé de nombreuses applications<sup>1</sup> dans différents domaines, en dehors de leurs utilisations traditionnelles comme colorants,<sup>2</sup> y compris les cristaux liquides,<sup>3</sup> capteurs chimiques,<sup>1,4</sup> optique non linéaire<sup>5</sup>, électrique et même dans les applications biologiques.<sup>1,6</sup>

Etant donné que, la synthèse des phtalocyanines (**Pcs**) substituées par des groupements fluorényles est peu décrite dans la littérature,<sup>7,8</sup> et que ces composés montrent des propriétés photophysiques particulièrement intéressantes, nous avons donc décidé dans ce chapitre, de continuer d'explorer la combinaison des **phtalocyanines** substituées par des groupements **fluorényles**, mais cette fois-ci, substituées directement par huit bras fluorényles afin d'étudier et discuter les variations des propriétés photophysiques (Figure 1).

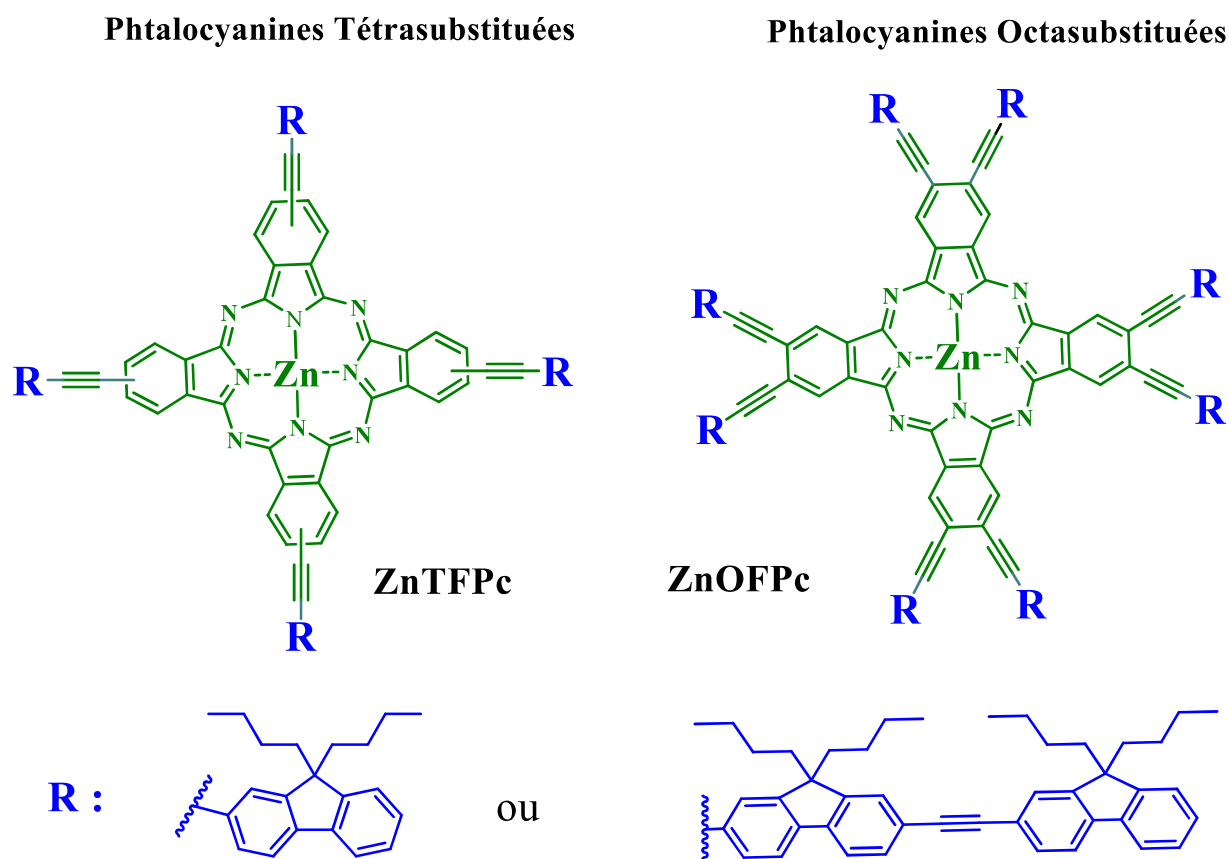
Dans la littérature, nous pouvons citer l'exemple publié par Barker et *coll.* en 2007 de la synthèse d'une **phtalocyanine octasubstituée** par des bras fluorényles (**OFPC**) directement liés au macrocycle (Figure 2).<sup>9</sup> Pour cette étude, le fluorène a été choisi comme substituant à cause de sa stabilité, il peut aussi agir comme **une antenne** pour récolter et transférer efficacement l'énergie vers des émetteurs à plus grande longueur d'onde dans des structures composites.<sup>10</sup> De plus, pour assurer une bonne solubilité dans divers solvants organiques, le groupe de Barker a greffé des chaînes solubilisantes n-hexyles en position C(9) des huit unités fluorènes.

Les études photophysiques de cette molécule **OFPC** ont montré que cette dernière émet dans la zone du rouge (737 nm) avec un rendement quantique de fluorescence extrêmement élevé ( $\Phi_F = 88\%$ ). Pour étudier le transfert d'énergie (**ET**) entre les antennes fluorényles et le



macrocycle à base libre **Pc**, cette phtalocyanine **OFPC** a été excitée à 300 nm, et alors deux bandes d'émissions ont été observées : à 500 et à 760 nm. Ainsi, les unités fluorényles se désactivent par deux voies : soit par luminescence directe, soit par un transfert d'énergie vers le cœur **Pc**.

Le transfert d'énergie ET, des huit fluorènes vers le macrocycle n'est pas totalement efficace, cela est montré par un processus compétitif entre le transfert d'énergie et la désactivation radiative des fluorènes. Cette compétition est probablement due à l'encombrement stérique des huit unités fluorényles directement connectées au cœur **Pc**, cette molécule **OFPC** n'est pas plane, donc en conséquence, peu conjuguée.



**Figure 1** : Structure des phtalocyanines tétrastituées (**ZnTFPc**) et octastituées (**ZnOFPC**) par des bras Fluorène (**FI**) ou DiFluorène (**FI-FI**)

## Phtalocyanine libre Octasubstituée

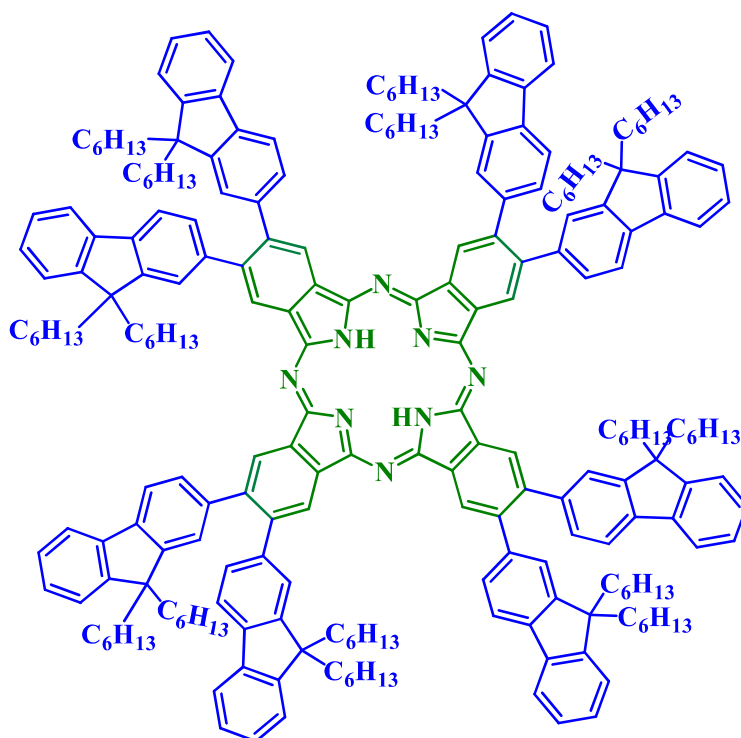


Figure 2 : Phtalocyanine octasubstituée par huit antennes fluorényles **OFPC**

Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouvelles **phtalocyanines octasubstituées** par des antennes **fluorényles** mais avec une possibilité de conjugaison sur l'ensemble de l'assemblage. Dans ces molécules cibles, les fluorényles seront liées au cœur phtalocyanine par une triple liaison permettant ainsi une certaine planéité, donc une meilleure conjugaison sur l'ensemble du système.

## 2 Synthèses de nouvelles phtalocyanines octasubstituées

Pour synthétiser de nouvelles **phtalocyanines substituées** par huit antennes **fluorényles**, nous proposons, comme pour la synthèse des **phtalocyanines tétrasubstituées**, synthétisées dans les deux chapitres précédents, de synthétiser d'abord le cœur phtalocyanine, non pas tétra-iodé mais octa-iodé, soit le nouveau complexe de zinc de la 8-iodophtalocyanine (**8IZnPc**). Et comme vu dans les chapitres précédents, de synthétiser parallèlement les antennes Fluorène (**FI**) ou Difluorène (**FI-FI**) correspondantes. La dernière étape sera donc de faire le couplage de Sonogashira, entre ce cœur **8IZnPc** et les huit antennes afin d'obtenir les molécules cibles ; soient de nouvelles phtalocyanines octasubstituées.

Comme nouvelles phtalocyanines octasubstituées, nous avons donc choisi de préparer les complexes de zinc suivants : **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2**, ayant respectivement huit antennes Fluorènes (**FI**) ou alors huit antennes Difluorènes (**FI-FI**). Pour la première molécule cible **ZnOFPC1**, nous avons greffé des unités **FI**, ayant en position 9 des chaînes butyles. Pour la deuxième molécule cible étendue **ZnOFPC2**, nous avons voulu étendre les antennes d'une unité supplémentaire de fluorényle ; nous avons donc greffé des unités **FI-FI**, ayant toutes en position 9 des chaînes butyles.

## 2.1 Synthèse du complexe de zinc de la 8-iodophtalocyanine

### 2.1.1 Synthèse du 4,5-diiodophtalonitrile

Pour accéder au complexe de zinc de la 8-iodophtalocyanine **8IZnPc**, nous avons synthétisé en premier lieu, le **4,5-diiodophtalonitrile 53** par la méthode originale de Leznoff,<sup>11</sup> comme le montre la figure 3, ci-dessous.

Cette synthèse se fait en trois étapes : le phtalimide commercial de départ, réagit avec l'iode, en présence d'oléum (20%) à 79°C, conduisant ainsi au 4,5-diiodophtalimide **51** avec un rendement de 35%. On peut noter que, lors de cette étape, nous avons obtenu un mélange de 3,4 et de 4,5-diiodophtalimide difficilement séparables (entre crochet ci-dessous, Figure 3). Nous avons donc essayé par de nombreuses recristallisations avec différents solvants et finalement le mélange acétone/eau : 75/25 a été sélectionné comme étant le solvant adéquat de recristallisation pour cette purification.

Le 4,5-diiodophtalimide **51** réagit ensuite avec l'ammoniaque NH<sub>3</sub>(aq), formant ainsi le 4,5-diiodophalamide **52**. Puis, un simple lavage par l'eau et le méthanol est fait, pour donner le composé **52** avec un rendement de 71%. Lors de la dernière étape, il faut ajouter à basse température et au goutte à goutte l'anhydride trifluoroacétique, au mélange suivant : 4,5-diiodophalamide **52**, pyridine et dioxane. Après le traitement de ce mélange réactionnel ; en ajoutant la glace et suivie d'une extraction, le 4,5-diiodophtalonitrile **53** désiré est obtenu avec un rendement de 46%.

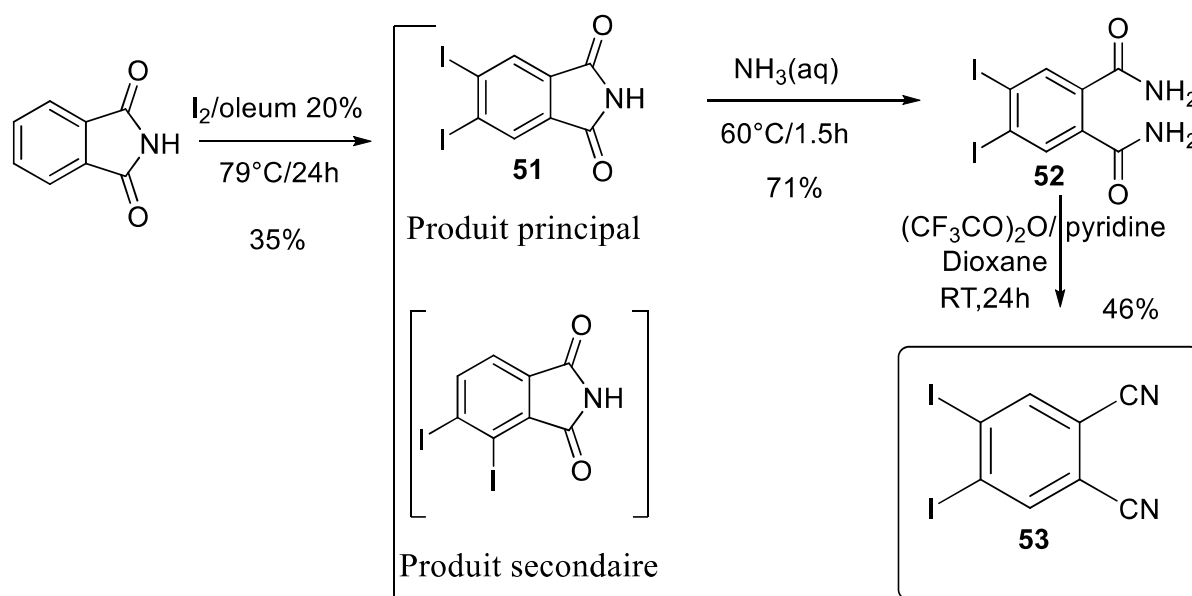


Figure 3 : Synthèse du 4,5- diiodophthalonitrile 53

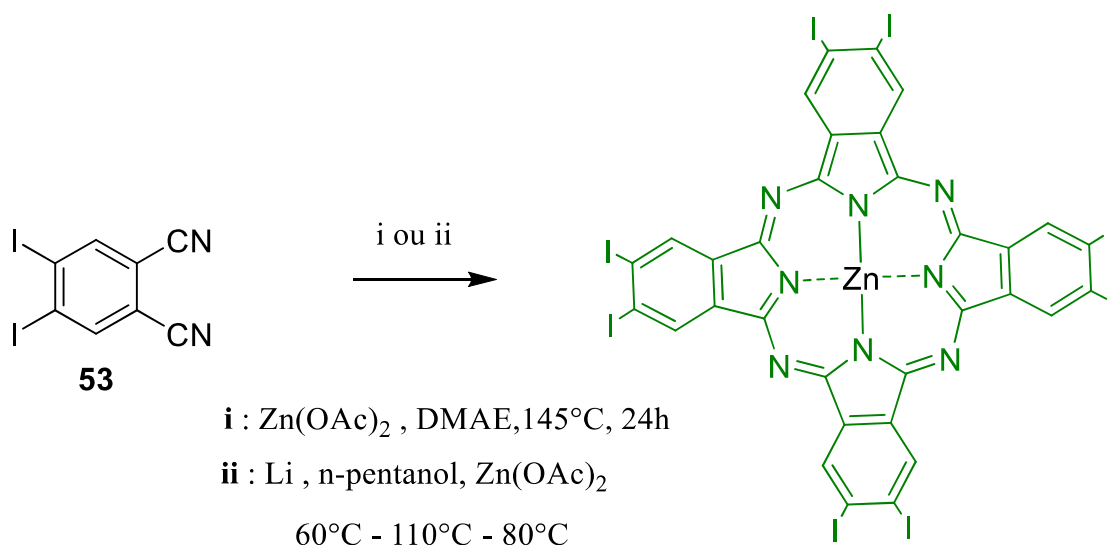
### 2.1.2 Condensation du 4,5-diiodophthalonitrile pour former le cœur octa iodé 8IZnPc

Pour la synthèse de la 8-iodophthalocyanine **8IZnPc**, nous avons proposé une synthèse similaire à celle décrite par l'équipe de Durmus.<sup>12</sup> Donc, après avoir synthétisé le 4-5 diiodophthalonitrile **53**, ce dernier composé est chauffé à  $135^\circ C$  dans le DMAE comme solvant et en présence d'acétate de zinc. Cette réaction de condensation va former un produit bleu, qui après refroidissement va être précipité dans le méthanol puis a été recristallisé dans ce même solvant. L'analyse RMN  $^1H$  du produit bleu a montré que nous avons formé, malheureusement, le cœur tétrasubstitué **4IZnPc** au lieu du cœur octasubstitué **8IZnPc**.

Nous devons donc essayer autre mode opératoire, nous menant à la formation du noyau **8IZnPc**. Pour cette synthèse, nous avons dissout le lithium dans le n-pentanol dans un Schlenk et sous atmosphère inerte, et puis, nous avons ajouté le diiodophthalonitrile obtenu précédemment et enfin l'acétate de zinc  $Zn(OAc)_2$ , en jouant sur différents paramètres, tels que la température et le temps de réaction à chaque ajout. Malheureusement, après le traitement de ces réactions, nous avons obtenu à chaque fois le même résultat qu'auparavant, la phtalocyanine tétrasubstituée, seule la 4-iodophthalocyanine de zinc **4IZnPc** est formée.

Ces différents échecs de synthèse du cœur octasubstitué **8IZnPc**, menant à chaque tentative à la formation du cœur tétrasubstitué **4IZnPc**, peuvent être expliqués par les raisons suivantes : En effet, l'ajout de lithium au départ, a favorisé d'une part, la formation du cycle

phtalocyanine mais d'une autre part, la formation d'un organolithien par échange halogène-lithium et qui ensuite a été libéré en hydrogène.



**Figure 4** : Condensation du 4,5- diiodophthalonitrile

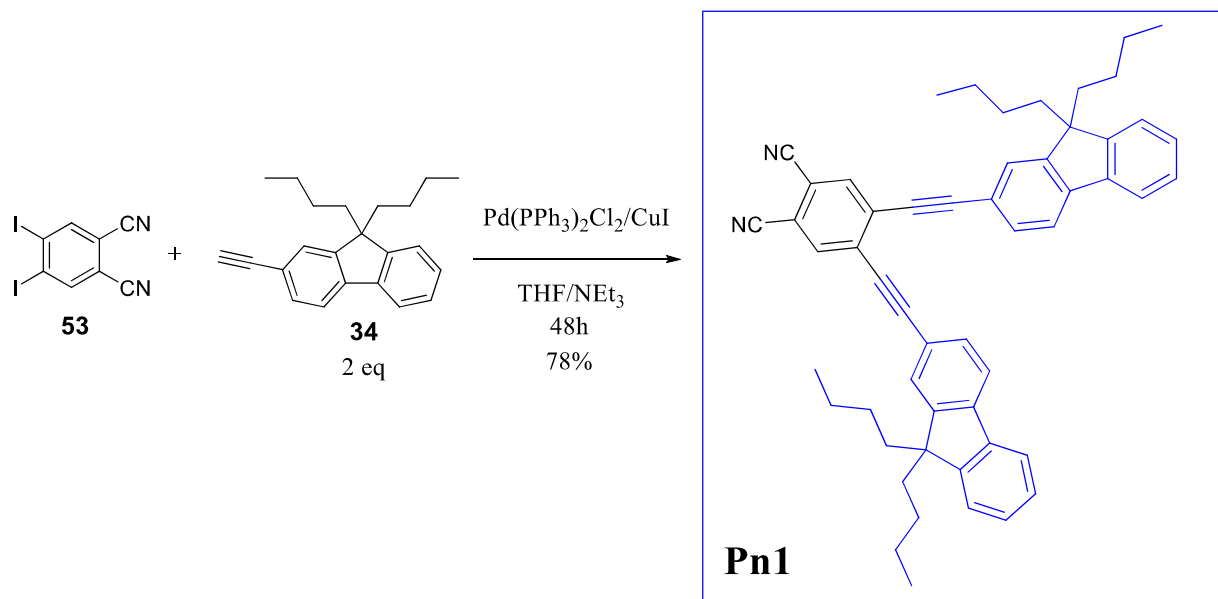
Nous avons donc choisi d'envisager autre méthode de synthèse et nous avons suggéré de synthétiser, dans un premier temps ; les phtalonitriles déjà substitués par des fluorényles et ensuite dans un deuxième temps, faire la cyclisation de quatre de ces unités pour former directement les nouveaux composés macrocycliques.

## 2.2 Synthèses des deux phtalonitriles clefs conjugués

Les deux phtalonitriles conjugués **Pn1** et **Pn2**, substitués en leurs positions 4 et 5 ont été obtenus selon la même approche : (i) Synthèse préalable des antennes fluorényles **F1** et **F1-F1**, (ii) réaction de Sonogashira réalisée entre ces antennes fluorényles et le diiodophthalonitrile.

### 2.2.1 Synthèse du phtalonitrile conjugué **Pn1**

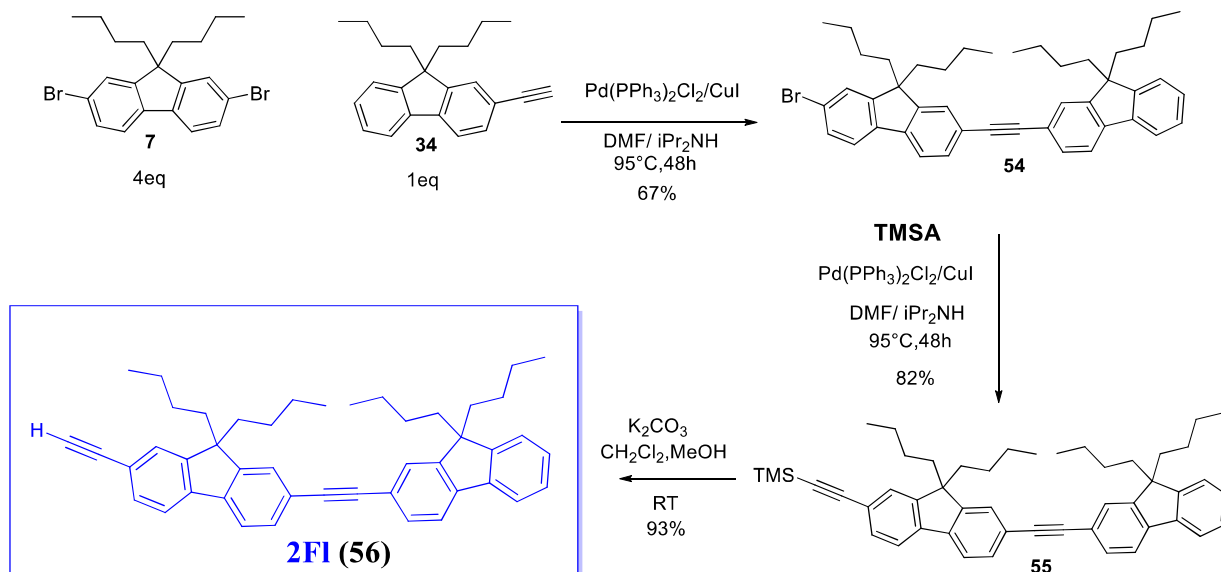
Comme le montre la figure 5 ci-dessous, le 4,5-diiodophthalonitrile **53** réagit avec deux équivalents d'alcyne de fluorényle **34** (synthétisée dans les chapitres précédents) selon un couplage de Sonogashira, dans un mélange DMF/ $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ , la réaction est réalisée en présence d'une quantité catalytique de CuI et de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . Après purification par colonne chromatographique, **Pn1** a été isolé comme une poudre jaune fluorescente avec un bon rendement (78%).

Figure 5 : Synthèse du phtalonitrile **Pn1**

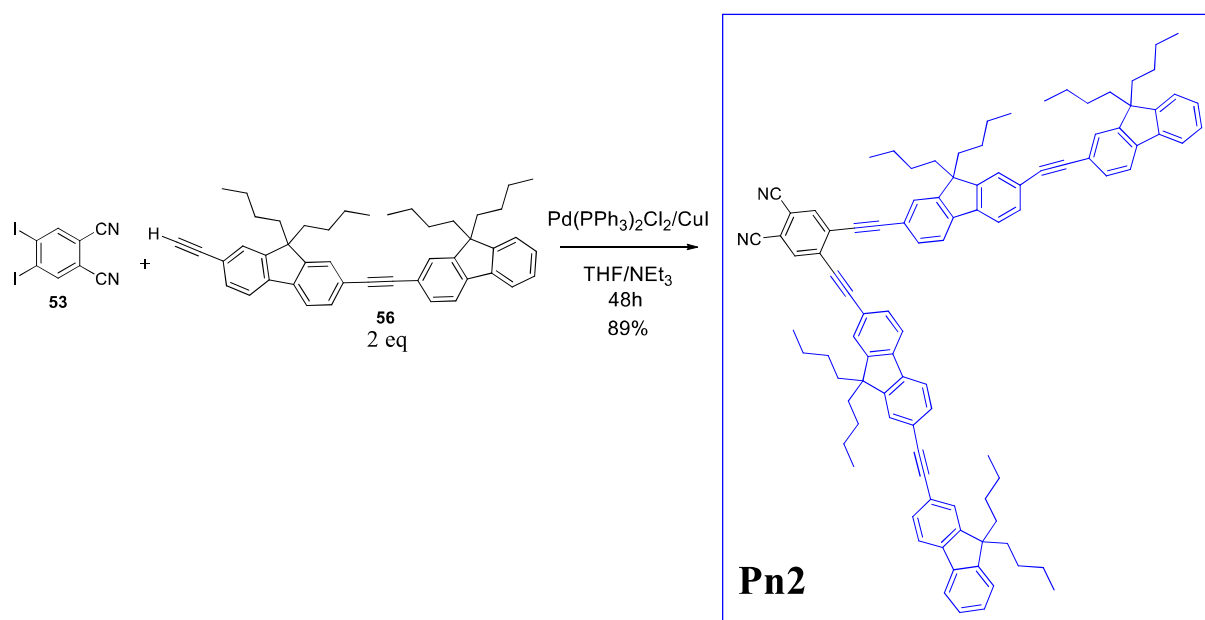
### 2.2.2 Synthèse du phtalonitrile conjugué **Pn2**

Pour former **Pn2**, il nous faut dans un premier lieu, synthétiser l'antenne alcyne bi-fluorényles (Figure 6). Cette alcyne, est formée en trois étapes : (i) le dibromofluorène **7** (4 eq) réagit avec l'alcyne **34** (1 eq) selon un couplage de Sonogashira en présence d'une quantité catalytique de  $\text{CuI}$  et de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . Après purification par colonne chromatographique, le produit bi-fluorényles est obtenu avec un rendement de 67%. On peut noter que, suite à la formation de cette antenne monobromé **54** nous avons formé d'autres produits secondaires.

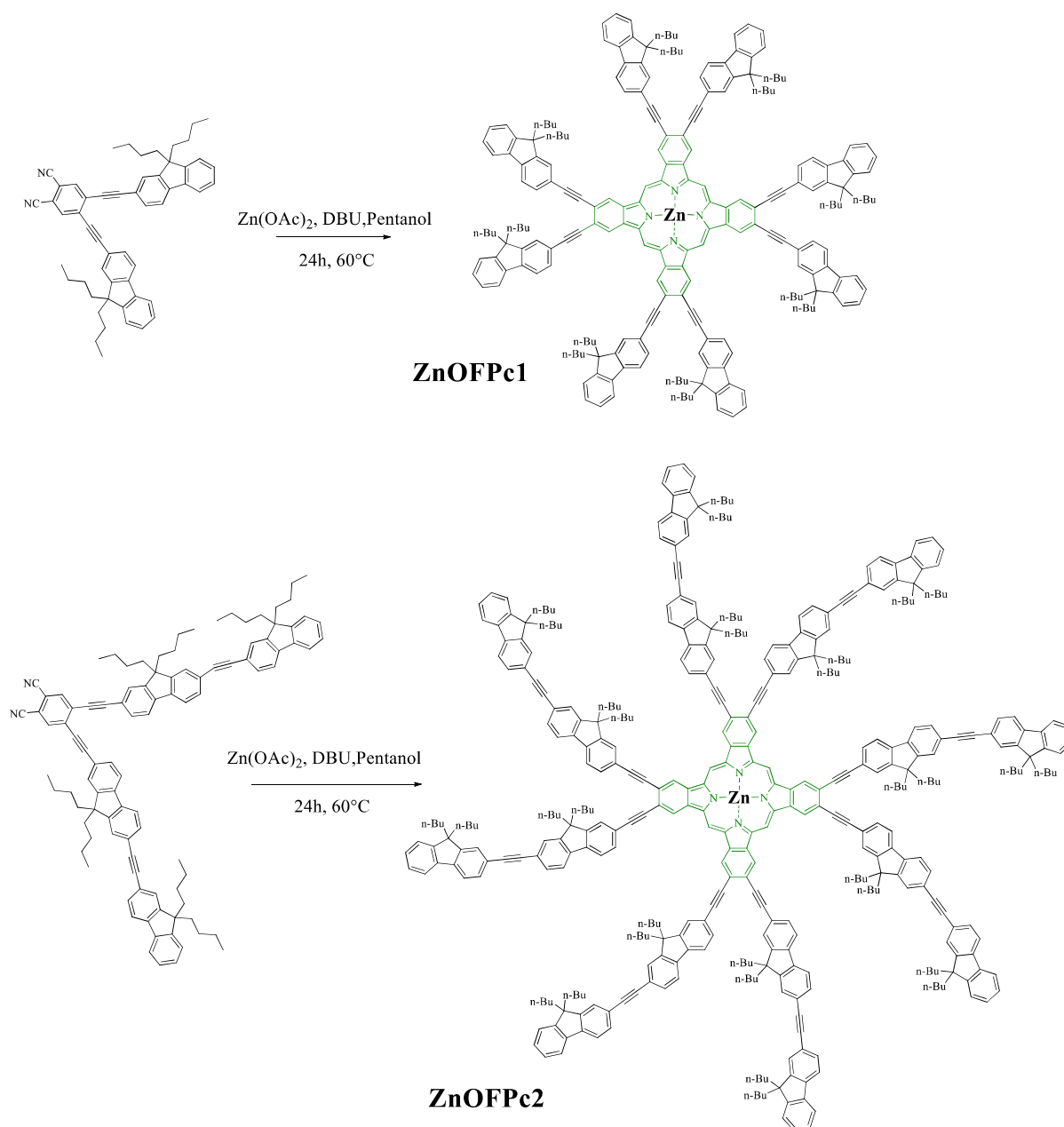
Cet intermédiaire monobromé **54** est mis en réaction avec l'éthynyltriméthylsilane (TMSA) dans un mélange  $\text{DMF}/i\text{Pr}_2\text{NH}$  en présence d'une quantité catalytique de  $\text{CuI}$  et de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  suivant un couplage de Sonogashira. Après une purification par colonne chromatographique, le composé protégé **55** a été isolé avec un rendement de 82% puis il a été déprotégé en milieu basique, à l'aide de carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  pour donner l'alcyne vrai **2FI** (**56**) avec un rendement de 93%.

Figure 6 : Synthèse de l'alcyne bi-fluorényles **2FI**

Une fois que l'alcyne bi-fluorényles est obtenue, nous l'avons fait réagir (2eq) avec le 4,5-diiodophtalonitrile (1eq) dans une approche similaire à son analogue précédent (avec seulement deux unités fluorényles). Le nouveau phtalonitrile conjugué **Pn2** est obtenu comme une poudre similaire à **Pn1** (jaune fluorescent), après purification par colonne chromatographique, avec un rendement de 89% (Figure 7).

Figure 7 : Synthèse du phtalonitrile **Pn2**

### 2.3 Formation de nouvelles phtalocyanines octasubstituées



**Figure 8** : Synthèse de nouvelles phtalocyanines octasubstituées **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2**

Les synthèses de deux nouvelles phtalocyanines octasubstituées par huit fluorényles (**ZnOFPC1**) et seize unités fluorényles (**ZnOFPC2**) liées au cœur macrocyclique par des triples liaisons sont représentées ci-dessous (Figure 8). Nous avons suivi les conditions utilisées par Tomoda,<sup>13</sup> en apportant quelques modifications, afin d'optimiser les rendements de réactions. En effet, nous avons chauffé les deux phtalonitriles **Pn1** et **Pn2** dans le 1-pentanol à  $160^\circ\text{C}$ , en présence d'acétate de zinc et de DBU pendant 16h, sous atmosphère inerte. Dans les deux cas, une fois ce temps de la réaction fini, nous avons précipité le produit vert obtenu dans le



méthanol froid, puis, nous l'avons passé sur des colonnes chromatographiques successives pour obtenir les nouveaux complexes **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2**.

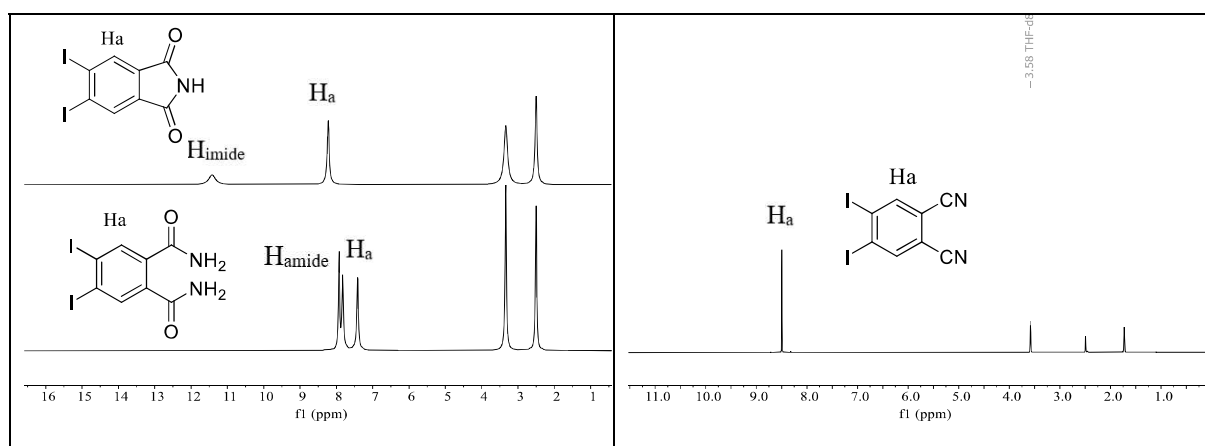
Les CCM réalisées à la fin de ces purifications, ont montré que les deux complexes de zinc cibles sont apparemment purs. Cependant, ces nouveaux composés ne sont pas bien solubles, même dans des solvants polaires tels que le THF ou DMSO, donc nous n'avons pas pu encore les caractériser complètement (RMN, HRMS et analyse élémentaire), et cela ne nous permet pas de confirmer avec certitude, pour l'instant, la pureté de nos complexes **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2**.

### 3 Analyse RMN

Tous les composés intermédiaires synthétisés au cours de ce chapitre sont caractérisés par RMN en utilisant un spectromètre Bruker 400 MHz. Les mesures des spectres RMN  $^1\text{H}$  des précurseurs sont représentées dans les figures ci-après.

#### 3.1 RMN $^1\text{H}$ du 4,5-diiodophtalonitrile et des précurseurs **51** et **52**

Nous avons, à partir du spectre RMN  $^1\text{H}$  ci-après (Figure 9), identifié le 4,5-diiodophtalonitrile. La formation du 4,5-diiodophtalamide correspond à la disparition de pic correspondant au proton de l'imide (NH) vers 11.5 ppm et l'apparition d'un doublet correspondant aux protons l'amide (NH<sub>2</sub>) vers 8 ppm. La disparition de ces deux derniers pics de l'amide et l'apparition d'un nouveaux singulet à 8.5 ppm montre bien la formation du phtalonitrile diiodé.

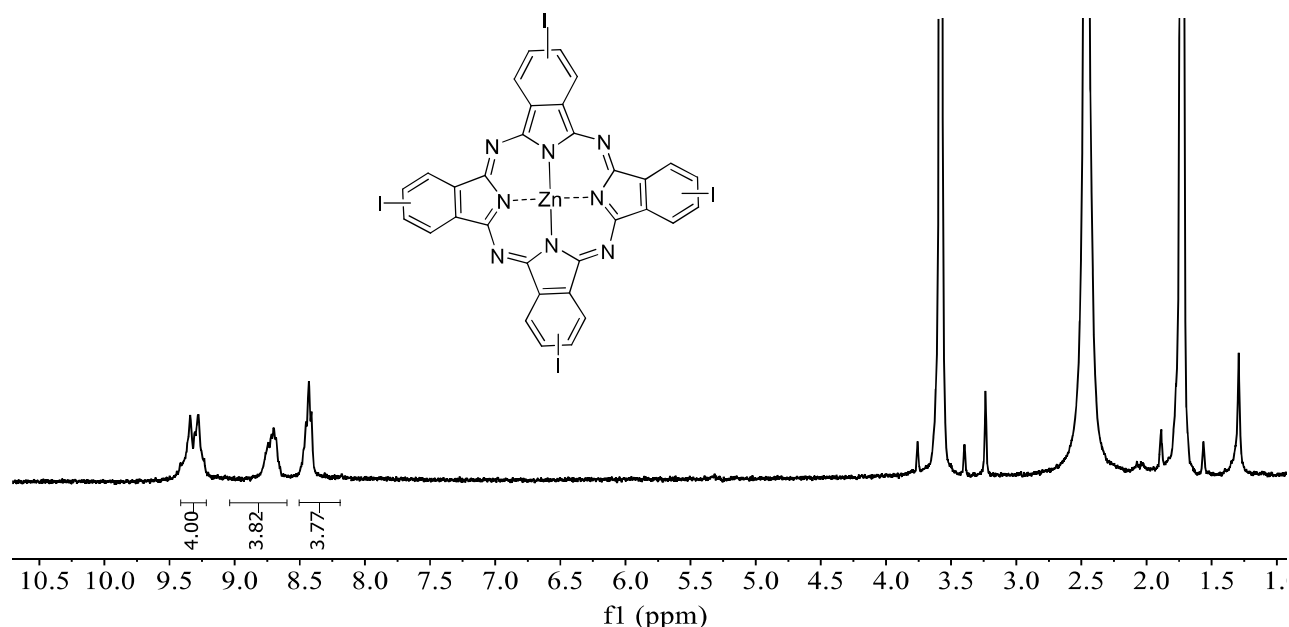


**Figure 9** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  relatif à la formation du 4,5-diiodophtalonitrile **53** dans le THF- $\text{d}_6$  et des intermédiaire 4,5-diiodophtalimide **51** et 4,5-diiodophtalamide **52** dans DMSO- $\text{d}_6$

### 3.2 RMN $^1\text{H}$ de précurseur $4\text{IZnPc}$

La cyclotétramérisation du 4,5-diiodophtalonitrile a toujours donné la phtalocyanine, dont le spectre RMN  $^1\text{H}$  est présenté dans la Figure 10 ci-dessous. En effet, on remarque qu'au niveau de la région aromatique, ce spectre présente trois massifs vers 8.4, 8.7 et 9.4 ppm, qui sont identiques en nombre de protons (4H). Ces protons en nombre total de douze, sont attribuables aux protons relatifs au cœur de la phtalocyanine tétrasubstituée.

Malheureusement, cette attribution des protons ne correspond pas à ce qu'on attend c'est-à-dire une molécule octasubstituée puisque pour une phtalocyanine octasubstituée, symétrique, nous devons avoir un seul pic correspondant aux huit protons aromatiques du macrocycle  $8\text{IZnPc}$ , qui est au-delà de 8.5 ppm d'après le spectre du 4,5-diophtalonitrile présenté dans la figure 9.



**Figure 10 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  relatif à la formation de la phtalocyanine tétrasubstituée  $4\text{IZnPc}$  (au lieu de  $8\text{IZnPc}$ ) dans  $\text{THF-d}_8$

### 3.3 RMN $^1\text{H}$ des phtalonitriles substitués

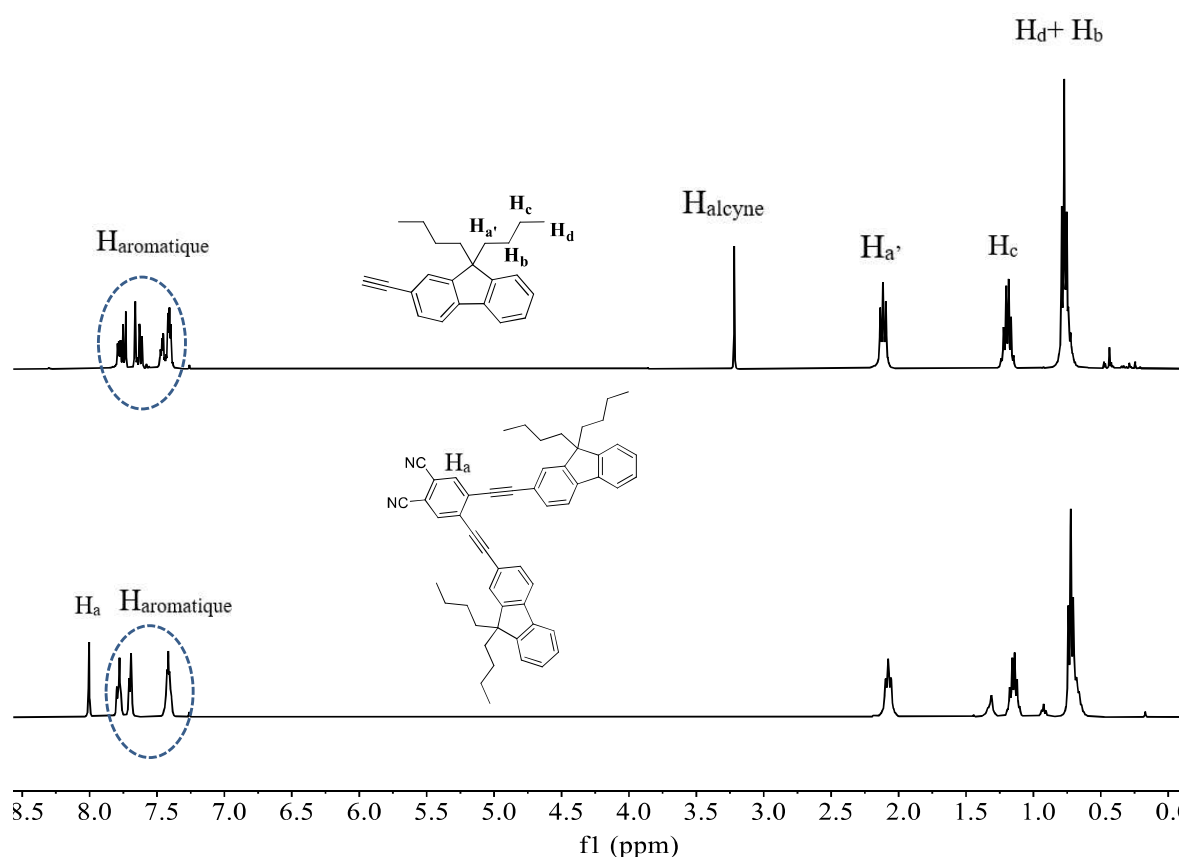
Les deux phtalonitriles  $\text{Pn1}$  et  $\text{Pn2}$  ainsi leurs précurseurs  $34$ ,  $54$ ,  $55$  et  $56$  sont caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$ .

#### 3.3.1 RMN $^1\text{H}$ du phtalonitrile substitué $\text{Pn1}$

A partir de 2-bromofluorène, nous avons synthétisé, par couplage de Sonogashira avec le TMSA, le composé protégé par un groupement TMS, puis nous avons ensuite déprotégé ce

dernier pour former le précurseur alcyne correspondant (dont la synthèse est déjà décrite dans le chapitre précédent) et la formation de cet alcyne se traduit par l'apparition d'un singlet  $H_{\text{alcyne}}$  vers 3.2 ppm (Figure 11).

Le produit résultant du couplage de Sonogashira avec le 4,5-diiodophtalonitrile a été détecté par RMN  $^1\text{H}$  par la disparition de ce pic de l'alcyne  $H_{\text{alcyne}}$  et l'apparition du proton aromatique  $H_a$  sous forme d'un singlet vers 8 ppm. De plus, par RMN  $^1\text{H}$ , on a pu détecter les protons aromatiques vers 7.2 et 7.8 ppm, et aussi les protons caractéristiques des quatre chaînes butyles entre 0.5 et 2.2 ppm.



**Figure 11** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  relatif à la formation de l'alcyne **34** et du phtalonitrile **Pn1** dans  $\text{CDCl}_3$

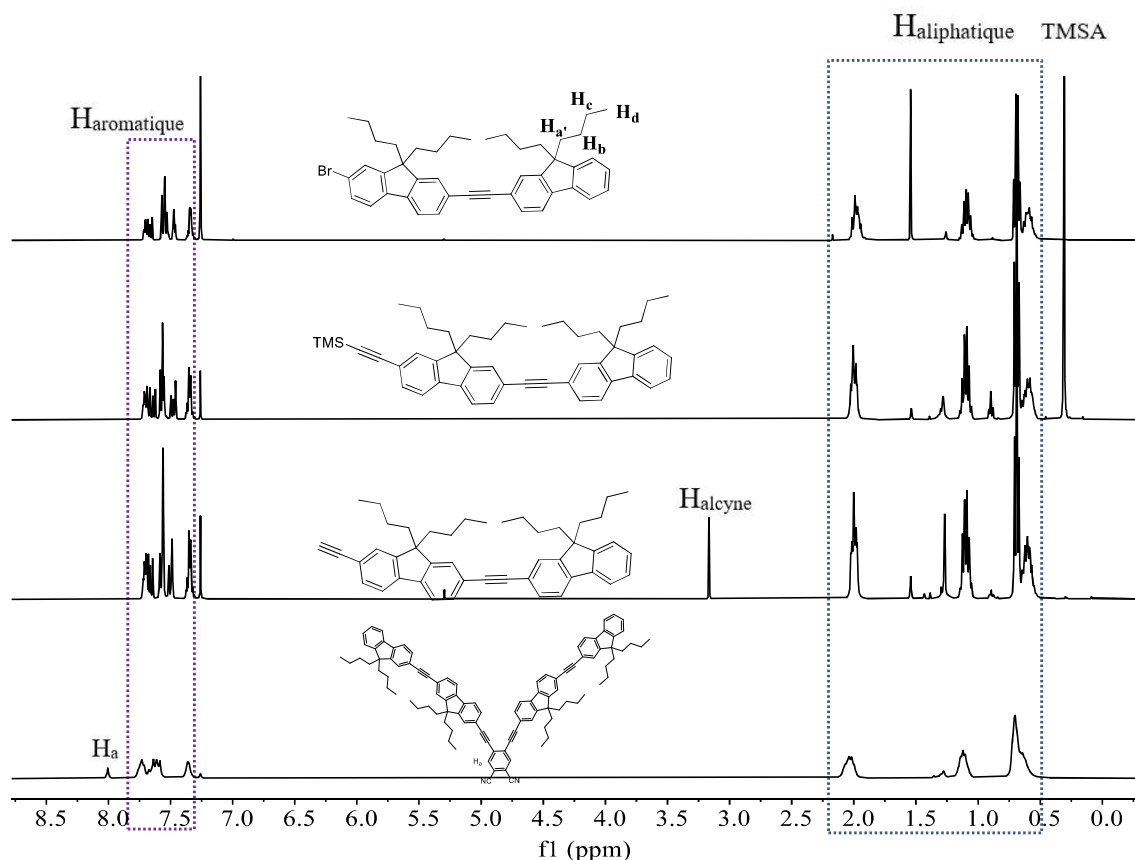
### 3.3.2 RMN $^1\text{H}$ de phtalonitrile substitué **Pn2**

La figure 12 ci-dessous, représente les spectres RMN  $^1\text{H}$  des intermédiaires **54**, **55** et **56** ainsi que le spectre de formation du phtalonitrile substitué **Pn2**.

Les spectres de ces composés présentent deux parties communes : (i) Les protons aromatiques entre 7.2 et 8.8 ppm des unités fluorényles, (ii) Les protons aliphatiques des chaînes n-butyles qui apparaissent entre 0.5 et 2.3 ppm.

En passant du composé bromé, au composé correspondant, protégé par TMS, on observe l'apparition d'un pic supplémentaire vers 0.3 ppm, correspondant aux neuf protons du groupement TMS. Puis, la formation de l'alcyne vrai, lors de la déprotection, est identifiée par la disparition du pic à 0.3 ppm, du TMS et l'apparition d'un singulet caractéristique à l'alcyne  $H_{\text{alcyne}}$  vers 3.2 ppm.

Enfin, la génération du composé **Pn2** par réaction de Sonogashira avec le diiodophthalonitrile a été bien identifiée par d'une part, la présence d'un singulet vers les champs faibles à 8 ppm et la disparition du proton terminal de l'alcyne.



**Figure 12** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  relatif à la formation des intermédiaires **54**, **55** et **56** et de précurseur **Pn2** dans  $\text{CDCl}_3$

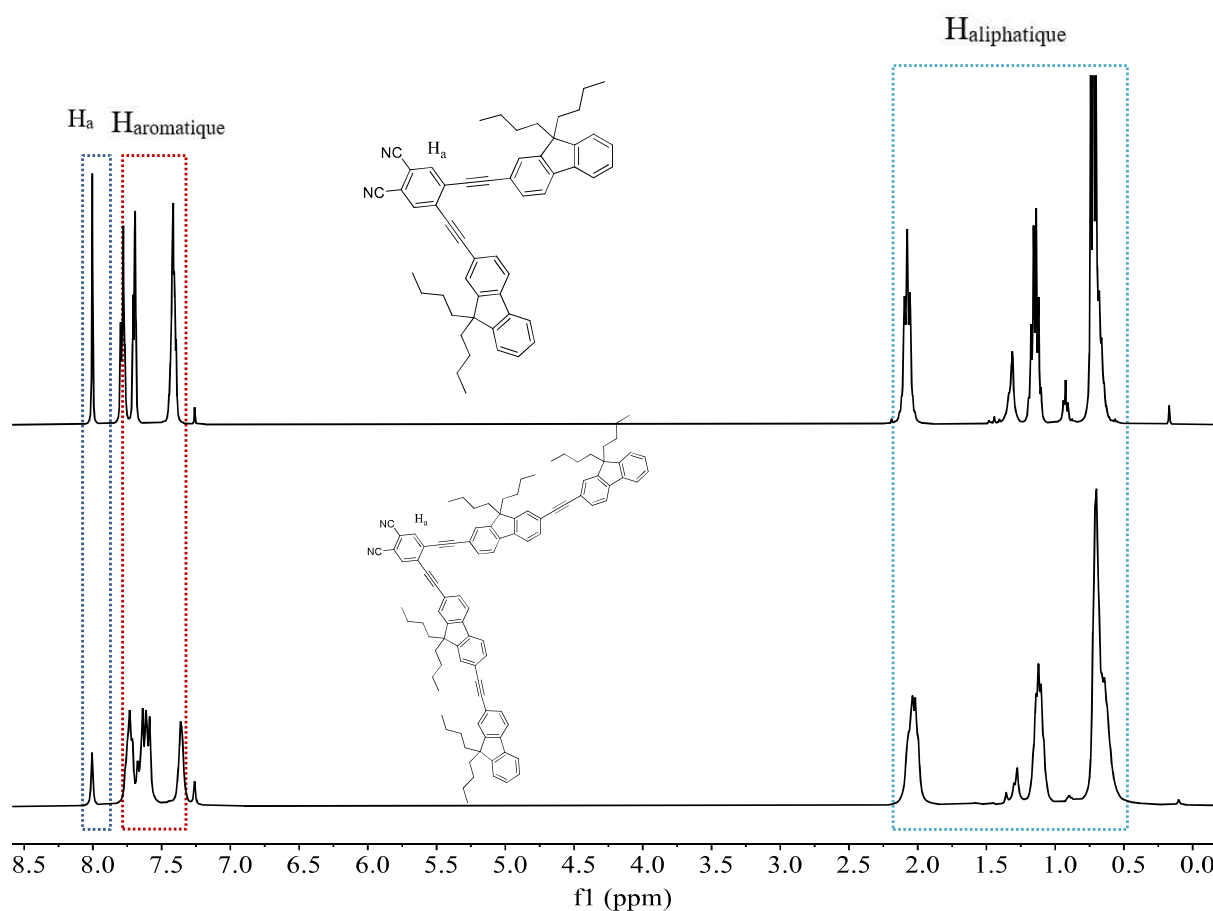
La superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  des deux phtalonitriles disubstitués **Pn1** et de **Pn2** est présentée dans la figure 13 ci-dessous. On observe que ces composés présentent la même allure :

\* un singulet pour  $H_a$  caractéristique aux protons du groupe benzene de la phtalonitrile vers 8 ppm.

\* Des protons aromatiques des unités fluorényles entre 7.2 et 7.8 ppm.

\* Des protons des chaînes butyles sur C9 des fluorényles entre 0.2 et 2.2 ppm.

On observe aussi que la zone aromatique de **Pn2** est plus importante que celle de **Pn1**, cela, est résultant de l'allongement de l'antenne fluorényle à **F1-F1**.



**Figure 13** : Superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  des phtalonitriles **Pn1** et **Pn2** dans  $\text{CDCl}_3$

Concernant les phtalocyanines cibles **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2**, formées par la cyclisation des phtalonitriles substitués correspondants **Pn1** et **Pn2**, nous n'avons pas malheureusement obtenu, pour l'instant des spectres RMN  $^1\text{H}$  bien résolus, et cela probablement à cause de leurs trop faibles solubilités. Néanmoins pour essayer de comprendre et cerner les problèmes nous avons étudiés les propriétés photophysiques préliminaires.

## 4 Propriétés photophysiques

Les études préliminaires des spectres d'absorption et d'émission des phtalocyanines de zinc octasubstituées **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2** sont réalisées dans le tétrahydrofurane (grade HPLC) à température ambiante. La phtalocyanine de zinc non substituée **ZnPc** est utilisée comme référence.

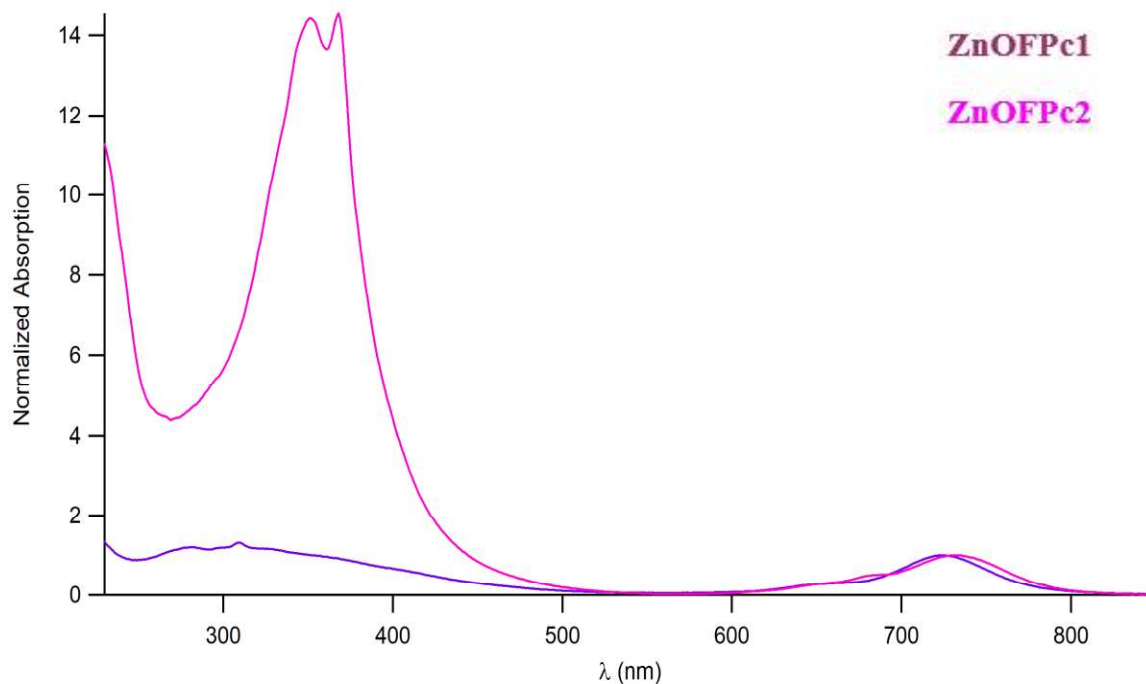
### 4.1 Etude d'absorption UV-visible

Lors de ces études préliminaires, les complexes de zinc **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2** présentent tous deux composantes dans leurs spectres d'absorption UV-visible (Figure 14) :

- Une **bande Q** principale dans la région visible (vers la zone infrarouge) entre 650 et 750 nm due aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  de la HO vers la BV.
- Une bande très large entre 270 et 500 nm, attribuée à la **bande de Soret**, chevauchée par une bande supplémentaire correspondant à l'absorption des fluorènes en périphérique.

Nous pouvons noter que, **ZnOFPC1** à huit unités fluorényles présente une bande entre 270 et 500 nm très faible, par rapport à **ZnOFPC2** conjugué par seize unités fluorényles. Cela peut être expliqué par l'effet de nombre des antennes sur l'absorption de la molécule. De plus, on remarque que ces bandes d'absorption sont très élargies dans la zone d'absorption des cœurs phtalocyanines pour ces deux phtalocyanines octasubstituées.

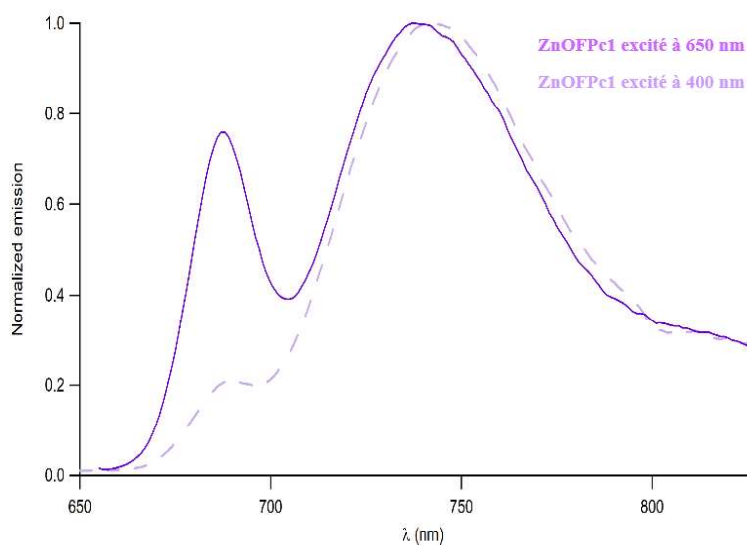
Pour le complexe **ZnOFPC2**, on remarque que la bande caractéristique principale Q est très faible, par rapport aux phtalocyanines tétrasubstituées présentées dans les deux chapitres précédents. Cela est probablement dû à *une impureté à base d'unités fluorényles* qui absorbe dans cette zone (300 à 400 nm) ou à un changement des bandes en passant des phtalocyanines tétrasubstituées à des phtalocyanines octasubstituées.

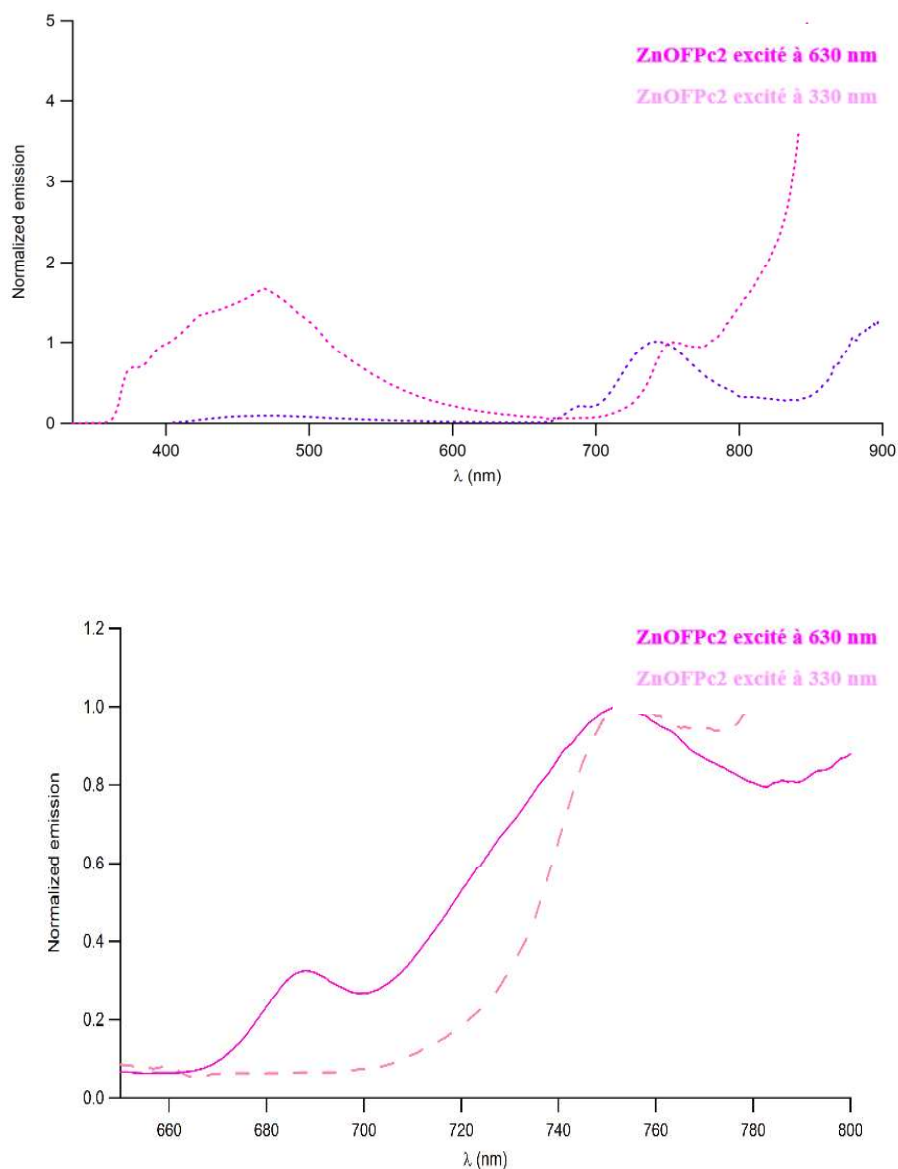


**Figure 14** : Spectres d'absorption UV-visible des complexes de zinc **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2**

#### 4.2 Spectres d'émission et transfert d'énergie

La figure 15 ci-après représente les spectres d'émission des complexes de zinc **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2**. Lorsque ces molécules sont excitées à 606 nm, une faible émission dans le rouge, entre 680 et 800 nm est observée, mais aussi, une autre émission est détectée entre 350 et 650 nm. Cela peut s'expliquer par un transfert d'énergie entre les bras fluorényles, étant donneurs **D** et le noyau de macrocycle **ZnPc**, étant accepteur **A**, pas très efficace. L'allure de spectre d'émission a montré une co-présence d'impureté de type fluorényles.





**Figure 15 :** Spectres d'émission à différentes excitations des complexes de zinc **ZnOFFPc1** et **ZnOFFPc2**

Les rendements quantiques de fluorescence de ces composés ont été déterminés par comparaison avec la **ZnPc** en solution dans un mélange toluène/pyridine (99:1), sachant que dans ce mélange, la phtalocyanine est sous la forme du complexe **(py)ZnPc**. Par rapport à ce standard, nous avons pu déterminer pour la **ZnPc**, en solution dans le THF, un rendement quantique de 26%. Cependant, les rendements quantiques de fluorescence de **ZnOFFPc1** et **ZnOFFPc2** étaient respectivement de l'ordre de 16% et 20%, donc inférieure à celui obtenu pour la référence **ZnPc**.

Il faut noter que pour ces études préliminaires, ces rendements de fluorescences nous donnent juste des indications car les composés finaux **ZnOFFPc1** et **ZnOFFPc2** n'ont pas encore été isolés, car n'étant pas bien soluble et puis n'ont pas été, malheureusement, bien caractérisés.



## 5 Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de **phtalocyanines octasubstituées**, nous avons ainsi décrit une nouvelle stratégie de synthèse, différente de celle reportée dans la littérature.

Généralement, pour synthétiser les phtalocyanines substituées, nous procédons d'abord par la synthèse du cœur phtalocyanine, **4IZnPc**, et puis, on greffe les antennes fluorényles en périphéries. Nous plébiscitons cette méthode de synthèse, puisqu'elle nous apporte moins d'étape au niveau de la purification. Malheureusement, nous avons pu montrer lors de ce **chapitre 3**, que cette approche n'était pas efficace pour former ces nouvelles phtalocyanines octasubstituées.

Nous avons donc dû explorer une nouvelle voie de synthèse et avec succès, nous avons pu préparer les deux nouvelles phtalocyanines **octasubstituées ZnOFPC1** et **ZnOFPC2**, ayant au total huit et seize unités fluorényles, à partir de la condensation des phtalonitriles déjà substitués par des bras fluorényles.

Pour cette nouvelle voie de synthèse, tous les composés intermédiaires, ont été obtenus avec des bons rendements et ils sont caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$ . De plus, les phtalonitriles, intermédiaires clefs, **Pn1** et **Pn2** sont caractérisés par spectrométrie de masse et par analyse élémentaire. Cependant, nous avons malheureusement rencontré des difficultés de caractérisations pour les molécules cibles **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2**, étant donné leurs faibles solubilités.

Les propriétés photophysiques préliminaires ont été faites afin de mieux cerner les problèmes donc ces études préliminaires faites sur ces molécules ne donnent donc que des indications pour l'instant.

Les spectres d'absorption des deux complexes **ZnOFPC1** et **ZnOFPC2**, ont montré un effet inverse des bandes caractéristiques, la bande B a été très faible, alors que celle de **ZnOPc2** a été plus intense et plus large. Mais ces composés sont en cours d'analyse.

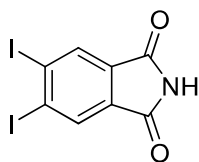
L'excitation des Pcs octasubstituées à différentes longueurs, a donné une émission faible pour le noyau **ZnPc** et une émission relative au fluorényle. Cela peut s'expliquer par un transfert d'énergie pas quantitatif, mais aussi par le fait que ces molécules cibles ne sont pas pures pour l'instant (probablement il y a encore des dérivés de fluorène dans le mélange). Les rendements quantiques de fluorescences, selon ces études préliminaires, sont plus faibles que celui de la

référence **ZnPc**. Ces études préliminaires de luminescence faites sur ces molécules ne donnent que des indications pour l'instant, en effet le travail de purification de ces deux molécules cibles est en cours, ainsi que les caractérisations.



## **Experimental Section**

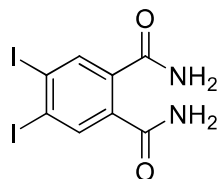


**4,5-Diiodophthalimide (51)**

To 50 ml of 20% fuming acid was added (10 g, 67.96 mmol, 1 eq) of phthalimide and (17.25 g, 67.96 mmol, 1 eq) of iodine. The reaction mixture was heated to 79 °C for 24 h. This mixture was then poured into 300 g of ice, and the precipitated solids were filtered off using a funnel with a glass frit. The solids were washed with water, 2% aq K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, aq Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and with water. The crude product was recrystallized from acetone / water: 75/25 and washed with pentane to give (9.5 g, 35%) of title compound **51** as an off-white solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 11.47 (s, 1H), 8.28 (d, J = 38.7 Hz, 2H).

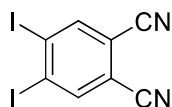
<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 168.2, 133.4, 133.1, 116.9.

**4,5-Diiodophthalamide (52)**

4,5-diiodophthalimide **51** (2.65 g, 6.64 mmol, 1 eq) was suspended in 30 mL of ammonia water solution (25%). The reaction mixture was stirred for 1.5 h at 60 °C. The crude product was filtered off and washed with water and methanol. 4,5-Diiodophthalamide **52** was obtained as a white solid (1.97 g, 71%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 7.92 (s, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.41 (s, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 168.3, 138.0, 137.5, 110.3.

**4,5-Diiodophthalonitrile (53)**

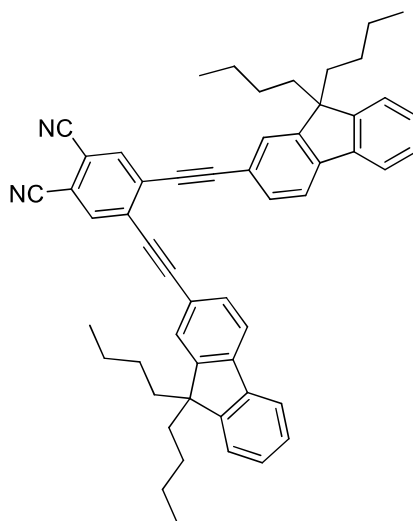
4,5-diiodophthalamide (1.9 g, 0.12 mmol, 1 eq) was dissolved in a mixture of anhydrous pyridine (4 mL) and dioxane (18 mL). The mixture was placed in an ice bath and trifluoroacetic anhydride (3.66 mL) was added dropwise via a syringe. The ice bath was removed and the mixture was stirred under an inert gas atmosphere overnight. The mixture

was quenched by pouring it onto crushed ice, followed by extraction with ethyl acetate (3 x 90 ml). The organic phase was washed with water (3 x 50 ml). After evaporation of the solvent, the residue was recrystallized from ethanol to give 0.79 g of pure compound **53** as yellow-white solid (46%).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.49 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 142.6, 115.3, 115.1, 113.6.

#### 4,5-bis((9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)phthalonitrile (**Pn1**)



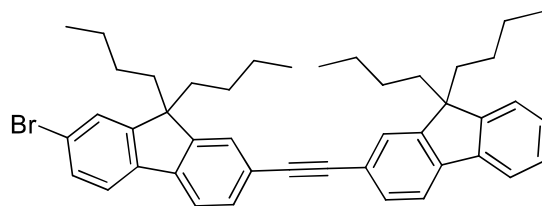
In a Schlenk tube, to a mixture of ethynyfluorenyl **34** (0.47 g, 1.57 mmol, 3 eq), 4,5-diiodophthalonitrile **53** (200 mg, 0.52 mmol, 1 eq),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (7.3 mg, 0.01 mmol, 2% eq) and  $\text{CuI}$  (1.2 mg, 0.006 mmol, 1.2% eq), were added THF (4 mL) and  $\text{NEt}_3$  (16 mL) under argon. The system was degassed and stirred for 48 h at room temperature. After being evaporated, the residue filtered and extracted three times with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried with  $\text{MgSO}_4$ , filtered and the solvent was evaporated. The crude product was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:2) as eluent, leading to **Pn1** as a yellow fluorescent powder (298 mg, 78% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.00 (s, 2H), 7.82 – 7.75 (m, 4H), 7.73 – 7.67 (m, 4H), 7.47 – 7.36 (m, 6H), 2.18 – 1.98 (m, 8H), 1.15 (h,  $J$  = 7.3 Hz, 8H), 0.79 – 0.61 (m, 20H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.2, 143.3, 140.0, 136.1, 131.3, 130.8, 128.3, 127.2, 126.49, 123.1, 120.4, 120.0, 119.7, 114.9, 113.9, 102.0, 86.0, 55.2, 40.2, 31.9, 26.0, 23.1, 13.9.

**HRMS-ESI (m/z):**  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ( $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Na}$ ):  $m/z$  = 751.40227 (calcd: 751.4021).

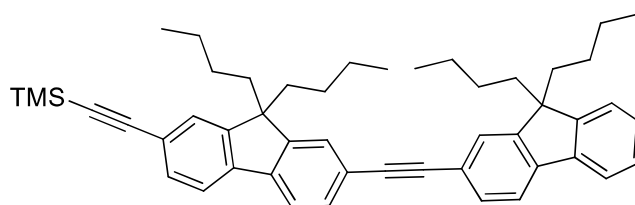
**Anal. Calcd. (%)** for ( $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{N}_2$ ): C, 88.97; H, 7.19; N, 3.84. **Found:** C, 88.45; H, 7.15; N, 3.51.

**2-bromo-9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluorene (54)**

In a Schlenk tube, to a mixture of 9,9-dibutyl-2-ethynyl-9H-fluorene **34** (2 g, 6.61 mmol, 1 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (46.4 mg, 0.066 mmol, 1% eq) and CuI (7.6 mg, 0.04 mmol, 0.6% eq) were successively added DMF (40 mL), <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH (40 mL) and 2,7-dibromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene **7** (11.53 g, 26.45 mmol, 4 eq) under argon. The system was degassed by freeze-pump-thaw twice and heated for 2 days at 95 °C. After cooling to room temperature, the mixture was extracted with DCM and the combined organic layers were dried with MgSO<sub>4</sub>. Volatiles were evaporated and the residue was further purified by silica chromatography using heptane as eluent to give (2.9 g, 67%) of pale-yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.65 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 7.60 – 7.50 (m, 5H), 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.38 – 7.30 (m, 3H), 2.06 – 1.89 (m, 8H), 1.16 – 1.01 (m, 8H), 0.74 – 0.65 (m, 12H), 0.65 – 0.50 (m, 8H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 153.2, 151.0, 150.8, 150.4, 141.5, 140.4, 140.2, 139.5, 130.8, 130.6, 130.1, 127.5, 126.9, 126.2, 125.9, 122.9, 122.1, 121.5, 121.3, 120.0, 119.8, 119.7, 90.9, 90.3, 55.4, 55.1, 40.3, 40.2, 25.9, 23.1, 23.0, 13.8.

**((9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (55)**

To a mixture of compound **54** (2 g, 3.04 mmol, 1 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (12.8 mg, 0.018 mmol, 0.6% eq) and CuI (1.7 mg, 0.0091 mmol, 0.3% eq) were successively added DMF (30 mL), <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH (30 mL) and ethynyltrimethylsilane (0.63 mL, 4.46 mmol, 1.5 eq) under argon. The system was degassed by freeze-pump-thaw twice and heated for 2 days at 95 °C. After cooling to room temperature, the mixture was extracted with DCM and the combined organic layers

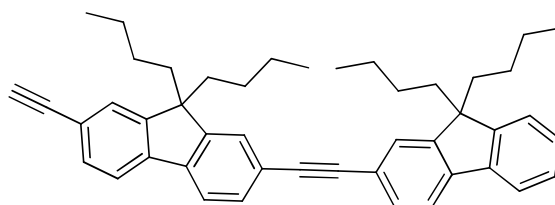


were dried with  $\text{MgSO}_4$ . Volatiles were evaporated and the residue was further purified by silica chromatography using heptane as eluent to give (1.7 g, 82%) of compound **55** as a yellow oil.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.74 – 7.68 (m, 2H), 7.67 (s, 1H), 7.63 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.60 – 7.53 (m, 4H), 7.49 (dd,  $J$  = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.46 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H), 7.39 – 7.30 (m, 3H), 2.08 – 1.91 (m, 8H), 1.10 (h,  $J$  = 7.4 Hz, 8H), 0.69 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 12H), 0.65 – 0.49 (m, 8H), 0.31 (s, 9H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.1, 151.0, 150.9, 150.8, 141.5, 141.0, 140.5, 140.4, 131.3, 130.7, 130.6, 127.5, 126.9, 126.2, 125.9, 122.9, 122.1, 121.7, 121.4, 120.0, 119.8, 106.1, 94.3, 90.9, 90.3, 55.2, 55.1, 40.3, 40.2, 25.9, 25.8, 23.1, 13.8, 13.8, 0.1.

### 9,9-dibutyl-2-((9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-7-ethynyl-9H-fluorene (**56**)

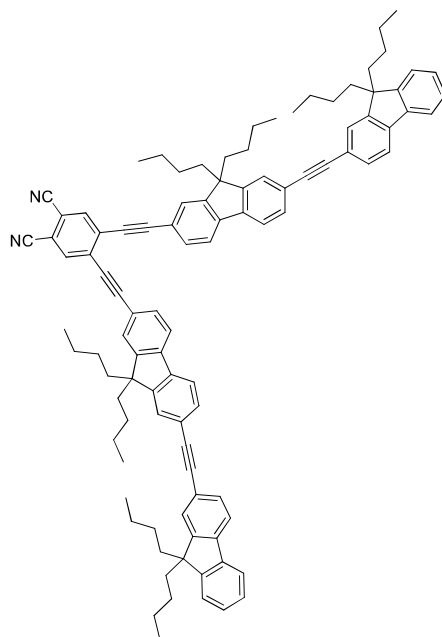


In a two necked flask, to a solution of compound **55** (1.6 mg, 2.37 mmol, 1 eq) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (48 mL) and MeOH (16 mL), was added  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.98 g, 7.11 mmol, 3 eq). The mixture was stirred overnight at room temperature. Then, the solution was filtered and the organic layer was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dried with  $\text{MgSO}_4$ , and solvents were evaporated. The residue was further purified by chromatography using heptane as eluent to yield (1.32 g, 93%) of pure **56** as a yellow oil.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.74 – 7.67 (m, 3H), 7.65 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 7.61 – 7.54 (m, 4H), 7.54 – 7.46 (m, 2H), 7.39 – 7.31 (m, 3H), 3.17 (s, 1H), 2.06 – 1.92 (m, 8H), 1.15 – 1.05 (m, 8H), 0.73 – 0.66 (m, 12H), 0.66 – 0.51 (m, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.2, 151.0, 150.8, 141.5, 141.3, 140.5, 131.3, 130.8, 130.7, 127.6, 126.9, 126.5, 126.0, 122.9, 122.3, 121.4, 120.7, 120.1, 120.0, 119.9, 119.7, 91.0, 90.3, 84.7, 55.2, 55.1, 40.3, 40.2, 26.0, 25.9, 23.1, 13.9.

**4,5-bis((9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)phthalonitrile (Pn2)**



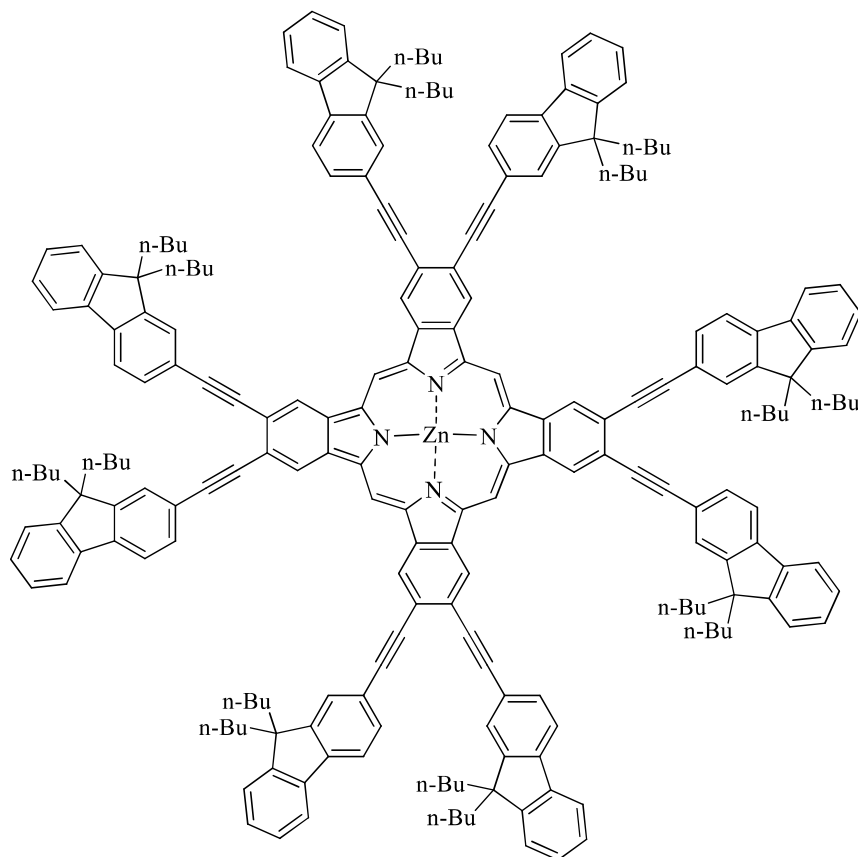
In a Schlenk tube, to a mixture of compound **56** (0.71 g, 1.18 mmol, 3 eq), 4,5-diiodophthalonitrile **53** (150 mg, 0.39 mmol, 1 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (16.6 mg, 0.023 mmol, 6% eq) and CuI (4.38 mg, 0.023 mmol, 6% eq), were added THF (5 mL) and NEt<sub>3</sub> (15 mL) under argon. The system was degassed and stirred for 48 h at room temperature. After being evaporated, the residue filtered and extracted three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was evaporated. The crude product was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:3) as eluent, leading to **Pn2** as a yellow fluorescent powder (463 mg, 89% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.01 (s, 2H), 7.81 – 7.70 (m, 8H), 7.69 – 7.53 (m, 12H), 7.44 – 7.30 (m, 6H), 2.19 – 1.87 (m, 16H), 1.20 – 1.03 (m, 16H), 0.79 – 0.53 (m, 40H).

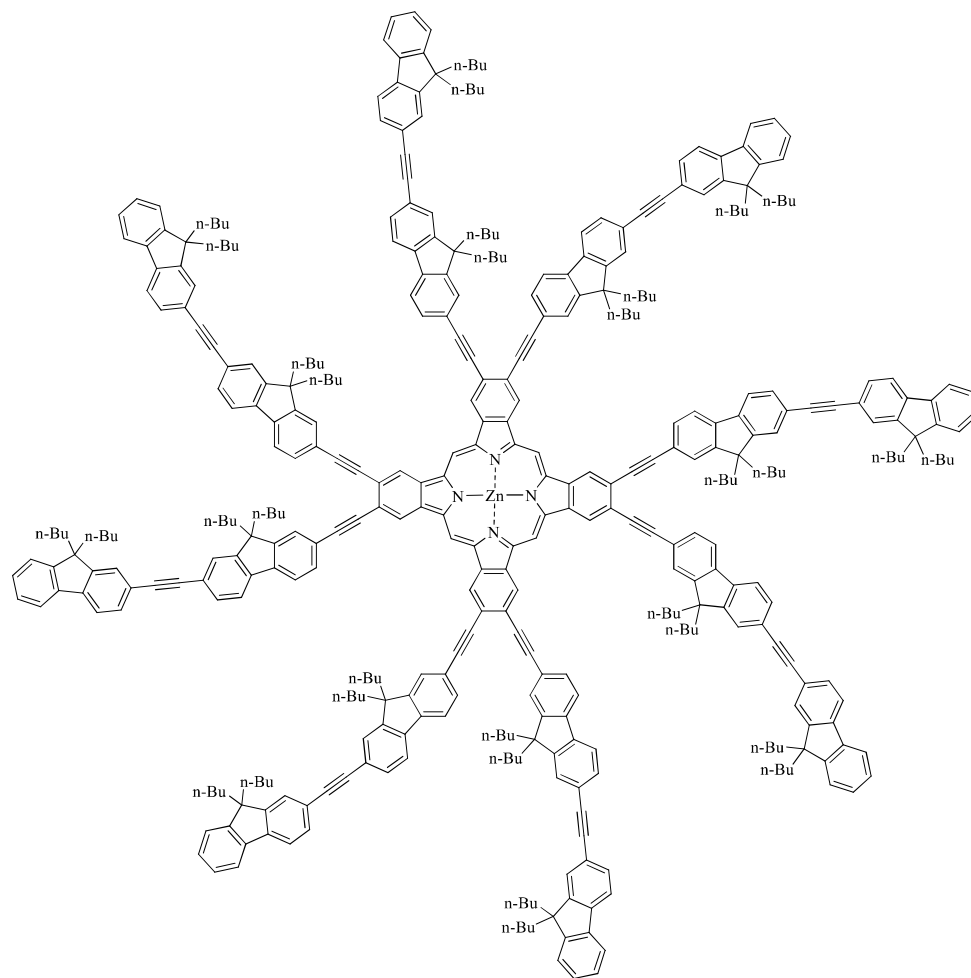
<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 151.3, 150.8, 142.6, 141.6, 140.4, 140.0, 136.2, 131.4, 130.9, 130.7, 130.7, 127.6, 126.9, 126.4, 126.0, 125.9, 122.9, 122.9, 121.3, 120.4, 120.2, 120.1, 120.0, 119.7, 114.8, 113.9, 101.8, 91.4, 90.2, 86.2, 55.3, 55.1, 40.2, 40.2, 25.9, 23.1, 13.8, 13.8.

**HRMS-ESI (m/z):** M<sup>+</sup> (C<sub>100</sub> H<sub>100</sub> N<sub>2</sub>) m/z = 1328.7881 (calcd: 1328.781).

**Anal. Calcd. (%)** for (C<sub>100</sub> H<sub>100</sub> N<sub>2</sub>): C, 90.31; H, 7.58; N, 2.11. **Found:** C, 89.54; H, 7.49; N, 1.84.

**ZnOFPC1**

A mixture of phthalonitrile **Pn1** (100 mg, 0.137 mmol, 1 eq), anhydrous  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (12.6 mg, 0.068 mmol, 0.5 eq) and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (3 drops) in degassed *n*-pentanol (2 mL) was heated at 160 °C for 24 h under argon. The green solution was cooled to room temperature and the suspension was poured into cold methanol. The dark green precipitate was then filtered off and was washed with hot methanol. The crude product was purified by column chromatography on silica gel, using heptane/THF (9:1) as eluent system and then recrystallized from MeOH. The purification was controlled by TLC. The zinc complex **ZnOFPC1** was obtained as a green solid.

**ZnOFPC2**

A mixture of phthalonitrile **Pn2** (200 mg, 0.15 mmol, 1 eq), anhydrous  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (13.76 mg, 0.075 mmol, 0.5 eq) and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (5 drops) in degassed *n*-pentanol (3 mL) was heated at 160 °C for 24 h under argon. The green solution was cooled to room temperature and the suspension was poured into cold methanol. The dark green precipitate was then filtered off and was washed with hot methanol. The crude product was purified by column chromatography on silica gel, using heptane/THF (4:2) as eluent system and then recrystallized from MeOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The purification was controlled by TLC. The zinc complex **ZnOFPC2** was obtained as a green solid.

## Références

- (1) Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. VCH Publishers, Inc., **1989**, 1–3.
- (2) Moser, F. H.; Thomas, A. L. CRC Boca Raton, **1983**, 1–2.
- (3) Piechocki, C.; Simon, J.; Skoulios, A.; Guillon, D.; Weber, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5245–5247.
- (4) Snow, A. W.; Barger, W. R.; Klusty, Mark.; Wohltjen, Hank.; Jarvis, N. Lynn. *Langmuir* **1986**, *2*, 513–519.
- (5) Crund, A.; Kaltbeitzel, A.; Matby, A.; Schwarz, R.; Bubeck, C. *J. Phys. Chem* **1992**, *96*, 7450–7454.
- (6) Larroque, C.; Pelegrin, A.; Van Lier, J. *Br J Cancer* **1996**, *74*, 1886–1890.
- (7) Abid, S.; Ben Hassine, S.; Sun, Z.; Richy, N.; Camerel, F.; Jamoussi, B.; Blanchard-Desce, M.; Mongin, O.; Paul, F.; Paul-Roth, C. *Macromolecules* **2021**, *54*, 6726–6744.
- (8) Abid, S.; Ben Hassine, S.; Richy, N.; Camerel, F.; Jamoussi, B.; Blanchard-Desce, M.; Mongin, O.; Paul, F.; Paul-Roth, C. *O. Molecules* **2020**, *25*, 239.
- (9) Barker, C. A.; Zeng, X.; Bettington, S.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Beeby, A. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6710–6717.
- (10) Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477–487.
- (11) Terekhov, D. S.; Nolan, K. J. M.; McArthur, C. R.; Leznoff, C. C. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3034–3040.
- (12) Yanık, H.; Yeşilot, S.; Durmuş, M. *Dyes and Pigments* **2017**, *140*, 157–165.
- (13) Tomoda, H.; Hibiya, E.; Nakamura, T.; Ito, H.; Saito, S. *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 1003–1006.

**Chapitre 4**  
**Vers des Phtalocyanines**  
**Organométalliques en Forme**  
**d'Etoile**

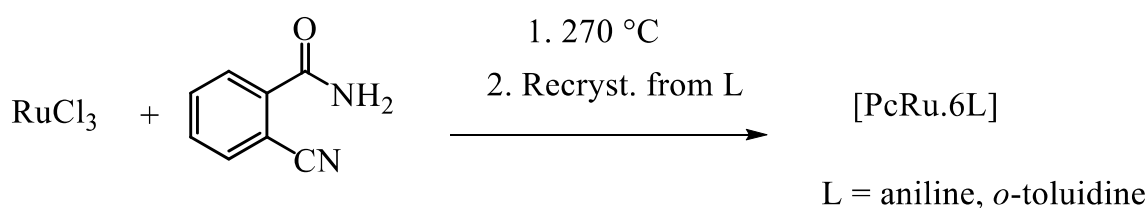


## 1 Introduction

### 1.1 Généralité

Les complexes de métallophthalocyanines **MPcs** ont attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés physico-chimiques impressionnantes.<sup>1-4</sup> Nous allons nous intéresser particulièrement à un métal de transition : le **ruthénium**, qui a une chimie vaste, riche et variée,<sup>5,6</sup> donc il n'est pas surprenant que de nombreuses phthalocyanines de ruthénium, notées **RuPc** ont été rapportées dans la littérature.

La première synthèse de complexe phthalocyanine de ruthénium a été rapportée par Krueger et Kenney en 1963.<sup>7</sup> Ils ont chauffé le 2-cyanobenzamide avec  $\text{RuCl}_3$  pour former un complexe, nommé à cette époque, "**PcRu brut**", qui a été recristallisé dans l'aniline pour donner un produit indiqué comme  $[\text{PcRu}.6(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$ . De la même manière, la recristallisation de "**PcRu brut**", à partir d'*o*-toluidine, a donné le  $[\text{PcRu}.6(o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$ , voir figure 1.<sup>8</sup>

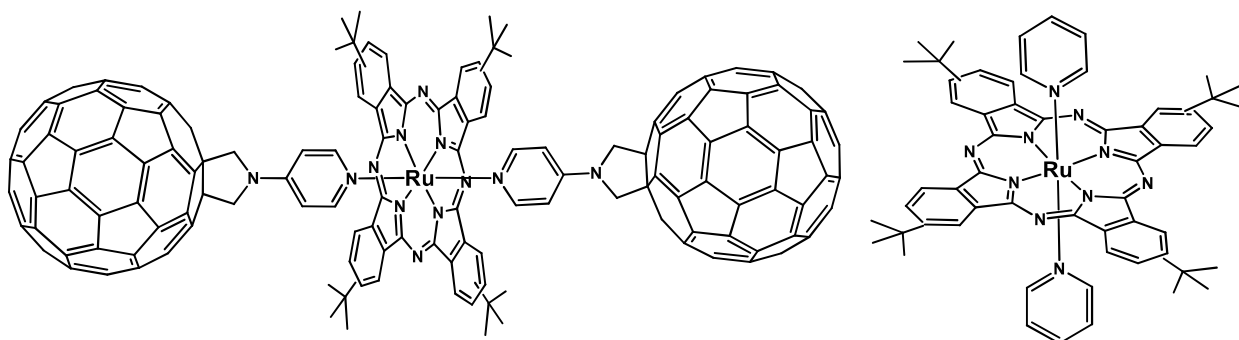


**Figure 1** : Réaction de  $\text{RuCl}_3$  avec le 2-cyanobenzamide décrite par Krueger et Kenney

Depuis cette découverte, les Pcs ayant un ruthénium au sein de leur cavité (**RuPc**) ont suscité beaucoup d'attention des chimistes organiciens, qui ont coordonné le métal central Ru avec de nombreux ligands apicaux pour différentes applications, telles que par exemple, la catalyse,<sup>9-11</sup> la thérapie photodynamique (PDT)<sup>12-14</sup> et aussi les cellules photovoltaïques.<sup>15,16</sup>

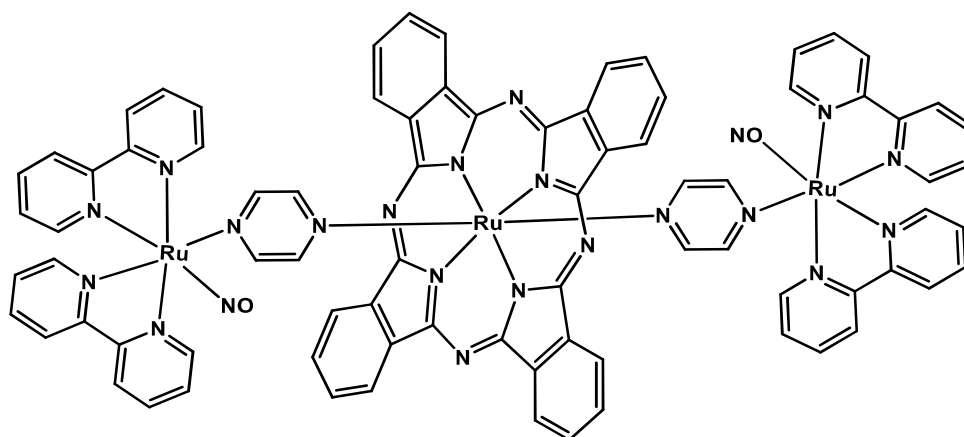
Ces complexes **RuPcs** sont largement développés dans la littérature, surtout par les équipes de Hanack<sup>17-19</sup> et Torres<sup>20-23</sup>. Par exemple, le groupe de Torres a récemment démontré que la coordination de ligands à base de pyridine, aux phthalocyanines de ruthénium(II) est un outil puissant pour assembler des réseaux donneur-accepteur orthogonaux, d'une manière efficace et polyvalente.<sup>22</sup> Par exemple, les composants électro-actifs de **RuPc** et de **fullerène** montrent un couplage électronique à l'état fondamental, comme en témoignent la spectroscopie UV-visible et l'électrochimie (Figure 2).





**Figure 2 :** Exemples de complexes **RuPcs** décrits par l'équipe de Torres

Un autre exemple intéressant est décrit par Heinrich et *coll.*<sup>24</sup> qui ont coordonné un ligand, publié précédemment par l'équipe de Sauaia,<sup>25</sup> avec un complexe **RuPc** pour l'utiliser comme photosensibilisateur pour la thérapie anticancéreuse (PDT), voir figure 3. En effet, ce complexe trimétallique (**3Ru**) a montré un rendement de formation d'oxygène singulet important de  $\Phi_{\Delta} = 35\%$ .



**Figure 3 :** Structure du complexe de **RuPc** publié par Heinrich et coll.

En général, tous ces complexes **RuPcs**, décrits dans la littérature, sont de type « de coordination » dont l'atome de ruthénium est situé au centre de la cavité ou fait partie du ligand de coordination apical. Par contre, les études des **Pcs organométalliques** dont le métal est en positions périphériques du macrocycle sont très limitées. Une des phtalocyanines de ce type que l'on peut citer et celle de l'équipe de Torres, en effet ce groupe a préparé une **dyade** hautement conjuguée nommée **ZnPc-Ru**, formée par un complexe **ZnPc** lié à un complexe de ruthénium trisbipyridine par l'une de ses positions périphériques, comme montré dans la figure 4.<sup>26</sup> Il a été révélé que lors de la photoexcitation d'un des deux chromophores, des interactions électroniques intramoléculaires entre les deux sous-unités ont eu lieu.

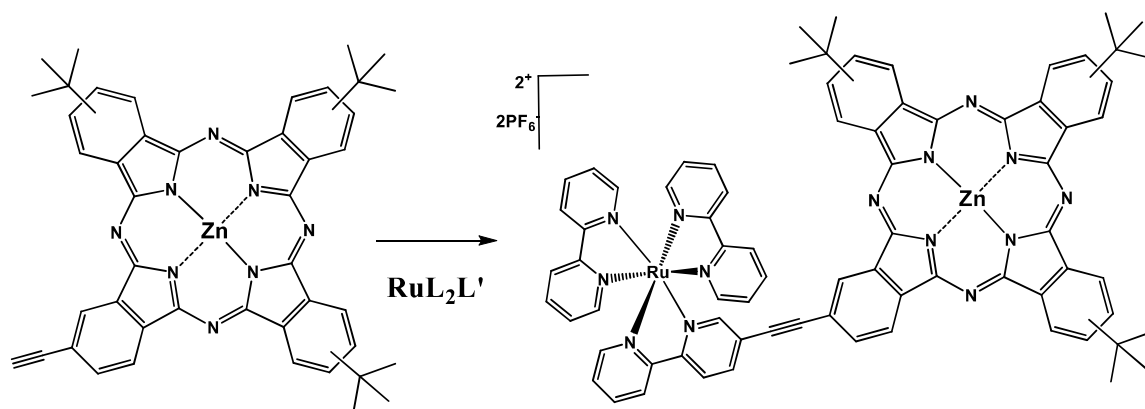
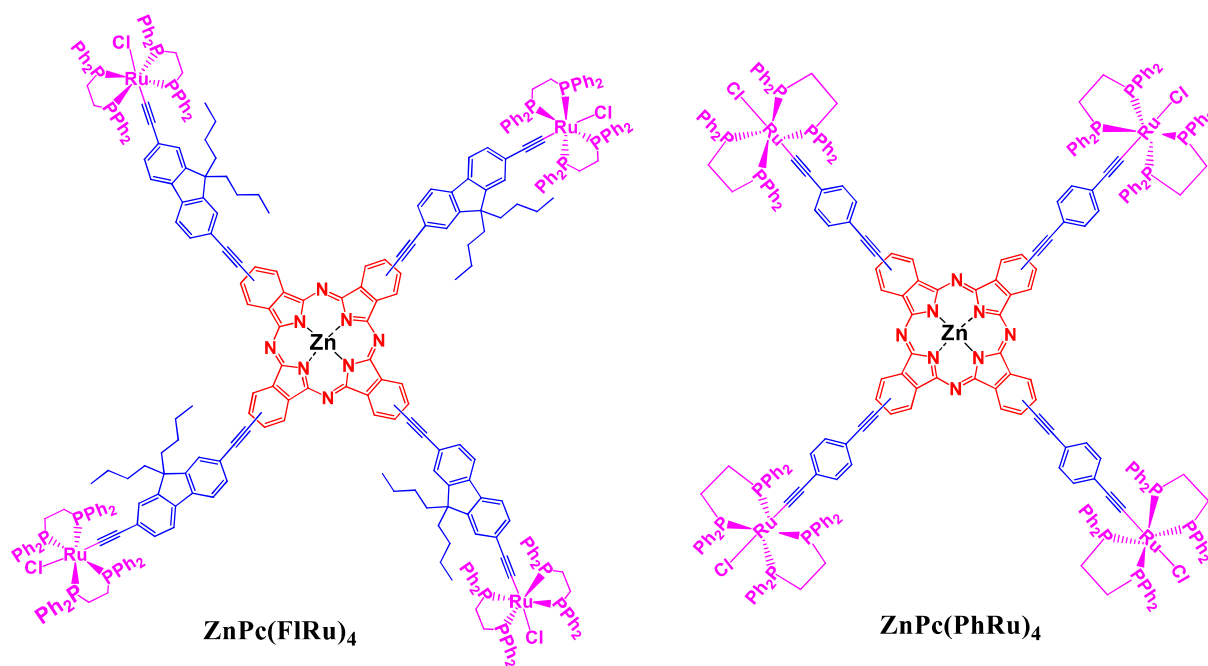


Figure 4 : Synthèse de dyade **ZnPc-Ru** décrite par l'équipe de Torres

## 1.2 Phtalocyanines organométalliques synthétisées dans notre groupe

Notre laboratoire, en collaboration avec l'équipe australienne du professeur M. Humphrey (ANU), dans le cadre du **LIA Rennes-Canberra**, a rapporté la synthèse d'assemblages analogues, mais à cœur porphyrine, décorés par des groupements organométalliques sur leurs périphéries.<sup>27-30</sup> Les propriétés optiques non linéaires (ONL) de ces assemblages polymétalliques centrosymétriques ont été étudiées par Z-scan et ont montré des valeurs de sections efficaces ( $\sigma_2$ ) beaucoup plus élevées que leurs analogues organiques, ce qui prouve la capacité des **acétylures de ruthénium** à améliorer la réponse des molécules en ONL.

En se basant sur ces résultats très prometteurs, notre équipe s'est ensuite intéressée à la synthèse des complexes de phtalocyanine de zinc **ZnPc** central, substitués par quatre groupes électroactifs acétylure de ruthénium. Comme le montre la figure 5, ci-dessous, les complexes **ZnPc(FIRu)<sub>4</sub>** et **ZnPc(PhRu)<sub>4</sub>** portant respectivement des espaceurs **fluorényles** et **phényles**, connectés par des triples liaisons d'une part avec le macrocycle phtalocyanine, et d'autre part avec le ruthénium, ont été élaborés. L'idée d'introduire des connecteurs, fluorényles et phényles, est d'améliorer la solubilité et les propriétés des molécules finales.



**Figure 5 :** Les complexes organométalliques  $\text{ZnPc}(\text{FIRu})_4$  et  $\text{ZnPc}(\text{PhRu})_4$  préparés dans notre groupe

Pour ce faire, notre groupe a choisi de préparer en premier lieu les acétylures de phtalocyanine de zinc puis de réaliser une métallation par le cis-ruthénium organométallique Ru(II) selon un mode opératoire décrit par Chaudret et *coll.*<sup>31</sup>

En effet, au cours de la synthèse de ces deux complexes, ils ont observé que pour la synthèse de  $\text{ZnPc}(\text{FIRu})_4$ , avec les connecteurs **fluorényles**, le précurseur l'acétylure de zinc correspondant est bien soluble, ce qui a favorisé l'étape suivante de métallation. Par contre, pour le complexe avec les connecteurs **phényles**, il a été noté que l'acétylure de zinc relatif à  $\text{ZnPc}(\text{PhRu})_4$  est soluble dans plusieurs solvants organiques (tels que le DMSO, DMF et THF) mais, n'était pas soluble dans le dichlorométhane, ce qui a donc empêché sa métallation (même lorsqu'il a été chauffé à 40°C). Cela a été expliqué par l'absence des chaînes butyles, qui favorisent généralement la solubilité.

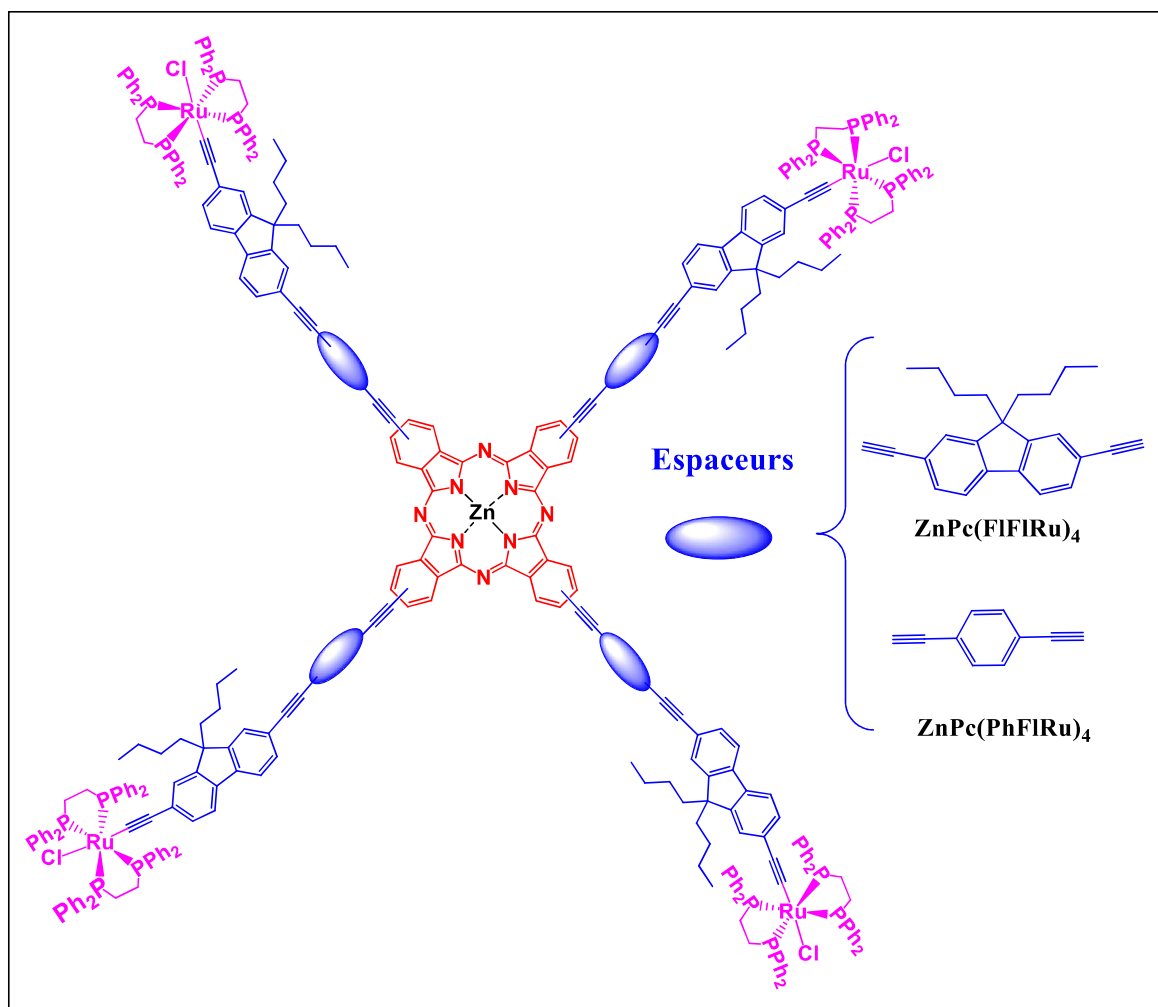
Une autre démarche a été ensuite suivie, qui consiste à greffer tout d'abord le complexe de ruthénium(II) sur les bras phényles puis de réaliser un couplage de Sonogashira avec les antennes organométalliques et la tétraiodophtalocyanine de zinc **4IZnPc**. Cette méthode de synthèse a aussi été efficace.

L'étude d'absorption UV-Visible de ces complexes  $\text{ZnPc}(\text{FIRu})_4$  et  $\text{ZnPc}(\text{PhRu})_4$  a été réalisée dans le tétrahydrofurane (température ambiante) et le complexe de zinc **ZnPc**, non

substitué, a été utilisé comme référence. Les spectres d'absorptions, ont montré deux bandes caractéristiques : une **bande Q** essentielle et intense vers 700 nm, correspondante au métallophthalocyanine et une autre large allant de 270 à 500 nm, correspondante à la superposition de la **bande de Soret** de la phtalocyanine avec celle des espaceurs, fluorényles ou phényles. Un effet bathochrome a été observé pour ces deux complexes par rapport au précurseur **4IZnPc**, résultant de la substitution des quatre iodes en position  $\beta$  du noyau, par quatre bras organométalliques conjugués. En comparant **ZnPc(FIRu)<sub>4</sub>** à son précurseur acétylure, on a remarqué un décalage vers le rouge des bandes caractéristiques et on a observé nettement que la bande vers 260 nm, était plus large, cela est dû à l'absorption des unités phényles des ligands dppe du ruthénium. Le spectres d'absorption de **ZnPc(FIRu)<sub>4</sub>** a montré aussi un effet bathochrome par rapport à son analogue, ayant des espaceurs phényles **ZnPc(PhRu)<sub>4</sub>**, cela peut être expliqué, par l'effet des **espaceurs fluorényles**, plus conjugués sur les propriétés photophysiques de ces molécules organométalliques.

## 2 Synthèse de nouvelles phtalocyanines organométalliques

En continuité de ce qui a déjà été synthétisé dans notre laboratoire et en se basant sur nos travaux présentés dans le chapitre 1, de ce manuscrit, sur l'effet des **espaceurs phényles et fluorényles** sur les propriétés photophysiques des phtalocyanines de zinc, nous envisageons, dans ce dernier chapitre, d'élaborer de nouveaux complexes, décorés par des groupements acétylures de ruthénium. Dans ce chapitre, nous avons choisi d'introduire des espaceurs **fluorényles et phényles** entre le noyau **ZnPc** et les **antennes fluorényles organométalliques** en périphéries, tout en gardant donc une forte conjugaison des molécules cibles. Nous avons donc envisagé la synthèse de la cible **ZnPc(FIFIRu)<sub>4</sub>** celle portant le **fluorényle** comme jonction et la cible **ZnPc(PhFIRu)<sub>4</sub>** celle à jonction **phényle** (Figure 6).



**Figure 6** : Structure des nouveaux complexes organométalliques  $\text{ZnPc}(\text{FIFIRu})_4$  et  $\text{ZnPc}(\text{PhFIRu})_4$

Pour la synthèse de ces deux nouveaux complexes  $\text{ZnPc}(\text{FIFIRu})_4$  et  $\text{ZnPc}(\text{PhFIRu})_4$ , nous avons suivi la même démarche de synthèse que celle décrite préalablement par notre groupe pour les deux composés  $\text{ZnPc}(\text{FIRu})_4$  et  $\text{ZnPc}(\text{PhRu})_4$ .<sup>32</sup> En premier lieu, nous avons choisi de synthétiser les antennes correspondantes protégées, puis de les greffer sur le macrocycle de phtalocyanine **4IZnPc** par un couplage de Sonogashira.<sup>33</sup> Puis, faire la déprotection des quatre acétylures périphériques des phtalocyanines et ensuite par la tétramétallation, obtenir les complexes **organométalliques** cibles. La synthèse des différents précurseurs correspondants est détaillée ci-après.

## 2.1 Synthèse des antennes

Les antennes étendues par les unités **fluorényles** ou **phényles** sont préparées suivant une approche similaire.

### 2.1.1 Antenne à espaceur fluorényle

La synthèse de l'alcyne étendue par l'unité **fluorényle (58)** est réalisée en deux étapes comme le montre la figure 7, ci-après. En premier, nous avons fait réagir l'alcyne fluorène **21** (protégé avec un seul groupement TMS ; synthétisé en quelques étapes au chapitre 1), avec le fluorène iodé et protégé par le groupement alcool **46** (dont la synthèse est décrite dans le chapitre 2), par réaction de couplage de Sonogashira, la réaction est réalisée sous atmosphère inerte, dans un mélange diisopropylamine/DMF. Après purification par colonne chromatographique, le composé désiré **FI-FI (57)** est isolé avec un rendement de 73%. Afin de réussir la déprotection sélective du groupe TMS de ce composé, nous l'avons fait réagir dans des conditions douces, en utilisant le carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ) dans un mélange DCM/MeOH/THF : 3/1/1. Après le traitement de la réaction, l'alcyne vrai correspondant a été isolé avec un rendement de 91%.

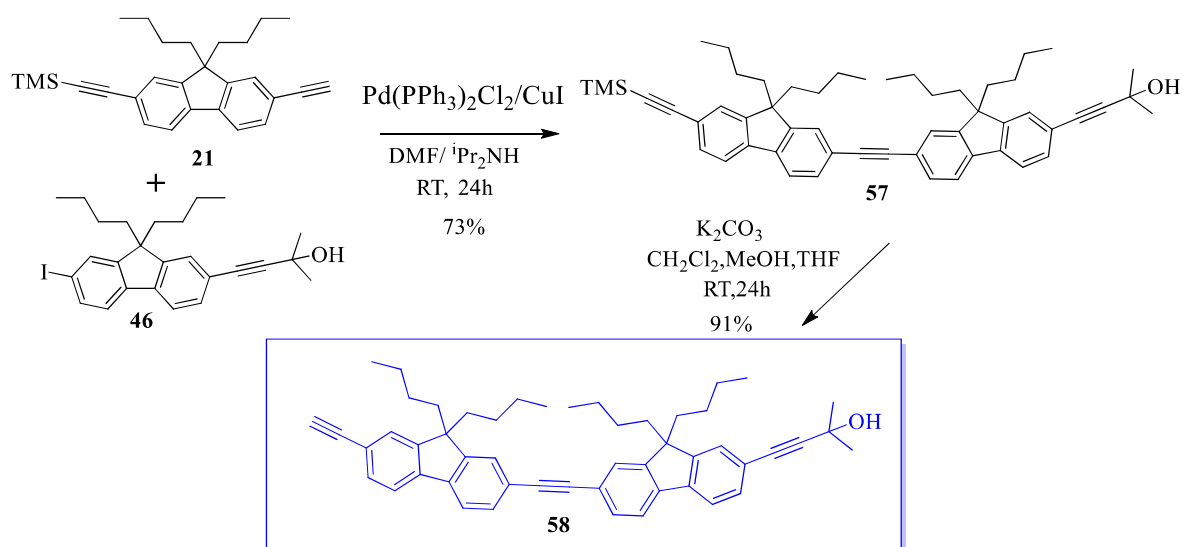


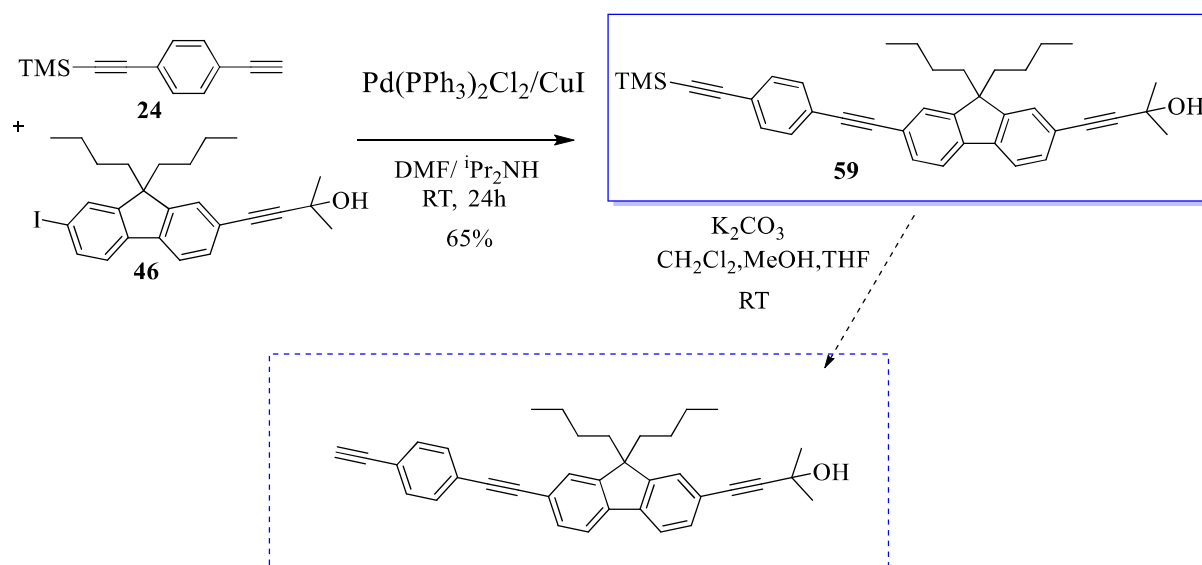
Figure 7 : Synthèse de l'antenne à espaceur fluorényle obtenue

### 2.1.2 Antenne à espaceur phényle

Pour former l'antenne étendue avec l'unité **phényle (24)**, nous avons suivi la même démarche de synthèse que celle décrite pour son analogue **fluorényle**, ci-dessus. Nous avons fait réagir l'alcyne phényle (protégé avec un seul groupement TMS ; synthétisé en quelques étapes au chapitre 1) avec le fluorène iodé et protégé par le groupement alcool **46** (dont la synthèse est décrite dans le chapitre 2), par réaction de couplage de Sonogashira, dans les mêmes conditions qu'avant, en présence d'une quantité catalytique de  $CuI$  et de  $Pd(PPh_3)_2$ .

Après passage par une colonne chromatographique (en éluant avec Hep/DCM : 3/2), nous avons pu pour l'instant uniquement isoler le composé protégé di-symétriquement **59**, avec un rendement de 65%.

Par la suite, pour aboutir à l'alcyne vrai correspondant, nous suggérons la déprotection de ce dernier, dans des conditions basiques douces, en utilisant le  $K_2CO_3$  dans le but de déprotéger exclusivement son extrémité TMS.



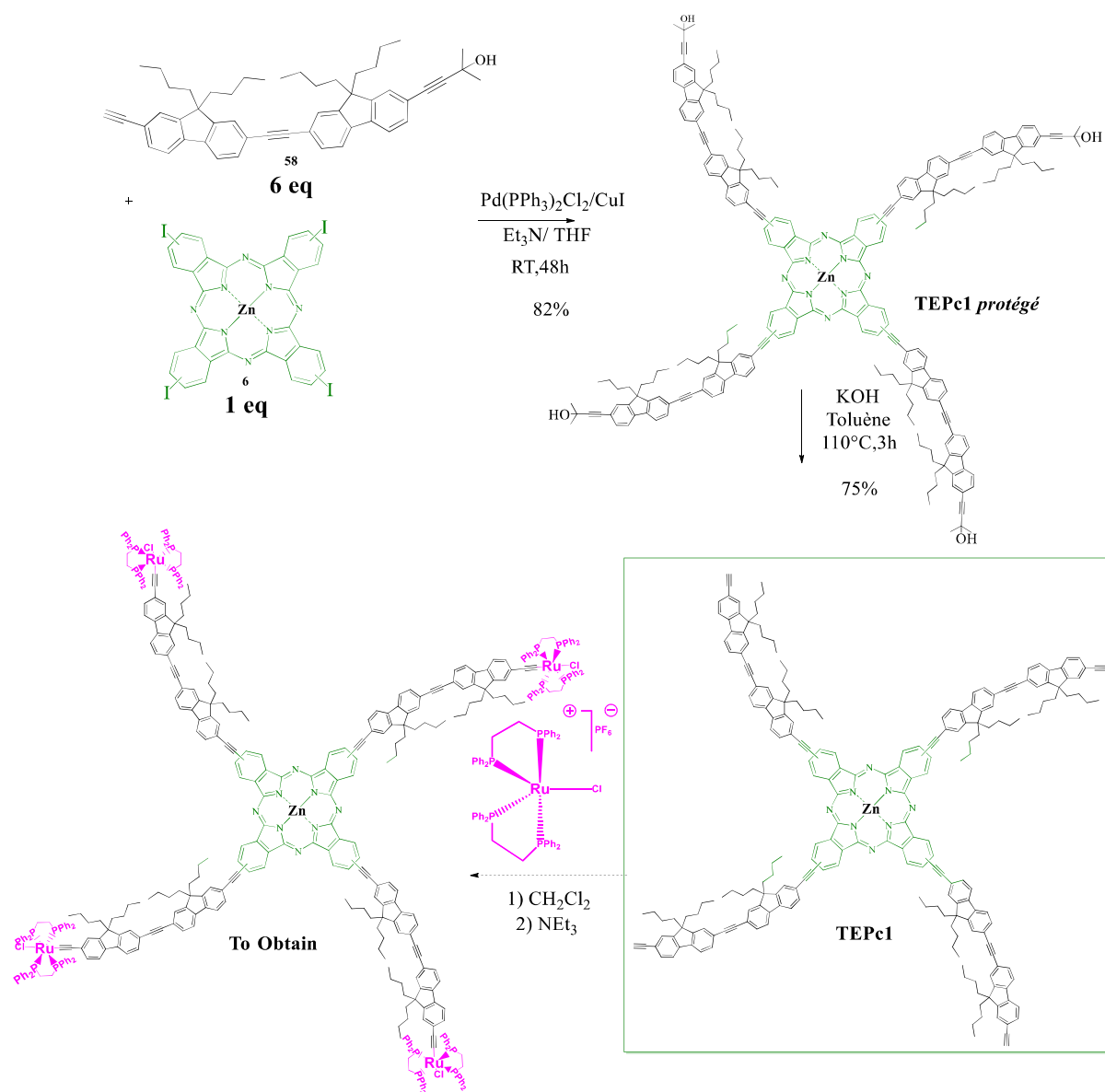
**Figure 8** : Synthèse de l'antenne à espaceur **phényle** à finir de réaliser

## 2.2 Synthèse de la phtalocyanine ayant les espaceurs fluorényles

Comme le montre la figure 9, ci-dessous, nous avons formé l'intermédiaire de la cible tétraéthynylphtalocyanine **TEPc1** en deux étapes. Dans un premier lieu, un équivalent de **4IZnPc** est mis en réaction avec 4 équivalents de bras fluorényles correspondants, selon un couplage de Sonogashira, en présence de quantités catalytique de  $CuI$  et de  $Pd(PPh_3)_2$ , dans un mélange  $Et_3N/THF$ . Ce mélange réactionnel est gardé sous agitation pendant 48h, puis, il est précipité dans le méthanol et purifié par colonne chromatographique (Hep/THF (3/2)) pour donner la phtalocyanine tétra-protégée, sous forme d'une poudre verte avec un bon rendement (82%). Ensuite, la déprotection du complexe **TEPC1** protégé par l'hydroxyde de potassium ( $KOH$ ) conduit à l'intermédiaire désiré, soit la phtalocyanine à terminaison alcyne **TEPc1**, avec un rendement de 75%.

Par la suite, pour former le complexe organométallique cible **ZnPc(FIFIRu)<sub>4</sub>** en dernière étape, nous envisageons, comme habituellement préparé dans notre groupe, de réaliser la

métallation de la tétraéthynylphtalocyanine **TEPc1** à bras fluorényles, par le cis-ruthénium organométallique (II), dont la synthèse est décrite par Chaudret et *coll.*<sup>31</sup>



**Figure 9** : Synthèse de la phtalocyanine à terminaison alcyne **TEPc1** et proposition de la tétramétallation pour obtenir ultérieurement la cible organométallique **ZnPc(FIFIRu)<sub>4</sub>**

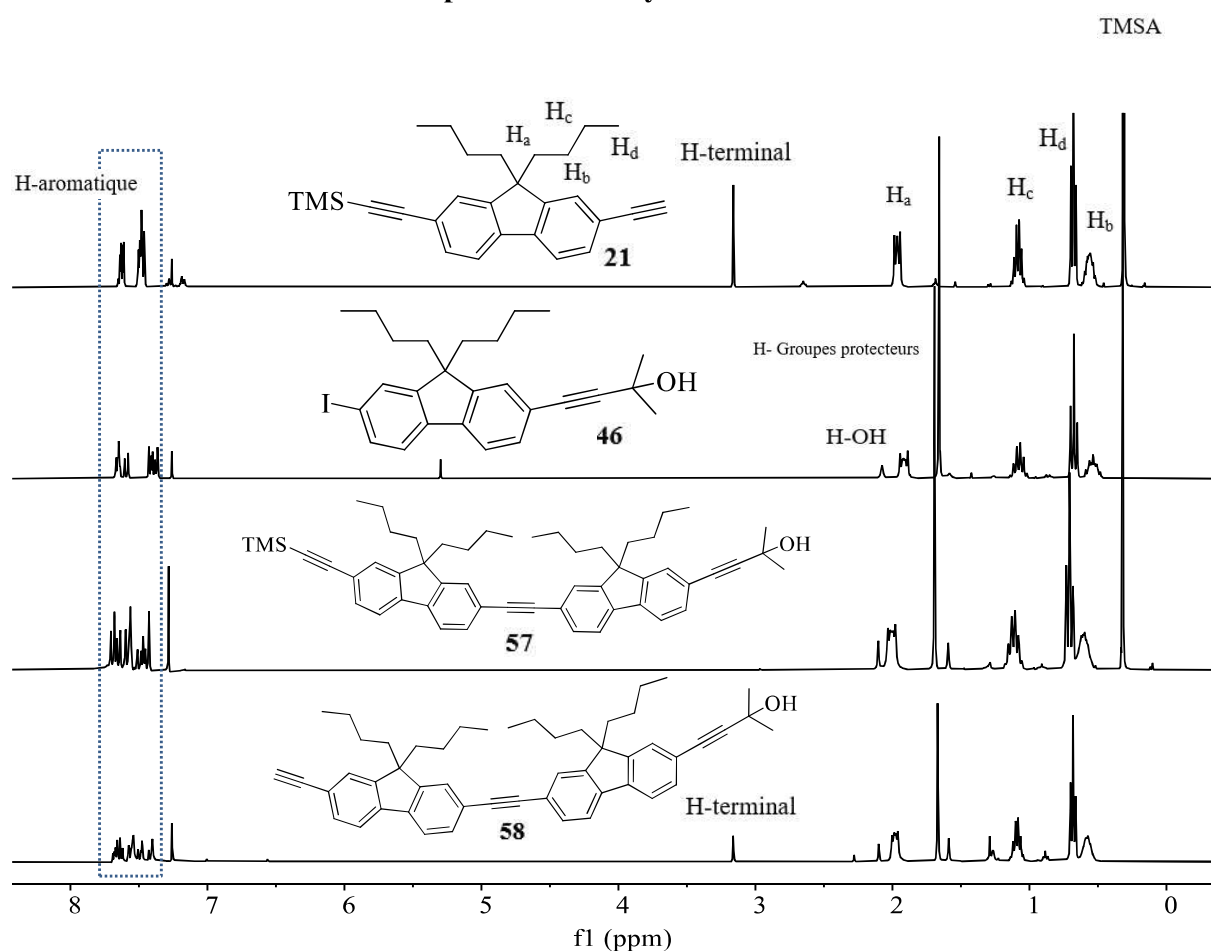


Par manque de temps, nous n'avons pas pu réaliser la synthèse de la phtalocyanine ayant les espaceurs **phényles**, soit la tétraéthynylphtalocyanine **TEPc2** à bras phényles pour obtenir ultérieurement par la tétra-métallation, notre deuxième cible organométallique **ZnPc(PhFIRu)<sub>4</sub>**.

### 3 Analyse RMN

Tous les nouveaux composés intermédiaires, synthétisés au cours de ce chapitre, ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H en utilisant un spectromètre Bruker 400 MHz. Les pics des protons relatifs aux différents composés sont discutés ci-après.

#### 3.1 RMN <sup>1</sup>H de l'antenne à espaceur fluorényle



**Figure 10** : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'alcyne **58** et des intermédiaires **21**, **46** et **57** dans CDCl<sub>3</sub>

La figure 10 représente les spectres des composés intermédiaires et de l'alcyne **58**. Comme première remarque, nous pouvons distinguer la présence de deux parties similaires sur chaque spectre :

- La première partie : entre 7.2 et 7.8 ppm correspondant aux protons aromatiques des unités fluorényles.
- La deuxième partie : entre 0.3 et 2 ppm caractéristiques des protons des chaînes n-butyles.

Le couplage entre ces deux composés **21** et **46** a été identifié par la disparition du pic de l'alcyne terminal relatif au composé **57** sans faire changer l'aspect des pics caractéristiques des 9 protons du groupe protecteur TMS, qui apparaît vers 0.3 ppm, ni l'aspect des pics des 6 protons caractéristiques du groupe protecteur 2-méthylbut-3-yn-2-ol, ayant les pics vers 1 ppm et 2 ppm. La déprotection douce du groupe TMS du composé **57** se traduit par la disparition du pic de cette fonction TMS et l'apparition d'un singulet du proton terminal relatif au composé **58** vers 3.2 ppm.

On peut noter que pour les deux derniers composés **57** et **58**, nous observons que les pics de la zone aromatique sont plus denses par rapport aux composés **21** et **46**. Cela est dû au passage d'une unité fluorényle présente sur le bras à deux unités fluorényles.

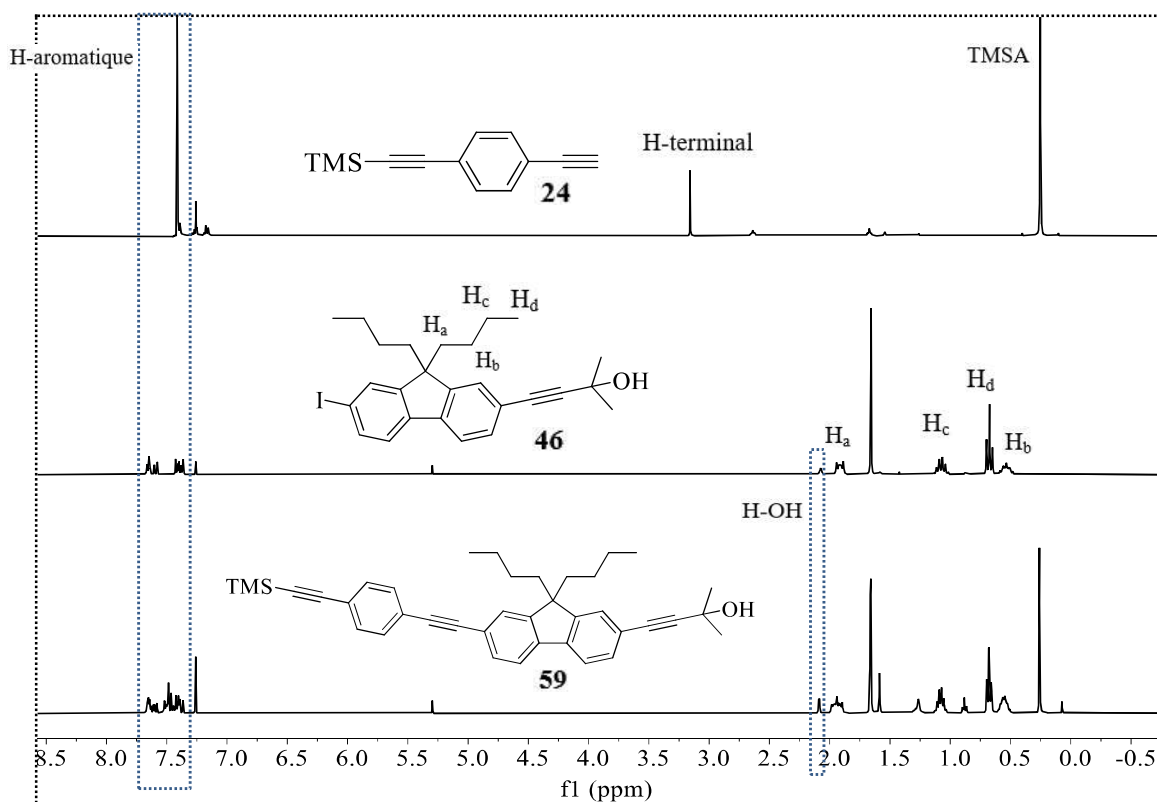
3.2 RMN  $^1\text{H}$  de l'antennes à espaceur phényle

Figure 11 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **59** et des intermédiaires **24** et **46** dans le  $\text{CDCl}_3$

Nous avons synthétisé l'antenne **phényle-fluorényle** di-protégée de façon dissymétrique et la figure 11, ci-dessus, montre bien sa formation par RMN du proton. En effet, selon le couplage de Sonogashira, réalisé entre l'alcyne du composé phényle et le fluorène iodé **46**, nous avons remarqué que, pour le produit final **59**, le pic caractéristique de l'alcyne vers 3.2 ppm a bien disparu, tandis que ceux relatifs aux groupes protecteurs TMS (9H) et alcool (6H) apparaissant respectivement vers 0.3 ppm et 1.6 ppm, qui persistent sur le spectre du composé **59**. On peut noter aussi qu'un pic caractéristique au proton relatif à l'hydroxyde apparaît vers 2 ppm. Comme pour son analogue à espaceur **fluorényle**, les protons aromatiques apparaissent entre 7.2 et 7.8 ppm et les protons correspondants aux chaînes butyles apparaissent entre 0.3 et 2 ppm.

### 3.3 RMN $^1\text{H}$ du complexe à terminaison alcyne protégé *obtenu*

La phtalocyanine intermédiaire tétra-protégée, résultante du quadruple couplage de Sonogashira de la **4IZnPc** avec les antennes à espaceur **fluorényle** a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ . Le spectre représenté dans la figure 12, ci-après, a montré la meilleure résolution dans le solvant THF- $d_8$ .

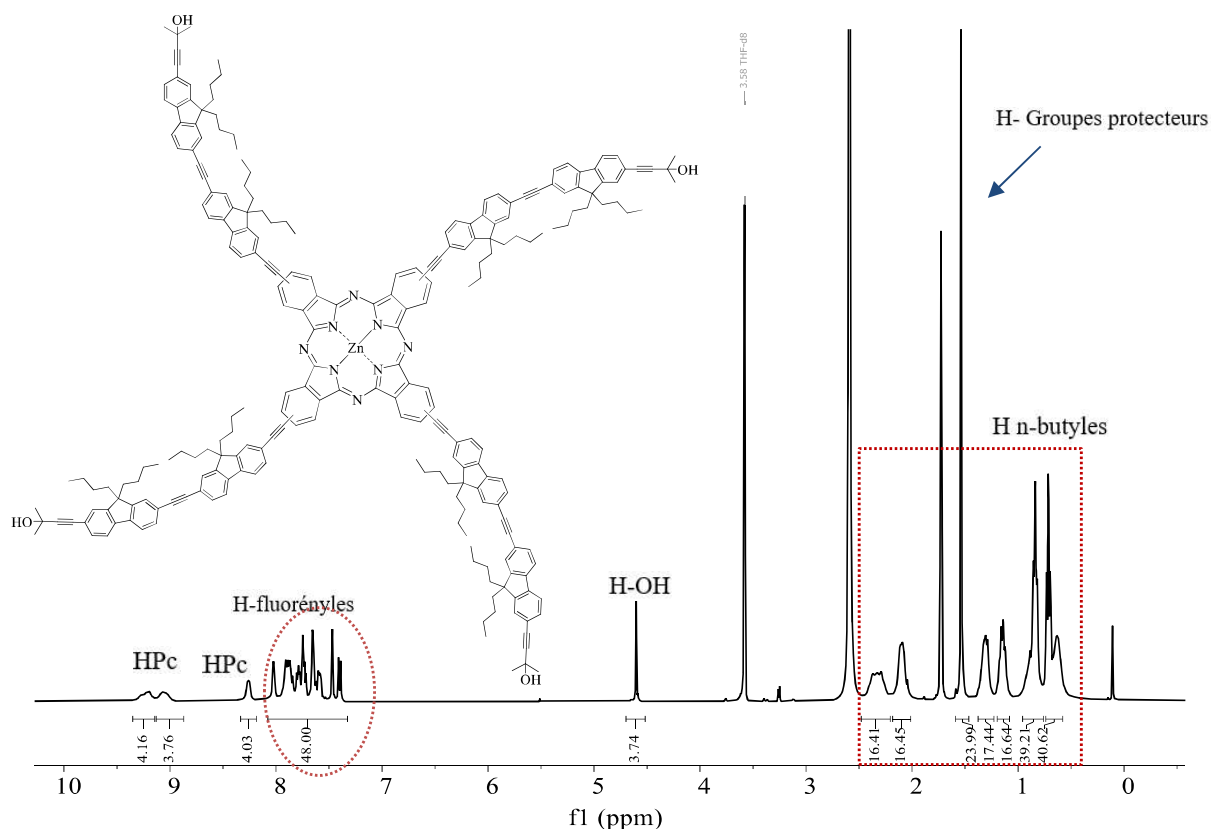
Dans la zone aromatique, on distingue deux types de protons :

- Des protons aromatiques relatifs aux protons du **macrocycle Pc** qui apparaissent sous forme de trois multiplets à quatre protons ; chacun entre 8.1 et 9.5 ppm.
- Des protons aromatiques correspondants aux huit unités fluorényles, dont les pics apparaissent entre 7 et 8 ppm.

Dans la zone aliphatique, on note différents pics :

- Des multiplets entre 0.2 et 2.4 ppm; relatifs aux protons des chaînes n-butyles greffées en position 9 des fluorényles.
- Un singlet vers 1.5 ppm ; relatif aux protons des groupements protecteurs (24H).

Nous avons également observé un singlet vers 4.6 ppm relatifs aux protons des 4 motifs OH.



**Figure 12** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  relatif à la phtalocyanine tétra-protégée dans le THF- $d_8$

Le complexe **TEPc1** résultant de la déprotection de ce dernier composé a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  dans le THF- $d_8$ , mais malheureusement, il n'a pas montré une assez bonne résolution des pics caractéristiques pour être reporté ici.

## 4 Conclusion et perspectives

Au cours de ce dernier chapitre, nous avons présenté dans la première partie, les métallophthalocyanines (**MPcs**) et plus particulièrement de ruthénium(II) et nous avons présenté l'intérêt que peuvent apporter les groupements organométalliques de Ruthénium sur les propriétés photophysiques de ces phtalocyanines.

Ensuite, nous avons présenté deux phtalocyanines organométalliques **ZnPc(FIRu)<sub>4</sub>** et **ZnPc(PhRu)<sub>4</sub>**, préparées dans notre groupe, ayant respectivement des bras **fluorényles** et **phényles**. L'étude de l'absorption UV-visible de ces deux derniers complexes, a montré une bande Q essentielle vers 700 nm, caractéristique des métallophthalocyanines. Nous avons reporté que celle de **ZnPc(FIRu)<sub>4</sub>** est décalée vers le rouge par rapport à **ZnPc(PhRu)<sub>4</sub>** dû à la meilleure conjugaison de l'unité fluorényle. L'étude d'ONL, plus précisément d'absorption biphotonique de ces deux complexes est jusqu'à présent en cours.

Suite à ce travail préalable, nous avons décidé de continuer ce projet en proposant des nouvelles phtalocyanines organométalliques à **antennes plus étendues** que celles de **ZnPc(FIRu)<sub>4</sub>** et **ZnPc(PhRu)<sub>4</sub>**. Nous avons donc proposé d'ajouter un autre espaceur, **phényle**, à ces bras entre le macrocycle **ZnPc** et l'antenne à base de ruthénium **Ru(dppe)<sub>2</sub>** et vu la bonne conjugaison de fluorène, nous avons aussi proposé d'ajouter un autre espaceur, **fluorényle**, à ces bras entre le macrocycle **ZnPc** et l'antenne à groupement terminal à base de ruthénium **Ru(dppe)<sub>2</sub>** pour qu'on puisse réaliser une comparaison entre les métallophthalocyanines déjà obtenus dans notre groupe, avec celles envisagées dans ce chapitre.

Notre stratégie est donc, de synthétiser les deux tétraéthynylphtalocyanine **TEPc1-2** correspondantes à chaque antenne étendue, puis de procéder à la tétra-méallation par le cis-ruthénium **Ru(dppe)<sub>2</sub>** organométallique.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons réussi pour l'instant, à préparer l'antenne à espaceur **fluorényle** déprotégée en une extrémité et aussi son analogue à espaceur **phényle** di-protégée. Une analyse RMN <sup>1</sup>H de ces dernières molécules ainsi que de ces intermédiaires est discutée. Nous avons aussi préparé avec succès la tétraéthynylphtalocyanine à quatre bras fluorényles étendus **TEPc1** et nous l'avons caractérisée par RMN <sup>1</sup>H.

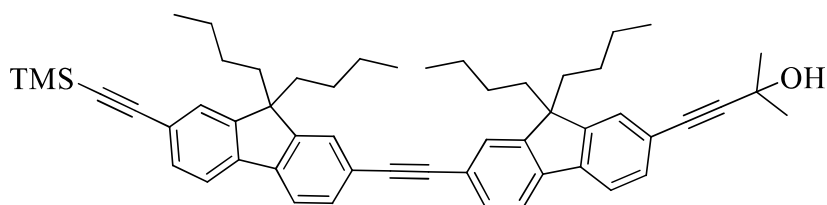
Comme suite de ce travail, que nous n'avons pu finaliser par manque de temps, nous proposons d'une part, de réaliser la dernière étape de méallation de **TEPc1** par le cis-ruthénium

pour accéder à la phtalocyanine organométallique désirée **ZnPc(FIFIRu)<sub>4</sub>**. D'autre part, selon la même stratégie de synthèse que cette dernière, nous proposons le couplage de l'antenne étendue à **espaceur phényle** (après sa déprotection) avec la **4IZnPc** pour obtenir **TEPc2**, puis la déprotection des 4 groupements protecteurs et puis, on finit par la métallation pour aboutir à la deuxième phtalocyanine organométallique désirée **ZnPc(PhFIRu)<sub>4</sub>**.

## **Experimental Section**

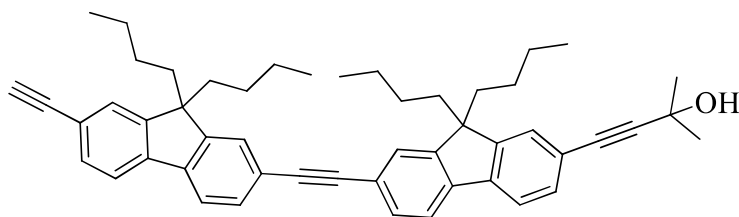




**4-(9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (57)**

In a Schlenk tube, a mixture of compound **21** (420 mg, 1.05 mmol, 1.1 eq), compound **46** (465 mg, 0.95 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (40.3 mg, 0.057 mmol, 6% eq) and CuI (10.9 mg, 0.057 mmol, 6% eq) was dissolved in a mixture of dry DMF (15 mL) and dry iPr<sub>2</sub>NH (15 mL) under argon. The reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred at room temperature for 24 h under argon atmosphere. Then the reaction mixture was cooled down to room temperature and washed with brine. After evaporation of the solvents, the residue was further purified by silica chromatography using heptane/DCM (1:1) as eluent; compound **57** was obtained as a yellow powder (530 mg, 73% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.75 – 7.65 (m, 4H), 7.65 – 7.54 (m, 5H), 7.54 – 7.45 (m, 2H), 7.43 (s, 1H), 2.10 (s, 1H), 2.01 (dd, *J* = 11.5, 5.4 Hz, 8H), 1.69 (s, 6H), 1.20 – 1.02 (m, 8H), 0.78 – 0.67 (m, 12H), 0.66 – 0.52 (m, 8H), 0.32 (s, 9H).

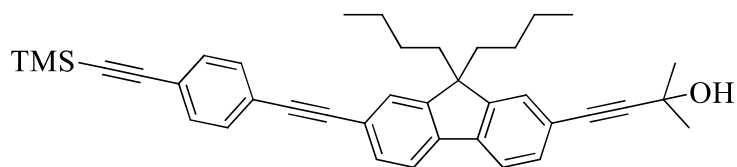
**4-(9,9-dibutyl-7-((9,9-dibutyl-7-ethynyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (58)**

In a round bottom flask, a mixture of compound **57** (497 mg, 0.65 mmol, 1 eq) and  $K_2CO_3$  (136 mg, 0.984 mmol, 1.5eq) was dissolved in a mixture of MeOH (7 mL), THF (7 mL) and DCM (21 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After evaporation of the solvents and washing with brine, the residue was further purified by silica chromatography using heptane/DCM (4:1) as eluent; then compound **58** was obtained as a yellow powder (0.41 g, 91% yield).

**$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.71 – 7.61 (m, 4H), 7.60 – 7.50 (m, 5H), 7.49 – 7.42 (m, 2H), 7.41 (s, 1H), 3.16 (s, 1H), 2.10 (s, 1H), 2.05 – 1.89 (m, 8H), 1.67 (s, 6H), 1.17 – 1.02 (m, 8H), 0.75 – 0.64 (m, 12H), 0.64 – 0.52 (m, 8H).

**HRMS-ESI (m/z):**  $M^+$ ( $C_{51} H_{56} O$ ): m/z = 684.43257 (calcd: 684.434).

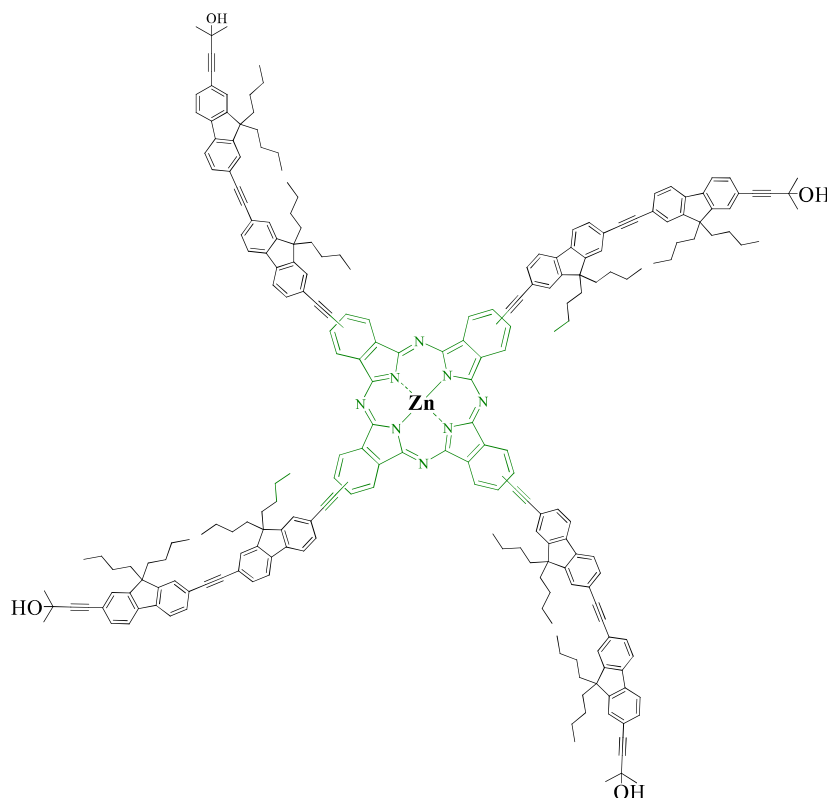
**Anal. Calcd. (%)** for ( $C_{51} H_{56} O$ ): C, 89.42; H, 8.24. **Found:** C, 88.42; H, 8.08.

**4-(9,9-dibutyl-7-((4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)-9H-fluoren-2-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (59)**

In a Schlenk tube, a mixture of compound **24** (454 mg, 2.28 mmol, 1.1 eq), compound **46** (1 g, 2.08 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (87.5 mg, 0.12 mmol, 6% eq) and CuI (23.6 mg, 0.12 mmol, 6% eq) was dissolved in a mixture of dry DMF (15 mL) and dry <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH (15 mL) under argon. The reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred at room temperature for 24 h under argon atmosphere. Then the reaction mixture was cooled down to room temperature and washed with brine. After evaporation of the solvents, the residue was further purified by silica chromatography using heptane/DCM (3:2) as eluent; compound **59** was obtained as a yellow powder (750 mg, 65% yield).

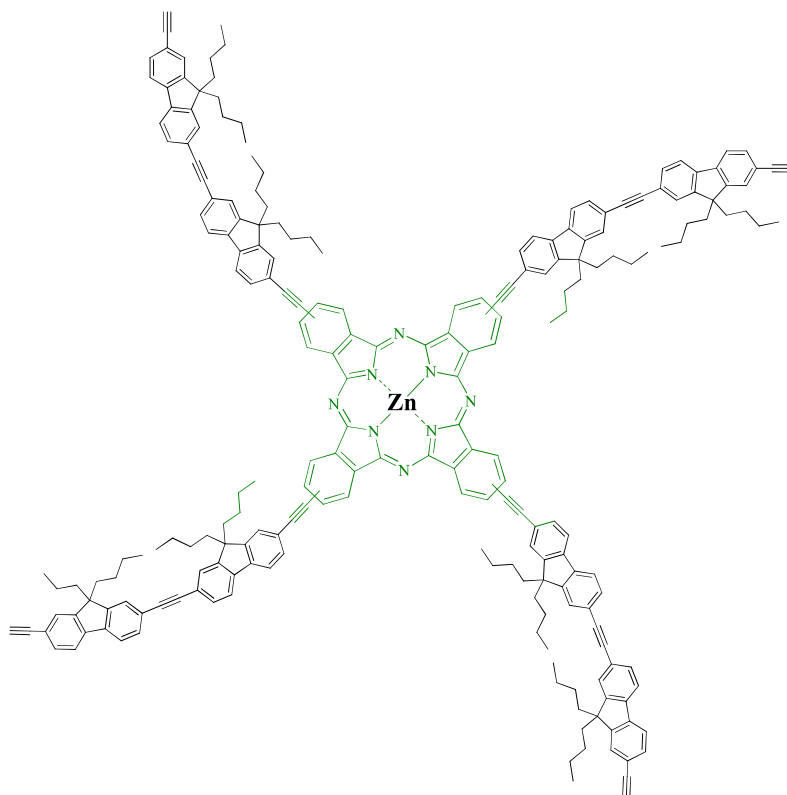
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.71 – 7.63 (m, 3H), 7.62 – 7.54 (m, 1H), 7.54 – 7.48 (m, 2H), 7.47 – 7.38 (m, 3H), 7.36 (s, 1H), 2.09 (s, 1H), 2.01 – 1.87 (m, 4H), 1.66 (s, 6H), 1.15 – 1.01 (m, 4H), 0.74 – 0.64 (m, 6H), 0.62 – 0.49 (m, 4H), 0.26 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 153.3, 151.0, 150.1, 140.8, 140.6, 140.3, 140.0, 135.9, 132.0, 131.9, 131.3, 130.8, 126.0, 125.9, 121.6, 120.0, 119.6, 96.1, 92.7, 92.3, 65.7, 55.3, 55.1, 40.2, 31.5, 25.8, 23.0, 13.8, 0.1.

**Protected phthalocyanine TEPC1**

In a Schlenk tube, to a mixture of zinc(II) tetraiodophthalocyaninate **6** (26.31 mg, 0.024 mmol, 1 eq), **58** (100 mg, 0.14 mmol, 6 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25 mg, 1.6 x 10<sup>-2</sup> mmol, 6% eq) and CuI (0.3 mg, 1.6 x 10<sup>-2</sup> mmol, 6% eq) were added THF (12 mL) and NEt<sub>3</sub> (12 mL) under argon. Then, the system was degassed by freeze-pump-thaw twice and stirred for 48 h at room temperature. After being evaporated, the suspension was poured into cold methanol. The dark green precipitate was then filtered off and washed with hot methanol. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using heptane/THF (3:1) as an eluent system. The title compound was obtained as a green solid (66.1 mg, 82% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF) δ = 9.35 – 9.15 (m, 4H), 9.13 – 8.87 (m, 4H), 8.33 – 8.18 (m, 4H), 8.08 – 7.33 (m, 48H), 4.60 (s, 4H), 2.48 – 2.21 (m, 16H), 2.18 – 2.01 (m, 16H), 1.54 (s, 24H), 1.35 – 1.23 (m, 16H), 1.20 – 1.08 (m, 16H), 0.96 – 0.76 (m, 39H), 0.74 – 0.58 (m, 41H).

**Deprotected phthalocyanine **TEPc1****

In a Schlenk tube, a mixture of protected **TEPc1** (53.7 mg, 0.016 mmol, 1 eq) and KOH (7.2 mg, 0.13 mmol, 8 eq) was dissolved in distilled toluene (20 mL) under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at 110 °C for 3 h. After cooling to room temperature, the volatile was evaporated, and the residue was adsorbed onto silica and further purified by chromatography using heptane/THF (9:1) as an eluent to yield the phthalocyanine **TEPc1** as a green solid (37.2 mg, 75%).

## Références

- (1) Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *VCH Publishers, Inc.* **1989**, 4, 49–72.
- (2) Kasuga, K. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 32, 67–95.
- (3) Thomas, R.; D'Ari, R. *Biological Feedback*; CRC Press: Boca Raton, **1990**.
- (4) Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Academic Press, **2003**, 16–20.
- (5) Wilkinson, R. D.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. A. Pergamon Press.; Oxford, **1987**.
- (6) McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. Oxford.; Elsevier Ltd, **2004**, 5.
- (7) Krueger, P. C.; Kenney, M. E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 303–304.
- (8) Keen, I. M.; Malerbi, B. W. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 1311–1319.
- (9) Balkus, K. J.; Eissa, M.; Levado, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10753–10754.
- (10) d'Alessandro, N.; Tonucci, L.; Bressan, M.; Dragani, L. K.; Morvillo, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 1807–1814.
- (11) Paoletti, A. M.; Pennesi, G.; Rossi, G.; Generosi, A.; Paci, B.; Albertini, V. R. *Sensors* **2009**, 9, 5277–5297.
- (12) Charlesworth, P.; Truscott, T. G.; Brooks, R. C.; Wilson, B. C. *J. Photochem. Photobiol. B* **1994**, 26, 277–282.
- (13) Clarke, M. J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 232, 69–93.
- (14) Castano, A. P.; Demidova, T. N.; Hamblin, M. R. *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* **2004**, 1, 279–293.
- (15) Capobianchi, A.; Tucci, M. *Thin Solid Films* **2004**, 451–452, 33–36.
- (16) Nazeeruddin, Md. K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, Md. K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Murrer, B. A. *Chem. Commun.* **1998**, 719–720.
- (17) Hanack, M.; Deger, S.; Lange, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 115–136.
- (18) Stuzhin, P. A.; Vagin, S. I.; Hanack, M. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2655–2662.

- (19) Hanack, M.; Hees, M.; Elisabeth Witke, and. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 169–172.
- (20) Wang, X.; Nakamoto, T.; Dulińska-Molak, I.; Kawazoe, N.; Chen, G. *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 37–45.
- (21) Rodríguez-Morgade, M. S.; Torres, T.; Atienza-Castellanos, C.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15145–15154.
- (22) Rodríguez-Morgade, M. S.; Plonska-Brzezinska, M. E.; Athans, A. J.; Carbonell, E.; de Miguel, G.; Guldi, D. M.; Echegoyen, L.; Torres, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10484–10496.
- (23) Fernández-Ariza, J.; Krick Calderón, R. M.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Guldi, D. M.; Torres, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12963–12974.
- (24) Heinrich, T. A.; Tedesco, A. C.; Fukuto, J. M.; da Silva, R. S. *Dalton Trans* **2014**, *43*, 4021–4025.
- (25) Sauaia, M. G.; de Lima, R. G.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14718–14719.
- (26) González-Cabello, A.; Vázquez, P.; Torres, T.; Guldi, D. M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8635–8642.
- (27) Drouet, S.; Merhi, A.; Yao, D.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Wielgus, M.; Olesiak-Banska, J.; Matczyszyn, K.; Samoc, M.; Paul, F.; Paul-Roth, C. O. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 10351–10359.
- (28) Merhi, A.; Grelaud, G.; Ripoché, N.; Barlow, A.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Paul, F.; Paul-Roth, C. O. *Polyhedron* **2015**, *86*, 64–70.
- (29) Merhi, A.; Grelaud, G.; Green, K. A.; Minh, N. H.; Reynolds, M.; Ledoux, I.; Barlow, A.; Wang, G.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Paul, F.; Paul-Roth, C. O. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7748–7751.
- (30) Green, K. A.; Cifuentes, M. P.; Samoc, M.; Humphrey, M. G. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2025–2038.
- (31) Chaudret, B. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1984**, *8*, 1635–1639.



- (32) Maya, E. M.; Haisch, P.; Vázquez, P.; Torres, T. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4397–4404.
- (33) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. **1975**, *16*, 4467–4470.

# **General Conclusion**

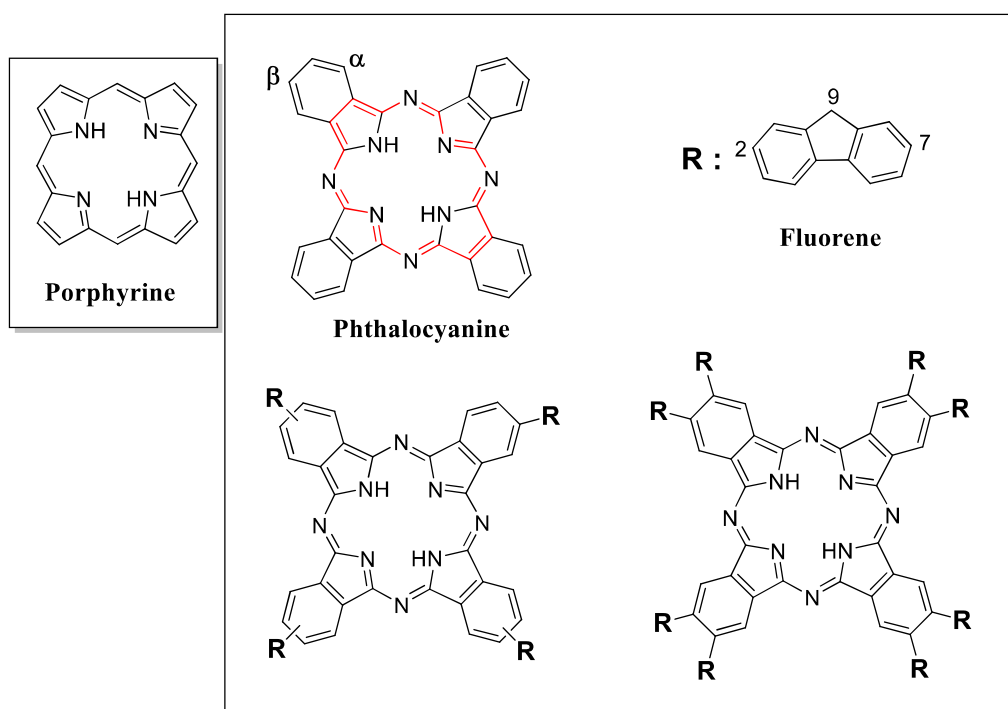


## General Conclusion

Phthalocyanines molecules (Pcs) are planar aromatic macrocycles that are highly conjugated. They are some of the best-known synthetic porphyrin analogues. They have attracted considerable studies due to their thermal and chemical stability. Pcs have four iminoisoindoline units and display 18  $\pi$  electrons delocalization (Figure1). The most attractive advantage of these molecules is the strong absorption in the spectrum's near-infrared, primarily due to the electronic delocalization. Pcs exhibit very high extinction coefficients and high fluorescence quantum yields.

Both free-metal ( $H_2Pcs$ ) and metal complexes of Pcs (MPcs) show good structural flexibility. The central cavity of Pcs can host up to 70 various elements, which in some cases may permit the modulation of the structure by metal-axial ligands functionalization. Furthermore, a variety of photophysical properties can be obtained *via* the incorporation of various substituents into the core of Pcs at the nonperipheral ( $\alpha$ ) and peripheral ( $\beta$ ) positions.

Pcs are insoluble in numerous organic solvents, especially when unsubstituted, mainly because of their hydrophobic nature and planarity leading to aggregation. Hence, in order to enhance the solubility of Pcs, substituents can be attached to their molecular structures.



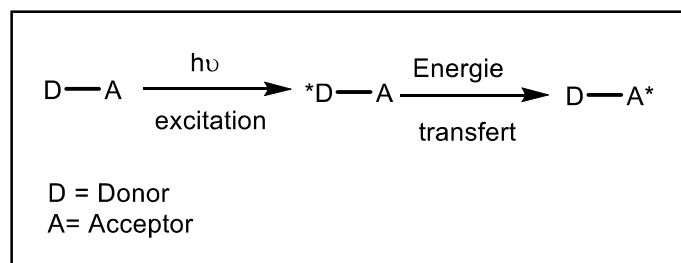
**Figure 1** : Free-base porphyrin, phthalocyanine, substituted phthalocyanine and fluorenyl antenna

Phthalonitrile, containing the selected substituent, is generally used to synthesize substituted Pcs and the substitution can be either tetra or octa, as shown in figure 1.

During this thesis, we have elaborated new tetra and octa-substituted phthalocyanines. As a substituent, we choose the fluorene groups due to the efficient role of light-harvesting “antennae” as well as their efficient energy transfer to the central macrocycle Pc. The aim, after syntheses, of these molecules, was to study the linear optical (LO) and non-Linear optical (NLO) properties. The energy transfer (ET) process from the fluorenyl as donor to the phthalocyanine core as an acceptor have been discussed.

**In the introductory chapter**, as a first step, we carried out a general bibliographical presentation on **phthalocyanines**, their discovery, structure, synthetic tools, optical properties and applications. Then, we introduced **fluorene** which has very interesting photophysical properties as a light collecting antenna. This fluorene unit allows the development of artificial models of the photosynthetic system, based on phthalocyanine core.

Then the energy transfer (ET) is detailed and to better understand this concept, we also introduced the electron transfer. During photoinduced energy transfer process, the distance between donor and acceptor is an important factor, developing two mechanisms involved frequently in scientific literatures: **Dexter energy transfer** in the case of short-distance interactions ( $d < 1$  nm) and **Förster resonance energy transfer** for distance  $d$  between 1 and 10 nm. The ET, between two chromophores at a certain distance, can be represented as follows:



**Figure 2 :** Energy transfer between two chromophores **D** and **A**

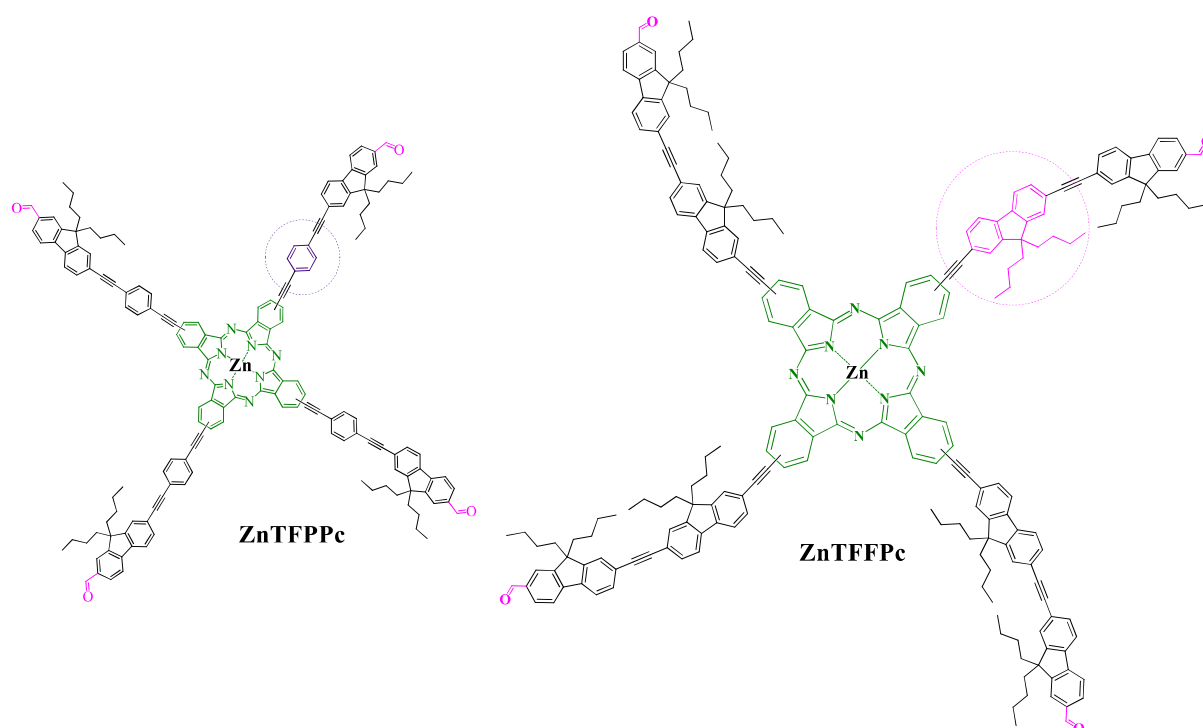
Then, interested by Non Linear Optical properties (NLO), we introduce the two-photon absorption (2PA) and as application of it, we present the photodynamic therapy PDT. Furthermore, an efficient photosensitizer (PS) needed for PDT, should have three important parameters combined with bio imaging:

- (1) A strong 2PA cross section ( $\sigma_2$ ) to absorb as much as possible the excitation light.
- (2) High yield for fluorescence ( $\Phi_F$ ) to identify the cancer cells.

(3) High yield of singlet oxygen formation ( $\Phi_{\Delta}$ ) to treat the cancer cells.

**In the first Chapter**, Two new phthalocyanines **ZnTFPPc** and **ZnTFFPc** have been successfully prepared and studied. These conjugated phthalocyanines, decorated by four aldehydes functions (acceptors) in their extremities, have been substituted in their peripheral positions ( $\beta$ ) by extended antennas linked to the macrocycle **Pc** by rigid triple bond, they were carrying two different spacers: **Fluorenyls** or **Phenyls** (Figure 3).

For the synthetic route followed for **ZnTFPPc** and **ZnTFFPc**: we performed a Sonogashira coupling reaction between the **4IZnPc** core and the four corresponding arms, to access the desired assemblies.

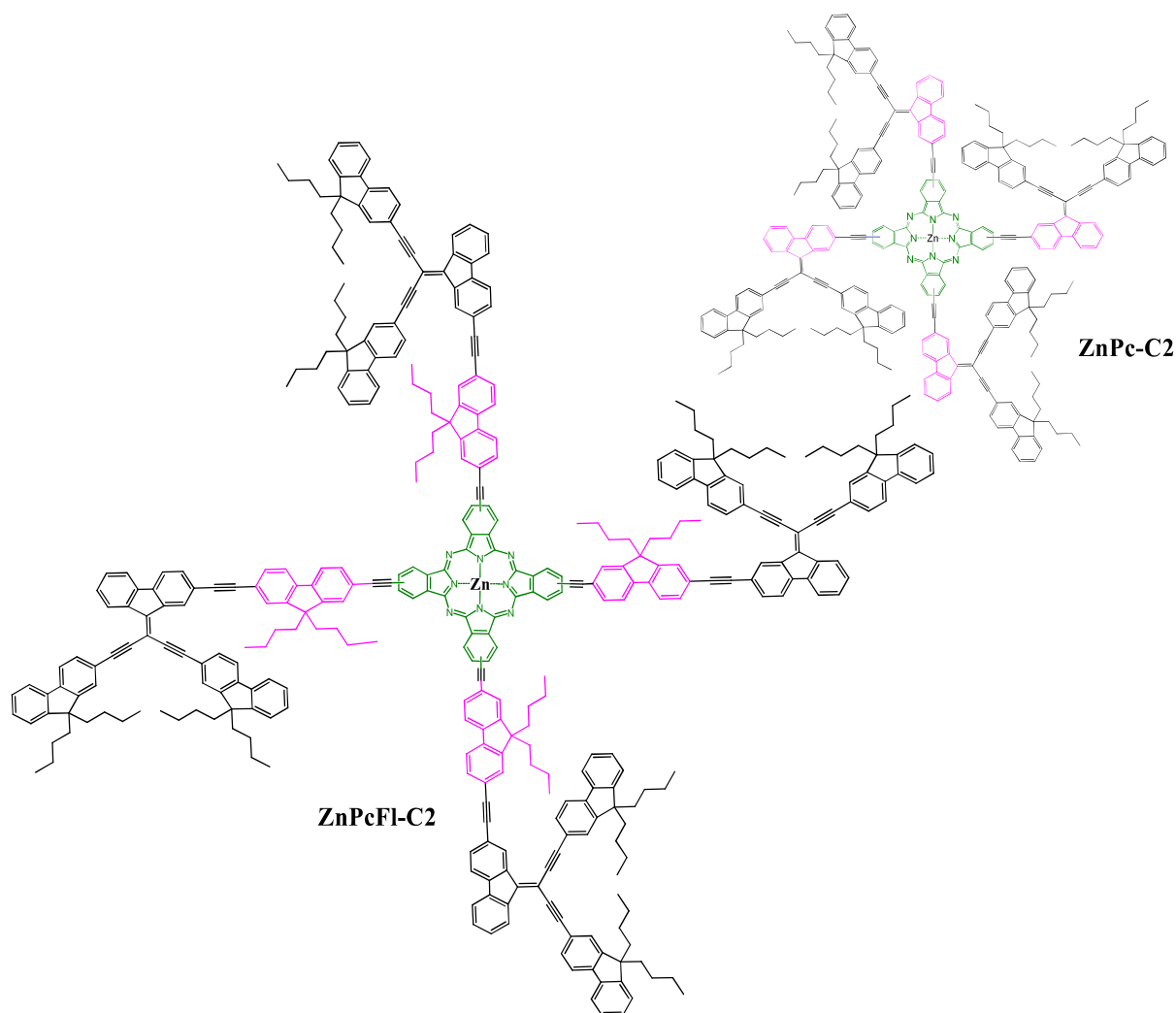


**Figure 3** : Structures of new conjugated phthalocyanines **ZnTFPPc** and **ZnTFFPc**

After measurement of the photophysical properties, compared to a previous series of phthalocyanine compounds, elaborated in our group, we show that these two new **ZnTFPPc** and **ZnTFFPc** present an efficient energy transfer (ET) and interesting NLO properties. They show higher 2PA cross section, as well as higher fluorescence quantum yield and a higher singlet oxygen formation yield, what makes them promising candidates for applications as photosensitizer (PS) in biomedical imaging combined with photodynamic cancer therapy (2PA PDT).

## General Conclusion

**In the second Chapter**, we have developed new conjugated phthalocyanine dendrimers **ZnPc-C2** and **ZnPcFI-C2**, we studied the impact of the structural change of the central core of the dendrimers, changing from porphyrin to phthalocyanine, in relation to the impact resulting from the change of the  $C_n$  connectors of the dendrons.



**Figure 4 :** Structures of new phthalocyanines dendrimers **ZnPc-C2** and **ZnPcFI-C2** with original **C2** connector: Fluorenyl

For these new dendrimers, the peripheral fluorenyl antennae are connected to the central **ZnPc** core by original connectors based on **fluorene** (C2) instead of the more traditional **1,3,5-phenyl** (C1) connector.

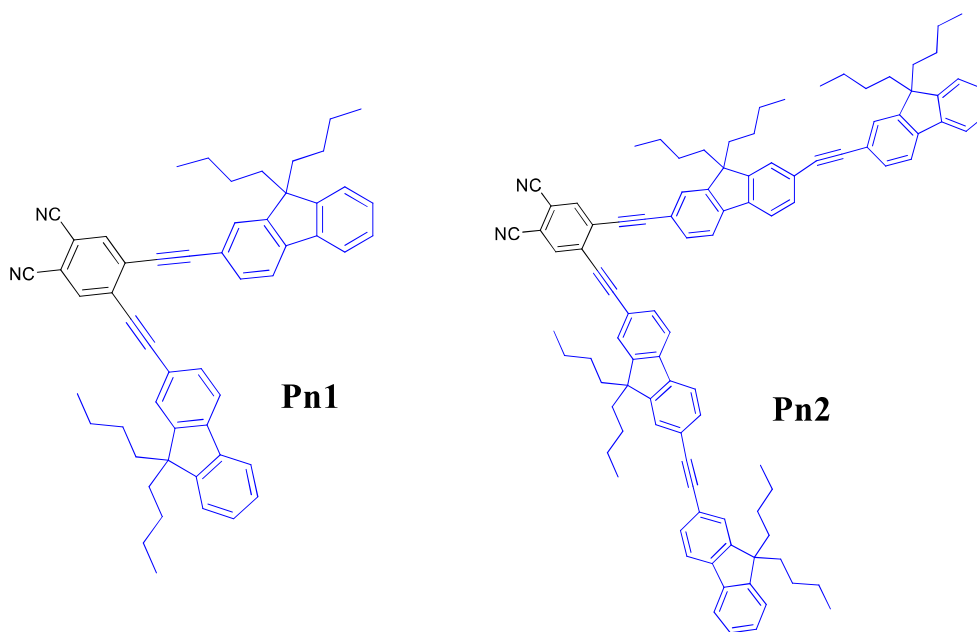
Different strategies have been proposed for the synthesis of these Pcs dendrimers and for the corresponding dendrons. Following these studies, it turned out that the Sonogashira coupling between the tetraiodophthalocyanine complex **4IZnPc** and the alkyne-terminated dendrons (short or elongated), is the most efficient synthetic route.

## General Conclusion

The optical properties studies of these two molecules **ZnPc-C2** and **ZnPcFl-C2**, present high 2PA cross sections ( $\sigma_2$ ) as well as a high fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) and a high singlet oxygen formation yields ( $\Phi_\Delta$ ), so very encouraging results for 2PA PDT applications. The energy transfers from the dendrons as a donor, to the phthalocyanine core as an acceptor, are very efficient ( $\Phi_{ET} \sim 100\%$ ).

**In the third chapter**, we wondered about preparing new octasubstituted phthalocyanines **ZnOFPC1** and **ZnOFPC2**, conjugated with 8 antennas having respectively one or two fluorenyls units, linked directly to the macrocycle core by rigid triple bonds. All the fluorenyls units are carrying two n-butyl chains in their 9 positions, to help solubility.

For the synthesis of these octasubstituted phthalocyanines **ZnOFPC1** and **ZnOFPC2**, we explored a new synthetic route; different to this adopted in the first and second chapter of this manuscript. Thus, we prepared in beginning the substituted phthalonitriles with fluorenyl arms **Pn1** and **Pn2** as shown in the figure 5 bellow.



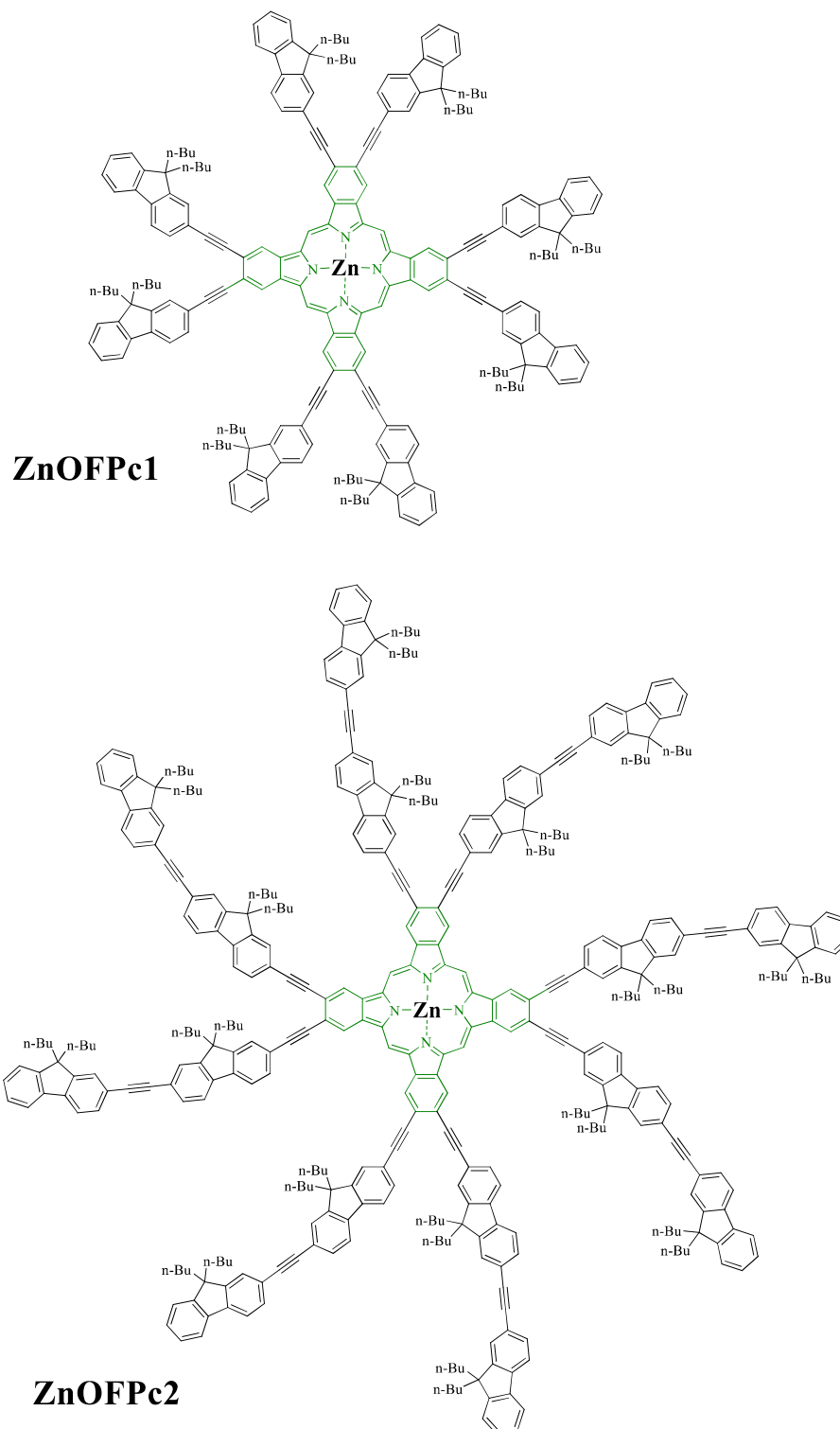
**Figure 5** : Conjugated phthalonitriles **Pn1** and **Pn2**

For this new synthetic route, all the intermediate compounds were obtained with good yields and they are characterized by  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$ . In addition, the phthalonitriles, key intermediates, **Pn1** and **Pn2** are successfully obtained, characterized by mass spectra and by elemental analysis. However, after condensation of these latter, we unfortunately encountered



## General Conclusion

characterization difficulties for the target molecules **ZnOFPC1** and **ZnOFPC2**, given to their low solubilities.

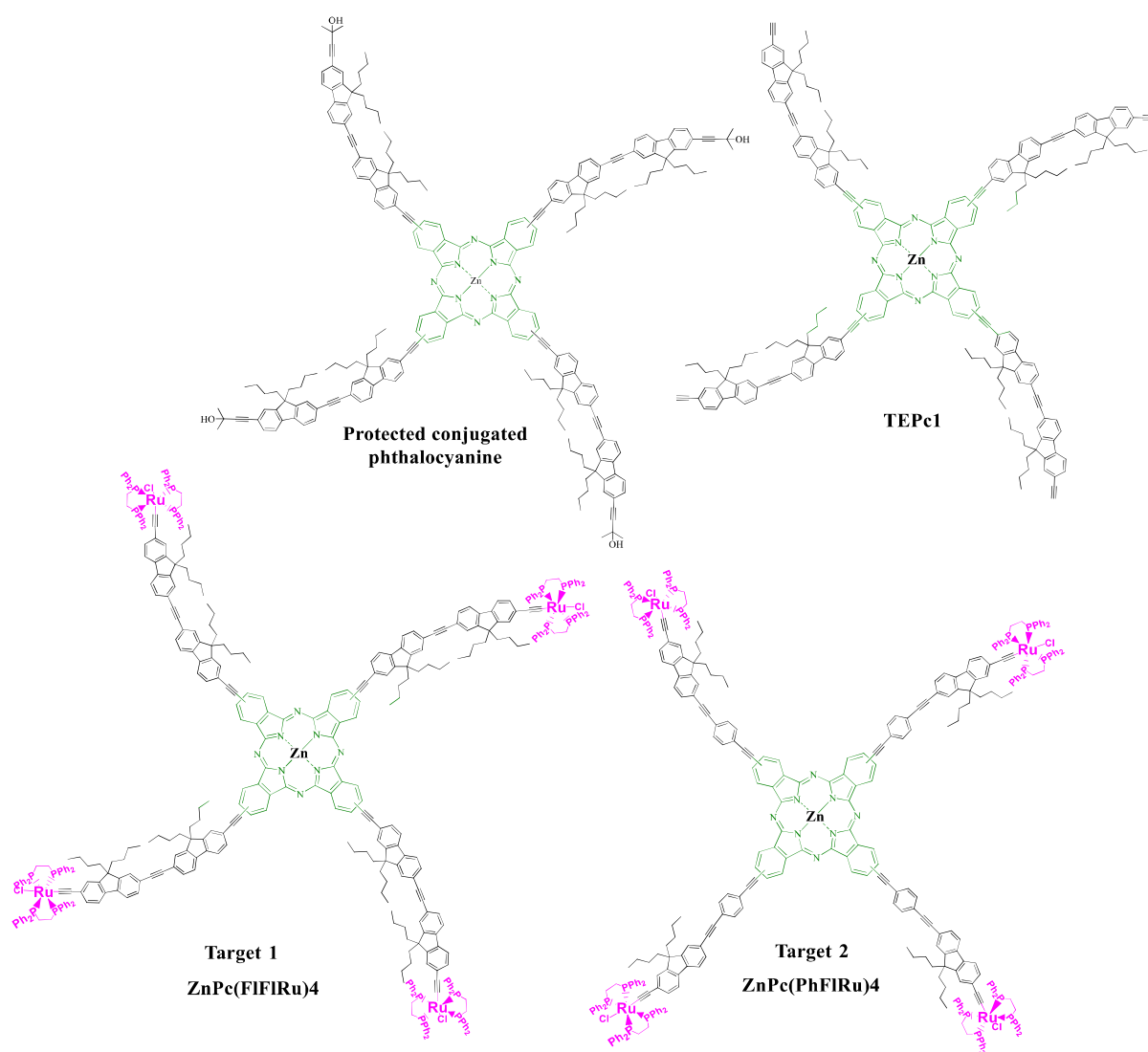


**Figure 6** : Target Octasubstituted phthalocyanines **ZnOFPC1** and **ZnOFPC2**

## General Conclusion

The preliminary photophysical properties have been done in order to better understand the problems, so, these optical studies made on these molecules only give indications for the moment.

**In the fourth chapter**, inspired by our work presented in chapter 1 of this manuscript and on the effect of **phenyl** and **fluorenyl** spacers on the photophysical properties of zinc phthalocyanine complexes, we decided, in this last chapter, to develop new ZnPc complexes, decorated with ruthenium acetylide groups.



**Figure 7** : Structures of protected and deprotected phthalocyanines and target phthalocyanines 1-2

In this last chapter, we decided to introduce fluorenyl and phenyl spacers between the **ZnPc** core and the organometallic fluorenyl antennas at the peripheries in order to have an extended conjugated arms, so keeping a strong conjugation in these target molecules **ZnPc(FIFIRu)<sub>4</sub>** and **ZnPc(PhFIRu)<sub>4</sub>**.

## General Conclusion

---

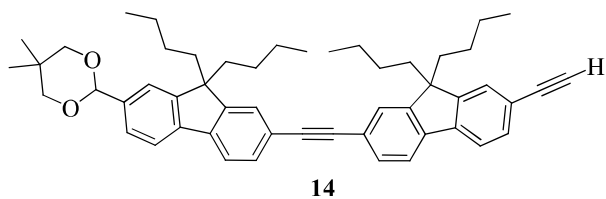
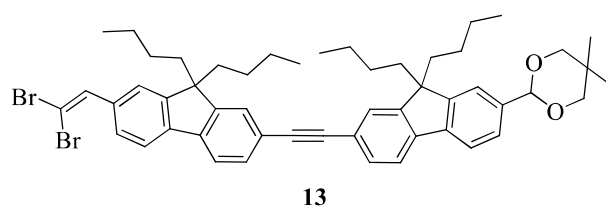
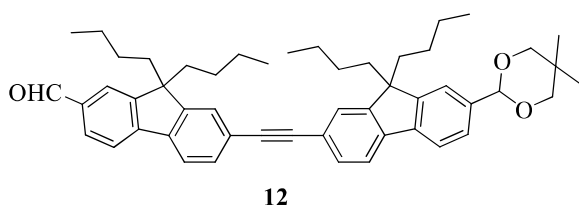
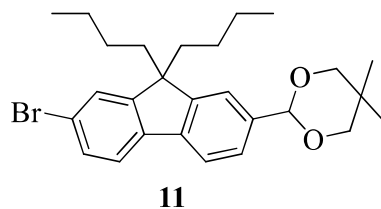
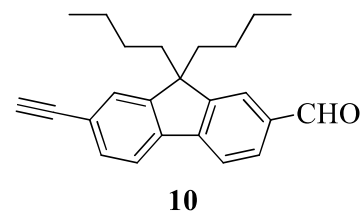
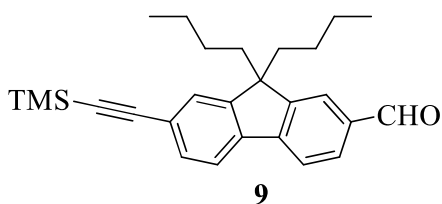
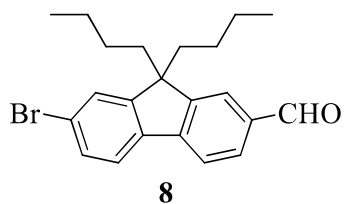
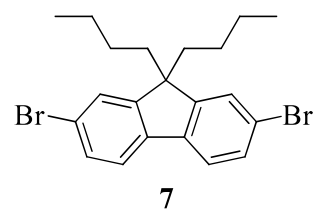
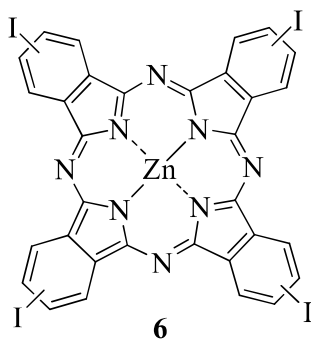
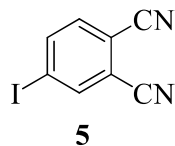
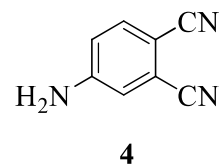
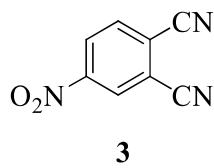
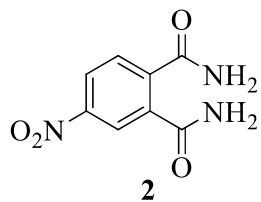
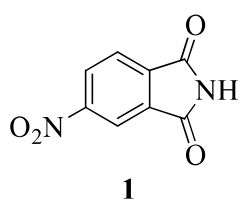
Our strategy is therefore to synthesize first the two tetraethynylphthalocyanines **TEPc1-2** corresponding to each extended antenna, then to proceed to the tetra-metalation by the organometallic cis-ruthenium **Ru(dppe)<sub>2</sub>**.

For the moment, we successfully prepared only the intermediates and the tetraethynylphthalocyanine **TEPc1** (Figure 7), their <sup>1</sup>H NMR spectra analysis was discussed.

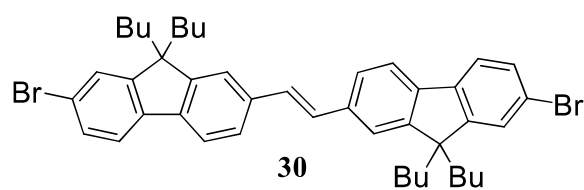
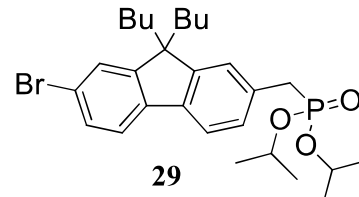
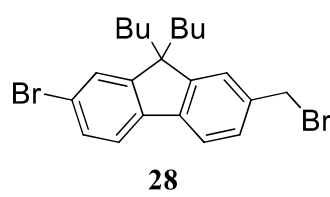
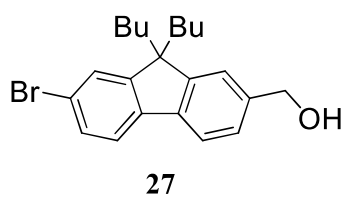
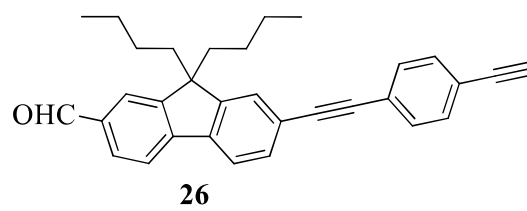
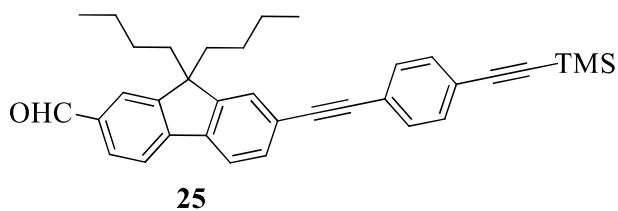
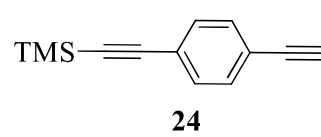
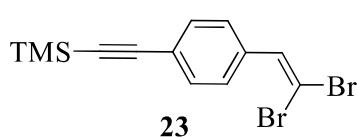
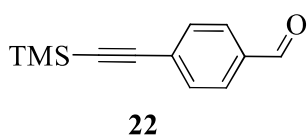
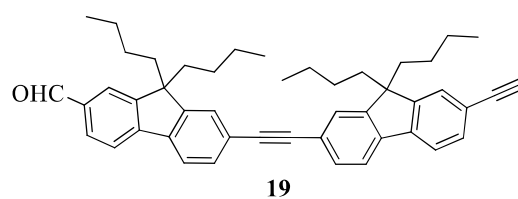
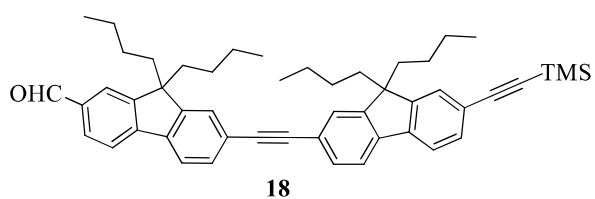
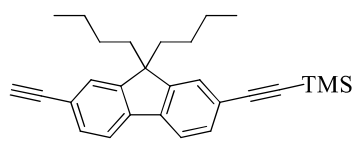
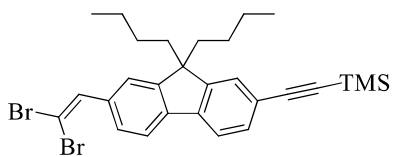
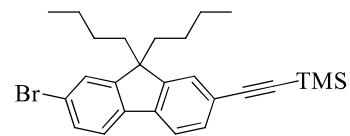
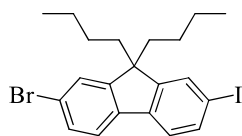
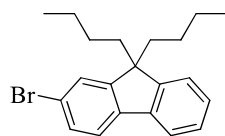
# Appendix

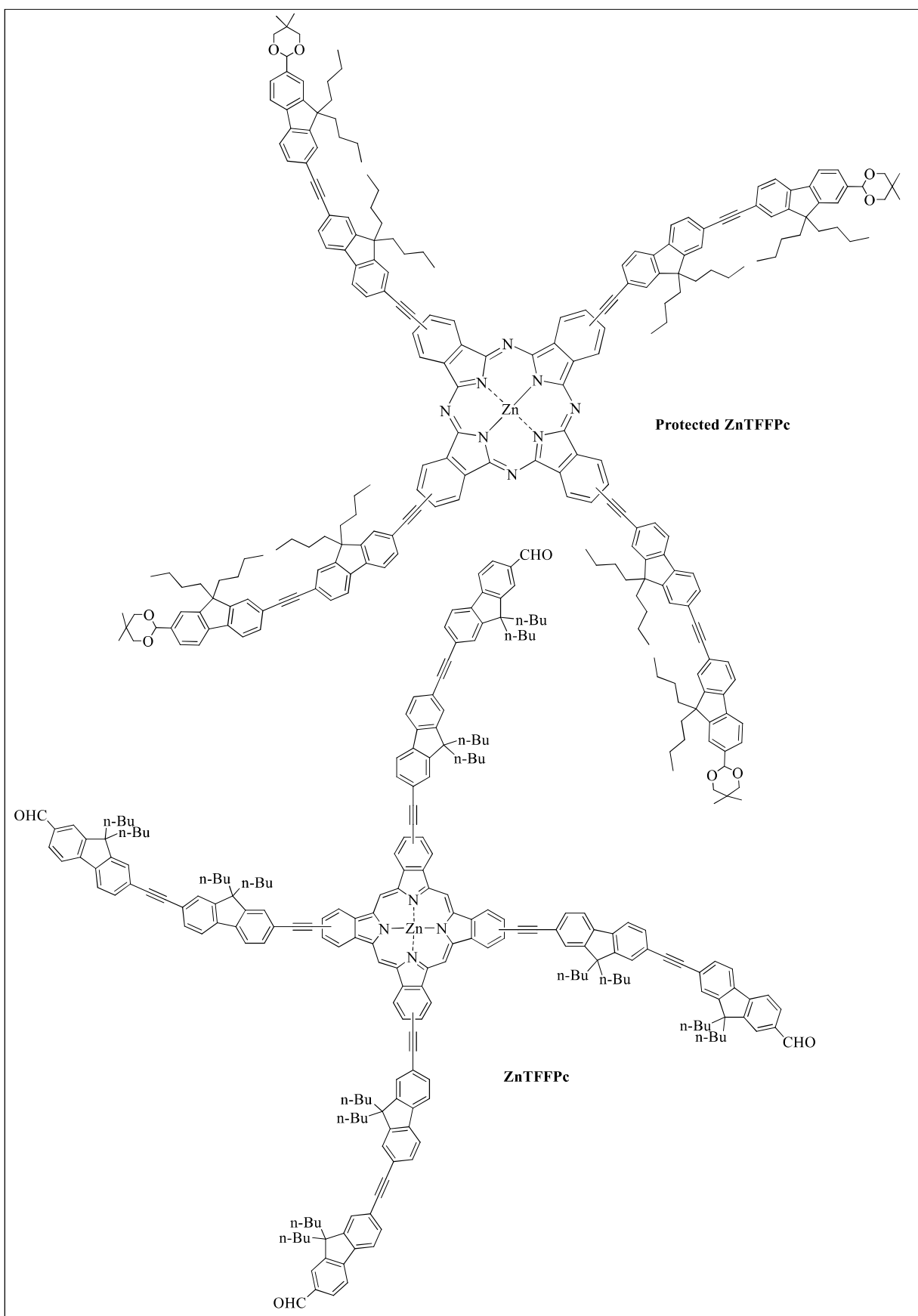


## Chapter 1

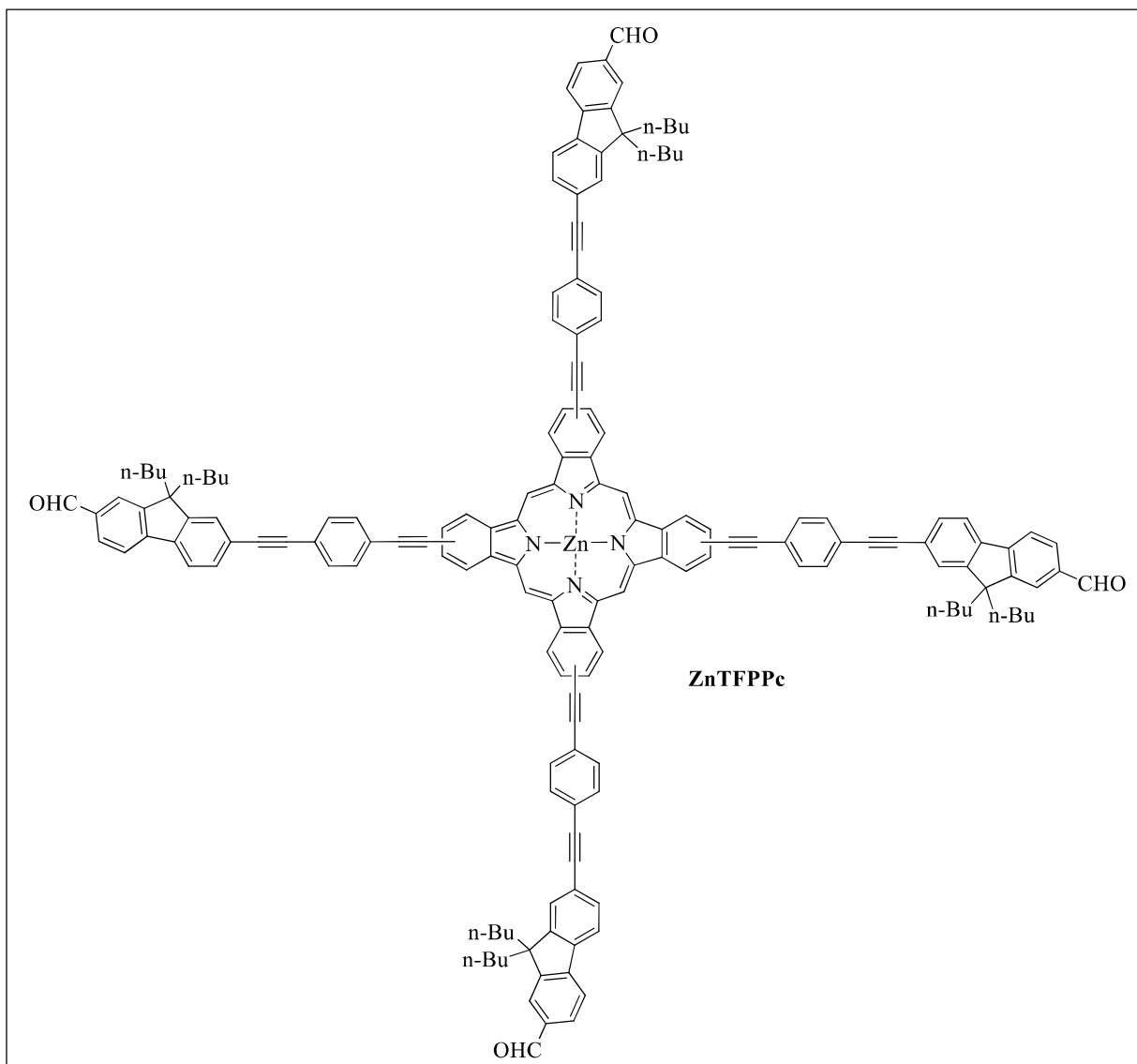


## Appendix

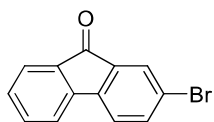




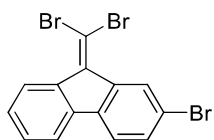




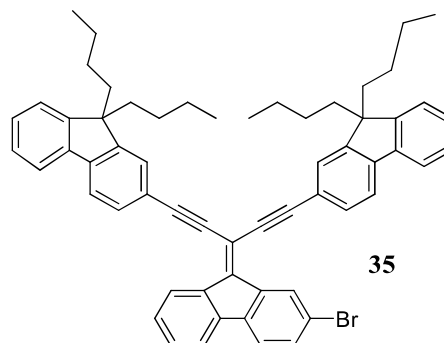
Chapter 2



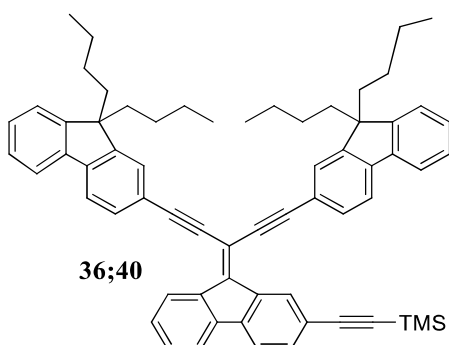
31



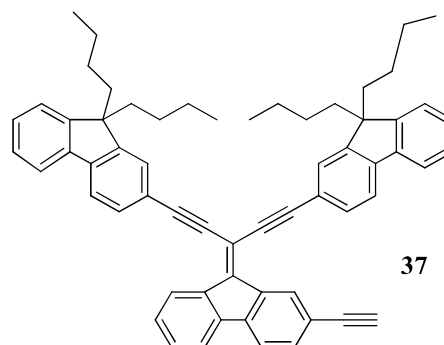
32



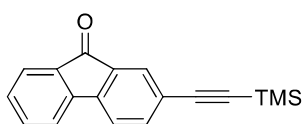
35



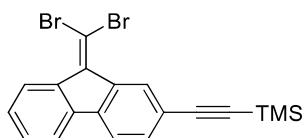
36;40



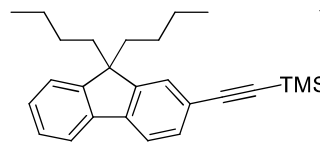
37



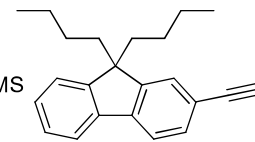
38



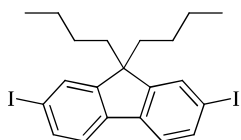
39



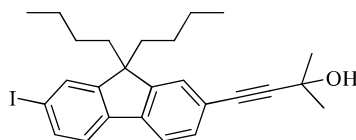
33



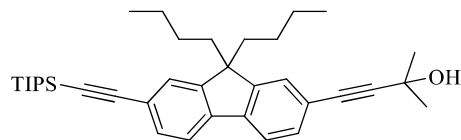
34



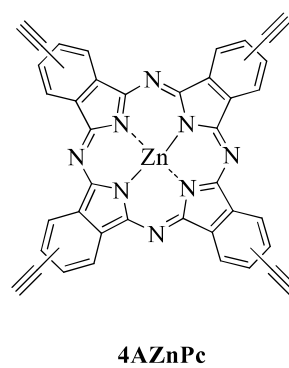
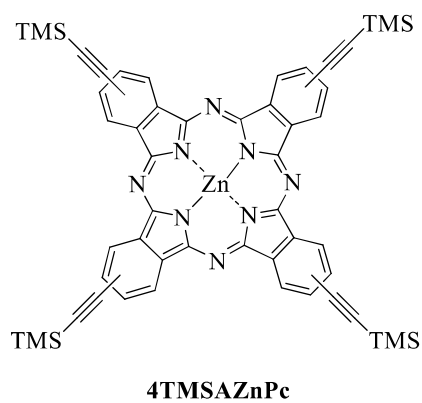
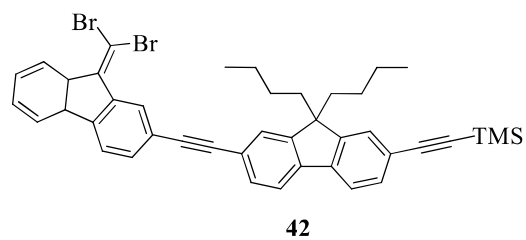
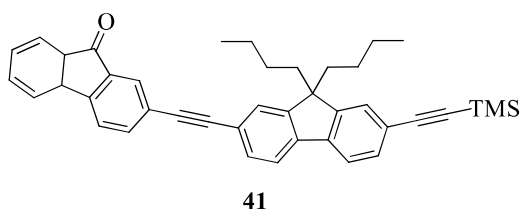
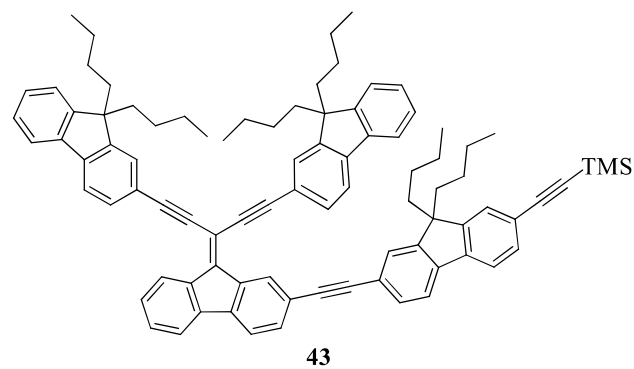
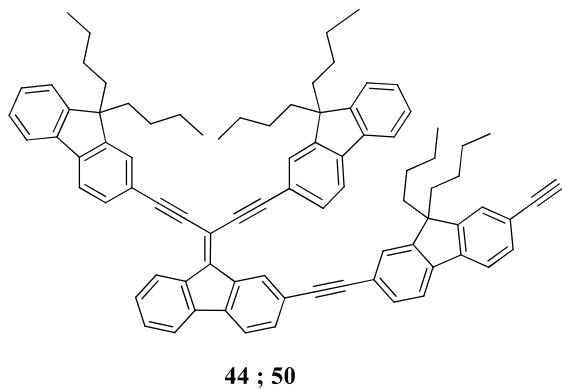
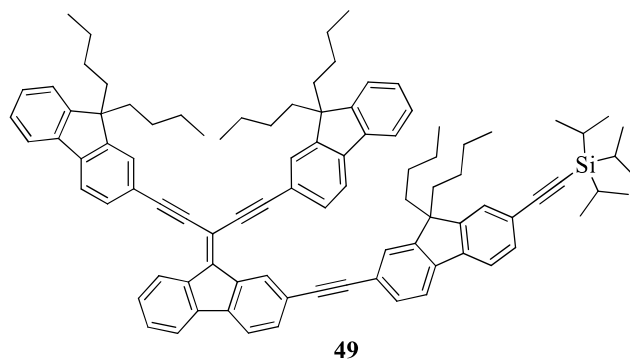
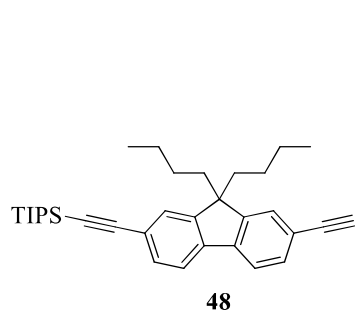
45

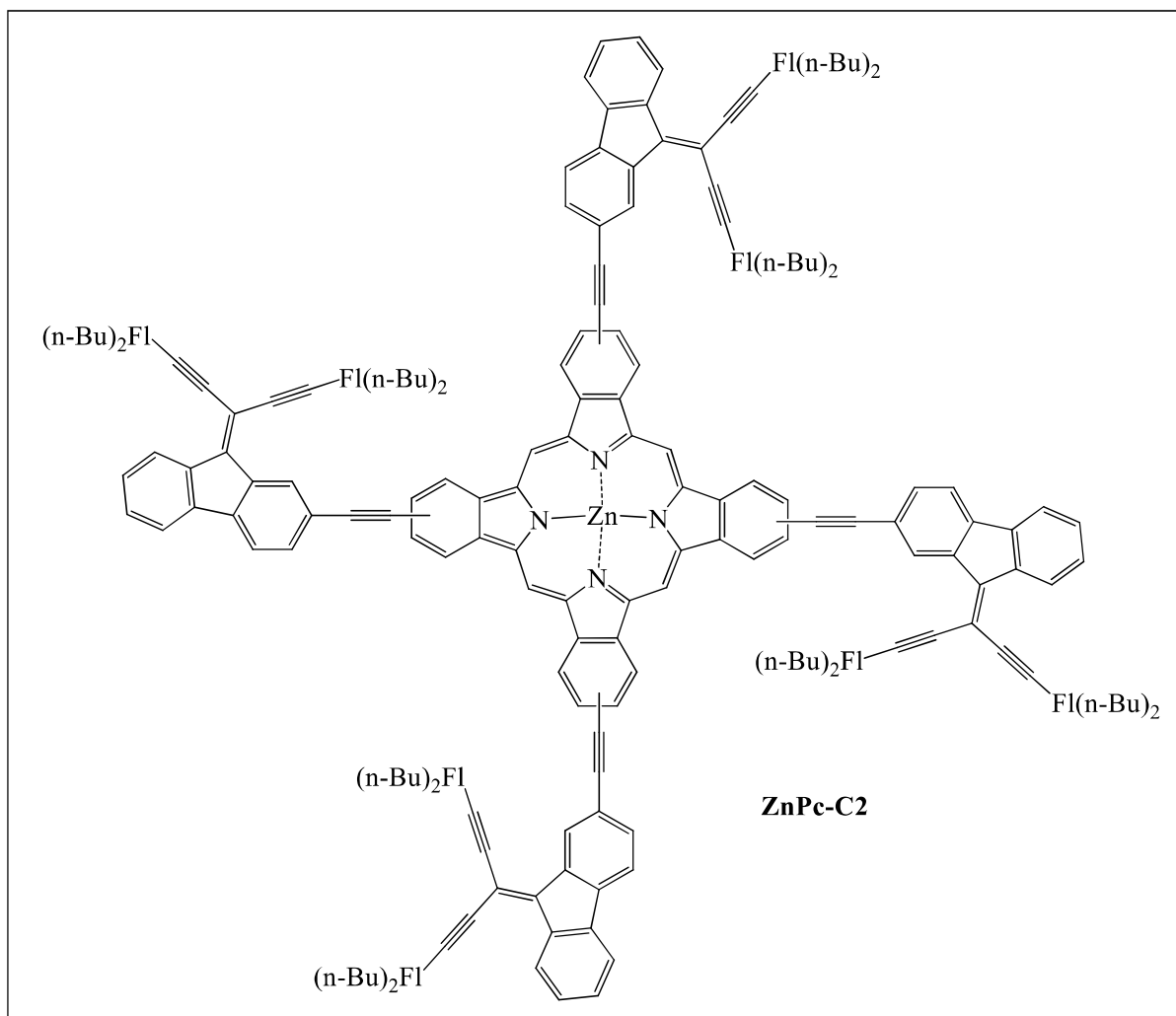


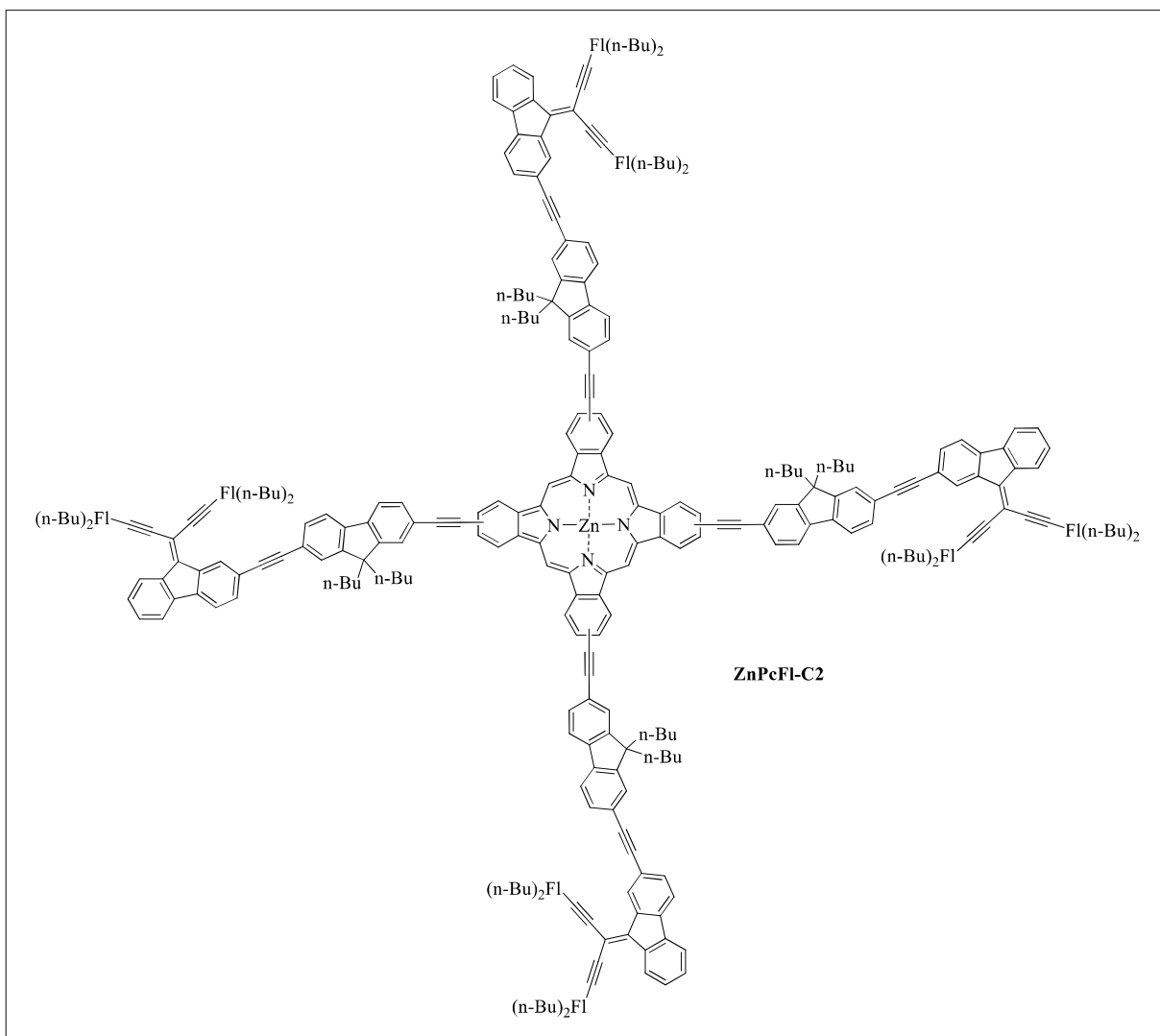
46



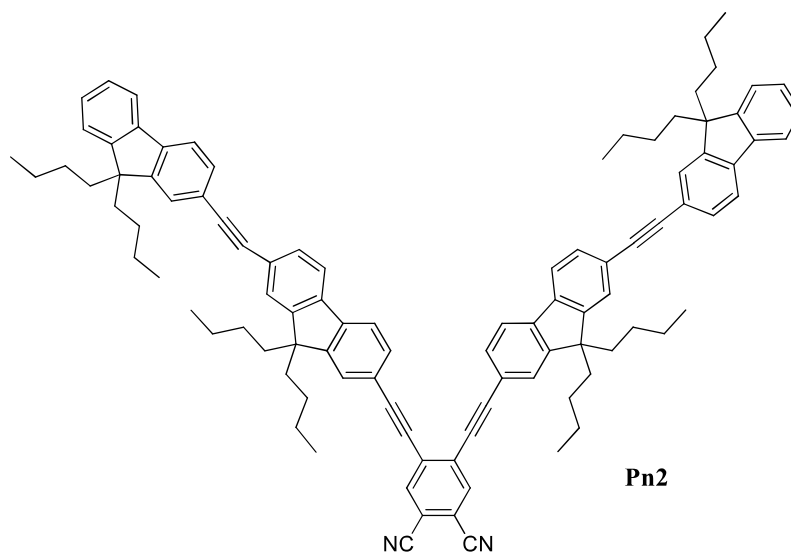
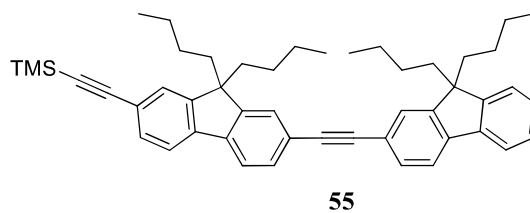
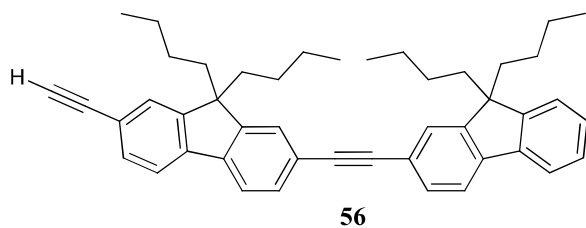
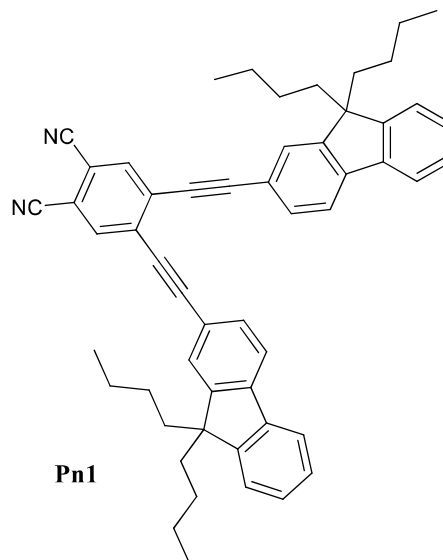
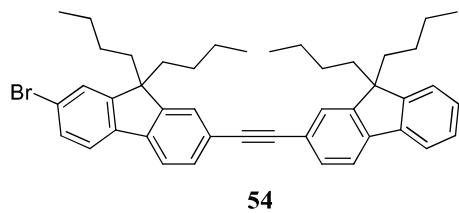
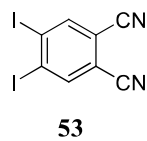
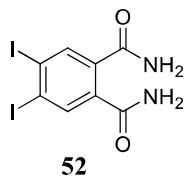
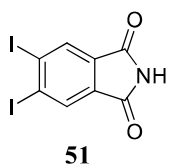
47



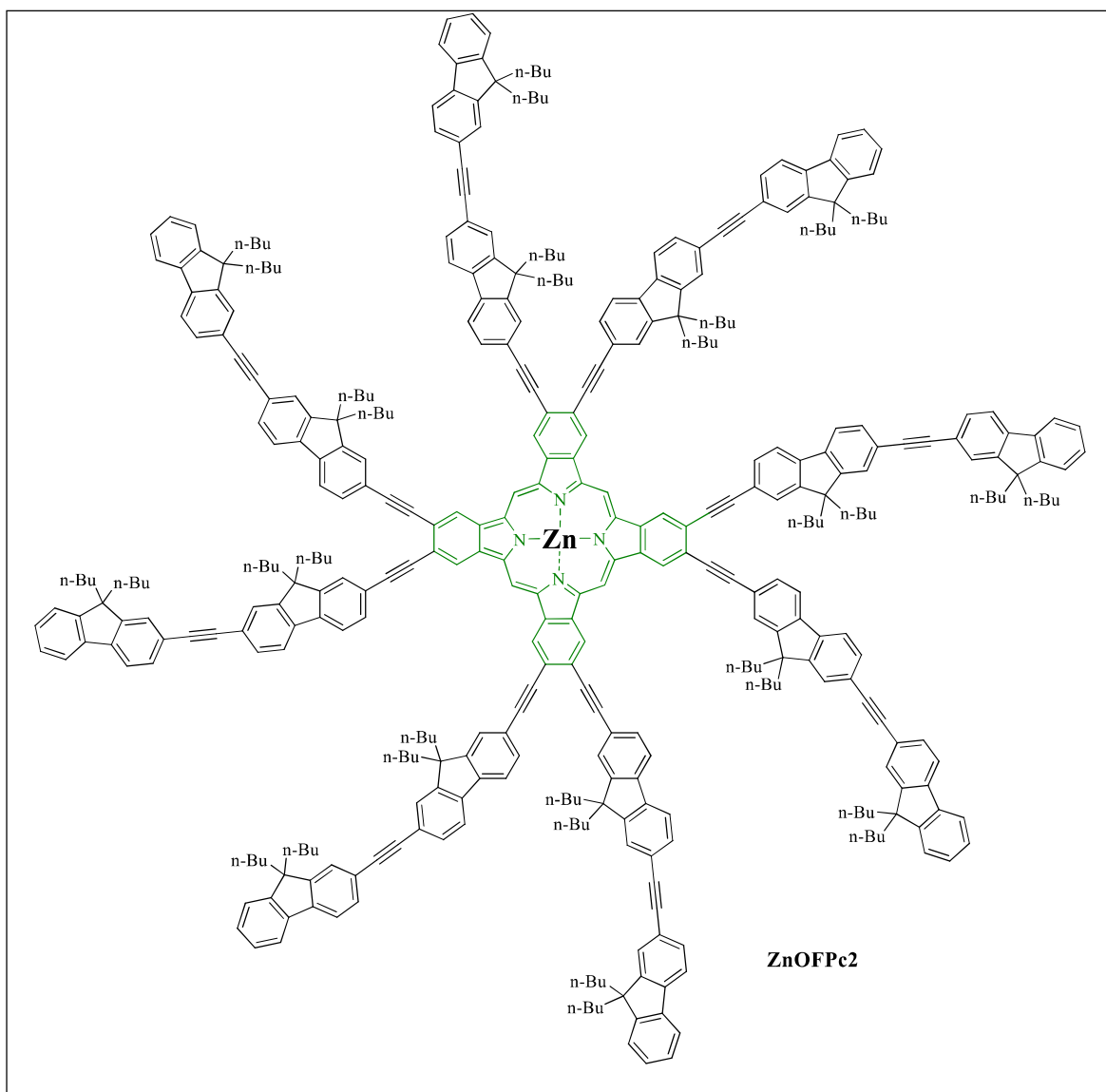
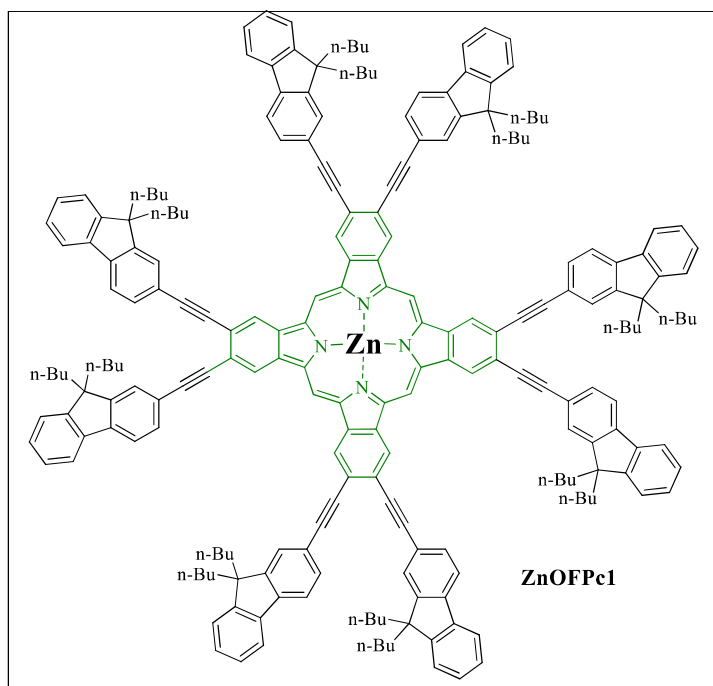




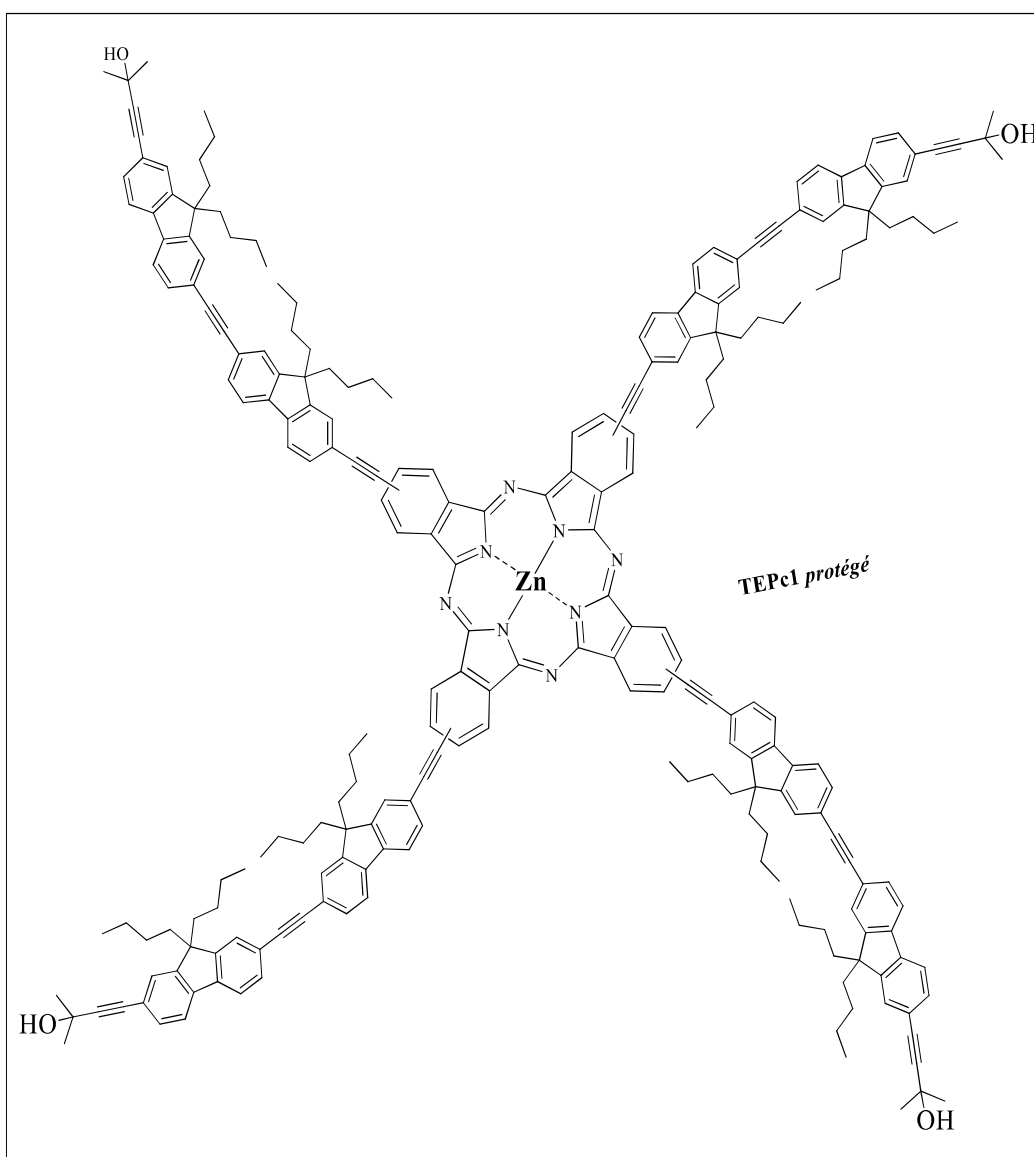
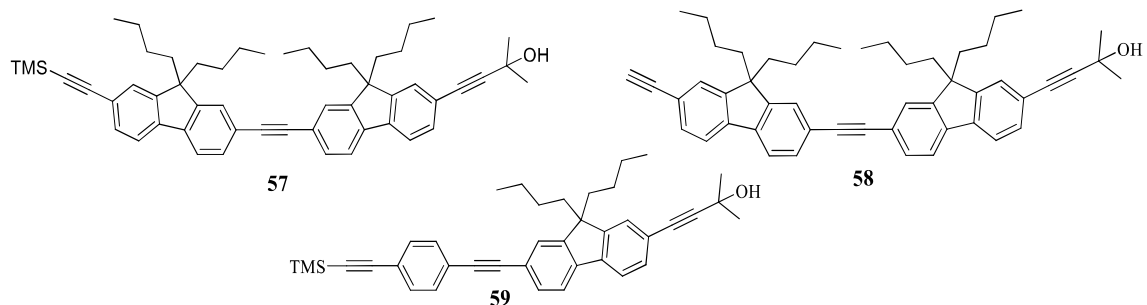
Chapter 3



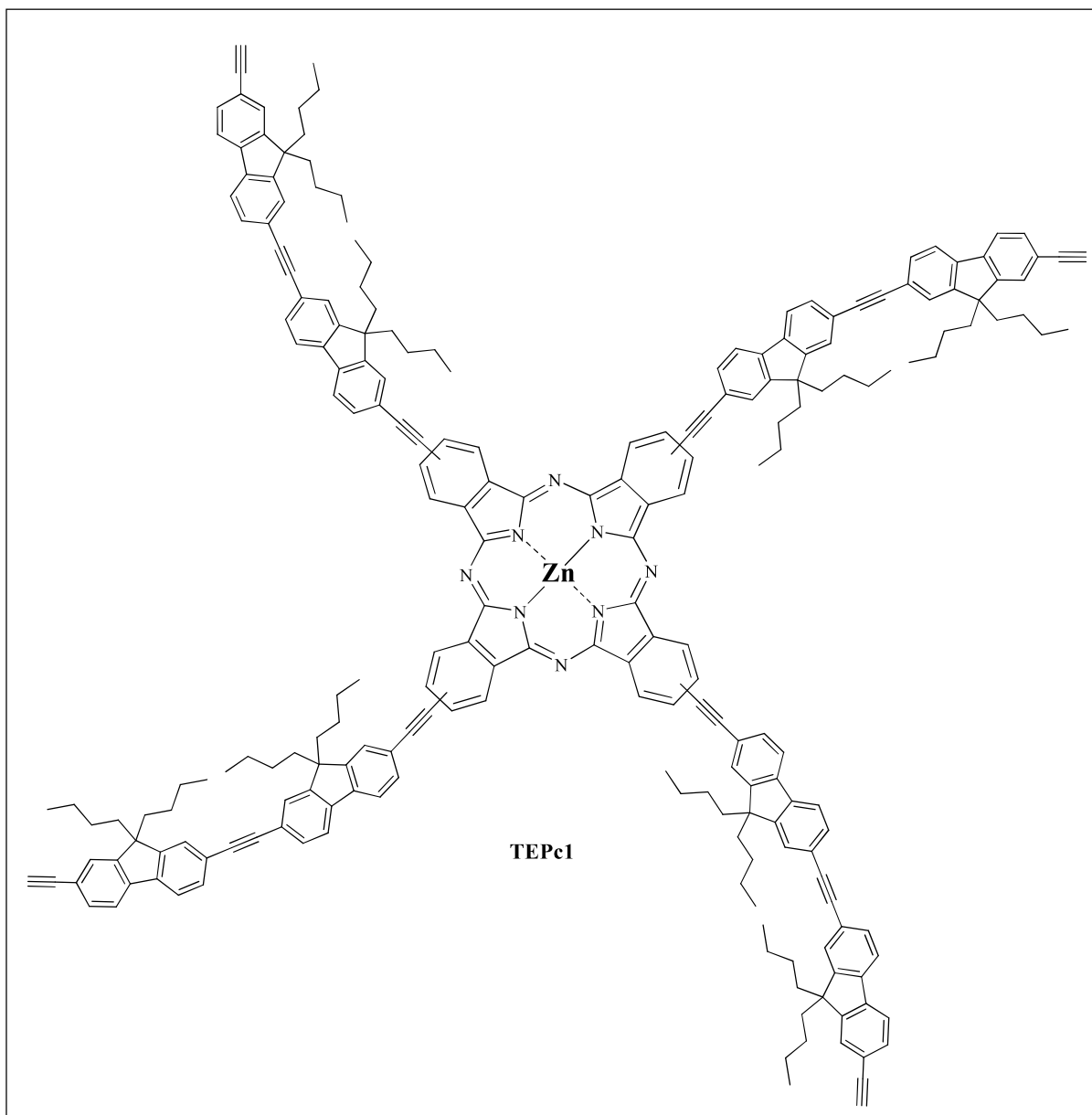
## Appendix



Chapter 4











**Titre : Synthèses de Phtalocyanines Substituées par des Fluorényles et Etudes des Propriétés Photophysiques**

**Mots clés :** Phtalocyanine ; Fluorényle ; Dendrimère ; Phtalonitrile ; Absorption à deux photons ; Optique Linéaire ; Optique non Linéaire ; Organométallique

**Résumé :** Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes de Zinc à base de phtalocyanine (Pc). Le but de l'élaboration de ces molécules cibles, substituées en périphérie du macrocycle Pc (Position  $\beta$ ) par des fluorényles, était d'étudier leurs propriétés optiques linéaires (OL) et non linéaires (ONL). Le processus de transfert d'énergie (ET) des antennes, étant des donneurs (D) vers le cœur Pc, étant un accepteur (A) a été aussi discuté.

**Dans le chapitre d'introduction,** Nous avons présenté le contexte général de la chimie des phtalocyanines telles que : la structure, les différentes méthodes de synthèse, les propriétés optiques et les applications. Ensuite, nous avons présenté le fluorène qui a des propriétés photophysiques intéressantes, comme antenne collectrice de la lumière et aussi pour la thérapie photodynamique (par absorption à deux photons).

**Dans le premier chapitre,** Nous avons décrit la synthèse des phtalocyanines tétrasubstituées en forme d'étoile, décorées par quatre groupements fonctionnels, aldéhydes, en périphérie. Nous avons choisi d'introduire des espaceurs fluorényles et phényles, liés au noyau phtalocyanine, par des triples liaisons afin d'évaluer l'effet des espaceurs conjugués sur les propriétés photophysiques de ces molécules. Comme attendu, vu que le nombre d'antenne augmente et vu la forte conjugaison qu'apporte le fluorène au système, le complexe de phtalocyanine à bras linéaire ayant les espaceurs fluorényles a montré la section efficace  $\sigma_2$  la plus importante.

**Dans le deuxième chapitre,** Nous nous sommes intéressés à synthétiser des nouveaux dendrimères de phtalocyanines conjugués. Les propriétés photophysiques de ces complexes à dendrons courts et étendus, ayant des jonctions fluorényles a été étudiés. Ainsi, il a été montré que ces derniers présentent des rendements quantiques de fluorescences  $\Phi_F$  élevés. De plus le processus de transfert d'énergie (ET) a été quasi quantitatif :  $\Phi_{ET} \sim 100\%$ . En optique non linéaire, ces nouvelles Pcs présentent des sections efficaces  $\sigma_2$  remarquables, en effet cette valeur de  $\sigma_2$  a doublé en passant du Pc à dendrons courts (3FI) au Pc à dendrons étendus (4FI).

**Dans le troisième chapitre,** Nous avons essayé de synthétiser des phtalocyanines substituées par huit antennes fluorényles, liées directement au macrocycle par des triples liaisons. Pour ce faire, nous avons synthétisé des phtalonitriles déjà, disubstitués par des fluorényles, en position 4 et 5 puis, nous avons réalisé une condensation de ces phtalonitriles pour former les molécules attendues. Leurs propriétés photophysiques ont été ensuite discutées.

**Dans le quatrième chapitre,** Nous avons envisagé la synthèse de nouveaux complexes de phtalocyanine à antennes fluorényles, ayant des espaceurs phényles et fluorényles et décorés par des groupements acétylures de ruthénium (II). Pour leurs synthèses, nous avons commencé par former les antennes protégées correspondantes. Puis par réaction avec la  $4\text{ZnPc}$ , nous avons obtenu le composé intermédiaire. La dernière étape était de déprotéger ces molécules et de passer à la métallation par le cis-ruthénium organométallique (II). Pour l'instant, seules les molécules intermédiaires obtenues ont été caractérisées.

**Title : Syntheses of Phthalocyanines Substituted by Fluorenyls and Studies of Photophysical Properties**

**Keywords :** Phthalocyanine; Fluorenyl; Dendrimer; Phthalonitrile; Two-photon absorption; Linear Optics; Non Linear Optics; Organometallic

**Abstract :** During this thesis work, we were focused on the synthesis and characterization of new Zinc complexes based on phthalocyanine (Pc). The aim of the development of these target molecules, substituted at the periphery of the Pc macrocycle (Position  $\beta$ ) by fluorenyls, was to study their linear (LO) and nonlinear (NLO) optical properties. The process of energy transfer (ET) from the antennae donors (D) to the core Pc acceptor (A) was also discussed.

**In the introduction chapter,** we presented the general context of the chemistry of phthalocyanines such as: the structure, the different methods of synthesis, the optical properties and the applications. Then, we presented the fluorene which has interesting photophysical properties as a light-collecting antenna and photodynamic therapy (two-photon absorption).

**In the first chapter,** we described the synthesis of star-shaped tetrasubstituted phthalocyanines decorated with four functional groups, aldehydes, at the periphery. We chose to introduce fluorenyl and phenyl spacers linked to the phthalocyanine nucleus by triple bonds in order to evaluate the effect of conjugated spacers on the photophysical properties of these molecules. As expected, because the antenna number increases and gives a strong conjugation from fluorene to the system, the phthalocyanine complex having the fluorenyl spacers showed the largest  $\sigma_2$  cross section.

**In the second chapter,** we were interested in synthesizing new dendrimers conjugated phthalocyanines. The photophysical properties of these short- and extended- dendrons complexes with fluorenyl junctions have been studied. Thus, it has been shown that the latter exhibit a high fluorescence quantum yield ( $\Phi_F$ ). The study of energy transfer (ET) process was almost quantitative:  $\Phi_{ET} \sim 100\%$ . In nonlinear optics, these new Pcs have remarkable cross sections  $\sigma_2$ , this value doubled passing from the Pc with short dendrons (3FI) to the Pc with extended dendrons (4FI).

**In the third chapter,** we tried to synthesize phthalocyanines substituted by eight fluorenyl antennae linked directly to the macrocycle by triple bonds. To do this, we synthesized disubstituted phthalonitriles (in position 4 and 5). Then, we carried out a condensation of the latter to form the expected molecules. Their photophysical properties were then discussed.

**In the fourth chapter,** we considered to synthesis a new phthalocyanine complexes with fluorenyl antennae having phenyl and fluorenyl spacers and decorated with ruthenium (II) acetylide groups. For their synthèses, we started by forming the corresponding protected antennae, then reacting them with  $4\text{ZnPc}$ . The last step was to deprotect the molecules and proceed to metalation by organometallic cis-ruthenium (II). Actually, these intermediate molecules were obtained and characterized.