



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Marwa CHAMMAM

Le 17 décembre 2020

Carbo-chromophores di, quadri, octupolaires pour l'absorption à deux photons

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Moléculaire – CO 046**

Unité de recherche :

LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination

Thèse dirigée par

Valérie MARAVAL et Remi CHAUVIN

Jury

Pr. Gilles LEMERCIER

Professeur à l'URCA, ICMR, Reims

Rapporteur

Dr. Yann TROLEZ

Maître de conférences à l'ENSCR, ISCR, Rennes

Rapporteur

Dr. Suzanne FERY-FORGUES

Directeur de recherche, UPS, Toulouse

Examinatrice

Pr. El Mestafa EL HADRAMI

Professeur à l'USMBA, Fès, Maroc

Examineur

Dr. Valérie MARAVAL

Ingénieur de recherche, LCC, Toulouse

Co-directrice

Pr. Remi CHAUVIN

Professeur à l'UPS, LCC, Toulouse

Directeur

Dédicace

*Je dédie cette présente thèse
A mon cher père et à ma chère mère,
Mon mari, mon frère,
Ma sœur, mon beau-frère,
A ma belle-famille,
A mes nièces et mon neveu,
A toute ma famille, mes amis et tous ceux qui me sont proches..*

Remerciements

Ce mémoire est l'aboutissement d'un parcours accompli en trois années que je n'aurais pas pu réaliser seule.

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'accomplissement de ce cheminement.

Je souhaite remercier en premier lieu mon directeur de thèse, Pr. Remi Chauvin, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe « Molécules insaturées pour la physique, la biologie et la chimie » au LCC. Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'a accordée, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

J'adresse de chaleureux remerciements à ma co-encadrante de thèse, Dr. Valérie Maraval, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi.

Je tiens à remercier Pr. Gabriel Ramos-Ortiz pour m'avoir accueillie chaleureusement au sein du centre de recherche d'optique au Mexique ainsi de me permettre à bien mener ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Pr. Gilles Lemerrier et à Dr. Yann Trolez pour le temps qu'ils ont accordé pour rapporter mon travail de thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Dr. Suzanne Fery-Forgues et Pr. El Mestafa El Hadrami d'avoir examiné ce travail et de me faire l'honneur de participer à ce jury.

Je désire en outre remercier tous les membres de l'équipe D pour le temps précieux que nous avons passé ensemble à partager nos idées dans une atmosphère de travail agréable.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont très chers... Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années.

Je suis redevable à mes parents, Mongi et Nabihha Chammam, pour leur soutien moral et matériel et leur confiance indéfectible dans mes choix. Papa, Maman ; vous avez su guider mes pas, m'aider à devenir ce que je suis. Ma joie de vivre, ma force et mes réussites c'est à vous que je les dois, merci d'être là dans les moments de doute. Merci de me supporter et quoique je puisse vous dédier ça ne sera jamais assez. Je vous aime.

Un grand merci à l'homme de ma vie, Dr. Wael Hammouda, qui me soutient et me supporte quoiqu'il arrive dans la vie, qui a toujours cru en moi et avec qui beaucoup de projets fleurissent. Depuis le jour où je t'ai connu, ma vie est comblée de bonheur. Merci simplement d'exister et de correspondre à mes aspirations, de m'encourager dans tout ce que j'entreprends et de m'endurer quand je n'ai pas d'allure. Traverser les années ne me fait pas peur si je suis à tes cotés. Je t'aime.

Il faut reconnaître que je n'en serai pas arrivée à ce point sans le soutien constant de mon cher frère Dr. Abderahmen et ma chère sœur Manel. Je les remercie infiniment pour leur amour et leur encouragement. En signe de l'affection et du grand amour que je vous porte, les mots sont insuffisants pour exprimer ma profonde estime.

Je profite de ces lignes pour exprimer mes profonds remerciements à mes beaux-parents, Belgacem et Hamida Hammouda, pour leur amour, leur soutien et leur gentillesse.

J'adresse un remerciement spécial à ma tante Zhira et à mon oncle Touhami Chammam et tous les membres de leurs familles pour leur soutien et leur encouragement.

Enfin, je rédige mes remerciements vers toutes les personnes que j'aurai pu oublier de citer.

SOMMAIRE

Abréviations.....	9
Introduction générale.....	11
Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les <i>carbo</i> -mères.....	19
I. Introduction.....	21
II. Principe de l'optique non-linéaire	22
III. Définition de l'absorption à deux photons	23
IV. Techniques de mesure	26
1. TPEF	26
2. Z-scan.....	27
V. Applications.....	28
VI. Relation structure-propriété	30
1. Systèmes dipolaires	32
2. Systèmes quadripolaires.....	34
3. Systèmes octupolaires	34
VII. Carbo-mères et carbo-mérisation.....	35
VIII. Exemples de <i>carbo</i> -mères monocycliques: <i>carbo</i> -benzènes.....	38
1. Les <i>carbo</i> -benzènes non ou partiellement substitués	40
2. Les <i>carbo</i> -benzènes hexa-homo-substitués	43
3. Les <i>carbo</i> -benzènes hexa-hétéro-substitués.....	45
a. Les <i>carbo</i> -benzènes hydrocarbonés	48
b. Les <i>carbo</i> -benzènes oxygénés et azotés	50
IX. Exemples de <i>carbo</i> -mères poly-macrocycliques: <i>carbo</i> -naphtalènes et <i>carbo</i> -OPE.	53
1. Les <i>carbo</i> -naphtalènes.....	53
2. Les <i>carbo</i> -OPEs	55
X. Propriétés des <i>carbo</i> -benzènes.....	58
1. Cristaux liquides	58
2. Absorption à deux photons.....	61
3. Conductance sur molécule unique	63
4. Photosensibilisateurs pour la production d'hydrogène.....	64

CHAPITRE II: Synthèse et propriétés de <i>carbo</i>-benzènes quadripolaires.....	77
Partie I : Synthèse de bis (trifluorotolyl)-<i>carbo</i>-benzène	79
I. Introduction	81
II. Résultats et discussion	82
1. Synthèse des <i>carbo</i>-benzènes	82
2. Caractérisations des <i>carbo</i>-benzènes	85
3. Image STM de 1ap	89
4. Propriété photovoltaïques du <i>carbo</i>-benzène 1ap	90
III. Conclusion.....	91
Partie II : Synthèse de bis-dialkylthiophényléthynyl-<i>carbo</i>-benzène.....	93
I. Introduction.....	95
II. Résultats et discussion	97
1. Synthèse.....	97
a. <i>bis</i>-dialkylthiophényléthynyl-<i>carbo</i>-benzènes 1aq et 1ar	97
b. tentative de synthèse du <i>bis</i>-dialkylthiophényléthynyl-<i>carbo</i>-benzènes 1as	101
i. Synthèse du précurseur en C₈.....	101
ii. Synthèse du précurseur en C₁₀.....	103
iii. Tentative de préparation de [6]péricyclynediol, précurseur de la [6]péricyclynedione clé 18.....	104
iv. Tentative de préparation du dicétone en C₁₀ 15e	105
2. Structure cristalline	107
3. Electrochimie.....	108
III. Propriétés optiques	109
1. Propriétés optiques linéaires	109
2. Propriétés optiques non linéaires	116
IV. Conclusion.....	120
Partie III : <i>carbo</i>-benzène à motif dicétopyrrolopyrrole	121
CHAPITRE III: Synthèse de <i>carbo</i>-benzènes octupolaires.....	133
I. Introduction.....	135
II. Evolution de la synthèse des <i>carbo</i>-benzènes octupolaires	136
III. Synthèse de nouveaux <i>carbo</i>-benzènes octupolaires.....	140

1.	Tris-trifluorényléthyanyl- <i>carbo</i> -benzène	140
a.	Synthèse du précurseur éthynyldihexylfluorène	141
b.	Synthèse de la triynone précurseur en C ₆	142
c.	Synthèse du tris-(dihexylfluorényléthyanyl)- <i>carbo</i> -benzène octupolaire 2d	143
2.	Synthèse des tris-(dialkylthiényléthyanyl)- <i>carbo</i> -benzènes 2e et 2f	144
a.	Synthèse des cétones 53a,b précurseurs en C ₆	145
b.	Synthèse des <i>carbo</i> -benzènes octupolaires 2e, 2f	146
IV.	Conclusion.....	150
CHAPITRE IV: Vers des <i>carbo</i> -benzènes dipolaires push-pull.....		153
I.	Introduction.....	155
II.	Résultats : Tentatives de préparation de <i>carbo</i> -benzènes dipolaires	160
1.	Essai de synthèse de <i>carbo</i> -benzène à substituants nitré, à partir de [6]péricyclonedione.....	160
2.	<i>Carbo</i> -benzène à substituants cyané, à partir de [6]péricyclonedione	161
3.	<i>Carbo</i> -benzène à substituants N,N-dihexylaniline, à partir de [6]péricyclonedione.....	164
4.	Essais de synthèse de <i>carbo</i> -benzènes dipolaires par macrocyclisation [8+10], à partir de dicétones en C10 dissymétrique.....	166
a.	Tentative de synthèse de triynediones dissymétriques à partir de triynedial en C10.....	166
b.	Triynediones dissymétriques à partir du triyne en C8 par couplage de type Sonogashira.....	167
c.	Triynediones dissymétriques à partir du triyne en C8 par additions nucléophiles successives	168
III.	Conclusion.....	170
Conclusion générale.....		173
Partie expérimentale.....		179
Annexes.....		223

Abréviations

Réactifs :

Cbz	<i>carbo</i> -benzène
DBA	di-anilinyldibutatriénylacétylène
IBX	acide iodoxybenzoïque

Groupements :

TMS	triméthylsilyle
-----	-----------------

Techniques :

A2P	absorption à deux photons
CCM	chromatographie sur couche mince
CV	voltampérométrie cyclique
DCI	désorption – ionisation chimique
DRX	diffraction des rayons X
IR	infra-rouge
MALDI-TOF	matrix assisted laser desorption ionisation – time of flight
NIR	near infra-red
ONL	optique non linéaire
RMN	résonance magnétique nucléaire
STM	scanning tunneling microscope
SWV	voltampérométrie à vague carrée
TPEF	<i>Two-photon-excited fluorescence</i>
UV	ultra-violet

Multiplicité et intensité :

(RMN)	
bs	<i>broad singlet</i>
d	<i>doublet</i>
dd	<i>doublet of doublet</i>
hept	<i>heptuplet</i>

Abréviations

m	<i>multiplet</i>
q	<i>quadruplet</i>
quint	<i>quintuplet</i>
s	<i>singlet</i>
t	<i>triplet</i>
td	<i>doublet of triplet</i>
(IR)	
m	<i>medium</i>
s	<i>strong</i>
w	<i>weak</i>

Autres :

A/EA	groupe accepteur d'électrons
ACF	Fonction d'autocorrélation
CL	cristaux liquides
CLD	cristaux liquides discotiques
D/ED	groupe donneur d'électrons
DFT	<i>density functional theory</i>
GM	Göeppert-Mayer
HAP	hydrocarbures aromatiques polycycliques
HBC	hexabenzocoronène
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
NP	nanoparticules
OPE	<i>para</i> -oligophénylèneéthynylène
OPV	photovoltaïque organique
PDT	<i>photodynamic therapy</i>
PS	photosensibilisateur
SMC	conductance sur molécule unique
TA	absorption transitoire
TBAF	fluorure de tétrabutylammonium
TES	triéthylsilyle

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Ce mémoire décrit des travaux réalisés dans un laboratoire de chimie à l'interface avec la physique, et plus précisément en synthèse organique pour des applications en optique haute puissance.

En mai 1960, à Malibu en Californie, T. Maiman a généré le premier faisceau de lumière cohérente, le laser, qui permettra la mise en évidence de plusieurs phénomènes optiques non linéaires qui restaient inobservables avec la lumière ordinaire.¹ Aujourd'hui, de grands efforts sont ainsi consacrés par les physiciens à l'étude de l'absorption multiphotonique dans divers matériaux. La conception et la réalisation des matériaux fonctionnels requis ne peuvent cependant être mises en œuvre que par les chimistes, en particulier organiciens. L'impact socio-économique de la chimie organique s'est depuis toujours fait ressentir dans les domaines de l'industrie des matières premières d'origine fossile (carburants, explosifs, monomères, solvants, produits de gros tonnage divers), des matériaux polymères (textiles, plastiques), des produits agricoles (pesticides, insecticides) et pharmaceutiques ou biochimiques (médicaments, réactifs pour la biologie), sans oublier l'industrie des colorants et pigments (teintures, laques) dont l'éclosion au XIX^{ème} siècle a été à l'origine des premières grandes avancées en méthodologie de synthèse (travaux de Perkin). La couleur de ces derniers matériaux est due à la présence de motifs organiques dits "chromophores", absorbant (éventuellement émettant pour les couleurs fluorescentes) certaines longueurs d'onde de la lumière visible selon un processus classique "paquet par paquet", dit "à un photon". La disponibilité de lasers haute puissance conduit aujourd'hui les physiciens à solliciter les chimistes organiciens pour la conception de chromophores fonctionnant selon des processus d'un autre type, dits "à plusieurs photons".

C'est ainsi que parmi les diverses applications photoniques émergentes, l'absorption à deux photons (A2P) est le principal centre d'intérêt en raison de ses applications dans divers domaines. L'absorption à deux photons (A2P) est le processus par lequel une molécule ou un matériau absorbe la lumière par paires de photons, dont la somme des énergies est égale à l'énergie de transition.

Introduction générale

De nos jours, les molécules conjuguées riches en électrons π sont les objets principaux des recherches en A2P organique, et le besoin d'en affiner les relations structure-propriété (RSP) est au cœur des préoccupations.²

Parmi les systèmes organiques π conjugués étendus, les systèmes centrosymétriques (quadripolaires) D- π -A- π -D, dans lesquels π désigne un fragment de pontage π -conjuguant, D un groupe donneur, et A un groupe accepteur, sont *a priori* supposés présenter une efficacité A2P plus élevée que leurs homologues A- π -D- π -A ou leurs versions dipolaires D- π -A.³

La nature des groupes A et D et des connecteurs π joue des rôles complémentaires, mais dans une série donnée de chromophores, l'augmentation de l'étendue de la conjugaison π induit généralement une augmentation de la section efficace A2P.⁴ Les molécules (idéalement) octupolaires et multi-ramifiées ont également été récemment décrites comme des chromophores efficaces, la section efficace d'A2P augmente avec le nombre de branches.⁵

Dans ce contexte, les molécules expansées en carbone et hautement conjuguées sont des candidates de prédilection pour l'absorption à deux photons. Parmi elles, une famille a été définie en 1995 par R. Chauvin sous le nom de « molécules *carbo*-mères », par référence à une molécule parente "trois fois plus petite". Ces molécules sont ainsi définies par l'insertion systématique d'unités C_2 dans chaque liaison d'un ensemble de liaisons topologiquement apparentées au sein d'une structure de Lewis représentative de la molécule mère.⁶ Le processus de *carbo*-mérisation préserve les « propriétés qualitatives » de la molécule mère, telles que la connectivité, la symétrie et la "forme VESPR", tout en augmentant la taille, et donc l'étendue de la conjugaison π d'un facteur trois environ.

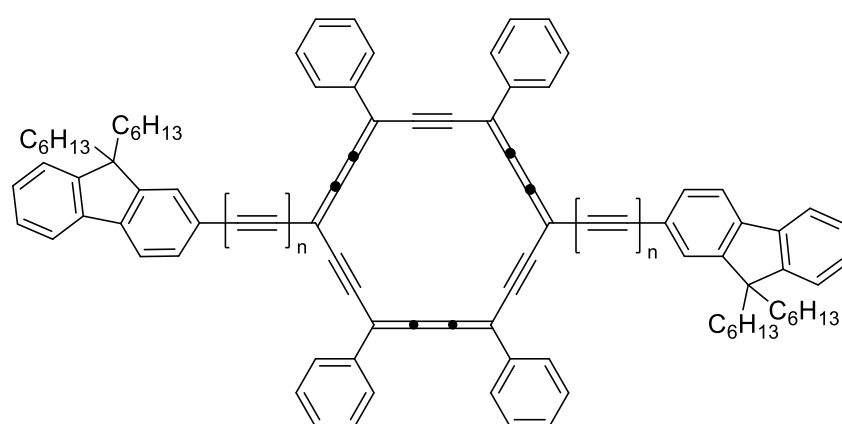
Au cours des deux dernières décennies à Toulouse, les efforts de synthèse se sont essentiellement concentrés sur les *carbo*-mères de dérivés benzéniques, nommés de façon raccourcie "*carbo*-benzènes", en raison des caractéristiques uniques de leur macrocycle C_{18} , aromatiques, flexibles, de symétrie hexagonale (quasi-)régulière, résumées par le qualificatif de "*carbo*-aromatiques".

Introduction générale

Parmi les spécificités de ces molécules, citons :

- la possibilité de l'ancrage de divers substituants sur différentes positions du macrocycle, permettant en principe la conception d'une infinité de dérivés pour une large étude des RSP ;
- un compromis entre stabilité aromatique et possibilité de transferts de charge à longue portée dû à une aromaticité énergétique modérée des macrocycles C_{18}

Considérant les résultats encourageants récemment signalés pour les deux *carbo*-benzènes *para*-difluorényles **1a** et **1b** (Figure I1),⁷ dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Prof. Gabriel Ramos-Ortiz du Centro de Investigaciones en Optica (CIO) à León City, Guanajuato, Mexique, les efforts de synthèse se sont orientés sur la préparation de nouveaux *carbo*-benzènes de symétries idéales quadripolaire, octupolaire et dipolaire, portant des motifs classiquement utilisés dans la conception de chromophores ONL non *carbo*-mères.⁸



1a, $n=0$, $\delta = 336$ GM (800 nm)

1b, $n=1$, $\delta = 656$ GM (800 nm)

Figure I.1. Propriétés d'A2P des *carbo*-benzènes quadripolaires **1a** et **1b**. δ = section efficace mesurées par la méthode z-scan.⁷

Introduction générale

Dans cette série à cœur (*carbo*-)aromatique, une étude des RSP a été entreprise, dans laquelle les substituants électro-actifs ont été modifiés afin de maximiser la section efficace.

Le premier chapitre, bibliographique, est divisé en deux parties. La première présente l'état de l'art en optique non linéaire, en particulier du 3ème ordre pour l'A2P. Les applications de l'A2P, les techniques de mesures de section efficace, et les RSP déjà établies pour la conception de chromophores efficaces y sont détaillées. La deuxième partie dresse un état de l'art sur les molécules *carbo*-mères en détaillant leur synthèse et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre décrit des résultats de préparation et d'étude de *carbo*-benzènes quadripolaires. Il est divisé en trois parties. La première décrit la préparation de *carbo*-benzènes à substituants trifluorotolyle ainsi que l'étude de leurs propriétés d'absorption à un photon, de solubilité, d'accepteur d'électrons (par voltammétrie) et d'auto-assemblage sur surface (par imagerie STM). La deuxième partie présente la synthèse et l'étude comparative des propriétés d'absorption à un et deux photons de bis-dialkylthiophényléthynyl-*carbo*-benzènes et de leur molécule parente à cœur simplement benzénique, les propriétés optiques ayant été étudiées en collaboration avec Gabriel Ramos-Ortiz au CIO à Léon, Guanajuato. La troisième partie envisage des chromophores à cœur dicétopyrrolopyrrole, un motif chromophore classique en A2P, en vue de la synthèse de dérivés à deux substituants *carbo*-benzéniques.

Le troisième chapitre se concentre sur la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse de *carbo*-benzènes octupolaires *via* une stratégie de macrocyclisation inédite de type [6+6+6], l'objectif restant l'étude des propriétés d'A2P des cibles. Trois *carbo*-benzènes, à trois substituants fluorényléthynyle ou dialkylthiényléthynyle ont ainsi été préparés et caractérisés.

Le quatrième chapitre aborde le défi de la synthèse de *carbo*-benzènes dipolaires portant des substituants donneurs (de type 4-alkoxy- ou 4-amino-phényles) et accepteurs (de type 4-nitro ou 4-cyano-phényles) en positions *para*. Les différentes stratégies de synthèse envisagées et les résultats obtenus sont évoqués.

Références

- (1) Maiman, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* **1960**, *187*, 493–494. <https://doi.org/10.1038/187493a0>.
- (2) Torres-Moya, I.; Benitez-Martin, C.; Donoso, B.; Tardío, C.; Martín, R.; Carrillo, J. R.; Díaz-Ortiz, Á.; Najera, F.; Prieto, P.; Perez-Inestrosa, E. Extended Alkenyl and Alkynyl Benzotriazoles with Enhanced Two-Photon Absorption Properties as a Promising Alternative to Benzothiadiazoles. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25* (68), 15572–15579. <https://doi.org/10.1002/chem.201903493>.
- (3) Mongin, O.; Porrès, L.; Charlot, M.; Katan, C.; Blanchard-Desce, M. Synthesis, Fluorescence, and Two-Photon Absorption of a Series of Elongated Rodlike and Banana-Shaped Quadrupolar Fluorophores: A Comprehensive Study of Structure–Property Relationships. *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* **2007**, *13*, 1481–1498. <https://doi.org/10.1002/chem.200600689>.
- (4) Ventelon, L.; Charier, S.; Moreaux, L.; Mertz, J.; Blanchard-Desce, M. Nanoscale Push-Push Dihydrophenanthrene Derivatives as Novel Fluorophores for Two-Photon-Excited Fluorescence. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2001**, *40* (11), 2098–2101. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2098::AID-ANIE2098>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2098::AID-ANIE2098>3.0.CO;2-0).
- (5) Wang, Y.; Liu, S.; Liu, D.; Wang, G.; Xiao, H. Ultrafast Responses of Dipolar and Octupolar Compounds with Dipicolinate as an Electron Acceptor. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *183*, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.027>.
- (6) Chauvin, R. “Carbomers”. II. En Route to [C,C]6carbo-Benzene. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (3), 401–404. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02276-H](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02276-H).
- (7) Baglai, I.; Anda-Villa, M. D.; Barba-Barba, R. M.; Poidevin, C.; Ramos-Ortíz, G.; Maraval, V.; Lepetit, C.; Saffon-Merceron, N.; Maldonado, J. L.; Chauvin, R. Difluorenyl Carbo-Benzenes: Synthesis, Electronic Structure, and Two-Photon Absorption Properties of Hydrocarbon Quadrupolar Chromophores. *Chem. - Eur. J.* **2015**, 14186–14195. <https://doi.org/10.1002/chem.201500482>.
- (8) Rodríguez-Romero, J.; Aparicio-Ixta, L.; Rodríguez, M.; Ramos-Ortíz, G.; Maldonado, J. L.; Jiménez-Sánchez, A.; Farfán, N.; Santillan, R. Synthesis, Chemical–Optical Characterization and Solvent Interaction Effect of Novel Fluorene-Chromophores with D–A–D Structure. *Dyes Pigments* **2013**, *98* (1), 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.12.029>.

Chapitre I

Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

I. Introduction

Aujourd'hui, les processus optiques non linéaires (ONL) du troisième ordre, et plus précisément l'absorption à deux photons (A2P), attirent une attention particulière,^{1,2} 87 ans après la thèse de Maria Göppert-Mayer.³

En effet, le phénomène d'A2P ouvre des perspectives dans un large éventail d'applications telles que la microfabrication,⁴ le stockage optique de données tridimensionnelles,⁵ la limitation de puissance optique,⁶ la microscopie à fluorescence,⁷ et la thérapie photodynamique.⁸

La conception de chromophores pour l'A2P est devenue ainsi un domaine d'activité de recherche intense, et des tendances générales de relations structure-propriété ont été proposées. Dans le domaine des chromophores organiques, de nombreuses études ont mis en évidence la haute efficacité A2P des systèmes dipolaires du type D- π -A^{9,10} et des équivalents quadripolaires du type D- π -D ou D-A-D,^{11,12} où D et A désignent des fragments donneurs et accepteurs d'électrons π , respectivement, et π un pont conjugué. Les molécules octupolaires multi-ramifiées ont également été récemment décrites comme des chromophores intéressants pour l'A2P, leur efficacité augmentant avec le nombre de branches.¹³

Au-delà des motifs π -conjugués classiquement utilisés, tels que les aromatiques classiques (thiophène, phénylène...) et les doubles et triples liaisons, les macrocycles aromatiques peuvent également être envisagés comme des ponts conjugués dans la conception de chromophores pour l'A2P. Après le pentacycle C₂₀N₄ des porphyrines^{8,14,15}, le monocycle en C₁₈ des *carbo*-benzènes a récemment été décrit comme étant un système π -conjugué efficace pour l'absorption à deux photons lorsqu'il est quadripolaire et substitué par deux groupements fluorényle donneurs.¹⁶ En utilisant la technique Z-scan, une section efficace d'A2P (σ_{A2P}) de 656 GM a en effet été mesurée pour le *carbo*-benzène **1b** lors d'une excitation femtoseconde à 800 nm (Figure 1).¹⁶ Cette valeur est environ deux fois plus élevée que celle de **1a** présentant un système π -conjugué plus court ($\sigma_{A2P} = 336$ GM), et environ sept fois plus élevée que celle de la tétra-2-fluorényl-porphyrine macrocyclique de plus grande étendue de conjugaison π ($\sigma_{A2P} = 90$ GM).¹⁷⁻²⁰

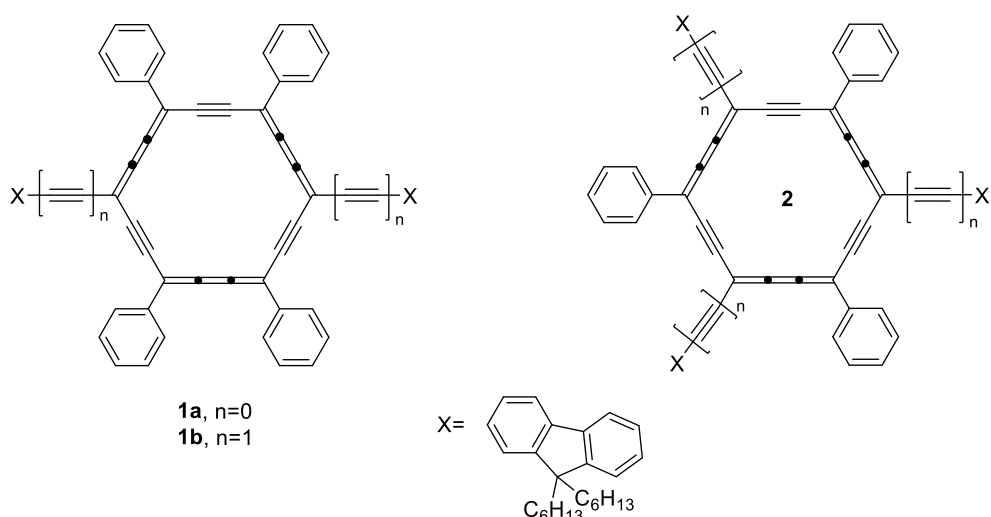


Figure 1. Chromophores de *carbo*-benzènes actifs à deux photons.

Ces résultats récents en série *carbo*-mères encouragent la conception de nouveaux *carbo*-benzènes pour l'étude de leurs propriétés d'absorption à deux photons. Le cycle *carbo*-benzène peut en effet être considéré comme une plate-forme modulaire, facilement fonctionnalisable par accrochage de divers substituants sur différentes positions de ce macrocycle hexagonal, ce qui permet d'envisager la conception d'un nombre quasi infini de dérivés pour une étude fine des relations structure-propriété. De plus, l'aromaticité énergétique modérée du macrocycle en C_{18} des *carbo*-benzènes **1** offre un compromis entre stabilité et possibilité de transferts de charge à longue distance.^{21,22} Compte tenu des exigences structurales générales pour les chromophores actifs à deux photons, les *carbo*-benzènes quadripolaires et octupolaires **2** apparaissent naturellement comme des candidats a priori prometteurs.

II. Principe de l'optique non-linéaire

Les photons sont capables de traiter des informations à la vitesse de la lumière. Dans les appareils électroniques, les électrons sont les éléments clés qui effectuent des fonctions multiples, tandis que dans les appareils photoniques, les photons rempliront les mêmes fonctions à une vitesse beaucoup plus rapide et d'une manière plus propre et plus facile. Avec la naissance du laser dans les années 60, une nouvelle interaction lumière-matière est apparue.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo-mères*

En optique linéaire, la matière donne une réponse linéaire à une excitation lumineuse, ce qui est dû généralement à sa faible intensité. Par contre, le fait d'utiliser une source lumineuse très focalisée et de très grande intensité peut générer une réponse non-linéaire du milieu.

L'optique non linéaire est l'étude des phénomènes qui se produisent lorsque les propriétés optiques d'un matériau sont modifiées sous irradiation. Seule la lumière de type laser est suffisamment intense pour induire ce type de comportement.

Les phénomènes optiques non linéaires sont appelés "non linéaires" parce qu'ils se produisent lorsque la réponse d'un matériau à un champ optique appliqué varie de façon non-linéaire avec la force du champ optique.

III. Définition de l'absorption à deux photons

L'absorption simultanée de deux photons par une molécule a été théoriquement prédite pour la première fois par Maria Göppert-Mayer dans sa thèse en physique en 1931²³ et démontrée expérimentalement 30 ans plus tard grâce à l'apparition du laser.²⁴ Il s'agit d'un processus ONL du troisième ordre nécessitant l'utilisation de faisceaux laser pulsés de haute intensité pour générer des densités de photons élevées.

La lumière du faisceau laser est hautement monochromatique et peut être focalisée en un point de taille minimale sur un matériau, ce qui peut induire des changements dans la transmission du matériau en fonction de l'intensité de la lumière. Cela ne peut être observé que lors de l'utilisation de lasers pulsés et focalisés. Un laser peut fournir une puissance élevée par unité de surface (de l'ordre de μm^2) sur des temps très courts (ns ou fs), et théoriquement, un laser de 1 mW serait 167 fois plus puissant que le soleil. En raison de ses impulsions de très hautes intensités, le laser a permis d'augmenter la probabilité d'exciter une molécule simultanément avec deux photons. L'absorption à deux photons est différente de l'absorption à un photon par le fait qu'elle varie de façon non proportionnelle (non-linéaire, quadratique) par rapport à l'intensité lumineuse du laser utilisé, et plus précisément, elle est proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse.

La loi de Beer-Lambert pour l'absorption à un photon : $I(x) = I_0 e^{-\alpha c x}$

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Devient pour l'absorption à deux photons : $I(x) = \frac{I_0}{1 + \beta c x I_0}$

Avec :

x : la distance parcourue par la lumière à travers un échantillon

I : l'intensité de la lumière en fonction de la longueur du chemin **x**

c : la concentration molaire

I₀ : l'intensité lumineuse initiale

α : Le coefficient d'absorption qui devient le coefficient d'A2P **β**

Le processus d'A2P permet d'accéder à un état excité par absorption simultanée de deux photons dont l'énergie est égale à la moitié de l'énergie qui serait nécessaire pour un processus à un photon, en passant par un état transitoire non stationnaire.

Pour une onde incidente de fréquence ω_1 , un niveau d'énergie $\Delta E = \hbar (2\omega_1)$ sera atteint par excitation à deux photons au lieu de $\Delta E = \hbar \omega_1$ pour un processus à un photon. Un matériau n'étant pas absorbant à un photon à la fréquence ω_1 peut ainsi devenir absorbant à deux photons lorsque le flux de photons de fréquence ω_1 est très élevé (Figure 2).

Si on peut appliquer une seule onde de fréquence ω_1 pour avoir un niveau d'énergie $\Delta E = \hbar (2\omega_1)$, on peut aussi éclairer le matériau avec deux ondes de fréquences différentes ω_1 et ω_2 (Figure 3). Le matériau peut alors absorber simultanément deux photons d'énergies différentes pour atteindre l'état excité d'énergie $\Delta E = \hbar (\omega_1 + \omega_2)$.

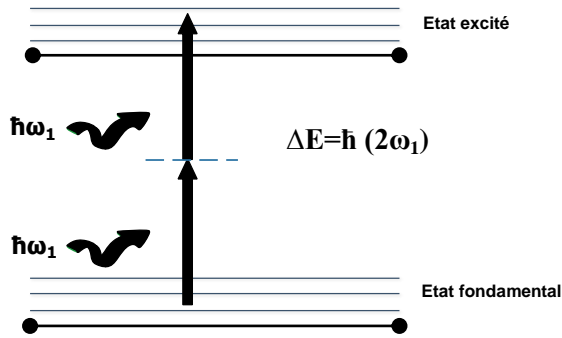


Figure 2. Principe de l'absorption à deux photons avec une seule impulsion de fréquence ω_1 .

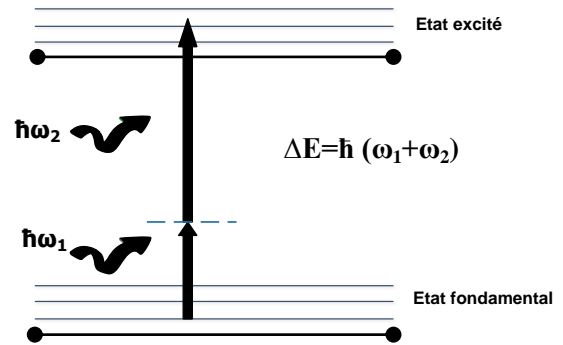


Figure 3. Principe de l'absorption à deux photons avec deux impulsions de fréquences différentes ω_1 et ω_2 .

Le coefficient d'absorption à deux photons est défini par la relation :

$$\frac{-\delta I}{\delta z} = \alpha I + \beta I^2$$

$$\beta(\omega) = \frac{2\hbar\omega}{I^2} \cdot W_T^{(2)}(\omega) = \frac{N}{E} \cdot \sigma^{(2)}$$

Avec :

β est le coefficient d'absorption à deux photons

α est le coefficient d'absorption

$W_T^{(2)}(\omega)$ est le taux de transition pour l'A2P par unité de volume

I est l'irradiance

\hbar est la constante de Dirac

ω est la fréquence des photons

δz l'épaisseur de la tranche

N est la densité numérique des molécules par cm^3

E est l'énergie photonique

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

σ est la section efficace d'absorption à deux photons ($\text{cm}^4 \text{s} / \text{molécule}$).

Afin d'avoir une écriture plus simple et en hommage à M. Göeppert-Mayer qui théorisa l'absorption bi-photonique, la section efficace d'absorption à deux photons est exprimée en Göeppert-Mayer, noté GM.

$$1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$$

L'excitation à deux photons offre un certain nombre d'avantages par rapport à l'excitation conventionnelle à un seul photon. Parmi ces avantages, on peut citer la possibilité de réaliser une excitation avec une haute résolution spatiale en trois dimensions et temporelle, mais aussi la possibilité d'atteindre des états excités de haute énergie, non atteignables par excitation mono-photonique.

De plus, le fait de remplacer une excitation à un photon avec une énergie lumineuse dans la région bleue UV-Visible par une excitation à deux photons d'énergie deux fois plus faible (région rouge NIR-Visible : 700-1200 nm) permet d'envisager des applications en imagerie médicale grâce à l'utilisation de longueurs d'onde ayant une bonne pénétration tissulaire.

IV. Techniques de mesure

Pour déterminer la section efficace d'absorption à deux photons d'un chromophore, deux techniques existent : la fluorescence par excitation à deux photons (TPEF) et la technique dite z-scan. Ces deux techniques de mesure peuvent donner des valeurs légèrement différentes de section efficace pour un même chromophore à cause d'artefacts et de la présence de bruits liés aux différentes techniques. Les valeurs de sections efficaces σ sont donc en général données avec des incertitudes comprises entre 10 et 20 %. ²⁵

1. TPEF

La TPEF peut être utilisée pour déterminer la section efficace d'A2P uniquement pour les chromophores ayant une émission de luminescence. Elle consiste à focaliser un faisceau laser sur un échantillon, qui doit être transparent à cette longueur d'onde vis-à-vis de l'absorption à un photon, et à observer la fluorescence émise, ce qui donne directement accès à la section efficace puisque la valeur mesurée est :

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Valeur mesurée = $\delta \cdot \Phi$

Avec :

δ : la section efficace

Φ : le rendement quantique de luminescence

La TPEF est une technique simple, rapide et efficace, qui nécessite simplement l'utilisation d'une référence dont la section efficace est connue. Cette méthode est particulièrement intéressante en imagerie médicale puisqu'elle permet d'imager avec un bon rapport signal/bruit et une faible photo-détérioration.

2. Z-scan

La technique dite z-scan a été développée par M. Sheikh-Bahae et al. en 1990²⁶ et a été rapidement acceptée comme étant la technique standard pour la mesure des propriétés non linéaires. L'avantage de cette méthode est que, contrairement au TPEF, elle permet de mesurer les propriétés ONL de tous les chromophores actifs à deux photons, fluorescents ou non. Le principe de la mesure est relativement simple : il consiste à déplacer un échantillon (qui est en général une solution concentrée) placé dans une cuve (en quartz d'un millimètre d'épaisseur) sur un banc mobile suivant la direction z de part et d'autre du point focal du laser afin de faire varier l'intensité incidente sur l'échantillon,²⁶ (Figure 4). En mesurant la puissance transmise (la transmittance) à travers l'échantillon en fonction de sa position z par rapport au point focal du laser, des informations sur l'interaction lumière-matière telles que l'indice de réfraction non linéaire et le coefficient d'absorption non linéaire de l'échantillon peuvent être obtenues.

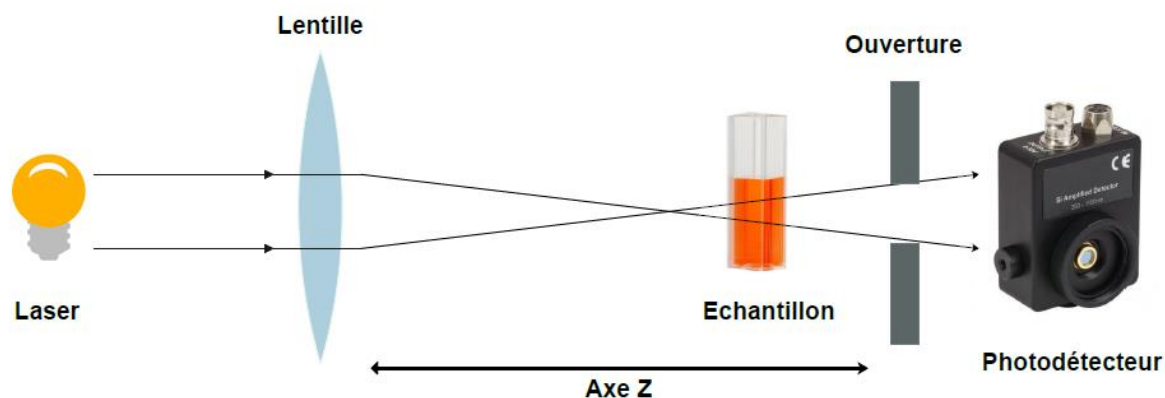


Figure 4. Montage expérimental simplifié de la technique Z-scan.

La valeur de la transmittance obtenue permet de déterminer la valeur de la section efficace d'A2P après une modélisation mathématique de la courbe lorentzienne obtenue (le phénomène d'absorption à deux photons n'existe qu'à l'approche du point focal). Cette technique, tout comme la TPEF, nécessite l'utilisation d'une référence ayant une section efficace connue afin d'obtenir celle du chromophore. Les mesures sont très délicates et nécessitent une calibration minutieuse du montage et l'obtention d'un faisceau laser stable dans le temps.

V. Applications

Le phénomène d'absorption à deux photons ouvre des perspectives dans un large éventail d'applications impliquant une résolution spatiale élevée telles que la microfabrication,²⁷ le stockage de données tridimensionnelles,²⁸ la limitation optique,²⁹ et la microscopie multiphotonique (microscopie à balayage laser),³⁰ et la thérapie photodynamique.³¹ L'exemple de la thérapie photodynamique est détaillé ci-après.

La thérapie photodynamique (PDT) est un traitement non invasif contre le cancer qui combine la lumière, un photosensibilisateur (PS) et les espèces réactives de l'oxygène pour un effet thérapeutique (Figure 5).^{32,33}

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

La PDT à deux photons présente l'avantage de permettre une manipulation 3D des volumes de traitement avec un niveau de précision qui est inaccessible avec les techniques thérapeutiques actuelles. Le développement de cette technique est conditionné par la disponibilité de photosensibilisateurs avec une grande section efficace d'absorption à deux photons, une bonne capacité à générer des espèces réactives de l'oxygène et une fluorescence à deux photons élevée.

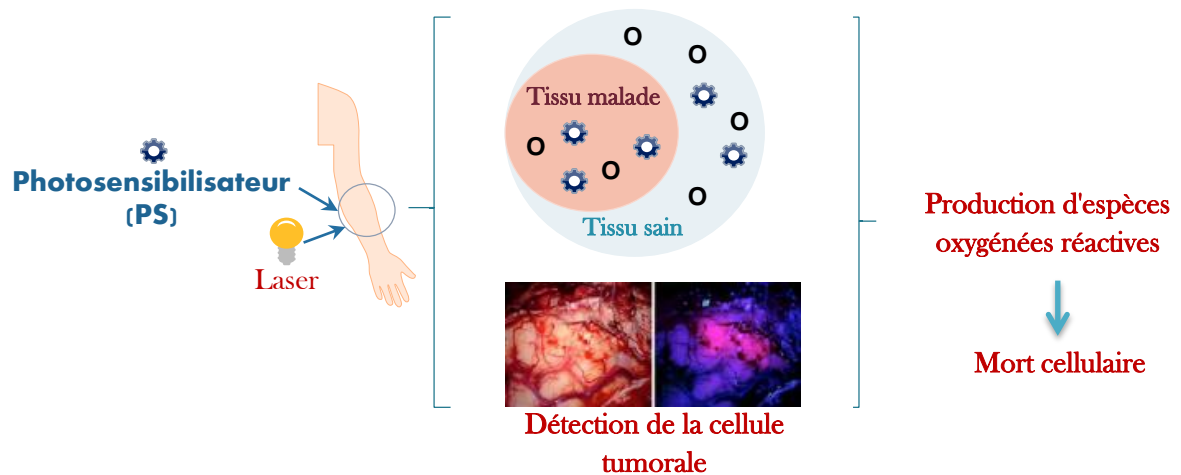


Figure 5. Représentation schématique du principe de la PDT.

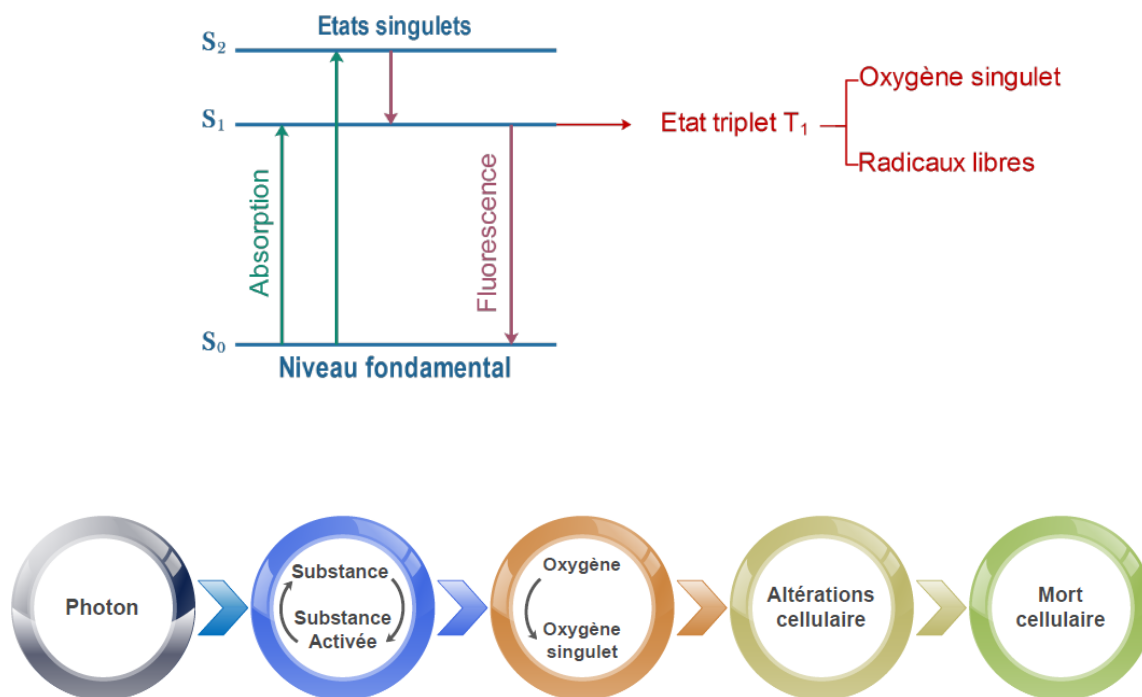


Figure 6. Mécanisme d'action de la thérapie photodynamique.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Le mécanisme d'action de la PDT repose sur une exposition cellulaire à des molécules de photosensibilisateurs exogènes ou endogènes qui sont excitées sous l'action d'une irradiation lumineuse, généralement à des longueurs d'onde dans la région rouge / proche infrarouge, entraînant ainsi la production d'oxygène singulet ou d'autres espèces réactives de l'oxygène qui induisent alors la mort des cellules ciblées (Figure 6).

VI. Relation structure-propriété

En raison de leur grand attrait technologique, la recherche de nouveaux chromophores pour l'A2P a énormément progressé au cours des trois dernières décennies. Après la mise au point des techniques de mesures optiques non linéaires (Z-scan et TPEF), le principal objectif de ce domaine de recherche a été la synthèse de molécules et matériaux présentant des efficacités d'A2P élevées. À l'heure actuelle, les molécules organiques conjuguées riches en électrons π sont à la pointe de la recherche sur l'A2P,³⁴ mais l'établissement de relations structure-propriété reste un besoin essentiel.^{34,35}

Afin d'augmenter l'efficacité d'A2P des systèmes moléculaires, plusieurs approches peuvent être considérées. On peut citer par exemple :

1/ L'introduction de groupes donneurs d'électrons (D) et/ou accepteurs d'électrons (A) dans les structures quadripolaires π -conjuguées, créant un transfert de charge intramoléculaire quadripolaire ayant lieu entre les extrémités et le centre des molécules. Les systèmes quadripolaires,³⁶ se sont avérés plus efficaces que les systèmes push-pull en termes d'A2P, en particulier pour les applications de limitation optique basées sur plusieurs photons.³⁷

2/ L'augmentation de la longueur du système π -conjugué augmente les moments dipolaires de transition à la fois pour les molécules centro-symétriques et non centro-symétriques. Par exemple, l'augmentation de la conjugaison d'un dérivé de dihydrophénanthrène a permis le doublement de sa section efficace.³⁸

3/ La diminution du désaccord entre l'énergie des photons et l'énergie de l'état intermédiaire peut considérablement améliorer la section efficace. Cet effet est appelé ISRE : amélioration de la résonance de l'état intermédiaire. Si l'état intermédiaire est situé à mi-chemin entre l'état fondamental et l'état final, une situation de "double résonance" peut être obtenue, ce qui peut conduire à une amélioration spectaculaire de δ_{A2P} .³⁹

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

4/ L'utilisation de différents états de polarisation de la lumière, par exemple, une lumière polarisée linéairement ou circulairement permet de moduler l'efficacité d'A2P des chromophores organiques.³⁹

Ces différents facteurs peuvent être considérés lors de la conception moléculaire. Cependant, certaines structures sont plus ou moins adaptées à la modulation de ces différents paramètres. Dans ce contexte, des séries de molécules variées ont été proposées ces dernières années. Parmi elles, trois principales familles peuvent être définies :

- les molécules dipolaires : $A-\pi-D$ ^{34, 40, 41}
- les molécules quadripolaires : $A-\pi-D-\pi-A$, $D-\pi-A-\pi-D$, $A-\pi-A-\pi-A$ ou $D-\pi-D-\pi-D$ ^{42,43,44}
- les molécules octupolaires : $D(-\pi-D)_3$, $A(-\pi-A)_3$, $A(-\pi-D)_3$ ou $D(-\pi-A)_3$ (Figure 7)^{45,46,47,48}.

où D et A se réfèrent aux groupes électro-donneurs et électro-accepteurs, respectivement, liés par un pont conjugué π .

Les premières études sur les architectures moléculaires quasi-unidimensionnelles ont montré que l'incorporation de groupes fortement donneurs (D) et / ou fortement accepteurs (A) à travers un squelette conjugué ($-\pi-$) peut conduire à des augmentations substantielles de la section efficace d'A2P, σ .³⁴

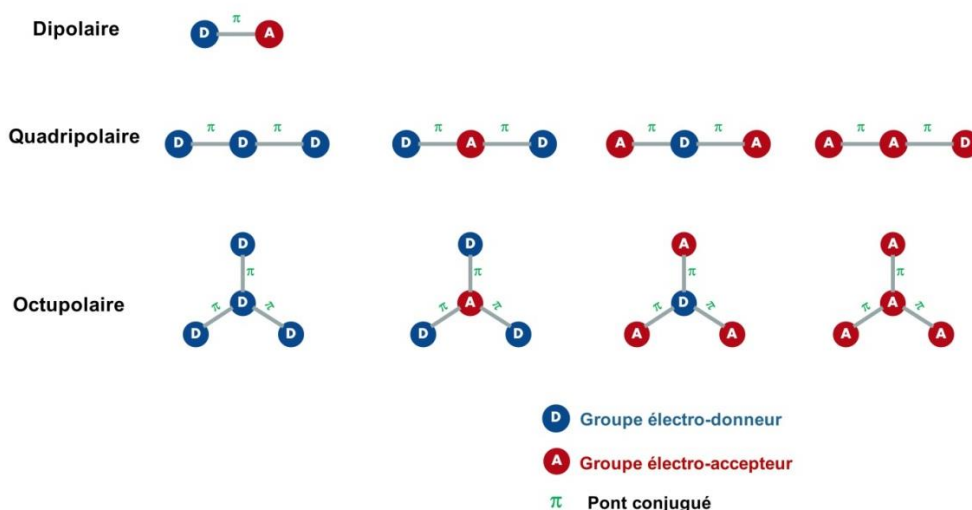


Figure 7. Schématisation de la géométrie des grands types de molécules actives à deux photons.

1. Systèmes dipolaires

Les molécules organiques dipolaires de structures A- π -D peuvent présenter des sections efficaces d'A2P plus ou moins élevées selon les groupes électro-donneurs ou électro-accepteurs utilisés.

L'influence de la force des différents groupes électro-donneurs (ED) et électro-accepteurs (EA) sur la section efficace d'A2P a par exemple été étudiée pour des dérivés du fluorène.⁴⁹ Ces composés ont été largement considérés ces dernières années pour leurs propriétés électriques et optiques intéressantes permettant d'envisager des applications dans les diodes électroluminescentes organiques et dans les dispositifs photoniques.^{50 51}

Il a ainsi été montré que la variation des groupes électro-actifs permet de modifier de façon significative l'efficacité d'A2P de chromophores organiques.

Parmi les groupes ED, on peut noter que la section efficace d'A2P passe de 5,2 GM (ligand neutre, H) à 18,4 GM pour le groupe NH₂ et à 63 GM pour le groupe NPh₂ malgré le pouvoir donneur le plus fort du groupe NH₂. Cette différence est due à l'augmentation du nombre d'électrons π présents dans le groupe NPh₂, contribuant ainsi à une section efficace d'A2P plus élevée. De la même manière, le groupe EA conduisant à la section efficace d'A2P la plus élevée est CN. Par conséquent, l'étude de la relation structure moléculaire–efficacité A2P de différents chromophores est extrêmement importante, car elle permet d'optimiser la section efficace d'A2P en fonction de l'application visée.

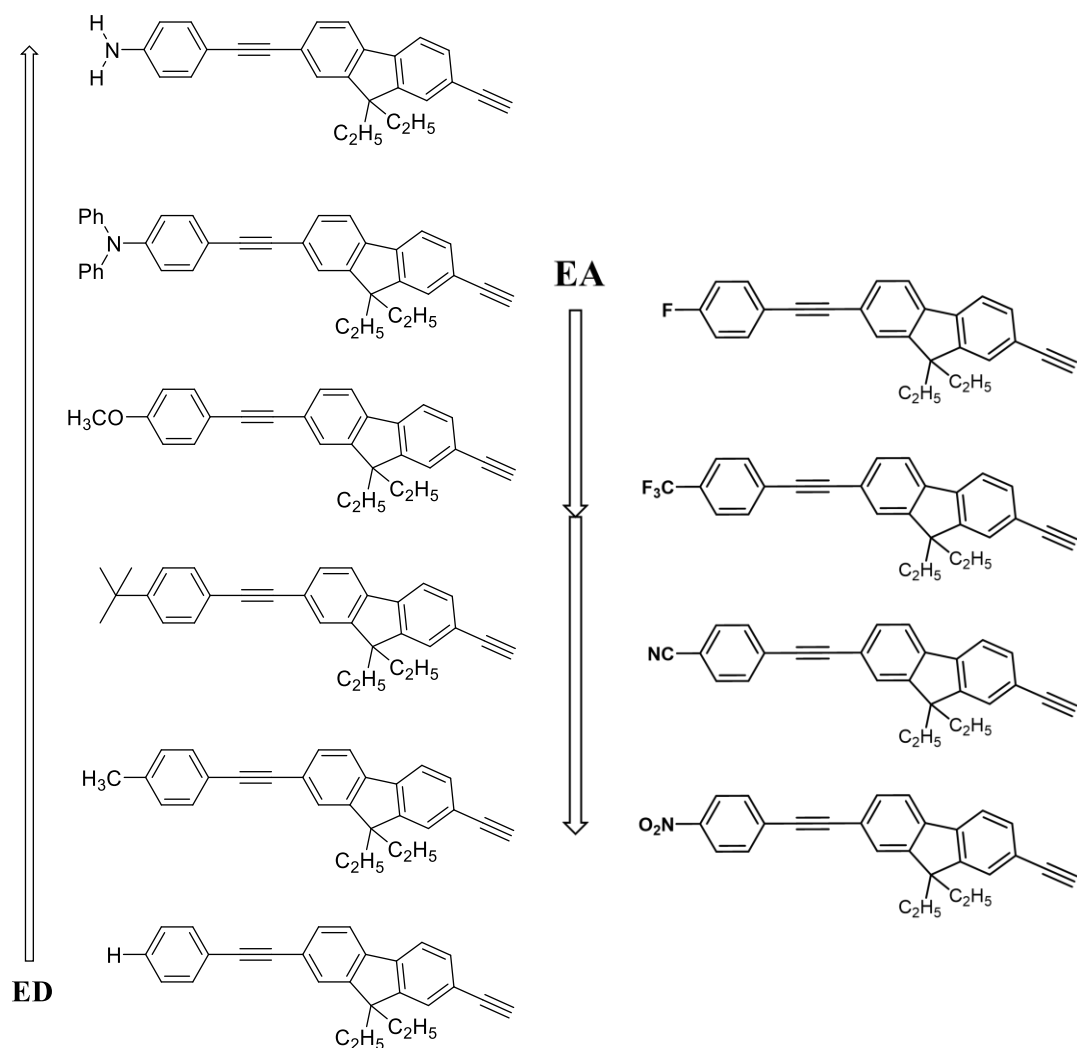


Figure 8. Comparaison de l'efficacité d'A2P en fonction des différents types de substituants EA et ED de ligands éthynyl-fluorène de complexes de platine.

Le même type d'étude a également été mené avec une série de complexes de platine portant des ligands éthynylfluorène diversement substitués (Figure 8).⁵²

Ces travaux ont montré que l'augmentation de la force ED ou EA sur le fluorène augmente de manière significative la valeur de la section efficace d'A2P.

De nombreuses études rapportant des systèmes avec différents groupes donneurs ou accepteurs ont été rapportées dans la littérature, mettant en évidence que les systèmes dipolaires portant des groupes ED présentent en général une meilleure section efficace bi-photonique que ceux portant des groupements EA terminaux.⁵³

2. Systèmes quadripolaires

Les structures quadripolaires ont été montrées expérimentalement⁵⁴ et théoriquement⁴² présenter des sections efficaces d'A2P approximativement un ordre de grandeur supérieures à celles de leurs analogues dipolaires. De plus, les composés quadripolaires ont un rendement quantique de fluorescence plus élevé par rapport aux composés dipolaires correspondants, très probablement à cause de l'annulation des dipôles D-A qui ont tendance à induire une atténuation du transfert de charge de la fluorescence³⁴. Ces rendements quantiques de fluorescence élevés sont intéressants, par exemple, pour les applications mettant en jeu la technologie d'imagerie basée sur la fluorescence excitée à deux photons.^{54,55} De plus, les systèmes centro-symétriques D- π -A- π -D ont été décrits comme étant en général plus efficaces que leurs homologues A- π -D- π -A.⁵³

3. Systèmes octupolaires

Au cours de la dernière décennie, une attention particulière a été accordée aux structures octupolaires push-pull, car elles ont été montrées présenter des sections efficaces d'A2P plus élevées que leurs homologues dipolaires et quadripolaires.^{44,47,49,53}

Des études ont mis en évidence l'existence d'un effet coopératif en absorption à deux photons des branches des systèmes octupolaires.⁵⁶

Plusieurs facteurs peuvent provoquer cet effet coopératif tels que :

- la délocalisation des électrons dans différentes directions
- la conjugaison entière de la molécule via son noyau
- la présence d'un centre de symétrie

Tous ces éléments peuvent renforcer la synergie entre les branches et par conséquent améliorer la section efficace.

En accord avec ce qui a été observé en série quadripolaire, une augmentation de la section efficace est observée pour les systèmes octupolaires possédant un noyau attracteur plutôt qu'un noyau donneur.⁵⁷

Récemment, l'utilisation des *carbo*-mères dans le domaine de l'optique non linéaire a été envisagée, et ils sont en particulier apparus prometteurs pour l'absorption à deux photons.¹⁶

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Cette famille de molécules expansées, ainsi que leurs propriétés sont donc présentées ci-après.

VII. *Carbo*-mères et *carbo*-mérisation

Les molécules et matériaux riches en carbone ont été définis en 1988 par A. de Meijere comme ayant dans leur structure un rapport carbone / hydrogène supérieur à 1.⁵⁸ Les représentants les plus connus de cette famille sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et diverses formes allotropes du carbone telles que le graphène,⁵⁹ les nanotubes de carbone et les fullerènes. Le concept de molécule « enrichie » en carbone a été proposé par R. Chauvin en 1995, avec la définition d'une nouvelle famille de composés appelés *carbo*-mères.⁶⁰

Par définition, les *carbo*-mères sont des molécules expansées, enrichies en carbone par l'insertion formelle d'unités C₂ dans chaque liaison covalente (ou une partie des liaisons) d'une structure de Lewis représentative de toute molécule mère (Schéma 1).

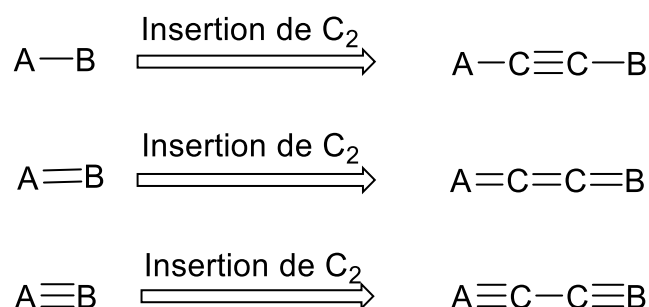


Schéma 1. Principe de *carbo*-mérisation.

Ce processus de *carbo*-mérisation a été tout d'abord illustré pour le benzène.⁶⁰ Le processus de *carbo*-mérisation peut également être appliqué à tout sous-ensemble de liaisons de même type de la molécule parente, ici le benzène, c'est-à-dire soit aux six liaisons C-H (*carbo*-mère périphérique) ou aux six liaisons C-C du cycle (*carbo*-mère de cycle), soit à l'ensemble des liaisons de la molécule, donnant alors le *carbo*-mère total du benzène.

Le *carbo*-mère de cycle du benzène **1c** (Figure 9) est encore inconnu,⁶¹ mais de nombreux dérivés substitués par divers groupements aryle, alcynyle ou alkyle ont été préparés et décrits.^{21,62-64}

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

La molécule $C_{18}H_6$ non substituée **1c** a cependant été étudiée théoriquement au niveau DFT, et les calculs ont montré que le cycle *carbo*-benzène, qui a 18 électrons π et qui est donc aromatique au sens de Hückel, est également aromatique au sens structural, magnétique et énergétique, même si son aromaticité énergétique est environ trois fois inférieure à celle de son parent en C_6 .^{22,65-67}

Le *carbo*-mère périphérique du benzène (Figure 9) ou hexaéthynylbenzène **3** a été décrit expérimentalement mais également étudié à différents niveaux théoriques.⁶⁸⁻⁷⁰

Le *carbo*-mère total du benzène **1d** a également été préparé sous sa forme protégée par des groupements triéthylsilyle.⁷¹

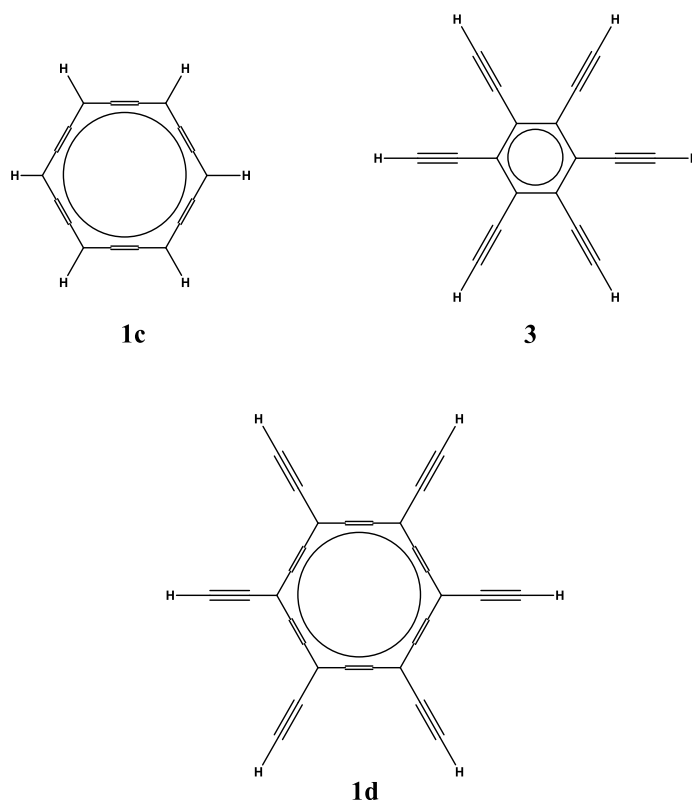


Figure 9. Types de *carbo*-mères du benzène : *carbo*-mère de cycle du benzène désigné sous le nom de *carbo*-benzène **1c**, *carbo*-mère périphérique du benzène **3**, *carbo*-mère total du benzène **1d**.

Le processus de *carbo*-mérisation préserve la forme, la symétrie et la résonance π de la molécule mère, mais il multiplie par trois environ la taille de la molécule.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Les premiers exemples de *carbo*-mère de cycle du benzène ont été préparés par I. Ueda et Y. Kuwatani en 1995,^{62,63} puis de nombreux représentants ont été rapportés par l'équipe du LCC.^{21,64} La plupart des *carbo*-benzènes décrits à ce jour sont des *carbo*-mères de cycle du benzène portant quatre substituants phényle et deux substituants variables de type aryle, alcynyle ou alkyle occupant le plus souvent les positions 1 et 10 du macrocycle en C₁₈.⁶⁴

Plusieurs autres types de molécules *carbo*-mères ont également été étudiés : des *carbo*-mères non aromatiques comme les *carbo*-cyclohexadiènes **4**,^{17,18,20} les *carbo*-butadiènes **5**,⁷²⁻⁷⁴ et les *carbo*-quinoïdes **6**,⁷⁵ mais également très récemment des dérivés poly-macrocycliques, tels qu'un *carbo*-naphthalène **7**,⁷⁶ ou encore des *carbo*-mères de cycle de *para*-oligophénylèneéthynylène (OPE) **8** (Figure 10).⁷⁷ L'expansion de taille induite par la *carbo*-mérisation s'accompagne d'une augmentation de l'étendue de conjugaison π et de la richesse en électrons des molécules, d'une augmentation de la flexibilité et d'une aromaticité énergétique modérée, ce qui confère à ces molécules des propriétés uniques.

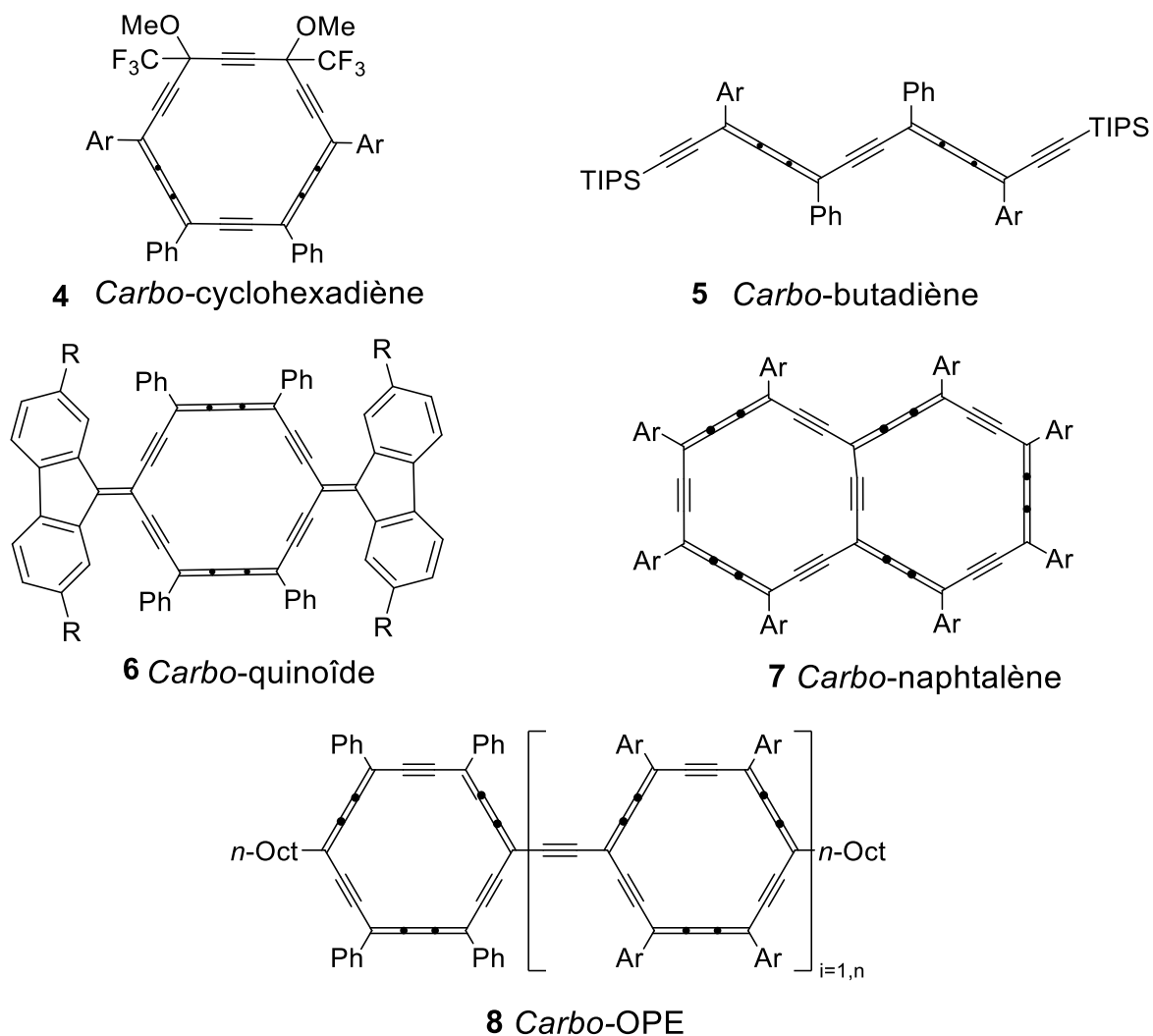


Figure 10. Exemples de molécules *carbo*-mères connues.

VIII. Exemples de *carbo*-mères monocycliques: *carbo*-benzènes

Les *carbo*-mères de cycle du benzène, simplement appelés *carbo*-benzènes, sont les représentants dont la synthèse et les propriétés ont été les plus étudiées. L'étape finale de leur préparation consiste en une aromatisation par élimination réductrice réalisée sur des précurseurs hexaoxy[6]péricyclines.⁷⁸⁻⁸¹

La plupart de ces *carbo*-benzènes portent quatre substituants phényles (substituants spectateurs) et deux substituants variables R pouvant occuper différentes positions sur le macrocycle hexagonal. Ils peuvent en effet occuper les positions 1,4 (*ortho*), 1,7 (*meta*), ou 1,10 (*para*) du macrocycle en C₁₈. De leur position dépendra la stratégie de synthèse utilisée pour préparer les précurseurs [6]péricyclines des *carbo*-benzènes ciblés.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

En effet, plusieurs méthodes de synthèse de ces hexaoxy[6]péricyclines peuvent être proposées, parmi lesquelles quatre ont été plus particulièrement considérées (Schéma 2). Ces macrocyclisations mettent en jeu deux précurseurs qui sont un dinucléophile en C_n , et un diélectrophile en C_{18-n} . On nomme donc classiquement ces réactions : cyclisation $[n+(18-n)]$. Les quatre méthodes qui ont été étudiées sont :

- la stratégie de cyclisation de type $[14+4]$ pour la synthèse des *carbo*-benzènes portant les substituants R en positions 1 et 4 du macrocycle en C_{18} (*ortho*);
- la stratégie de cyclisation de type $[11+7]$ pour la synthèse des *carbo*-benzènes portant les substituants R sur les positions 1 et 7 du macrocycle en C_{18} (*meta*);
- la stratégie de cyclisation de type $[9+9]$ (dans ce cas, le précurseur est mixte, c'est-à-dire qu'il porte une extrémité nucléophile, et une extrémité électrophile) ;
- la stratégie de cyclisation de type $[8+10]$, les deux dernières stratégies donnant accès aux *carbo*-benzènes portant les substituants R sur les positions 1 et 10 du macrocycle en C_{18} (*para*).

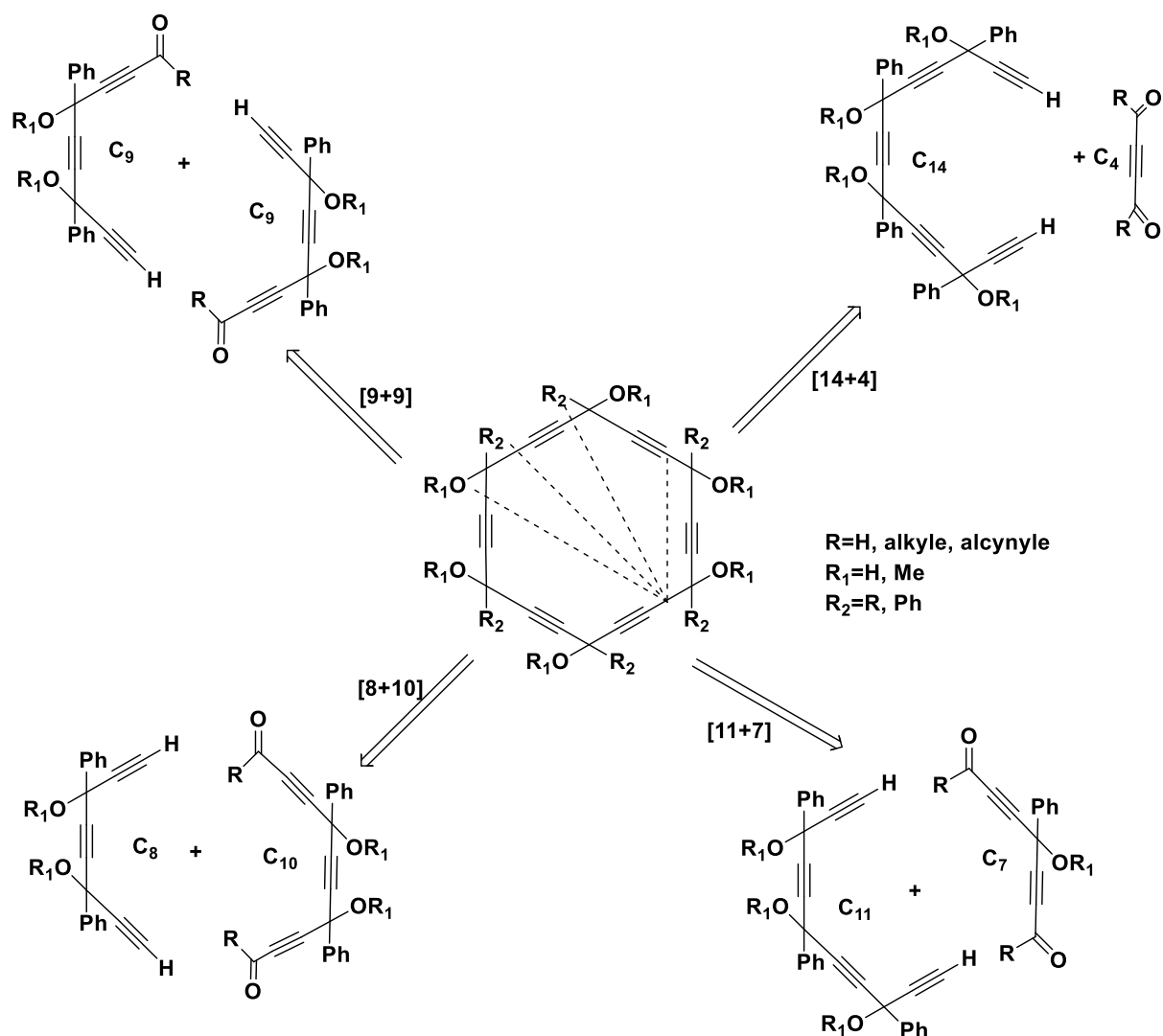


Schéma 2. Les différentes voies de cyclisation envisagées pour la synthèse des hexaoxy[6]péricyclines, précurseurs de *carbo*-benzènes.

1. Les *carbo*-benzènes non ou partiellement substitués

Plusieurs *carbo*-benzènes partiellement substitués ont été décrits comme des molécules stables, alors que le représentant non-substitué **1c** n'a jusqu'à présent pas pu être préparé à cause du manque de stabilité de ses précurseurs de synthèse.⁶¹ Le représentant le « moins substitué » décrit à ce jour est le triaryl-*carbo*-benzène octupolaire **2a** ayant trois sommets non-substitués alternant avec trois sommets à substituants aryle sur le macrocycle en C₁₈ (Figure 11). Il a été décrit par I.Ueda et Y. Kuwatani en même temps que d'autres exemples de *carbo*-benzènes octupolaires.^{62,63}

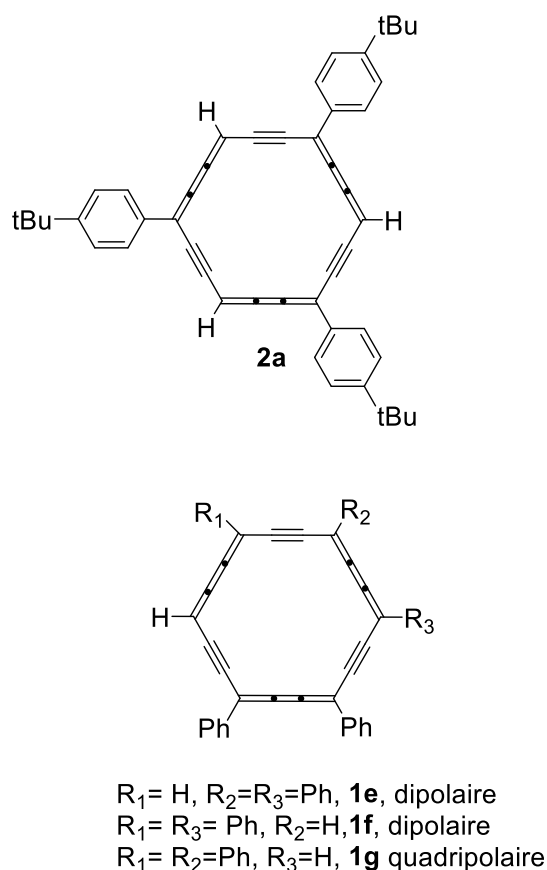


Figure 11. *Carbo*-benzène octupolaire tri-substitué **2a**, et *carbo*-benzènes tétra-substitués **1e-g**.

Des représentants tétrasubstitués ont également été décrits à la fois en série dipolaire (**1e** et **1f**) et en série quadripolaire (**1g**) (Figure 11).^{80,82} Les tétraphényl-*carbo*-benzènes dipolaires **1e** et **1f** ont été préparés à partir des précurseurs [6]péricyclinediols **9a** et **9b**, par des voies de cyclisation [14+4] et [11+7] respectivement, ces dernières conduisant aux macrocycles visés avec de faibles rendements.^{80,82-85} Le précurseur **9c** du *carbo*-benzène **1g** quadripolaire a été obtenu avec un rendement plus élevé (environ 30%) par une voie de cyclisation [8+10] (Schéma 3).⁸²

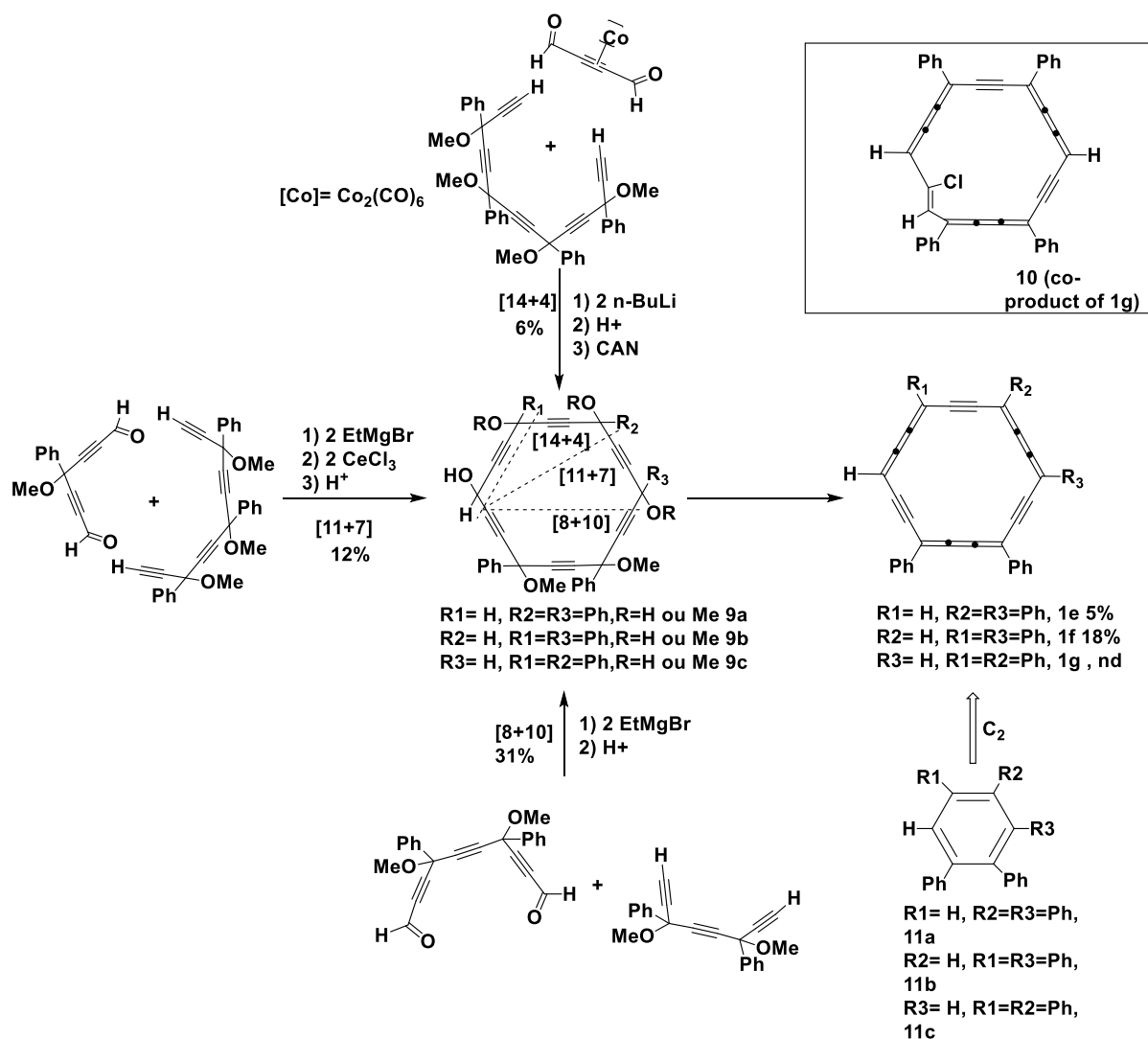


Schéma 3. Synthèse des trois régioisomères **1e**, **1f** et **1g** du tétraphényl-*carbo*-benzène.

Les réactions mises en jeu d'addition de dinucléophiles diacétyléniques sur des diélectrophiles de type dialdéhydes ont été effectuées par l'utilisation d'organo-lithiens, -cériens ou -bromomagnésiens. Les *carbo*-benzènes **1e** et **1f** ont ensuite été isolés purs après aromatisation réductrice par traitement avec $\text{SnCl}_2 / \text{HCl}$,⁸⁰ tandis que **1g** a été obtenu en mélange avec un produit secondaire **10** résultant de l'addition de HCl sur une des triples liaisons du macrocycle.⁸² En l'absence de HCl, la formation de **10** peut être évitée, mais la réaction est alors plus lente, et il y aura donc une diminution du rendement à cause de la formation plus importante de polymères.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Les trois régioisomères **1e-g** du tétraphényl-*carbo*-benzène sont stables et présentent des caractéristiques physico-chimiques similaires, telles que des spectres d'absorption UV-vis comparables ($\lambda_{\max} = 441 \pm 3$ nm) et des signaux similaires en RMN ^1H pour les noyaux directement liés au macrocycle $\text{H}_{\text{C}_{18}}$ ($\delta_{1\text{H}} = 9,80 \pm 0,06$ ppm) ainsi que pour les protons *ortho* des substituants phényles, qui sont très déblindés en raison du courant de cycle diatropique induit par l'aromaticité du macrocycle en C_{18} ($\delta_{1\text{H}} = 9,53 \pm 0,03$ ppm). Les molécules parentes, non expansées, de tétraphénylbenzène **11a-c** sont connues.^{83,84,86} **11a** a été décrit présenter des propriétés de photoluminescence améliorées par aggrégation,⁸³ alors que ni son *carbo*-mère **1e** ni les regioisomères **1f** et **1g** sont luminescents, comme la plupart des *carbo*-benzènes (Schéma 3).

2. Les *carbo*-benzènes hexa-homo-substitués

Outre les exemples **2a** et **1e-g** ci-dessus, la plupart des *carbo*-benzènes connus sont entièrement substitués, c'est-à-dire hexa-substitués. Peu d'entre eux sont hexasubstitués par le même substituant, c'est-à-dire hexa-homo-substitués : le représentant hexaphényle **1h** a été préparé d'abord en 16 étapes par une stratégie de cyclisation [11+7] par I. Ueda *et coll.* (Schéma 4),^{62,63} et plus tard par une stratégie de synthèse alternative [14+4] en neuf étapes par l'équipe.⁸⁷

L'hexaphénylbenzène parent **12** a notamment été utilisé comme précurseur pour la synthèse de l'hexabenzocoronène (HBC) par une réaction de type Scholl (Schéma 4).⁸⁸ Parmi plusieurs applications, ce fragment de graphène nanométrique a été, par exemple, décrit récemment comme étant une source de carbone efficace pour la fabrication de points quantiques photoluminescents.⁸⁹

Très récemment, l'analogue plus soluble de **1g** : l'hexa-*n*-pentyl-*carbo*-benzène **1i** a également été préparé par une stratégie de cyclisation [8 + 10], impliquant un triyne C_8 comme dinucléophile et une dicétone C_{10} (au lieu d'un dialdéhyde, voir Schéma 4) comme diélectrophile.⁷⁶

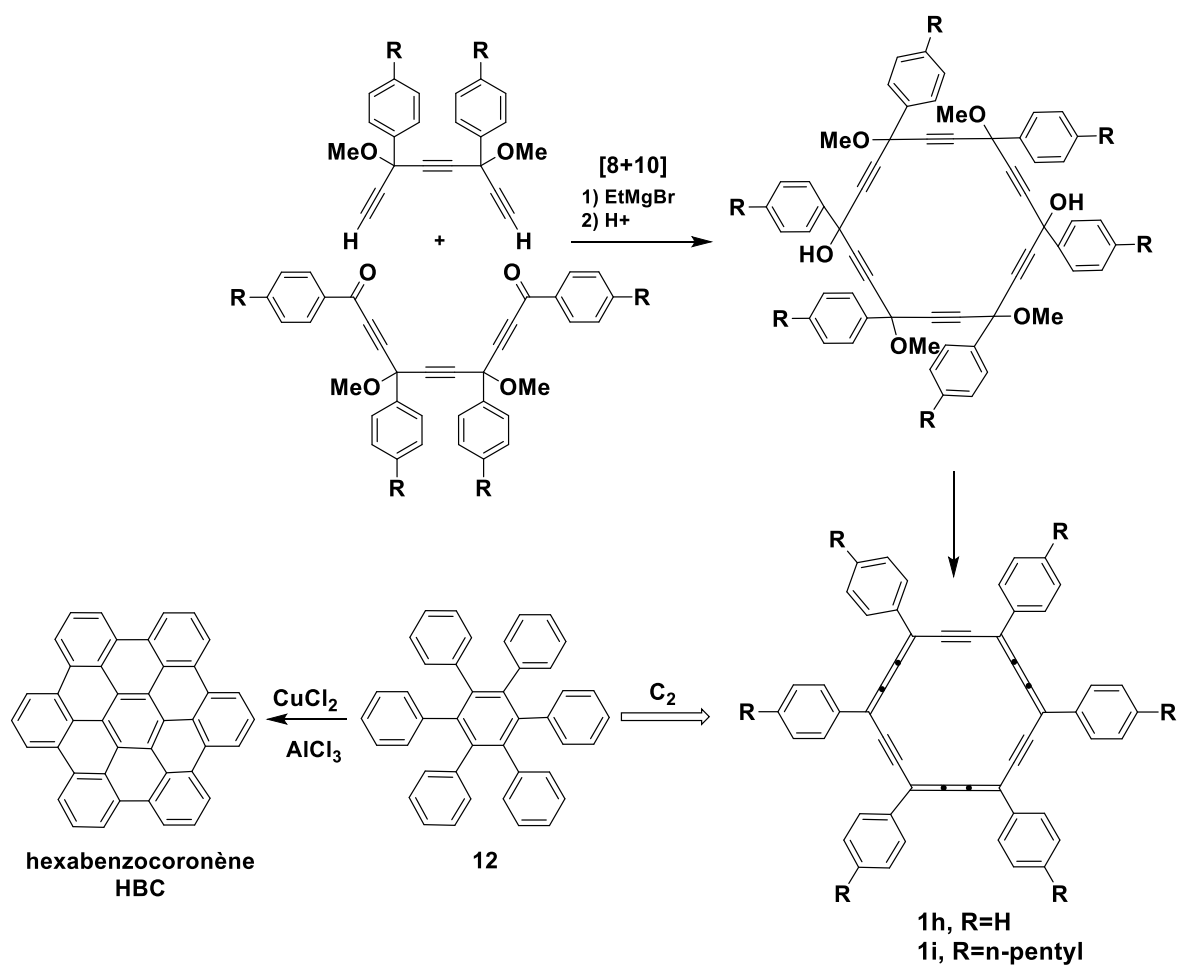


Schéma 4. *Carbo*-benzènes haxa-homo-substitués et molécules parentes.

En 2007, l'hexa-(triéthylsilyléthynyle)-*carbo*-benzène **1j** version protégée du *carbo*-mère total du benzène **1d**, a été rapporté.⁷¹ La préparation de cet unique exemple de *carbo*-benzène hexa-homo-substitué non-arylé a nécessité la mise au point d'une procédure d'aromatisation adaptée à partir de l'hexaoxy-hexaalcyne-[6]-péricyclyne **9d** impliquant une coordination transitoire de plusieurs triples liaisons (non définies) par du $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ avant un traitement par $\text{SnCl}_2 / \text{HCl}$, ce système réducteur étant improductif sur **9d** non complexé (Schéma 5). L'absence de substituants aryle sur les sommets de **9d** a en effet nécessité de préparer un complexe intermédiaire de type Nicholas pour faciliter l'élimination réductrice et permettre la formation du *carbo*-benzène **1j**.

Le traitement de **1j** avec du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) a été testé afin d'obtenir le *carbo*-mère total déprotégé du benzène **1d** (Figure 9), mais ce dernier n'a pas pu être isolé, probablement en raison de l'insolubilité de cette cible C_{30}H_6 .

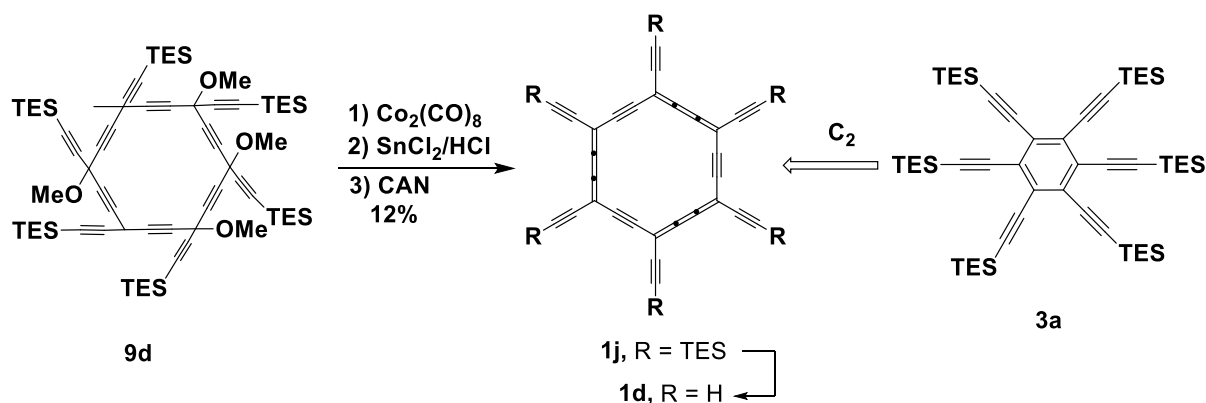


Schéma 5. Hexaéthynyl-*carbo*-benzène protégé **1j**, *carbo*-mère total du benzène et son parent hexaéthynylbenzène protégé **3a**, TES = SiEt₃.

Des calculs *Ab initio* et DFT ont montré que le caractère aromatique de **1d** est semblable à celui de n'importe quel *carbo*-benzène, bien que légèrement inférieur du point de vue critère magnétique (valeurs NICS au centre du cycle : - 17,8 ppm pour **1d** contre - 19,8 ppm pour le *carbo*-benzène non substitué C₁₈H₆ **1j**).^{22,65-67} **1d** est également le *carbo*-mère de cycle de l'hexaéthynylbenzène **3**, décrit par Vollhardt *et coll.* par déprotection du précurseur hexasilylé **3a**,⁶⁸ et qui a été utilisé pour la préparation de déhydrobenzo[14]annulènes en forme d'hélice.⁹⁰

Récemment, une nouvelle série de *carbo*-benzènes hexa-homo-substitués a été envisagée dans l'équipe ; l'hexa-tert-butyl-*carbo*-benzène (C₁₈tBu₆), dont la synthèse est détaillée dans la partie (3.a) pour présenter toute la série hydrocarbonée ensemble.

3. Les *carbo*-benzènes hexa-hétéro-substitués

Outre les *carbo*-benzènes hexa-homo-substitués **1h**, **1i**, **1j**, la plupart des autres représentants portent deux types de substituants au moins, l'un correspondant à des groupes phényle. La plupart des *carbo*-benzènes connus sont en effet tétraphénylés, et portent des substituants plus ou moins fonctionnels sur les sommets opposés 1,10, à savoir sur les positions *para* du macrocycle hexagonal. Alors qu'un seul exemple de *carbo*-benzène *p*-hétéro-disubstitué dipolaire a été décrit,^{80,85} de nombreux *carbo*-benzènes *p*-homo-disubstitués quadripolaires ont été rapportés.²¹

Le pyridyl-anisyl *carbo*-benzène dipolaire push-pull **1k** a été ciblé pour ses propriétés optiques non linéaires de second ordre préalablement calculées au niveau théorique.⁸⁰

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Le précurseur [6]péricyclynetétraol totalement dissymétrique ⁸⁰ **9h** a été synthétisé par une étape de cyclisation [14 + 4] entre le pentayne **13** et le dibenzoylacétylène **14** (Schéma 6), puis converti en *carbo*-benzène dipolaire **1k** faiblement soluble avec un rendement de 16 % par traitement avec SnCl₂ / HCl. Les propriétés ONL de **1k** ont été étudiées expérimentalement par des mesures de l'hyperpolarisation quadratique induites par champ électrique (EFISH), et son hyperpolarisabilité a également été estimée à environ ca. $\beta \approx 66 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ^{80,85}, par des calculs ZINDO. ⁹¹

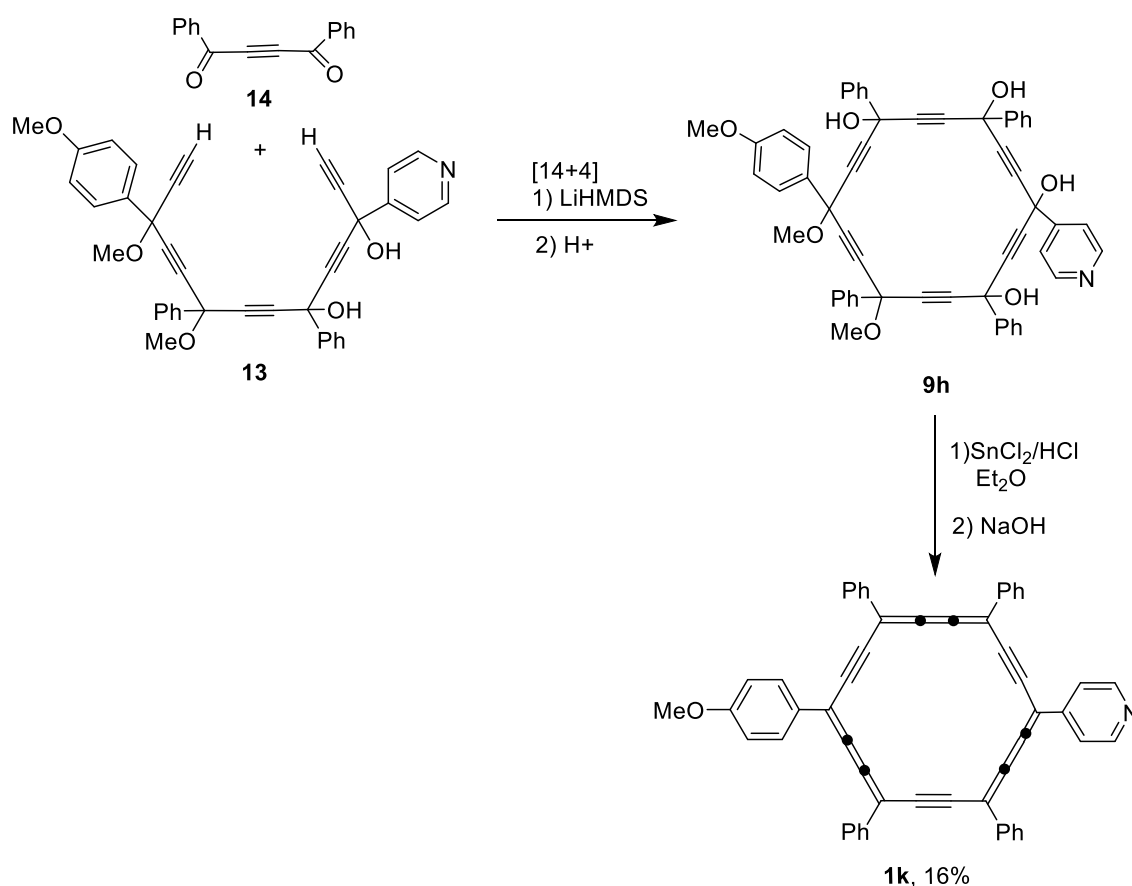


Schéma 6. Synthèse du *carbo*-benzène dipolaire push-pull **1k** via une macrocyclisation [14+4].

Parmi les nombreux *carbo*-benzènes homo-disubstitués quadripolaires, le *p*-diéthynyl-*carbo*-benzène protégé **1l** est le seul représentant qui a été préparé par une approche [14 + 4] dans laquelle les substituants exocycliques triméthylsilyléthynyle sont introduits à un stade précoce de la synthèse, c'est-à-dire sur le précurseur en C₁₄ **15** (Schéma 7).

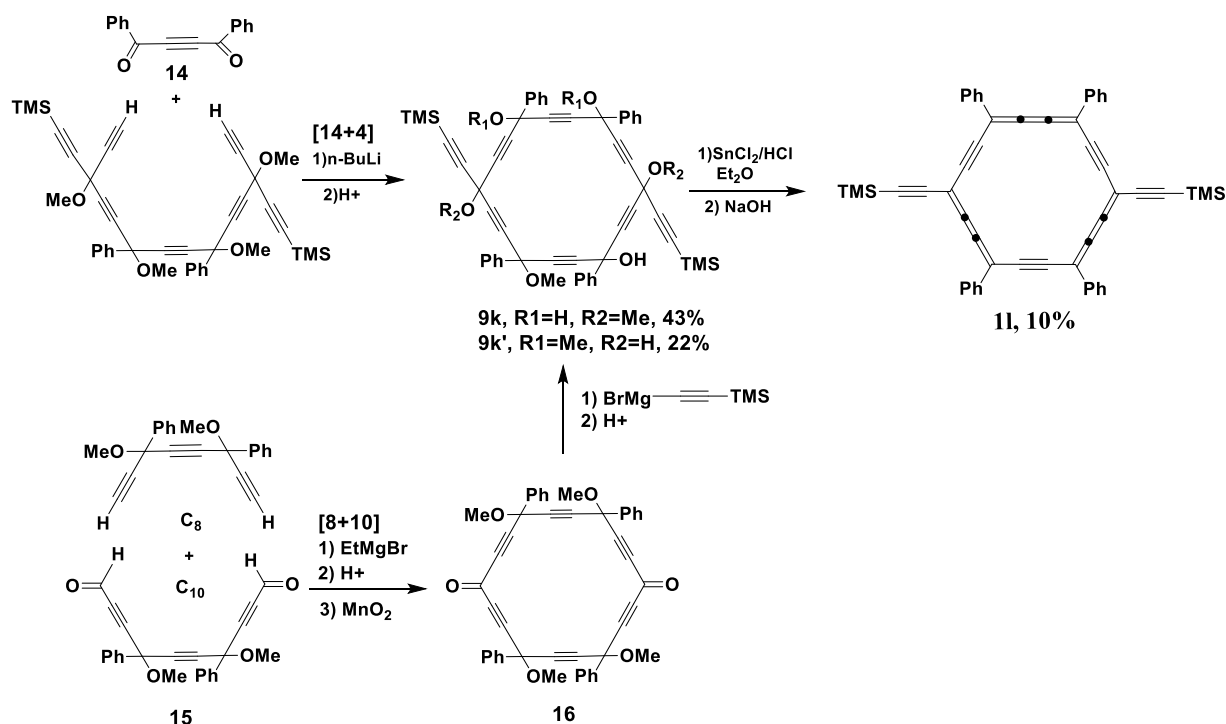


Schéma 7. Les voies [8+10] et [14+4] vers le *p*-diéthynyl-*carbo*-benzène **11**.

L'étape de macrocyclisation [14+4] s'est révélée très efficace dans ce cas, ce qui a permis d'isoler **9k** avec un rendement de 43 %, ⁸⁰ mais la plupart des autres *carbo*-benzènes quadripolaires ont été préparés à partir de la [6]péricyclinedione clé **16**, elle-même obtenue par la voie de cyclisation optimale de type [8+10] (parce que tardivement divergente) entre le triyne en C₈ et le dialdéhyde en C₁₀. ⁸¹ En effet, les *carbo*-benzènes centro-symétriques sont facilement accessibles à partir du précurseur [6]péricyclinedione clé **16** en deux étapes (Schéma 7) : ⁸¹ une double addition nucléophile d'organo-lithien ou -bromomagnésien suivie d'une aromatisation réductrice du [6]péricyclynediol résultant par traitement avec SnCl₂/HCl. ²¹

Cette stratégie en deux étapes à partir de la [6]péricyclinedione **16** a d'abord été testée pour la préparation du [6]péricyclynediol **9k'**, ⁸⁰ analogue de **9k** précédemment obtenu par l'approche [14+4], avant d'être appliquée à la préparation de deux catégories de *carbo*-benzènes quadripolaires : (a) les représentants hydrocarbures ou leur version silylée comme **11**, et (b) les dérivés oxygénés ou azotés.

a. Les *carbo*-benzènes hydrocarbonés

En dehors du diéthynyl-*carbo*-benzène **1l** décrit ci-dessus et obtenu suivant deux voies de synthèse différentes, de nombreux *carbo*-benzènes tout hydrocarbonés ont été préparés à partir de la [6]péricyclinedione **16** suivant la stratégie en deux étapes présentée dans le Schéma 7. Deux *carbo*-benzènes à substituants fluorényle **1a** et éthynylfluorényle **1b** (présentés en introduction), ont été ainsi préparés dans le but d'étudier leurs propriétés d'A2P.¹⁶ Ces *carbo*-benzènes sont solubles dans les solvants organiques classiques tels que le THF ou le chloroforme, grâce aux groupements alkyle portés par les substituants fluorényle, mais ils se sont avérés être très faiblement fluorescents.

Très récemment, toute une série de *carbo*-benzènes à substituants alkyle a été préparée dans le but d'étudier l'effet de la longueur de chaîne sur la solubilité des *carbo*-benzènes, celle-ci étant en effet généralement très faible. L'introduction de substituants bis-di-tert-butylphényle sur le *carbo*-benzène **1n** récemment décrit n'a permis d'améliorer que très peu la solubilité des *carbo*-benzènes (Schéma 8).⁸⁷

L'introduction directe de substituants alkyle sur le macrocycle en C₁₈ a donc été envisagée, et différentes longueurs de chaîne, de éthyle à eicosyle, ont été considérées.⁹²⁻⁹⁴ Ces dialkyl-*carbo*-benzènes **1o-t** (Schéma 8) ont été préparés suivant la procédure en deux étapes précédemment décrite par addition d'alkyl-bromo-magnésiens ou alkyllithiens/cériens suivie de l'étape d'aromatisation réductrice. Dans le cas des alkylmagnésiens, une réaction secondaire de réduction partielle des groupements carbonyle de **16** a été observée, conduisant à la formation des péricyclynols **9u,v,x,y**, qui ont pu être convertis en *carbo*-benzènes mono-alkylés correspondants **1u,v,x,y**.

Cette étude a permis de montrer que l'introduction directe de chaînes alkyles sur le noyau *carbo*-benzène a un effet beaucoup plus prononcé sur leur solubilité que l'introduction de chaînes alkyles sur les substituants aryle. La solubilité augmente progressivement quand la longueur de chaîne augmente d'éthyle jusqu'à octyle et tétradécyle, et diminue quand la chaîne devient plus longue (cas du eicosyle). L'introduction de chaînes partiellement perfluorées (**1s** et **1y**) n'a pas permis d'améliorer la solubilité plus que les chaînes alkyles.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

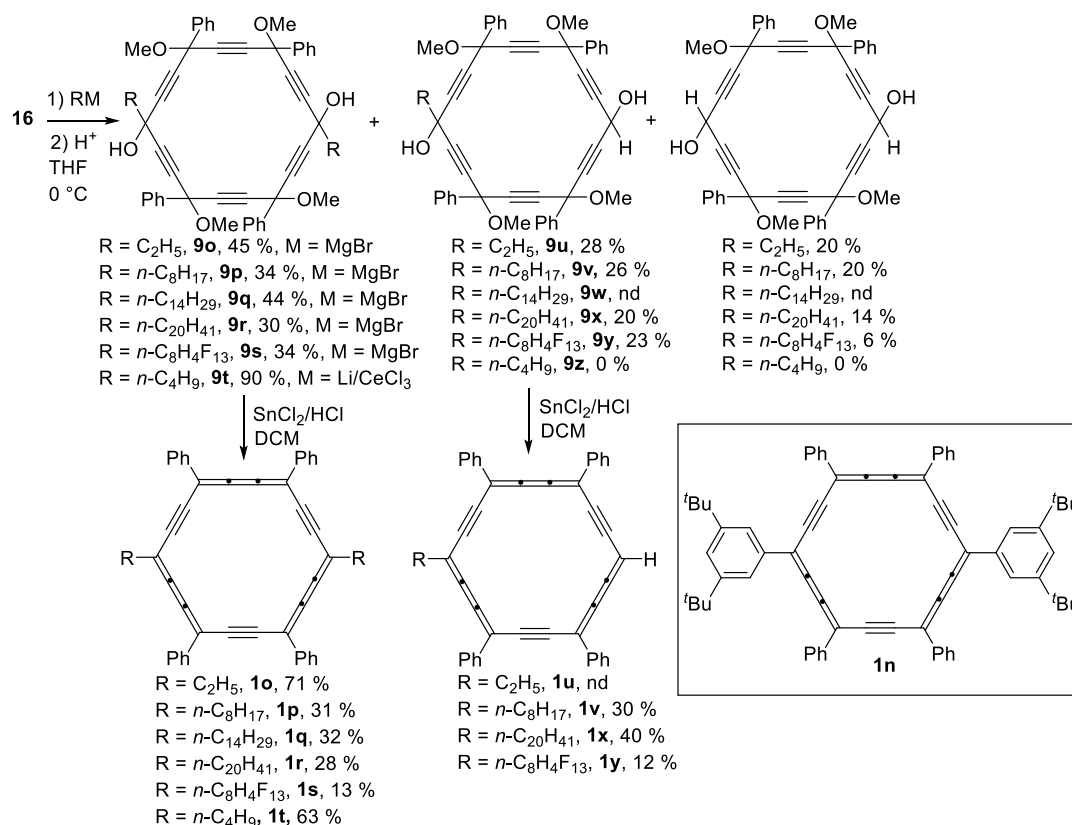


Schéma 8. *Carbo*-benzènes ciblés pour leur solubilité : bis-diterbutylphényl-*carbo*-benzène **1n**, dialkyl-*carbo*-benzènes **1o-t** et analogues monoalkylés **1u,v,x,y**.

Dernièrement, une nouvelle série de *carbo*-benzènes tout hydrocarbonés a été envisagée ; l'hexa-tert-butyl-*carbo*-benzène (C₁₈tBu₆) et ses trois analogues partiellement phénylés (C₁₈tBu_mPh_{6-m}; m = 4, 2).⁹⁵

La synthèse des [6]péricyclodiolés tertbutylés **9aa**, **9ab**, **9ac**, **9ad** a été envisagée par macrocyclisation [8 + 10] des dicétones **15aa**, **15ab** et **15ac** avec les triynes correspondants (Schéma 9). Les produits cibles ont ainsi été obtenus avec des rendements allant de 14 à 36 % en utilisant LiHMDS comme base.

La réduction de **9aa**, **9ab**, **9ac**, **9ad** avec SnCl₂ / HCl dans CH₂Cl₂ à température ambiante a donné les *carbo*-benzènes correspondants **1aa**, **1ab**, **1ac**, **1ad** décorés de deux à six groupes *tert*-butyle (Schéma 9).

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Les propriétés structurales, spectroscopiques et électrochimiques de cette nouvelle série de *carbo*-benzènes ont été comparées à celles de la référence hexaphénylée. Il a été démontré que l'accrochage de substituants *t*Bu sur le macrocycle en C₁₈ améliore la stabilité et la solubilité, mais également qu'elle modifie considérablement l'absorption UV / Vis (λ_{\max} = 379 nm contre 472 nm pour C₁₈Ph₆) et les propriétés redox ($E_{1/2}$ = - 1.36 contre - 0.72 V pour C₁₈Ph₆).⁹⁵

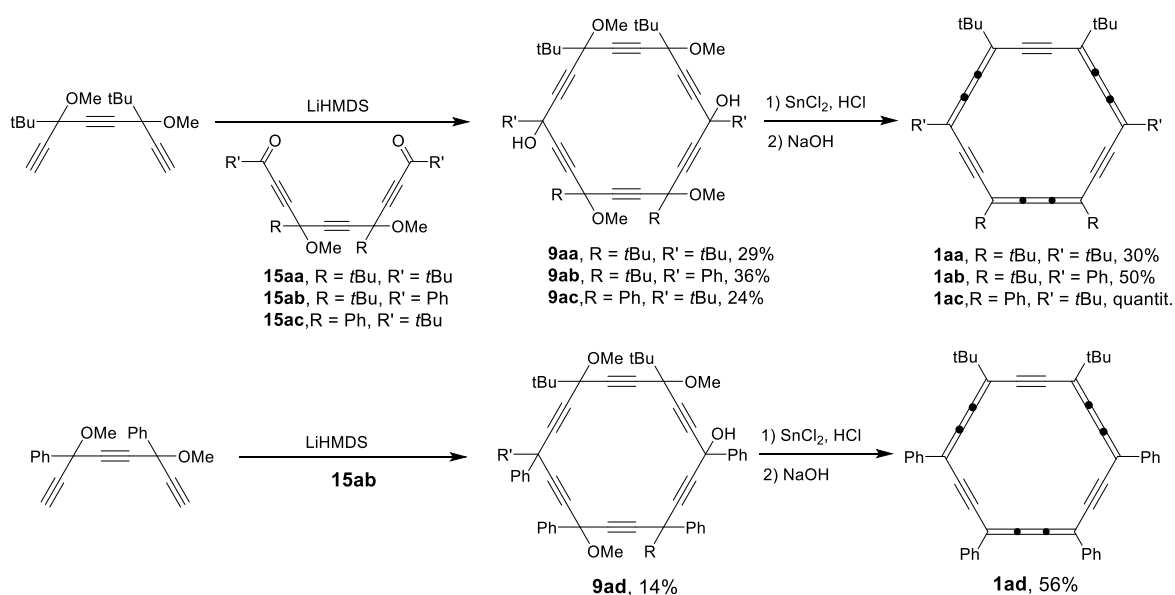


Schéma 9. Synthèse des *carbo*-benzènes tert-butylés.

b. Les *carbo*-benzènes oxygénés et azotés

Différents tétraphényl-*carbo*-benzènes quadripolaires à substituants oxygénés ou azotés ont également été préparés et étudiés dans le cadre de différentes collaborations. Le dianisyl-*carbo*-benzène **1ae** a été le premier *carbo*-benzène ciblé pour l'étude de ses propriétés d'A2P.¹⁷ Sa molécule parente **17**, décrite comme étant un chromophore fluorescent ayant des propriétés d'A2P,⁹⁶ a motivé la synthèse de son *carbo*-mère de cycle, qui a été préparé suivant la méthode classique en deux étapes à partir de **16**.¹⁷

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Dans ce cas particulier, deux produits secondaires ont été isolés lors de l'aromatization réductrice du [6]péricyclynediol **9ae** : le dihydro-*carbo*-benzène **18**, et le *carbo*-cyclohexadiène **4aa** (Schéma 10).

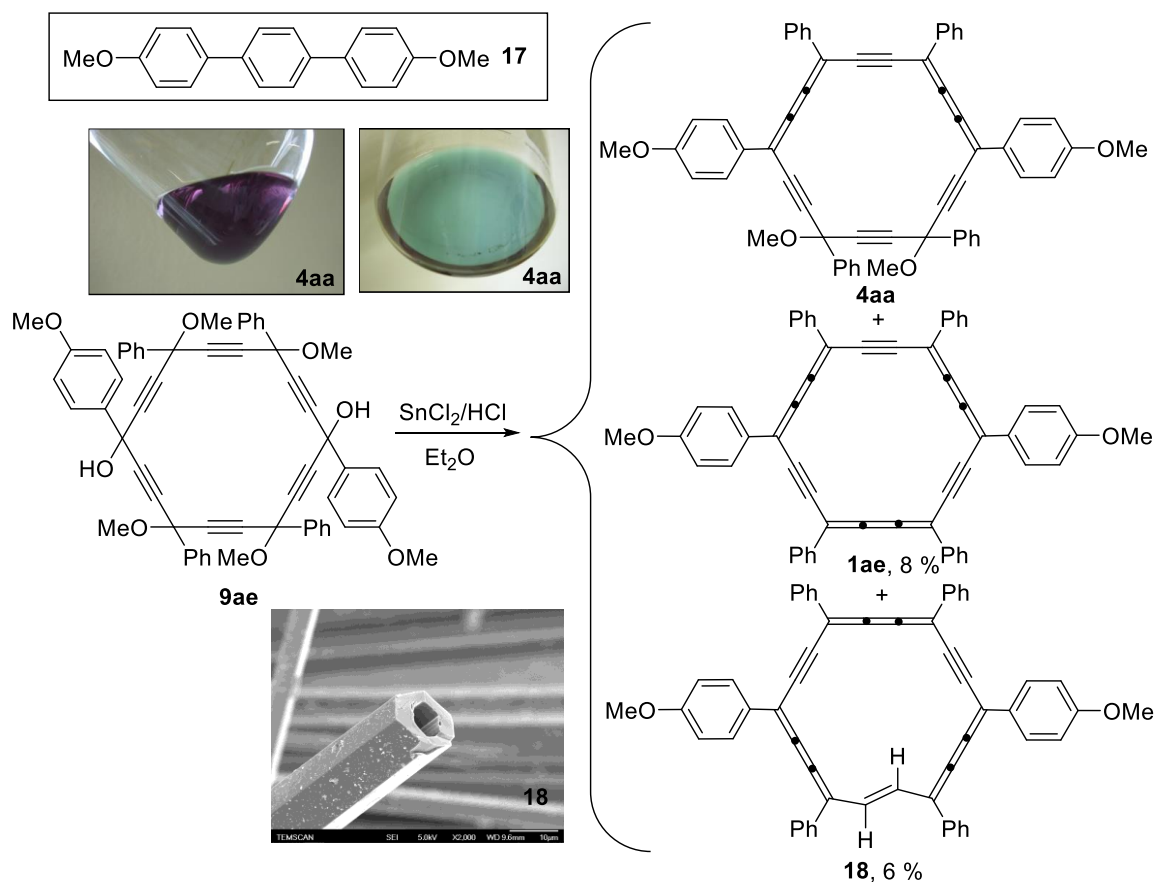


Schéma 10. Aromatisation du dianisyl[6]péricyclynediol **9ae** : formation du *carbo*-benzène **1ae**, du dihydro-*carbo*-benzène **18** et du *carbo*-cyclohexadiène **4aa**.

Ces deux molécules *carbo*-mères ont des propriétés originales remarquables : une capacité à cristalliser spontanément sous forme de micro-cristaux tubulaires de section hexagonale pour **18**, et une propriété de dichromisme en solution pour **4aa**. Le *carbo*-benzène ciblé **1ae** s'est avéré pour sa part être très faiblement fluorescent et très peu soluble, ce qui n'a pas permis d'étudier ses propriétés d'A2P par les méthodes classiques.

Des *carbo*-benzènes quadripolaires azotés, analogues du *carbo*-chromophore dianisyle **1ae**, ont été ciblés dans le cadre d'une étude fondamentale concernant l'effet de substituants fortement donneurs sur le cycle *carbo*-benzène déjà riche en électrons π sur la stabilité et les propriétés physico-chimiques de ces molécules, notamment sur leurs propriétés d'absorption et sur leurs propriétés redox.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Toute une série de *carbo*-benzènes à substituants azotés plus ou moins fortement donneurs a ainsi été préparée et entièrement caractérisée.^{97,98}

Dans cette série de *carbo*-benzènes, les atomes d'azote sont conjugués au macrocycle à travers deux types de liens : un lien cyclique aromatique de type *para*-phénylène ou un lien éthényl(éthynyl)ène (représentés en bleu sur la Figure 13). Tous ces *carbo*-benzènes **1af-1ak** ont été préparés par la méthode classique en deux étapes à partir de la [6]péricyclodione **16**.

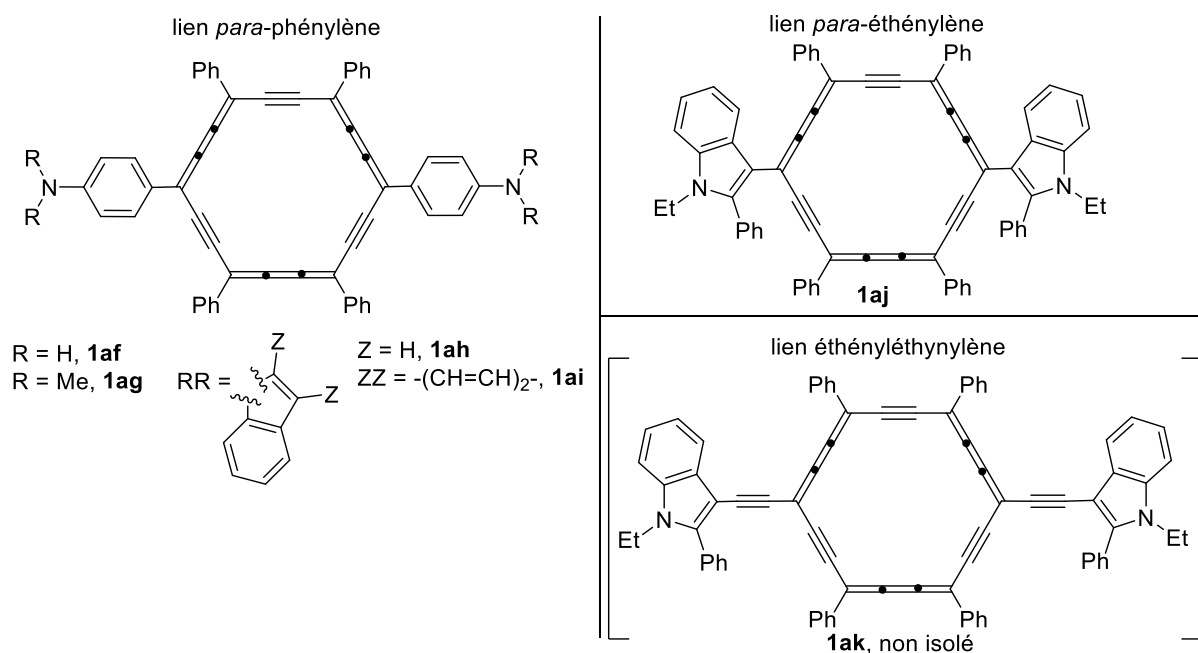


Figure 13. Deux séries de *carbo*-benzènes azotés : à lien *p*-phénylène (gauche), à lien *p*-éthényl(éthynyl)ène (droite).

Les *carbo*-benzènes **1af-1ai** à lien *p*-phénylène aromatique sont tous stables, alors que ceux à lien éthényl(éthynyl)ène sont peu stables comme **1aj** ou même trop instables pour pouvoir être isolés (cas de **1ak**). L'effet donneur des substituants azotés a donc une plus grande influence sur la stabilité de ces molécules quand les atomes d'azote sont conjugués au macrocycle à travers un lien éthényl(éthynyl)ène non aromatique qu'à travers un lien cyclique et aromatique de type *p*-phénylène. En effet, ce dernier étant aromatique, il sert « d'isolant » entre l'atome d'azote donneur et le cycle *carbo*-benzène et diminue donc l'effet donneur ressenti par le macrocycle en C₁₈.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Le *carbo*-benzène **1af** a également été étudié pour ses propriétés de conducteur moléculaire dans le cadre d'une collaboration avec le Prof. Eric Borguet à Philadelphie (Section IX.3).

IX. Exemples de *carbo*-mères poly-macrocycliques: *carbo*-naphtalènes et *carbo*-OPE

1. Les *carbo*-naphtalènes

Alors que les fragments moléculaires acycliques et unicycliques d' α -graphyne ont été illustrés par les *carbo*-oligoacétylènes,⁷⁴ et les *carbo*-benzènes,²¹ un premier fragment bicyclique fusionné a été envisagé avec la préparation d'un *carbo*-naphtalène.⁷⁶

En vue d'assurer à la fois la stabilité et la solubilité, la cible sélectionnée par notre équipe en 2015 était l'octa (*p*-*n*-pentylphényl)-*carbo*-naphtalène **7a**.⁷⁶ Le dérivé C₃₂Ar₈ a été obtenu par une stratégie de synthèse en 19 étapes mettant en jeu des méthodes inspirées de celles utilisées pour la synthèse de *carbo*-benzènes, ou spécifiquement conçues pour la présente cible. Les hexaoxy-[6]péricyclines classiquement utilisées pour préparer les *carbo*-benzènes^{79,81} suggèrent que **7a** pourrait être généré à partir de décaoxy[4,4,0]péricyclines, ou *carbo*-décalines, telles que **16aa** (Schéma 12).

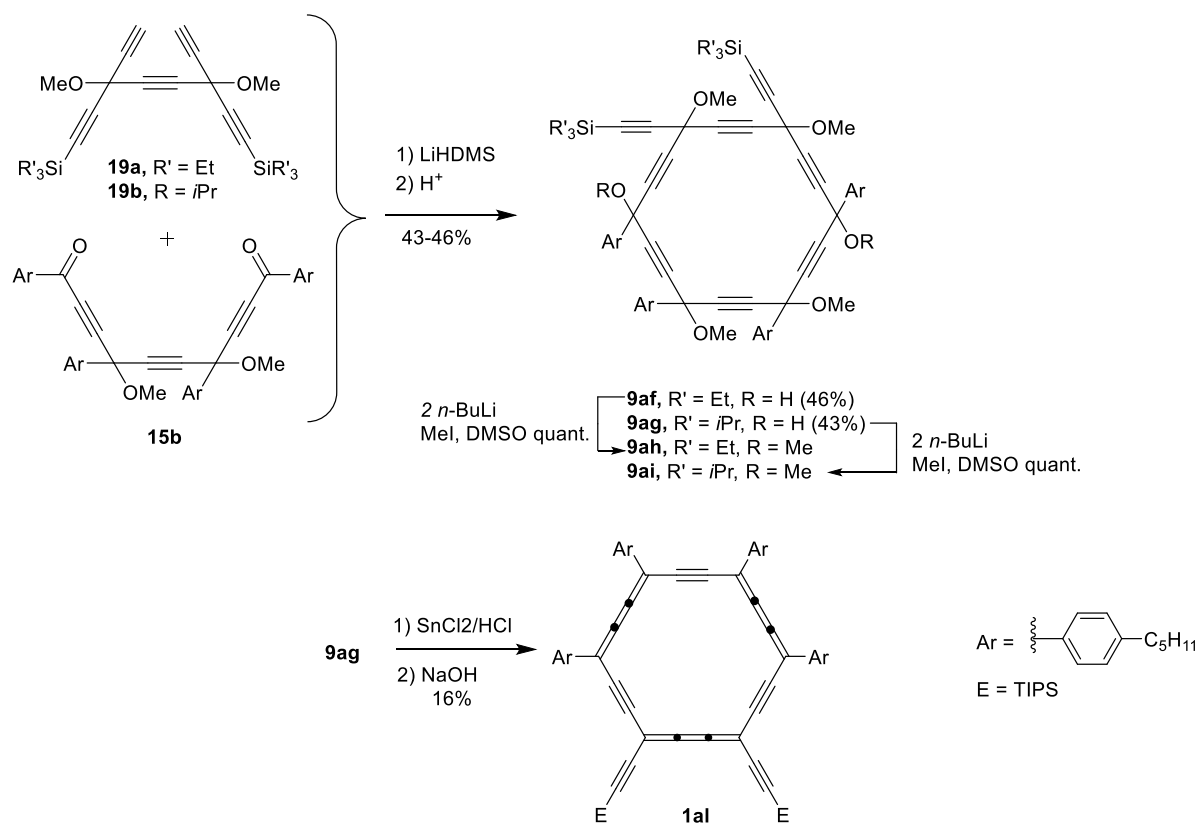


Schéma 11. Synthèse de l'*o*-dialcynyl-*carbo*-benzène **1al**.

Dans des conditions de réaction spécifiques, les pentaynes **19** réagissent avec la dicétone **15b** pour donner les [6]péricyclenediols **9af**, **9ag** avec un rendement d'environ 45 % (Schéma 11). Le traitement de **9ag** avec SnCl₂ / HCl a permis d'isoler le *o*-dialcynyl-*carbo*-benzène **1al** avec un rendement de 16 % (Schéma 11).

La O-méthylation de **9af**, **9ag** en éthers **9ah**, **9ai** suivie d'une protodésilylation a donné le diéthynyl-[6]péricyclène **16a** (Schéma 12). La réaction de **16a** avec la dicétone en présence de LiHMDS a produit la *carbo*-décالية **16aa** avec un rendement de 26 % (mélange théorique de 130 diastéréoisomères). L'aromatisation réductrice de **16aa** a finalement conduit au *carbo*-naphtalène **7a**, qui a été isolé avec un rendement de 7 % sous la forme d'un solide bleu peu soluble. Ce solide s'est révélé suffisamment stable pour être exposé à l'air et à la lumière à température ambiante pendant plusieurs semaines et en solution pendant quelques jours.

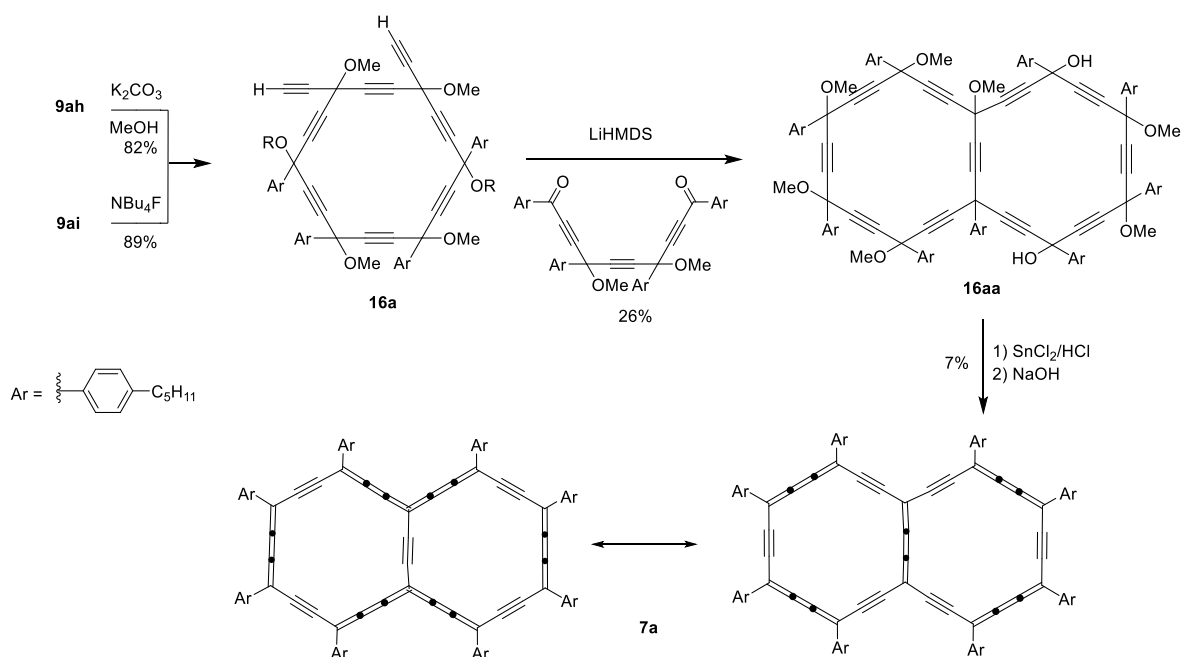


Schéma 12. Synthèse du *carbo*-naphtalène **7a**.

Le *carbo*-naphtalène est localement aromatique selon des critères structuraux et magnétiques, comme le révèlent les effets du courant de cycle diatropique sur le déblindage des signaux des protons *ortho* des groupes Ar en RMN et sur la valeur négative du NICS calculée par DFT au centre des macrocycles en C₁₈ (-12,8 ppm).

La stabilité et l'aromaticité de ce plus petit fragment moléculaire fusionné d' α -graphyne permet de prédire les mêmes propriétés pour l'allotrope de carbone lui-même.

2. Les *carbo*-OPES

Après la synthèse du *carbo*-naphtalène,⁷⁶ la première molécule contenant deux cycles *carbo*-benzène en mode fusionné, son homologue caténé par des liens acétyléniques a été envisagé par l'équipe en 2018.⁷⁷ En vue d'améliorer la solubilité des *carbo*-mères cibles, des extrémités *n*-octyle et des chaînes latérales *n*-pentyle ont été sélectionnées pour la synthèse du *carbo*-biphényle **8a** et des *carbo*-terphényles **8b,c**.

La synthèse de **8a** a été entreprise à partir de la [6]péricyclonédione **16**⁷⁹ et de l'octyl-[6]péricyclonone **9aj** en utilisant des procédures précédemment mises en œuvre pour la préparation des *carbo*-benzènes (Schéma 13).⁹³

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

En parallèle, des méthodes similaires ont été appliquées à la préparation séquentielle de l'éthynyl-[6]péricyclynol **9ak**, du [6]péricyclynediol **9al** puis du diméthyl diéther **9am**, isolé avec un rendement de 42 % en trois étapes. La déprotonation de **9am** avec LiHMDS en présence de **9aj** a conduit au bis-[6]péricyclynediol **9an** sous la forme d'un mélange de stéréoisomères, qui, par traitement avec SnCl₂ / HCl, a conduit au *carbo*-biphényle **8a** avec un rendement de 18 % à partir de **9aj** et **9am** (Schéma 13). Le *carbo*-biphényle **8a** est un solide noir donnant des solutions violettes dans les solvants organiques.

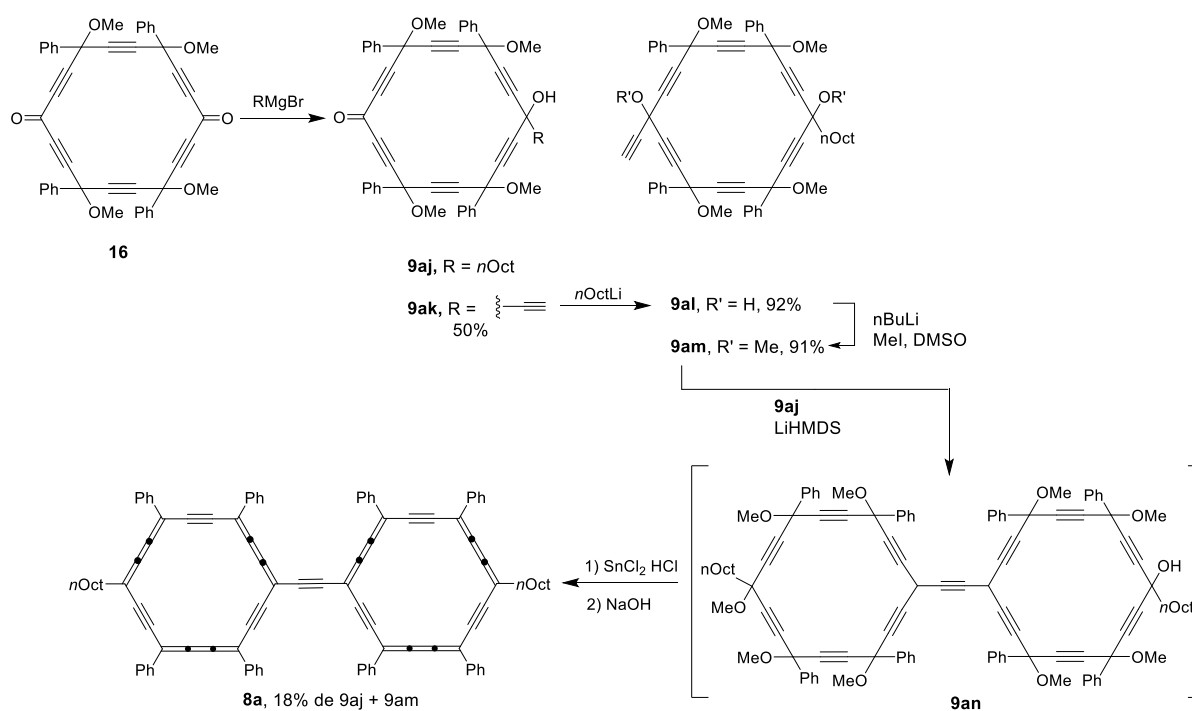


Schéma 13. Synthèse du *carbo*-biphényle **8a**.

La synthèse des *carbo*-terphényles **8b,c** a été abordée via une stratégie similaire, nécessitant dans un premier temps la préparation des précurseurs tris-[6]péricyclyniques **9ao** et **9ap** (Schéma 14).

La méthode mise au point pour la préparation du **9ao** a été reprise pour la préparation du **9ap**. Le pentylphényl-[6]péricyclynedione **16b** a d'abord été préparé suivant une procédure en deux étapes adaptée de celle utilisée pour la [6]péricyclynedione classique **16**.⁷⁵ En présence de LiHMDS, les additions de deux équivalents de **9am** à **16** et à **16b** ont ainsi fourni respectivement les dérivés péricyclyniques **9ao** et **9ap**.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Ces derniers n'ont pas pu être isolés sous forme pure, mais un traitement direct avec $\text{SnCl}_2 / \text{HCl}$, a donné **8b** et **8c** avec un rendement de 20 % et 9 % sur deux étapes, respectivement (Schéma 14). Tout comme **8a**, les solides noirs obtenus **8b,c** ont donné des solutions rouges devenant rouge-violet en augmentant la concentration dans les solvants chlorés. La mauvaise solubilité dans d'autres solvants (THF, toluène) fait que les solutions restent rouges ou rouges clair, sans indication de solvatochromisme. Comme prévu, cependant, **8c** s'est révélé être un peu plus soluble que **8b**.

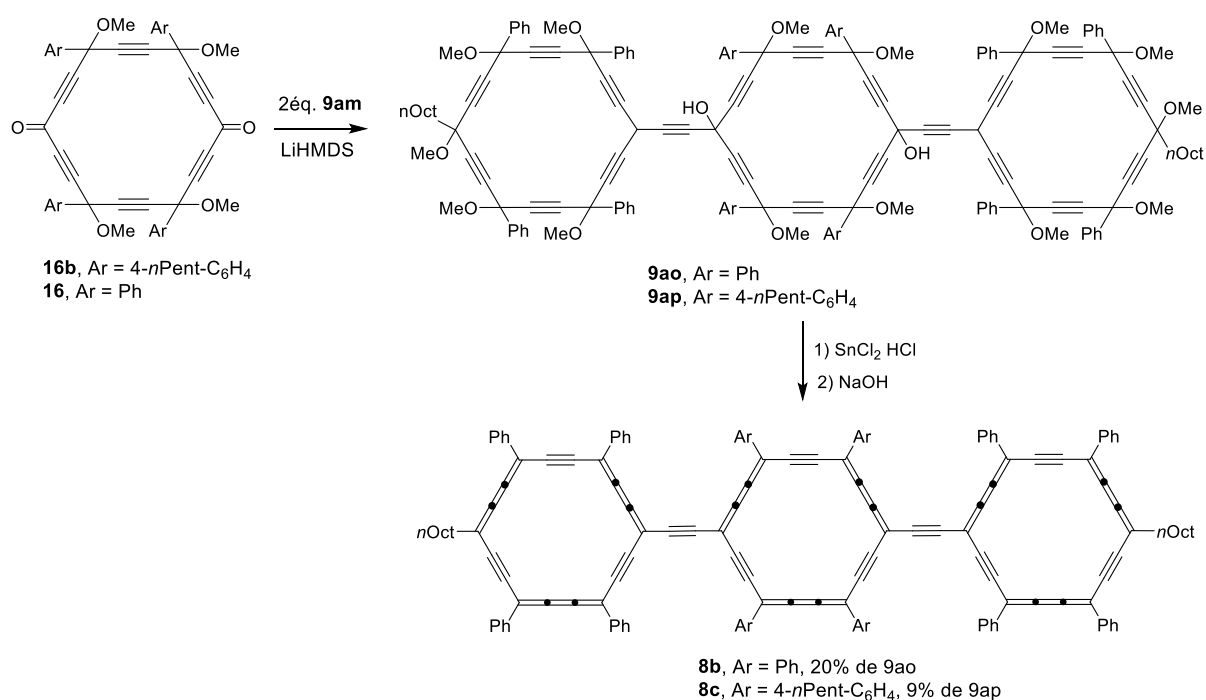


Schéma 14. Synthèse des *carbo*-terphényles **8b,c**.

Les *carbo*-mères d'oligo(phénylène-éthynylène)s (OPEn, $n = 0-2$) **8a,b,c** ont été caractérisés par spectroscopies RMN et UV-vis, DRX et électrochimie. Les analyses des structures cristallines et des structures optimisées au niveau DFT montrent que les macrocycles en C₁₈ conservent leur caractère aromatique individuel selon des critères structurels et magnétiques (indices NICS). Les *carbo*-terphényles ($n = 2$) sont réversiblement réduits à env. $-0,42 \text{ V} / \text{SCE}$, soit $0,41 \text{ V}$ plus facilement que le *carbo*-benzène correspondant ($-0,83 \text{ V} / \text{SCE}$), révélant ainsi une conjugaison π inter-cycle efficace. La corrélation linéaire de $E_{1/2}^{\text{red1}}$ par rapport à l'énergie DFT LUMO suggère une valeur notablement plus élevée ($-0,30 \text{ V} / \text{SCE}$) pour le *carbo*-quaterphényle ($n = 3$).

L'augmentation de la conjugaison π effective en fonction de n est également mise en évidence par un décalage vers le rouge de deux des trois principales bandes d'absorption des *carbo*-OPE, toutes attribuées à des états excités calculés par TDDFT, l'un d'entre eux se limitant à une transition principale HOMO \rightarrow LUMO d'un seul électron.

X. Propriétés des *carbo*-benzènes

1. Cristaux liquides

Aujourd'hui, de nombreux appareils électroniques sont devenus essentiels dans notre vie quotidienne, tels que les smartphones, les ordinateurs portables, les téléviseurs à écran plat, dans la constitution desquels apparaissent les cristaux liquides (CL).

Il y a 40 ans, Chandrasekhar a décrit pour la première fois la formation de mésophases discotiques à partir de mésogènes benzène-hexa- n -alcanoate,⁹⁹ marquant ainsi l'apparition des cristaux liquides discotiques (CLD).

Récemment, d'intenses efforts de recherche ont été consacrés au développement de CLD en raison de leurs applications potentielles dans les transistors à effet de champ organiques. Les molécules mésogènes discotiques possèdent généralement un noyau aromatique plat et rigide décoré de plusieurs chaînes aliphatiques flexibles, et conduisent à la formation de deux principaux types de mésophase: nématique et colonnaire.^{100,101}

Les noyaux aromatiques les plus utilisés pour les CLD donnant des mésophases colonnaires, sont les composés macrocycliques ou polycycliques contenant éventuellement des hétéroatomes (N, O, S), tels que les porphyrines, les phtalocyanines,¹⁰² les triphénylènes et les hexa-péri-hexabenzocoronènes (HBC) (Figure 14).^{103,104}

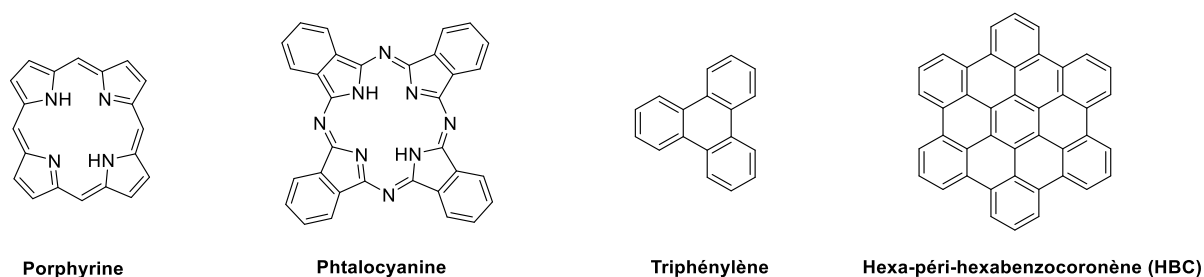


Figure 14. Noyaux mésogènes polycycliques typiques donnant des mésophases colonnaires.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Il existe trois paramètres qui peuvent fortement affecter les températures de transition de phase qui sont : la solubilité des molécules mésogènes, les distances intercolonnaires et l'ordre intracolonnaire des mésophases, qui dépendent de la nature, du nombre et de la position des chaînes sur le noyau mésogène.

Les chaînes latérales flexibles, ou groupes dispersifs, les plus utilisés pour les molécules mésogènes colonnaires regroupent les chaînes alkyle linéaires et ramifiées, les groupes alkylphényle (ou alcoxyphényle) et carboxyle.

Alors que les aromatiques macro-poly-hétérocycliques, tels que les porphyrines, ont été largement étudiés en tant que noyaux mésogènes, les aromatiques macro-monocycliques n'ont pas été considérés. En particulier, le macrocycle en C_{18} des *carbo*-benzènes, dont le caractère macro-aromatique est souvent comparé à celui des circuits polycycliques en $C_{16}N_2$ des porphyrines, a été récemment envisagé comme mésogène.

Le cycle des *carbo*-benzènes représente un nouveau noyau attractif pour la conception de CLD, sa forme hexagonale en faisant une plate-forme idéale pour la conception de nouvelles séries de mésogènes, avec la possibilité d'ancrer des groupes dispersifs sur différentes positions du macrocycle.

Dernièrement, des *p*-dialkyl-tétraphényl-*carbo*-benzènes lipidiques portant deux chaînes *n*-alkyle de longueurs variables ($n = 2, 8, 14$ et 20) ont été étudiés, mais aucun d'entre eux n'a montré un comportement CL,⁹³ suggérant ainsi que la présence de seulement deux chaînes alkyles sur le macrocycle aromatique en C_{18} n'est pas suffisante pour induire la formation de mésophases.

De plus, la température de fusion de la plupart des *carbo*-benzènes est supérieure à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui n'est pas compatible avec la formation de mésophases. La température de fusion des *p*-dialkyl-*carbo*-benzènes a été montrée diminuer linéairement avec l'augmentation de la longueur des chaînes alkyle, suggérant alors qu'une augmentation du nombre de chaînes alkyle sur le noyau *carbo*-benzène pourrait permettre d'obtenir un comportement CL.

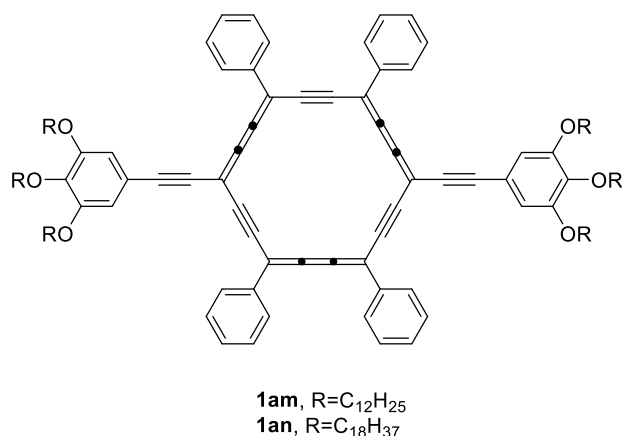


Figure 15. Deux «*carbo*-mésogènes».

Deux *para*-trialkoxyphényléthynyl-*carbo*-benzènes **1am** et **1an** de différentes longueurs de chaîne (n -C₁₂H₂₅ et n -C₁₈H₃₇) ont été préparés dans notre équipe, et le comportement mésogène de l'un d'eux ($n=12$) a été étudié (Figure 15).¹⁰⁵ La formation d'une mésophase colonnaire rectangulaire a été observée à 115 °C et mise en évidence par microscopie optique à lumière polarisée, par calorimétrie différentielle à balayage et par diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) (Figure 16). Les constantes déterminées par DRXP pour le réseau tridimensionnel se sont révélées être en bon accord avec celles du réseau bidimensionnel mesurées à partir d'images STM du *carbo*-mésogène déposé en solution sur une surface de graphite pyrolytique hautement orienté (GPHO).

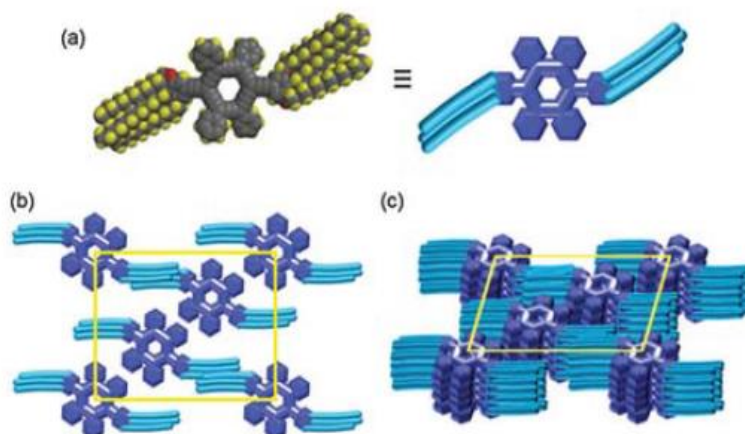


Figure 16. Modèles d'empilements moléculaire basés sur les résultats de DRXP et de STM de **1am** (a) Modèle moléculaire (b) Représentation schématique vue de dessus du réseau rectangulaire colonnaire (c) Représentation schématique en vue latérale de l'empilement moléculaire colonnaire.

2. Absorption à deux photons

Ces dernières années, la chimie des *carbo*-mères a essentiellement été concentrée sur la préparation et l'étude de chromophores *carbo*-benzéniques quadrupolaires *para*-disubstitués, motivée à la fois par leur synthèse relativement simple et par leurs propriétés prometteuses.^{17,97,98}

Des études expérimentales et théoriques ont notamment été menées sur le *p*-dianisyl-*carbo*-benzène **1ae**,¹⁷ *carbo*-mère du fluorophore *p*-diméthoxyterphényle **15**, laissant entrevoir des propriétés intéressantes en A2P notamment grâce au caractère fortement donneur des groupements anisyle (Figure 17).

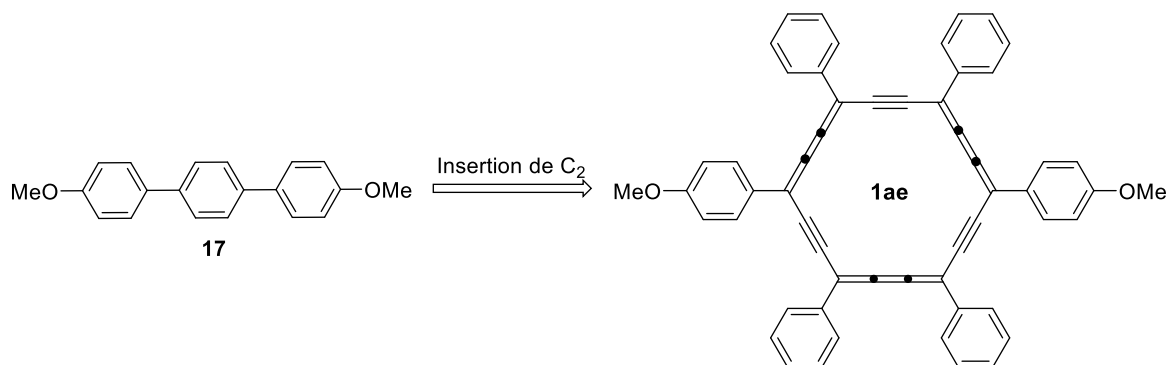


Figure 17. *p*-Dianisyl-*carbo*-benzène **1ae** et sa molécule mère **17**.

Le *carbo*-benzène, contrairement à sa molécule mère, s'est avéré présenter à la fois une solubilité et une fluorescence très faibles, empêchant ainsi les mesures de section efficace d'A2P par les méthodes classiques (TPEF et Z-scan).¹⁰⁶

Les *carbo*-benzènes quadrupolaires **1a** et **1b** à substituants fluorényle ont alors été envisagés comme chromophores pour l'A2P.¹⁶

Les groupements fluorényles substitués par des chaînes alkyles sont en effet largement utilisés comme donneurs faibles dans l'élaboration de chromophores de type D-(π -A)- π -D, en raison de leurs propriétés physicochimiques intrinsèques telles qu'un rendement quantique de fluorescence élevé et des non-linéarités optiques prononcées.¹⁰⁷

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Les cibles proposées **1a** et **1b** (Figure 18) diffèrent par l'étendue de leur conjugaison: dans **1a**, les groupes fluorényle sont directement connectés au noyau *carbo*-benzène alors que dans **1b**, ils sont séparés de celui-ci par des expandeurs acétyléniques.

Comme cela a été démontré précédemment pour des chromophores combinant dans leur structure des motifs benzothiadiazole et fluorényle,¹⁰⁸ ou avec des chromophores de type porphyrine,¹⁰⁹ l'expansion des liens conjugués, séparant le noyau central et les unités donneuses fluorényle, de **1a** à **1b** se traduit par augmentation d'un facteur deux environ de l'efficacité d'A2P. Dans le cadre d'une collaboration avec Gabriel Ramos-Ortíz de León, Guanajuato au Mexique, les mesures de la section efficace de σ_{A2P} ont été réalisées en utilisant la technique Z-scan (excitation femtoseconde à $\lambda = 800$ nm) et ont donné des valeurs de $\sigma_{A2P} = 336$ GM pour **1a** et $\sigma_{A2P} = 656$ GM pour **1b**.

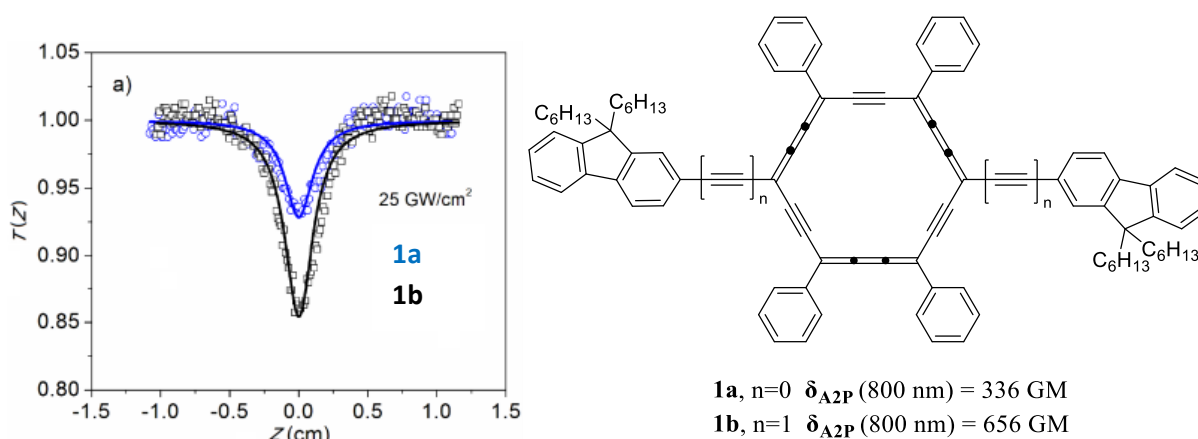


Figure 18. *Carbo*-benzènes à substituants fluorényle **1a** et éthynylfluorényle **1b** et propriétés d'A2P.

L'excitation à deux photons de ces *carbo*-chromophores a été confirmée à la fois expérimentalement par des expériences d'absorption transitoire (TA) femtoseconde, et par des calculs TDDFT des états excités correspondants et de la réponse ONL du troisième ordre, qui a été analysée dans le cadre du modèle à trois niveaux en utilisant le formalisme SOS.

À des longueurs d'onde plus courtes, il a été démontré que l'augmentation observée de la non-linéarité de **1b** résulte principalement de l'effet de résonance. Ces résultats encouragent une étude approfondie des structures *carbo*-mériques dans la conception de chromophores pour l'absorption à deux photons.

3. Conductance sur molécule unique

Les molécules présentant des propriétés de conductivité de molécule unique (SMC) possèdent une structure π -conjuguée dont les extrémités portent des fonctions appelées groupes d'ancrage qui servent à former des jonctions avec les électrodes métalliques du microscope à effet tunnel (STM) qui est généralement utilisé pour mesurer leur conductance. Il a été rapporté que le groupe amine (NH_2) est un groupe d'ancrage très efficace pour les études SMC, car il peut former des jonctions moléculaires réversibles conduisant à de petites fluctuations des valeurs de conductance mesurées (en raison de son couplage spécifique avec les électrodes d'or).¹¹⁰

La synthèse de *carbo*-mères portant deux groupes d'ancrage anilinyne ($4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$) a été entreprise. Le *para*-dianilinyne-*carbo*-benzène **1af** idéalement centrosymétrique et le dianilinyne-dibutatriénylacétylène (DBA) **5a** ont été préparés et étudiés dans ce contexte en utilisant la méthode de rupture de jonction STM-BJ pour mesurer leur conductivité moléculaire.¹¹¹

Ces travaux ont mis en évidence la remarquable conductance moléculaire du *carbo*-benzène **1af** présentant une valeur SMC de 106 nS sur 2 nm, ce qui correspond à la distance séparant les deux groupes NH_2 de **1af** mesurée sur la structure obtenue par DRX¹¹² (Figure 19). À titre de comparaison, cette valeur est environ un ordre de grandeur supérieure à la conductance d'un analogue hexabenzocoronène plus court,¹¹³ et environ 40 fois celle de l'analogue acyclique dianilinyne-*carbo*-butadiène **5a** de longueur comparable ($\approx 1,9$ nm)^{73,74,97} (Figure 20). Cette grande différence de conductance entre **1af** et **5a** qui possèdent le même enchaînement conjugué, peut être expliquée par leurs différentes caractéristiques topologiques et / ou géométriques. En effet, d'une part **5a** possède un seul chemin de conjugaison contre deux en **1af**, et d'autre part, contrairement à **1af** qui est rigide, **5a** est flexible puisque non cyclique, entraînant ainsi la coexistence de nombreuses conformations dont certaines ne sont pas optimales pour un bon transport de charge.

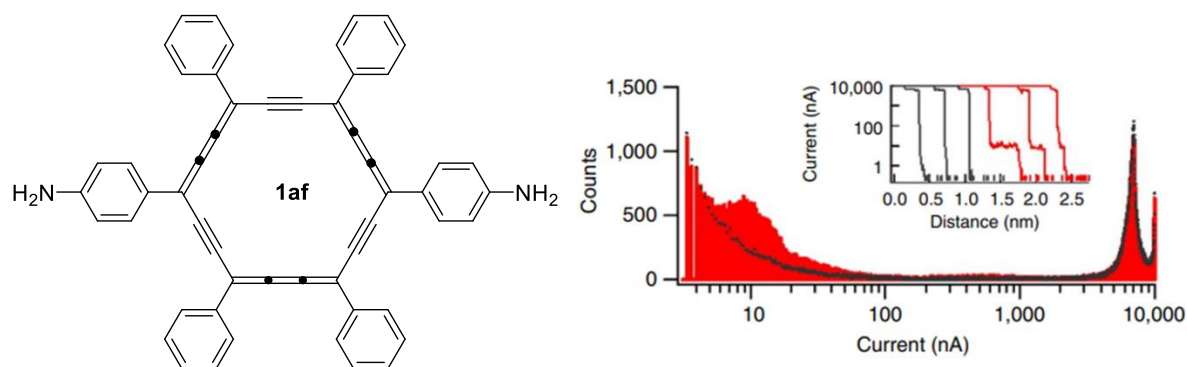


Figure 19. *Carbo*-benzène **1af** à propriétés de conductivité moléculaire élevée. Histogramme de toutes les données obtenues pour 3000 expériences successives de rupture de jonction STM pour le *carbo*-benzène (rouge) et expériences de contrôle sans ajouter de molécules cibles (noir) mesurées à une tension de polarisation de 0,1 V. L'encart montre des échantillons de traces individuelles pour le *carbo*-benzène (rouge) et les expériences de contrôle (noir).

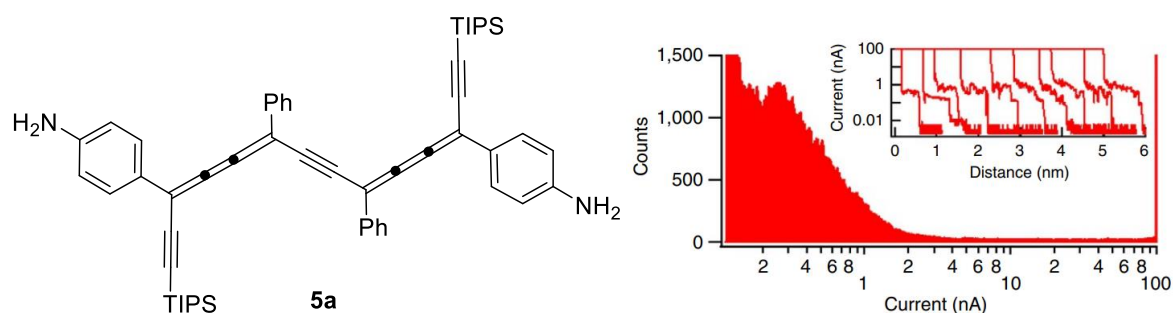


Figure 20. *Carbo*-butadiène **5a** étudié pour ses propriétés de conductivité moléculaire. Histogramme de toutes les données obtenues pour 3 000 expériences de rupture de jonction STM pour le *carbo*-*n*-butadiène mesurées à une tension de polarisation de 0,1 V. L'encart montre des échantillons de traces individuelles obtenues pour **5a**.

4. Photosensibilisateurs pour la production d'hydrogène

Parmi les procédés permettant de produire de l'hydrogène, qui représente l'une des sources d'énergies propres envisagées comme alternative au pétrole, la photocatalyse est un processus de catalyse hétérogène permettant de produire de l'hydrogène par photo-réduction de l'eau sous irradiation solaire.¹¹⁴ La photocatalyse diffère de l'électrolyse, beaucoup plus largement utilisée, par le fait qu'elle ne nécessite aucun raccordement au réseau électrique, la seule énergie utilisée pour catalyser la production d'hydrogène étant l'énergie solaire.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'absorption à deux photons et les *carbo*-mères

Dans ce cadre, l'équipe, en collaboration avec une équipe du LAAS, ¹¹⁵ a développé un nouveau photocatalyseur triptyque efficace qui combine un film mince semi-conducteur (TiO₂), une macromolécule photosensible de type *carbo*-benzène (Cbz) portant deux substituants éthynylanilinyne et des nanoparticules (NP) plasmoniques de métal noble (Ag). Ce matériau hybride tri-composant, déposé sur une plaque de verre contenus dans un dispositif pouvant être rempli avec de l'eau, a montré son efficacité pour catalyser la production d'hydrogène sous irradiation solaire.

Les caractéristiques structurales du (*p*-di(anilinyléthynyl)-tétraphényl-*carbo*-benzène) (symétrie persistante quasi-D_{6h}, flexibilité résiduelle), ²¹ et ses propriétés physico-chimiques ont motivé l'utilisation de ce *carbo*-benzène en tant que photosensibilisateur redox-actif. ¹¹⁶

Il présente en effet une conductance moléculaire, ¹¹² et un coefficient d'extinction molaire élevés ($\epsilon = 131\,000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) ^{21,116} à $\lambda_{\text{max}} = 493\text{ nm}$, cette longueur d'onde étant complémentaire avec la fréquence de résonance plasmonique des NP d'argent. ¹¹⁷ Il convient de noter que le Cbz sélectionné comme photosensibilisateur dans ce travail est, comme la plupart des autres molécules de *carbo*-benzène rapportées à ce jour, très faiblement photoluminescent, de sorte que la contribution possible de ses propriétés d'émission peut être négligée dans la présente étude. ^{16,95,97,98}

Le photocatalyseur triptyque TiO₂ / Ag / Cbz a été montré être plus performant que les systèmes binaires TiO₂ / Ag et TiO₂ / Cbz, mettant en évidence la synergie entre les trois composants du nanocatalyseur tri-composant (Figure 21). Le matériau le plus efficace, obtenu après optimisation des quantités et de la méthode d'assemblage de chaque composant, a permis d'atteindre un taux de production d'H₂ de 0,18 mmol.g⁻¹.h⁻¹ sous irradiation avec un simulateur solaire, dans des conditions de pression (2,2 bars) et de température (ambiante) adaptées à des applications commerciales. Ce nanocatalyseur s'est également avéré être très stable et productif dans le temps, sur des périodes allant jusqu'à 120 h, contrairement à la plupart des systèmes décrits dans la littérature qui se désactivent après quelques heures d'utilisation.

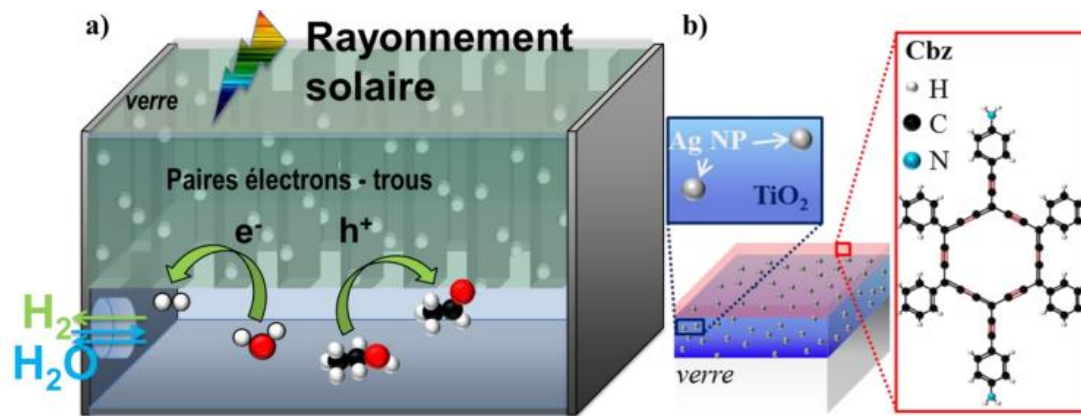


Figure 21. (a) Principe de fonctionnement du panneau hydrogène; (b) Schéma du matériau triptyque.

Références bibliographiques

- (1) He, G. S.; Tan, L.-S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (4), 1245–1330. <https://doi.org/10.1021/cr050054x>.
- (2) Kim, H. M.; Cho, B. R. Two-Photon Materials with Large Two-Photon Cross Sections. Structure–Property Relationship. *Chem. Commun.* **2009**, No. 2, 153–164. <https://doi.org/10.1039/B813280A>.
- (3) Göppert-Mayer, M. Über Elementarakte Mit Zwei Quantensprüngen. *Ann. Phys.* **1931**, *401* (3), 273–294. <https://doi.org/10.1002/andp.19314010303>.
- (4) Xing, J.-F.; Zheng, M.-L.; Duan, X.-M. Two-Photon Polymerization Microfabrication of Hydrogels: An Advanced 3D Printing Technology for Tissue Engineering and Drug Delivery. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (15), 5031–5039. <https://doi.org/10.1039/C5CS00278H>.
- (5) Ogawa, K. Two-Photon Absorbing Molecules as Potential Materials for 3D Optical Memory. *Appl. Sci.* **2014**, *4* (1), 1–18. <https://doi.org/10.3390/app4010001>.
- (6) Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (18), 3244–3266. <https://doi.org/10.1002/anie.200805257>.
- (7) Liu, H.-W.; Liu, Y.; Wang, P.; Zhang, X.-B. Molecular Engineering of Two-Photon Fluorescent Probes for Bioimaging Applications. *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *5* (1), 012003. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/aa61b0>.
- (8) Ogawa, K.; Kobuke, Y. Two-Photon Photodynamic Therapy by Water-Soluble Self-Assembled Conjugated Porphyrins <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2013/125658/> (accessed Mar 28, 2020). <https://doi.org/10.1155/2013/125658>.
- (9) Zhang, Y.; Jiang, M.; Han, G.-C.; Zhao, K.; Tang, B. Z.; Wong, K. S. Solvent Effect and Two-Photon Optical Properties of Triphenylamine-Based Donor–Acceptor Fluorophores. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (49), 27630–27638. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06762>.
- (10) Ricci, F.; Carlotti, B.; Keller, B.; Bonaccorso, C.; Fortuna, C. G.; Goodson, T.; Elisei, F.; Spalletti, A. Enhancement of Two-Photon Absorption Parallels Intramolecular Charge-Transfer Efficiency in Quadrupolar versus Dipolar Cationic Chromophores. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (7), 3987–4001. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10629>.
- (11) Hrobárik, P.; Hrobáriková, V.; Semak, V.; Kasák, P.; Rakovský, E.; Polyzos, I.; Fakis, M.; Persephonis, P. Quadrupolar Benzobisthiazole-Cored Arylamines as Highly Efficient Two-Photon Absorbing Fluorophores. *Org. Lett.* **2014**, *16* (24), 6358–6361. <https://doi.org/10.1021/ol503137p>.
- (12) Dunkel, P.; Tran, C.; Gallavardin, T.; Dhimane, H.; Ogden, D.; Dalko, P. I. Quinoline-Derived Two-Photon Sensitive Quadrupolar Probes. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (48), 9899–9908. <https://doi.org/10.1039/C4OB01551G>.
- (13) Wang, Y.; Liu, S.; Liu, D.; Wang, G.; Xiao, H. Ultrafast Responses of Dipolar and Octupolar Compounds with Dipicolinate as an Electron Acceptor. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *183*, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.027>.

- (14) Aratani, N.; Kim, D.; Osuka, A. π -Conjugation Enlargement Toward the Creation of Multi-Porphyrinic Systems with Large Two-Photon Absorption Properties. *Chem. – Asian J.* **2009**, *4* (8), 1172–1182. <https://doi.org/10.1002/asia.200900045>.
- (15) Uoyama, H.; Kim, K. S.; Kuroki, K.; Shin, J.-Y.; Nagata, T.; Okujima, T.; Yamada, H.; Ono, N.; Kim, D.; Uno, H. Highly Pure Synthesis, Spectral Assignments, and Two-Photon Properties of Cruciform Porphyrin Pentamers Fused with Benzene Units. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (13), 4063–4074. <https://doi.org/10.1002/chem.200903196>.
- (16) Baglai, I.; Anda-Villa, M. D.; Barba-Barba, R. M.; Poidevin, C.; Ramos-Ortíz, G.; Maraval, V.; Lepetit, C.; Saffon-Merceron, N.; Maldonado, J. L.; Chauvin, R. Difluorenyl Carbo-Benzenes: Synthesis, Electronic Structure, and Two-Photon Absorption Properties of Hydrocarbon Quadrupolar Chromophores. *Chem. – Eur. J.* **2015**, 14186–14195. <https://doi.org/10.1002/chem.201500482>.
- (17) Leroyer, L.; Lepetit, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Kandaskalov, D.; Kieffer, D.; Chauvin, R. From Hexaoxy-[6]Pericyclines to Carbo-Cyclohexadienes, Carbo-Benzenes, and Dihydro-Carbo-Benzenes: Synthesis, Structure, and Chromophoric and Redox Properties. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (11), 3226–3240. <https://doi.org/10.1002/chem.201102993>.
- (18) Rives, A.; Baglai, I.; Barthes, C.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Saquet, A.; Voitenko, Z.; Volovenko, Y.; Chauvin, R. Carbo-Cyclohexadienes vs. Carbo-Benzenes: Structure and Conjugative Properties. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (2), 1139–1149. <https://doi.org/10.1039/C4SC02742F>.
- (19) Lozynskiy, O.; Barthes, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Voitenko, Z.; Chauvin, R. En Route to a Dianiliny-Substituted Carbo-Cyclohexadiene with Promising Electrical Properties. *Fr.-Ukr. J. Chem.* **2015**, *3* (1), 46–52. <https://doi.org/10.17721/fujcV3I1P46-52>.
- (20) Barthes, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Chelain, E.; Brigaud, T.; Chauvin, R. First Example of Ring Carbomer of 1,4-Cyclohexadiene. *Fr.-Ukr. J. Chem.* **2015**, *3*, 60–65. <https://doi.org/10.17721/fujcV3I1P60-65>.
- (21) Cocq, K.; Lepetit, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. “Carbo-Aromaticity” and Novel Carbo-Aromatic Compounds. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (18), 6535–6559. <https://doi.org/10.1039/C5CS00244C>.
- (22) Lepetit, C.; Godard, C.; Chauvin, R. Aromaticity and Homoaromaticity of Annulene Ring Carbomers. *New J. Chem.* **2001**, *25* (4), 572–580. <https://doi.org/10.1039/B009188J>.
- (23) Göppert-Mayer, M. Elementary Processes with Two Quantum Transitions. *Ann. Phys.* **2009**, *18* (7–8), 466–479. <https://doi.org/10.1002/andp.200910358>.
- (24) Kaiser, W.; Garrett, C. G. B. Two-Photon Excitation in $\text{Ca F}_2 : \text{Eu}^{2+}$. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7* (6), 229–231. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.229>.
- (25) Mukherjee, N.; Mukherjee, A.; Reinhardt, B. A. Measurement of Two-Photon Absorption Cross Sections of Dye Molecules Doped in Thin Films of Polymethylmethacrylate. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70* (12), 1524–1526. <https://doi.org/10.1063/1.118638>.
- (26) Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.-H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, *26* (4), 760–769. <https://doi.org/10.1109/3.53394>.
- (27) LaFratta, C. N.; Fourkas, J. T.; Baldacchini, T.; Farrer, R. A. Multiphoton Fabrication. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2007**, *46* (33), 6238–6258. <https://doi.org/10.1002/anie.200603995>.

- (28) Kawata, S.; Kawata, Y. Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (5), 1777–1788. <https://doi.org/10.1021/cr980073p>.
- (29) Spangler, C. W. Recent Development in the Design of Organic Materials for Optical Power Limiting. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (9), 2013–2020. <https://doi.org/10.1039/A902802A>.
- (30) Cicchi, R.; Pavone, F. S. Non-Linear Fluorescence Lifetime Imaging of Biological Tissues. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400* (9), 2687–2697. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4896-4>.
- (31) Yu, H.; Xiao, Y.; Jin, L. A Lysosome-Targetable and Two-Photon Fluorescent Probe for Monitoring Endogenous and Exogenous Nitric Oxide in Living Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (42), 17486–17489. <https://doi.org/10.1021/ja308967u>.
- (32) Nyman, E. S.; Hynninen, P. H. Research Advances in the Use of Tetrapyrrolic Photosensitizers for Photodynamic Therapy. *J. Photochem. Photobiol. B* **2004**, *73* (1–2), 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2003.10.002>.
- (33) Spring, B. Q.; Rizvi, I.; Xu, N.; Hasan, T. The Role of Photodynamic Therapy in Overcoming Cancer Drug Resistance. *Photochem. Photobiol. Sci. Off. J. Eur. Photochem. Assoc. Eur. Soc. Photobiol.* **2015**, *14* (8), 1476–1491. <https://doi.org/10.1039/c4pp00495g>.
- (34) Albota, M.; Beljonne, D.; Brédas, J. L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J. Y.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Kogej, T.; Levin, M. D.; Marder, S. R.; McCord-Maughon, D.; Perry, J. W.; Röckel, H.; Rumi, M.; Subramaniam, G.; Webb, W. W.; Wu, X. L.; Xu, C. Design of Organic Molecules with Large Two-Photon Absorption Cross Sections. *Science* **1998**, *281* (5383), 1653–1656. <https://doi.org/10.1126/science.281.5383.1653>.
- (35) Rumi, M.; Perry, J. W. Two-Photon Absorption: An Overview of Measurements and Principles. *Adv. Opt. Photonics* **2010**, *2* (4), 451–518. <https://doi.org/10.1364/AOP.2.000451>.
- (36) Ehrlich, J. E.; Wu, X. L.; Lee, I.-Y. S.; Hu, Z.-Y.; Röckel, H.; Marder, S. R.; Perry, J. W. Two-Photon Absorption and Broadband Optical Limiting with Bis-Donor Stilbenes. *Opt. Lett.* **1997**, *22* (24), 1843–1845. <https://doi.org/10.1364/OL.22.001843>.
- (37) He, G. S.; Xu, G. C.; Prasad, P. N.; Reinhardt, B. A.; Bhatt, J. C.; Dillard, A. G. Two-Photon Absorption and Optical-Limiting Properties of Novel Organic Compounds. *Opt. Lett.* **1995**, *20* (5), 435–437. <https://doi.org/10.1364/OL.20.000435>.
- (38) Ventelon, L.; Charier, S.; Moreaux, L.; Mertz, J.; Blanchard-Desce, M. Nanoscale Push-Push Dihydrophenanthrene Derivatives as Novel Fluorophores for Two-Photon-Excited Fluorescence. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2001**, *40* (11), 2098–2101. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2098::AID-ANIE2098>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2098::AID-ANIE2098>3.0.CO;2-0).
- (39) Przhonska, O. V.; Webster, S.; Padilha, L. A.; Hu, H.; Kachkovski, A. D.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. Two-Photon Absorption in Near-IR Conjugated Molecules: Design Strategy and Structure–Property Relations. In *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I: Fundamentals and Molecular Design*; Demchenko, A. P., Ed.; Springer Series on Fluorescence; Springer: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 105–147. https://doi.org/10.1007/978-3-642-04702-2_4.

- (40) Vivas, M. G.; Silva, D. L.; De Boni, L.; Bretonniere, Y.; Andraud, C.; Laibe-Darbour, F.; Mulatier, J.-C.; Zaleśny, R.; Bartkowiak, W.; Canuto, S.; Mendonca, C. R. Experimental and Theoretical Study on the One- and Two-Photon Absorption Properties of Novel Organic Molecules Based on Phenylacetylene and Azoaromatic Moieties. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (50), 14677–14688. <https://doi.org/10.1021/jp310731t>.
- (41) Boni, L. D.; Misoguti, L.; Zílio, S. C.; Mendonça, C. R. Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (6), 1121–1125. <https://doi.org/10.1002/cphc.200400391>.
- (42) Barzoukas, M.; Blanchard-Desce, M. Molecular Engineering of Push–Pull Dipolar and Quadrupolar Molecules for Two-Photon Absorption: A Multivalence-Bond States Approach. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3951–3959. <https://doi.org/10.1063/1.1288367>.
- (43) Zojer, E.; Beljonne, D.; Pacher, P.; Brédas, J.-L. Two-Photon Absorption in Quadrupolar π -Conjugated Molecules: Influence of the Nature of the Conjugated Bridge and the Donor–Acceptor Separation. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10* (11), 2668–2680. <https://doi.org/10.1002/chem.200305650>.
- (44) Zojer, E.; Beljonne, D.; Kogej, T.; Vogel, H.; Marder, S. R.; Perry, J. W.; Brédas, J. L. Tuning the Two-Photon Absorption Response of Quadrupolar Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (9), 3646–3658. <https://doi.org/10.1063/1.1445118>.
- (45) Beljonne, D.; Wenseleers, W.; Zojer, E.; Shuai, Z.; Vogel, H.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Brédas, J.-L. Role of Dimensionality on the Two-Photon Absorption Response of Conjugated Molecules: The Case of Octupolar Compounds. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12* (9), 631–641. [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(20020916\)12:9<631::AID-ADFM631>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1616-3028(20020916)12:9<631::AID-ADFM631>3.0.CO;2-W).
- (46) Hrobárik, P.; Hrobáriková, V.; Sigmundová, I.; Zahradník, P.; Fakis, M.; Polyzos, I.; Persephonis, P. Benzothiazoles with Tunable Electron-Withdrawing Strength and Reverse Polarity: A Route to Triphenylamine-Based Chromophores with Enhanced Two-Photon Absorption. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (21), 8726–8736. <https://doi.org/10.1021/jo201411t>.
- (47) Katan, C.; Terenziani, F.; Mongin, O.; Werts, M. H. V.; Porrès, L.; Pons, T.; Mertz, J.; Tretiak, S.; Blanchard-Desce, M. Effects of (Multi)Branching of Dipolar Chromophores on Photophysical Properties and Two-Photon Absorption. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (13), 3024–3037. <https://doi.org/10.1021/jp044193e>.
- (48) Lee, H.; An, S.-Y.; Cho, M. Nonlinear Optical (NLO) Properties of the Octupolar Molecule: Structure–Function Relationships and Solvent Effects. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (24), 4992–4996. <https://doi.org/10.1021/jp990798c>.
- (49) Rebane, A.; Drobizhev, M.; Makarov, N. S.; Beuerman, E.; Haley, J. E.; Krein, D. M.; Burke, A. R.; Flikkema, J. L.; Cooper, T. M. Relation between Two-Photon Absorption and Dipolar Properties in a Series of Fluorenyl-Based Chromophores with Electron Donating or Electron Withdrawing Substituents. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (17), 4255–4262. <https://doi.org/10.1021/jp200129h>.
- (50) Belfield, K. D.; Bondar, M. V.; Hernandez, F. E.; Przhonska, O. V.; Yao, S. Two-Photon Absorption Cross Section Determination for Fluorene Derivatives: Analysis of the Methodology and Elucidation of the Origin of the Absorption Processes. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (44), 12723–12729. <https://doi.org/10.1021/jp074456f>.
- (51) Müller, C. D.; Falcou, A.; Reckefuss, N.; Rojahn, M.; Wiederhirn, V.; Rudati, P.; Frohne, H.; Nuyken, O.; Becker, H.; Meerholz, K. Multi-Colour Organic Light-Emitting Displays by

- Solution Processing. *Nature* **2003**, 421 (6925), 829–833. <https://doi.org/10.1038/nature01390>.
- (52) Rebane, A.; Drobizhev, M.; Makarov, N. S.; Wicks, G.; Wnuk, P.; Stepanenko, Y.; Haley, J. E.; Krein, D. M.; Fore, J. L.; Burke, A. R.; Slagle, J. E.; McLean, D. G.; Cooper, T. M. Symmetry Breaking in Platinum Acetylide Chromophores Studied by Femtosecond Two-Photon Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118 (21), 3749–3759. <https://doi.org/10.1021/jp5009658>.
- (53) Mongin, O.; Porrès, L.; Charlot, M.; Katan, C.; Blanchard-Desce, M. Synthesis, Fluorescence, and Two-Photon Absorption of a Series of Elongated Rodlike and Banana-Shaped Quadrupolar Fluorophores: A Comprehensive Study of Structure–Property Relationships. *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* **2007**, 13, 1481–1498. <https://doi.org/10.1002/chem.200600689>.
- (54) Strehmel, B.; Sarker, A. M.; Detert, H. The Influence of Sigma and Pi Acceptors on Two-Photon Absorption and Solvatochromism of Dipolar and Quadrupolar Unsaturated Organic Compounds. *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.* **2003**, 4 (3), 249–259. <https://doi.org/10.1002/cphc.200390041>.
- (55) Rumi, M.; Ehrlich, J. E.; Heikal, A. A.; Perry, J. W.; Barlow, S.; Hu, Z.; McCord-Maughon, D.; Parker, T. C.; Röckel, H.; Thayumanavan, S.; Marder, S. R.; Beljonne, D.; Brédas, J.-L. Structure–Property Relationships for Two-Photon Absorbing Chromophores: Bis-Donor Diphenylpolyene and Bis(Styryl)Benzene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (39), 9500–9510. <https://doi.org/10.1021/ja994497s>.
- (56) Chung, S.-J.; Kim, K.-S.; Lin, T.-C.; He, G. S.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N. Cooperative Enhancement of Two-Photon Absorption in Multi-Branched Structures. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103 (49), 10741–10745. <https://doi.org/10.1021/jp992846z>.
- (57) Kogej, T.; Beljonne, D.; Meyers, F.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Brédas, J. L. Mechanisms for Enhancement of Two-Photon Absorption in Donor–Acceptor Conjugated Chromophores. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 298 (1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01196-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01196-8).
- (58) *Carbon Rich Compounds*; LINK (Online service), Meijere, A. de, Series Eds.; Topics in current chemistry ; 196.; New York: Springer, 1998.
- (59) Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E. Production, Properties and Potential of Graphene. *Carbon* **2010**, 48 (8), 2127–2150. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>.
- (60) Chauvin, R. “Carbomers”. I. A General Concept of Expanded Molecules. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36 (3), 397–400. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02275-G](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02275-G).
- (61) Chauvin, R. “Carbomers”. II. En Route to [C,C]6carbo-Benzene. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36 (3), 401–404. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02276-H](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02276-H).
- (62) Suzuki, R.; Tsukuda, H.; Watanabe, N.; Kuwatani, Y.; Ueda, I. Synthesis, Structure and Properties of 3,9,15-Tri- and 3,6,9,12,15,18-Hexasubstituted Dodecadehydro[18]Annulenes (C₁₈H₃R₃ and C₁₈R₆) with D_{6h}-Symmetry. *Tetrahedron* **1998**, 54 (11), 2477–2496. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00011-8).
- (63) Kuwatani, Y.; Watanabe, N.; Ueda, I. Synthesis of the First 3,6,9,15,18,18-Hexasubstituted-1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Dodecadehydro[18]Annulenes with D_{6h}-

- Symmetry. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (1), 119–122. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02181-A](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02181-A).
- (64) Maraval, V.; Chauvin, R. From Macrocyclic Oligo-Acetylenes to Aromatic Ring Carbo - Mers. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5317–5343. <https://doi.org/10.1021/cr050964e>.
- (65) Godard, C.; Lepetit, C.; Chauvin, R. DFT Exploration of Structural and Magnetic Properties of [n]Annulene Ring Carbomers. *Chem. Commun.* **2000**, No. 19, 1833–1834. <https://doi.org/10.1039/B005961G>.
- (66) Lepetit, C.; Silvi, B.; Chauvin, R. ELF Analysis of Out-of-Plane Aromaticity and In-Plane Homoaromaticity in Carbo[N]Annulenes and [N]Pericyclines. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (4), 464–473. <https://doi.org/10.1021/jp026521l>.
- (67) Lepetit, C.; Peyrou, V.; Chauvin, R. Ring Carbo-Mers of “Aromatic” Heterocycles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6* (2), 303–309. <https://doi.org/10.1039/B311790A>.
- (68) Diercks, Rainer.; Vollhardt, K. P. C. Tris(Benzocyclobutadieno)Benzene, the Triangular [4]Phenylene with a Completely Bond-Fixed Cyclohexatriene Ring: Cobalt-Catalyzed Synthesis from Hexaethynylbenzene and Thermal Ring Opening to 1,2:5,6:9,10-Tribenzo-3,4,7,8,11,12-Hexadehydro[12]Annulene. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (11), 3150–3152. <https://doi.org/10.1021/ja00271a080>.
- (69) Samy El-Shall, M.; Vollhardt, K. P. C. Molecular Structure and Electronic Properties of Hexaethynylbenzene. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1989**, *183* (1), 175–181. [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(89\)80033-8](https://doi.org/10.1016/0166-1280(89)80033-8).
- (70) FOWLER, P. W.; STEINER, E.; ZANASI, R.; CADIOLI, B. Electric and Magnetic Properties of Hexaethynylbenzene. *Mol. Phys.* **1999**, *96* (7), 1099–1108. <https://doi.org/10.1080/00268979909483052>.
- (71) Zou, C.; Duhayon, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. Hexasilylated Total Carbomer of Benzene. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2007**, *46* (23), 4337–4341. <https://doi.org/10.1002/anie.200605262>.
- (72) Rives, A.; Baglai, I.; Malytskyi, V.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Voitenko, Z.; Chauvin, R. Highly π Electron-Rich Macro-Aromatics: Bis(p-Aminophenyl)-Carbo-Benzenes and Their DBA Acyclic References. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (70), 8763–8765. <https://doi.org/10.1039/C2CC34176J>.
- (73) Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Chauvin, R. First Perphenylated Carbo-Oligoacetylenes: An Extension of the Polytriacetylene Family. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (46), 14702–14707. <https://doi.org/10.1002/chem.201201555>.
- (74) Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Chauvin, R. Functional Carbo-Butadienes: Nonaromatic Conjugation Effects through a 14-Carbon, 24- π -Electron Backbone. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (2), 483–492. <https://doi.org/10.1002/chem.201303169>.
- (75) Cocq, K.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Saquet, A.; Poidevin, C.; Lepetit, C.; Chauvin, R. Carbo-Quinoids: Stability and Reversible Redox-Proaromatic Character towards Carbo-Benzenes. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2015**, *54* (9), 2703–2706. <https://doi.org/10.1002/anie.201407889>.
- (76) Cocq, K.; Saffon-Merceron, N.; Coppel, Y.; Poidevin, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. Carbo-Naphthalene: A Polycyclic Carbo-Benzenoid Fragment of α -Graphyne. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2016**, *55* (48), 15133–15136. <https://doi.org/10.1002/anie.201608300>.
- (77) Zhu, C.; Poater, A.; Duhayon, C.; Kauffmann, B.; Saquet, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Carbo-Biphenyls and Carbo-Terphenyls: Oligo(Phenylene Ethynylene) Ring Carbo-Mers. *Angew. Chem.* **2018**, *130* (20), 5742–5746. <https://doi.org/10.1002/ange.201713411>.

- (78) Scott, L. T.; DeCicco, G. J.; Hyun, J. L.; Reinhardt, G. Decamethyl[5]Pericyclyne. A Novel Homoconjugated Cyclic Polyacetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (26), 7760–7761. <https://doi.org/10.1021/ja00364a057>.
- (79) Scott, L. T.; DeCicco, G. J.; Hyun, J. L.; Reinhardt, G. Cyclynes. Part 4. Pericyclynes of the Order [5], [6], [7], and [8]. Simple Convergent Syntheses and Chemical Reactions of the First Homoconjugated Cyclic Polyacetylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (23), 6546–6555. <https://doi.org/10.1021/ja00309a021>.
- (80) Saccavini, C.; Tedeschi, C.; Maurette, L.; Sui-Seng, C.; Zou, C.; Soleilhavoup, M.; Vendier, L.; Chauvin, R. Functional [6]Pericyclynes: Synthesis through [14+4] and [8+10] Cyclization Strategies. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (17), 4895–4913. <https://doi.org/10.1002/chem.200601191>.
- (81) Leroyer, L.; Zou, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. Synthesis and Stereochemical Resolution of a [6]Pericyclynedione: Versatile Access to Pericyclynediol Precursors of Carbo-Benzenes. *Comptes Rendus Chim.* **2009**, *12* (3), 412–429. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.09.018>.
- (82) Cocq, K.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Chauvin, R. Carbo-Benzene's Aromaticity, Before and Beyond: A Tribute to Nozoe. *Chem. Rec.* **2015**, *15* (1), 347–361. <https://doi.org/10.1002/tcr.201402091>.
- (83) Wang, H.; Liang, Y.; Xie, H.; Feng, L.; Lu, H.; Feng, S. Emission Enhancement and Color Adjustment of Silicon-Cored Structure in Tetraphenyl Benzene with Aggregation-Enhanced Emission. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (28), 5601–5606. <https://doi.org/10.1039/C4TC00570H>.
- (84) Rassadin, V. A.; Nicolas, E.; Six, Y. Ti(OiPr)₄/NBuLi: An Attractive Reagent System for [2+2+2] Cyclotrimerisation Reactions. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (57), 7666–7669. <https://doi.org/10.1039/C4CC02698E>.
- (85) Saccavini, C.; Sui-Seng, C.; Maurette, L.; Lepetit, C.; Soula, S.; Zou, C.; Donnadiou, B.; Chauvin, R. Functional [6]Pericyclynes: Aromatization to Substituted Carbo-Benzenes. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (17), 4914–4931. <https://doi.org/10.1002/chem.200601193>.
- (86) Matsuda, T.; Miura, N. Synthesis of Tetrasubstituted Benzenes via Rhodium(I)-Catalysed Ring-Opening Benzannulation of Cyclobutenols with Alkynes. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (21), 3424–3427. <https://doi.org/10.1039/C3OB40436F>.
- (87) Zhu, C.; Duhayon, C.; Romero-Borja, D.; Maldonado, J.-L.; Ramos-Ortíz, G.; Saquet, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Hexaaryl-Carbo-Benzenes Revisited: A Novel Synthetic Route, Crystallographic Data, and Prospects of Electrochemical Behavior. *New J. Chem.* **2017**, *41* (10), 3908–3914. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00028F>.
- (88) Kübel, C.; Eckhardt, K.; Enkelmann, V.; Wegner, G.; Müllen, K. Synthesis and Crystal Packing of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Hexabenzob[*Bc*,*Ef*,*Hi*,*Kl*,*No*,*Qr*]Coronene and Dibenzob[*Fg*,*Ij*]Phenanthro[9,10,1,2,3-*Pqrst*]Pentaphene. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (4), 879–886. <https://doi.org/10.1039/A908941A>.
- (89) Liu, R.; Wu, D.; Feng, X.; Müllen, K. Bottom-up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (39), 15221–15223. <https://doi.org/10.1021/ja204953k>.
- (90) Graphical Abstract: Chem. Eur. J. 40/2012. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (40), 12537–12547. <https://doi.org/10.1002/chem.201290174>.

- (91) Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Peyrou, V.; Saccavini, C.; Chauvin, R. Hyperpolarizability of Novel Carbo-Meric Push-Pull Chromophores. *J. Comput. Methods Sci. Eng.* **2004**, *4* (4), 569–588. <https://doi.org/10.3233/JCM-2004-4404>.
- (92) Cocq, K.; Saffon-Merceron, N.; Poater, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Aromatic Rings and Aromatic Rods: Nonplanar Character of an Indeno-dehydro[14]annulene. *Synlett* **2016**, *27* (14), 2105–2112. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1562720>.
- (93) Zhu, C.; Rives, A.; Duhayon, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. Lipidic Carbo-Benzenes: Molecular Probes of Magnetic Anisotropy and Stacking Properties of α -Graphyne. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (2), 925–935. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02397>.
- (94) Zhu, C.; Duhayon, C.; Saquet, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Selective Access to P-Dialkyl-Carbo-Benzenes from a [6]Pericyclynedione: The n-Butyl Nucleophile Model for a Metal Switch Study. *Can. J. Chem.* **2017**, *95* (4), 454–459. <https://doi.org/10.1139/cjc-2016-0629>.
- (95) Listunov, D.; Duhayon, C.; Poater, A.; Mazères, S.; Saquet, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Steric/ π -Electronic Insulation of the Carbo-Benzene Ring: Dramatic Effects of Tert-Butyl versus Phenyl Crowns on Geometric, Chromophoric, Redox, and Magnetic Properties. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (42), 10699–10710. <https://doi.org/10.1002/chem.201800835>.
- (96) Kauffman, J. M.; Kelley, C. J.; Ghiorghis, A.; Neister, E.; Armstrong, L. Cyclic Ether Auxofluors on Oligophenylene Laser Dyes <https://www.hindawi.com/journals/lc/1988/603981/> (accessed Mar 28, 2020). <https://doi.org/10.1155/LC.8.335>.
- (97) Rives, A.; Baglai, I.; Malytskyi, V.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Voitenko, Z.; Chauvin, R. Highly π Electron-Rich Macro-Aromatics: Bis(p-Aminophenyl)-Carbo-Benzenes and Their DBA Acyclic References. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (70), 8763–8765. <https://doi.org/10.1039/C2CC34176J>.
- (98) Baglai, I.; Maraval, V.; Bijani, C.; Saffon-Merceron, N.; Voitenko, Z.; Volovenko, Y. M.; Chauvin, R. Enhanced π -Frustration in Carbo-Benzenic Chromophores. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (75), 8374–8376. <https://doi.org/10.1039/C3CC43204A>.
- (99) Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. Liquid Crystals of Disc-like Molecules. *Pramana* **1977**, *9* (5), 471–480. <https://doi.org/10.1007/BF02846252>.
- (100) Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S. Discotic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (3), 1139–1241. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00190>.
- (101) Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (26), 4832–4887. <https://doi.org/10.1002/anie.200604203>.
- (102) Roy, B.; De, N.; Majumdar, K. C. Advances in Metal-Free Heterocycle-Based Columnar Liquid Crystals. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (46), 14560–14588. <https://doi.org/10.1002/chem.201200483>.
- (103) Kumar, S. Recent Developments in the Chemistry of Triphenylene-Based Discotic Liquid Crystals. *Liq. Cryst.* **2004**, *31* (8), 1037–1059. <https://doi.org/10.1080/02678290410001724746>.
- (104) Pisula, W.; Feng, X.; Müllen, K. Tuning the Columnar Organization of Discotic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (33), 3634–3649. <https://doi.org/10.1002/adma.201000585>.

- (105) Zhu, C.; Wang, T.-H.; Su, C.-J.; Lee, S.-L.; Rives, A.; Duhayon, C.; Kauffmann, B.; Maraval, V.; Chen, C.; Hsu, H.-F.; Chauvin, R. 3D and 2D Supramolecular Assemblies and Thermotropic Behaviour of a Carbo-Benzenic Mesogen. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (43), 5902–5905. <https://doi.org/10.1039/C7CC02430D>.
- (106) Xu, C.; Webb, W. W. Measurement of Two-Photon Excitation Cross Sections of Molecular Fluorophores with Data from 690 to 1050 Nm. *JOSA B* **1996**, 13 (3), 481–491. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.13.000481>.
- (107) Belfield, K. D.; Yao, S.; Bondar, M. V. Two-Photon Absorbing Photonic Materials: From Fundamentals to Applications. In *Photoresponsive Polymers I*; Marder, S. R., Lee, K.-S., Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; Vol. 213, pp 97–156. https://doi.org/10.1007/12_2007_126.
- (108) Rodríguez-Romero, J.; Aparicio-Ixta, L.; Rodríguez, M.; Ramos-Ortíz, G.; Maldonado, J. L.; Jiménez-Sánchez, A.; Farfán, N.; Santillan, R. Synthesis, Chemical–Optical Characterization and Solvent Interaction Effect of Novel Fluorene-Chromophores with D–A–D Structure. *Dyes Pigments* **2013**, 98 (1), 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.12.029>.
- (109) Drouet, S.; Paul-Roth, C. O.; Simonneaux, G. Synthesis and Photophysical Properties of Porphyrins with Fluorenyl Pendant Arms. *Tetrahedron* **2009**, 65 (15), 2975–2981. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.02.015>.
- (110) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. Dependence of Single-Molecule Junction Conductance on Molecular Conformation. *Nature* **2006**, 442 (7105), 904–907. <https://doi.org/10.1038/nature05037>.
- (111) Xu, B.; Tao, N. J. Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions. *Science* **2003**, 301 (5637), 1221–1223. <https://doi.org/10.1126/science.1087481>.
- (112) Li, Z.; Smeu, M.; Rives, A.; Maraval, V.; Chauvin, R.; Ratner, M. A.; Borguet, E. Towards Graphyne Molecular Electronics. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6321. <https://doi.org/10.1038/ncomms7321>.
- (113) Rho, J.; Ye, Z.; Xiong, Y.; Yin, X.; Liu, Z.; Choi, H.; Bartal, G.; Zhang, X. Spherical Hyperlens for Two-Dimensional Sub-Diffractive Imaging at Visible Frequencies. *Nat. Commun.* **2010**, 1 (1), 1–5. <https://doi.org/10.1038/ncomms1148>.
- (114) Wang, Z.; Li, C.; Domen, K. Recent Developments in Heterogeneous Photocatalysts for Solar-Driven Overall Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48 (7), 2109–2125. <https://doi.org/10.1039/C8CS00542G>.
- (115) Cure, J.; Cocq, K.; Mlayah, A.; Hungria, T.; Alphonse, P.; Chabal, Y. J.; Maraval, V.; Chauvin, R.; Estève, A.; Rossi, C. A Triptych Photocatalyst Based on the Co-Integration of Ag Nanoparticles and Carbo-Benzene Dye into a TiO₂ Thin Film. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, 44 (48), 26347–26360. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.126>.
- (116) Cocq, K.; Barthes, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Synthesis of Functional Carbo-Benzenes with Functional Properties: The C₂ Tether Key. *Synlett* **2019**, 30 (1), 30–43. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1610269>.
- (117) Alenzi, N.; Liao, W. S.; Cremer, P. S.; Sanchez-Torres, V.; Wood, T. K.; Ehlig-Economides, C.; Cheng, Z. Photoelectrochemical Hydrogen Production from Water/Methanol Decomposition Using Ag/TiO₂ Nanocomposite Thin Films. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, 35 (21), 11768–11775. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.020>.

Chapitre II

Synthèse et étude de
carbo-benzènes quadripolaires

Partie I

Synthèse de bis (trifluorotolyl)- *carbo*-benzène

I. Introduction

La fluoration ou la trifluorométhylation de structures moléculaires est une approche couramment utilisée en sciences des matériaux et en pharmaco-chimie pour moduler finement les propriétés physiques ou biologiques de composés organiques.¹⁻³

Du point de vue fondamental, la forte électronégativité, le potentiel d'ionisation, la petite taille et la faible polarisabilité des atomes de fluor,² permettent d'affecter de manière significative la lipophilie, la solubilité, la viscosité, la densité, la tension superficielle, le point d'ébullition et la réactivité d'une molécule par fluoration tout en induisant une altération mineure de la forme et de la taille de la molécule.



En particulier, les problèmes généraux de processabilité et de caractérisation peuvent ainsi être résolus par la fluoration de fragments hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques de molécules ou de polymères riches en carbone. Dans le cas des dérivés *carbo*-benzéniques, caractérisés par un noyau aromatique rigide en C_{18} ,⁴⁻⁹ la faible solubilité est un problème récurrent qui peut non seulement empêcher une caractérisation spectroscopique et électrochimique précise, mais également empêcher leur utilisation pour des applications nécessitant des solutions concentrées.^{10,11} Cette limitation concerne en particulier les représentants substitués par des groupes aryle, une amélioration de la solubilité ayant été récemment obtenue en introduisant des groupes ramifiés tert-butyle,¹² ou des chaînes alkyles linéaires C_nH_{2n+1} ($n \geq 4$) sur le macrocycle en C_{18} .^{13,14} Alors que la fluoration partielle de chaînes octyle (de C_8H_{17} en $C_2H_4C_6F_{13}$) a été montrée avoir des effets négligeables à la fois sur la solubilité et le point de fusion-décomposition, l'accrochage directe de groupes CF_3 sur le macrocycle C_{18} des hexaoxy[6]péricyclines,¹⁵⁻¹⁸ s'est avéré empêcher l'aromatisation réductrice en *carbo*-benzène correspondant.¹⁹⁻²¹

Les substituants fluorés étant intéressants pour leur effet électro-attracteur sur le cycle *carbo*-benzène, leur insertion par l'intermédiaire de liens aryles a donc été envisagée en ayant recours à des substituants trifluorotolyles.

Le faible potentiel de réduction des *carbo*-benzènes ainsi obtenus pourrait en faire des candidats potentiellement intéressants comme accepteurs d'électrons dans des cellules photovoltaïques organiques.¹¹

Afin de tenir compte simultanément du problème de solubilité et de la diminution du potentiel de réduction des *carbo*-benzènes par rapport aux dérivés hydrocarbonés de référence **1h** et **1ad** (Figure 1), des homologues fluorés ont alors été imaginés :²² le *p*-bis-trifluorotolyl-tétraphényl-*carbo*-benzène quadripolaire **1ao**, et le *p*-bis-trifluorotolyl-diphényl-ditertiobutyl-*carbo*-benzène dipolaire. Leur synthèse et leurs propriétés sont décrites ci-après.

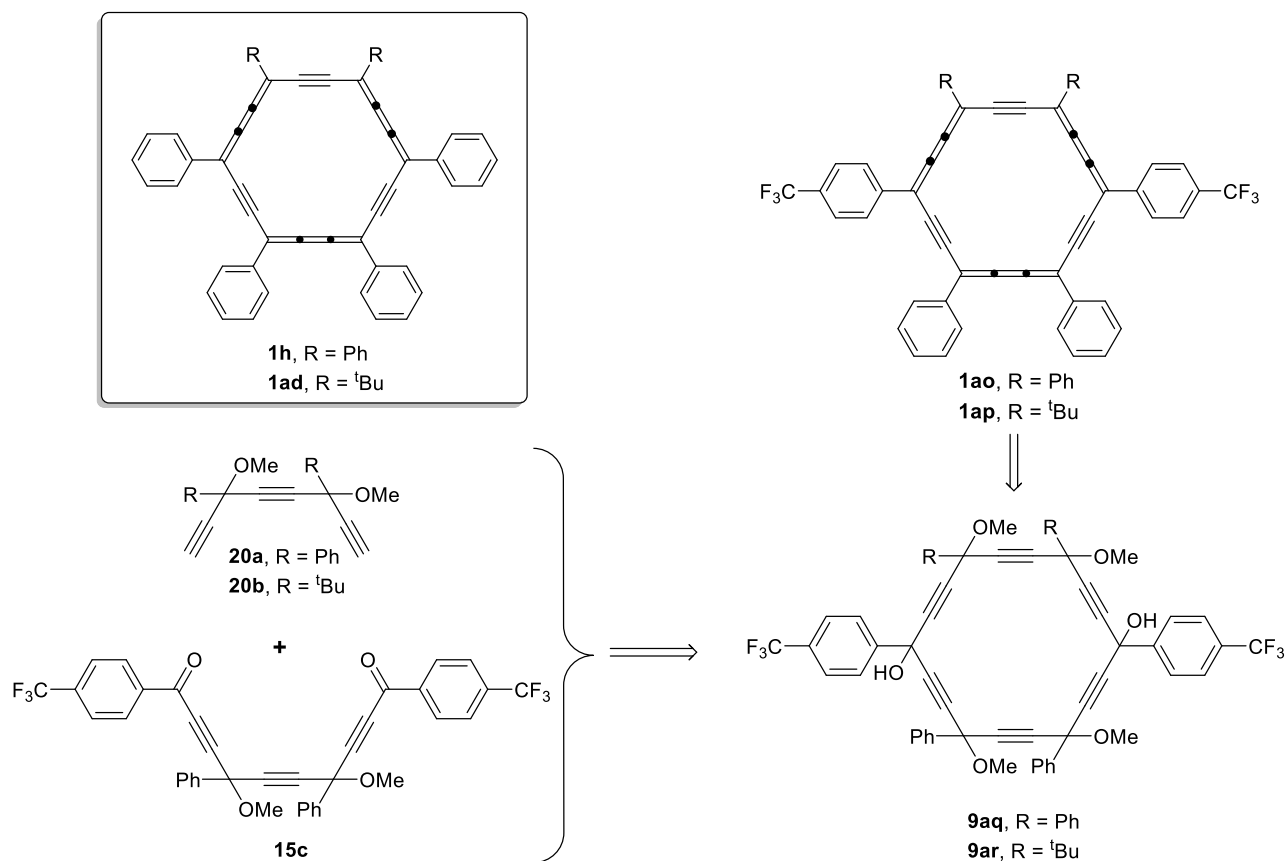


Figure 1. *Carbo*-benzènes hydrocarbonés de référence **1h** et **1ad**, et approche rétrosynthétique des analogues fluorés **1ao** et **1ap**.

II. Résultats et discussion

1. Synthèse des *carbo*-benzènes

Suivant une stratégie éprouvée,⁵ les cibles **1ao** et **1ap** ont été envisagées par aromatisation réductrice des précurseurs hexaalkoxy[6]péricyclinediol correspondants **9aq** et **9ar**, eux-mêmes ciblés par macrocyclisation [8 + 10] entre la décatrienedione commune **15c** et les deux octatriynes **20a** et **20b**, respectivement.^{12,17,18}

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Un mélange *méso/dl* de la dicétone **15c** a été préparé en deux étapes à partir d'un mélange *méso/dl* du triyne diphényle **20a** (Schéma 1): une double déprotonation de **20a** avec du *n*-BuLi suivie de l'addition du dilithien généré sur deux équivalents de trifluorométhylbenzaldéhyde a donné le triynediol **21a** qui, après traitement avec du MnO₂, a conduit à **15c** avec un rendement global de 56% sur deux étapes.

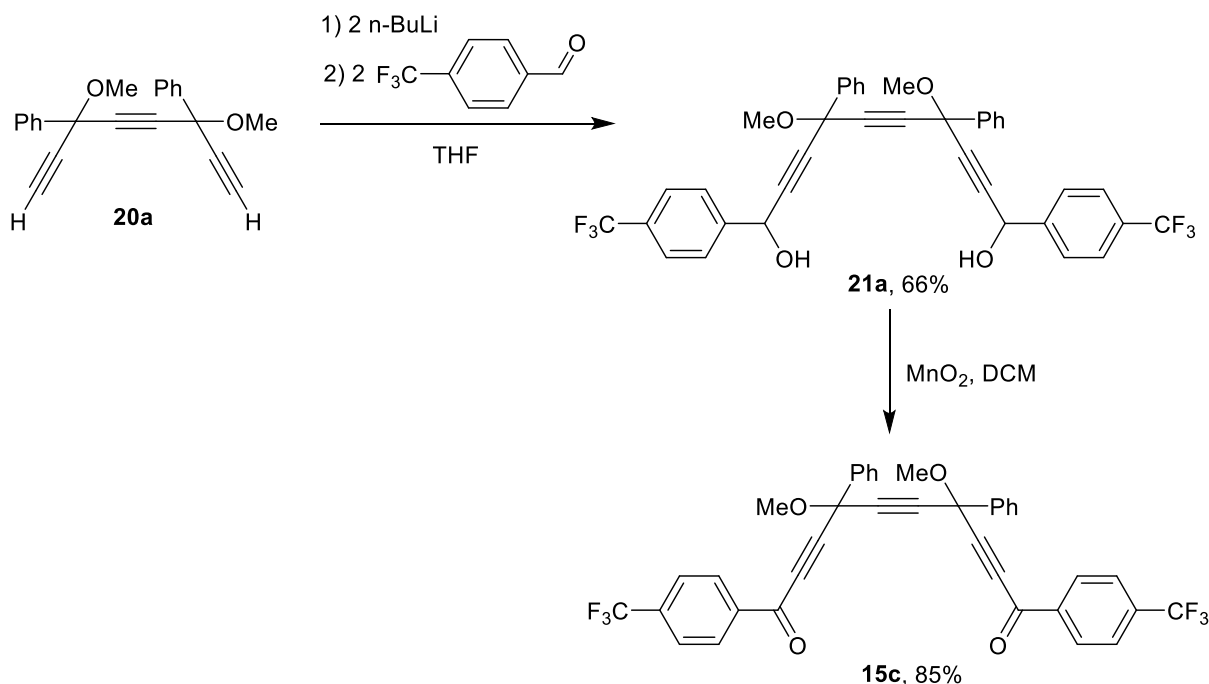


Schéma 1. Préparation de la dicétone **15c**, précurseur commun pour la synthèse des *carbo*-benzènes **1ao** et **1ap** (Figure 1).

Les macrocyclisations [8 + 10] entre les dinucléophiles en C₈ **20a** ou **20b** et le diélectrophile en C₁₀ **15c** ont été réalisées dans des solutions de THF diluées en présence de LiHMDS comme base (Schéma 2).

Les [6]péricyclinediols **9aq** et **9ar** n'ont pas pu être isolés à l'état pur mais ont été partiellement purifiés par chromatographie sur gel de silice avant traitement avec SnCl₂ et HCl • Et₂O dans le DCM.

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Contrairement à l'effet solubilisant attendu des substituants trifluorotolylyle, l'hexaaryl-*carbo*-benzène **1a** s'est avéré être encore moins soluble dans les solvants organiques que son parent l'hexa-phényl-*carbo*-benzène **1h**,¹¹ empêchant ainsi sa caractérisation complète. Néanmoins, sa solubilité résiduelle dans le THF a permis de confirmer la structure de **1a** par spectroscopie RMN ¹H et ¹⁹F, absorption UV-vis ($\lambda_{\text{max}} = 478$ nm dans THF, vs 472 nm pour **1h** dans CHCl₃) et spectrométrie de masse ($m/z = 814.209$). La très faible solubilité de **1a** peut être corrélée avec son anisotropie quadripolaire calculée comme étant 20 fois plus élevée que celle de son analogue **1h**.^{11,23,24}

Grâce aux effets dispersifs des groupes tertiobutyles, **1ap** s'est révélé plus soluble, permettant ainsi une caractérisation complète par RMN ¹H, ¹³C, ¹⁹F, spectrométrie de masse, spectroscopie UV-visible et diffraction des rayons X.

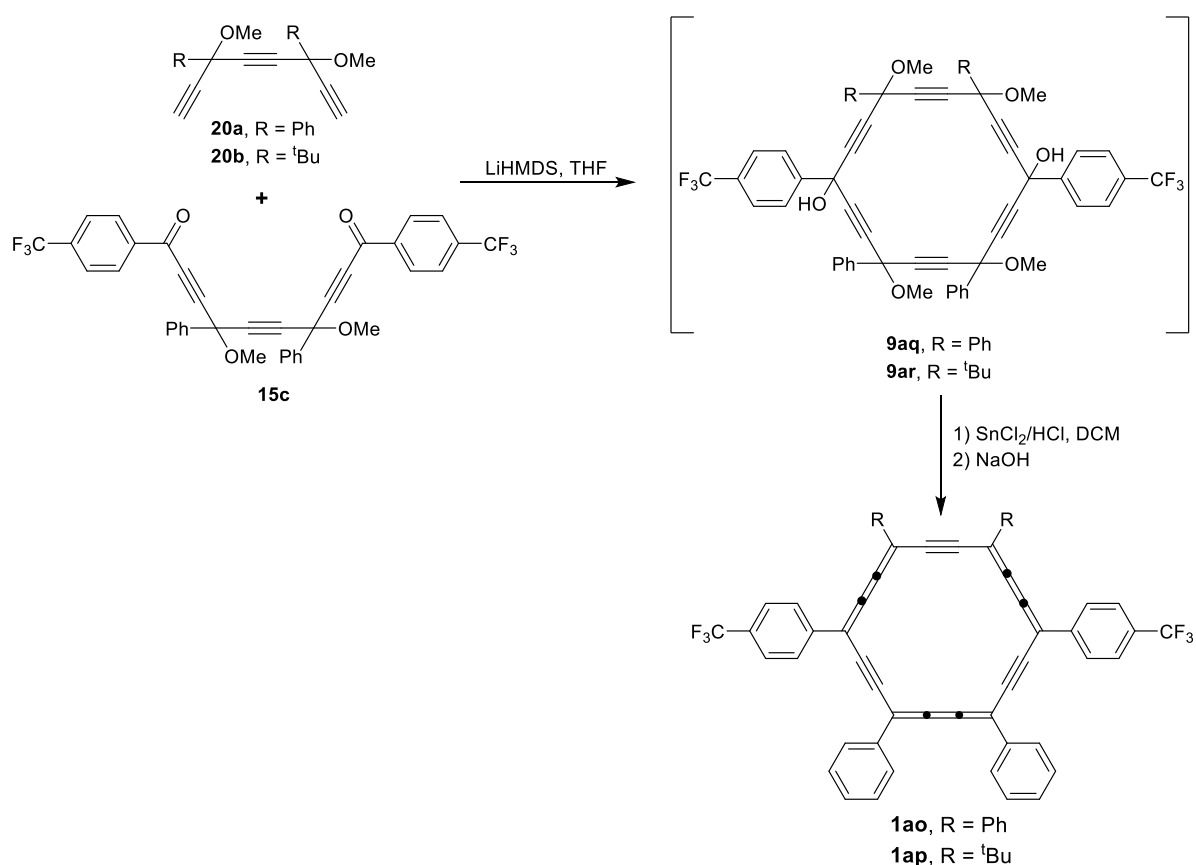


Schéma 2. Macrocyclisations [8 + 10] et réactions d'aromatisation réductrice donnant les bis (trifluorotolylyl)-*carbo*-benzènes **1a** et **1ap**.

2. Caractérisations des *carbo*-benzènes

Le spectre RMN ^1H de **1ap** dans CDCl_3 présente des caractéristiques classiques des *carbo*-benzènes substitués par des aryles, avec un déblindage des noyaux ortho- ^1H des substituants phényles et trifluorotyles à 9,51 et 9,64 ppm induit par le fort courant diatropique autour du cycle en C_{18} . Les protons des groupes tBu résonnent également à faible champ (2,53 ppm), comme indiqué précédemment pour d'autres *carbo*-benzènes substitués par des groupements tert-butyle.¹²

Des monocristaux de **1ap**, déposés par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane à température ambiante, ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 2 et Tableau 1).²⁵

À l'état cristallin, le macrocycle C_{18} de **1ap** est presque plan, avec un écart maximal par rapport au plan moyen de $\Delta = 0,130 \text{ \AA}$, c'est-à-dire inférieur à la valeur précédemment mesurée pour l'analogue **1ad** ($\Delta = 0,244 \text{ \AA}$).¹² L'anneau C_{18} présente une forme hexagonale presque régulière, avec des valeurs de longueur de liaison et d'angle de liaison classiques ($spC - spC = 1,224 \pm 0,009 \text{ \AA}$, $spC - sp^2C \approx 1,383 \pm 0,013 \text{ \AA}$, $\alpha = 118,8 \pm 0,7^\circ$). Les angles Θ entre le plan moyen du macrocycle en C_{18} et les plans des substituants aryles en C_6 varient de 8,1 à 19,8°, et sont donc nettement plus faibles que pour **1ad**.¹² A l'état cristallin, les molécules de **1ap** s'empilent en colonnes inclinées d'un angle de 57,3°. La distance entre deux macrocycles successifs est de 3,39 Å, cette distance courte mettant en évidence des interactions de type $\pi-\pi$ stacking entre les macrocycles qui se recouvrent partiellement.

Les températures de fusion de **1ao** (170 °C) et **1ap** (161 °C) sont nettement plus basses et plus nettes (la fusion est clairement visible) que les températures de fusion-décomposition de **1h** (221/250 °C)^{5,7,11} et **1ad** (280 °C),¹² ce qui est en accord avec l'effet de lubrifiant intermoléculaire des groupes CF_3 .

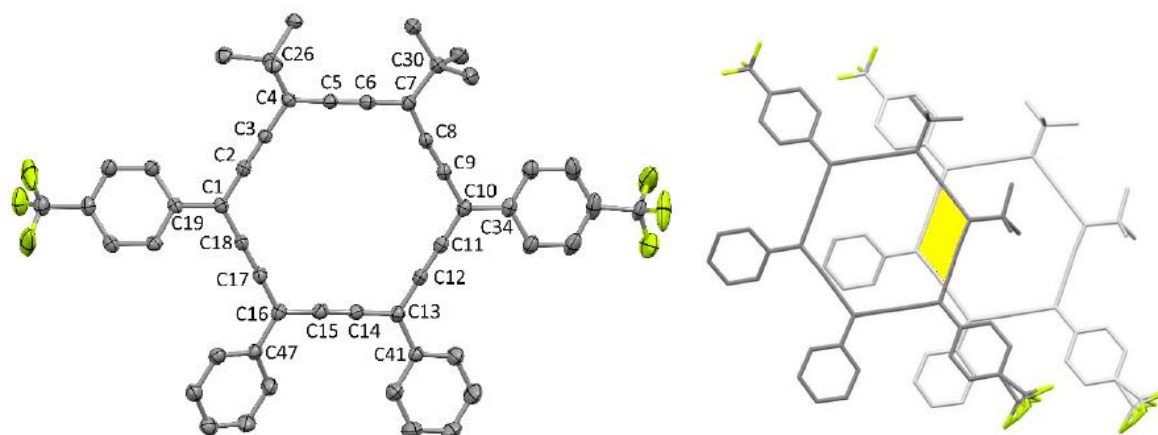


Figure 2. Vue moléculaire de la structure cristalline par diffraction des rayons X de **1ap** (atomes d'hydrogène omis pour des raisons de clarté) et empilement cristallin mettant en évidence les interactions de π - π stacking entre les macrocycles en C_{18} voisins.

Tableau 1. Données cristallographiques sélectionnées pour **1ap** et son analogue tétraphénylé **1ad**

Espèces	1ap	1ad ^a
Groupe d'espace	P2 ₁	P2 ₁ /n
Solvant de cristallisation	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃
Nombre d'axes de colonne (et angle entre eux)	2 (85.9°)	2 (7.8°)
Angles entre C ₁₈ et Ar (°)	8.1-19.8	12.9-30.8
Distance entre les plans moyens C ₁₈ les plus proches (Å)	3.39	-
Distance C-C la plus courte entre les cycles en C ₁₈	3.37	3.60
écart à la verticalité colonnaire (°)	57.3	-
Distance la plus courte entre un <i>t</i> Bu-H et un plan moyen C ₁₈ (centroïde) (Å)	1.67 (1.88)	0.89 (1.20)

^a : voir référence ¹²

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Comme leurs analogues hydrocarbonés **1h** et **1ad**, les *carbo*-benzènes fluorés **1ao** et **1ap** sont des chromophores intenses, apparaissant violet foncé à l'état solide et donnant des solutions violettes dans les solvants organiques classiques tels que le THF ou le DCM. Les profils d'absorption UV-vis de **1ap** et **1ad** sont identiques (Figure 3), avec un décalage vers le rouge de 5 nm pour **1ap** ($\lambda_{\max} = 452$ nm) vs **1ad** ($\lambda_{\max} = 447$ nm). De même, un décalage vers le rouge de 6 nm est observé pour **1ao** ($\lambda_{\max} = 478$ nm dans THF) vs **1h** ($\lambda_{\max} = 472$ nm dans CHCl_3 : dans la série *carbo*-benzène, les effets solvatochromiques sont en effet signalés comme très faibles).²⁶

L'effet attracteur d'électrons des groupes CF_3 de **1ap** a donc un effet mineur sur les propriétés d'absorption, en accord qualitatif avec l'écart moyen relatif HOMO-LUMO : $(E_{\text{LUMO}+1} + E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} - E_{\text{HOMO}-1}) / 2 \approx 0,091$ ua pour **1ad** et **1ap**.

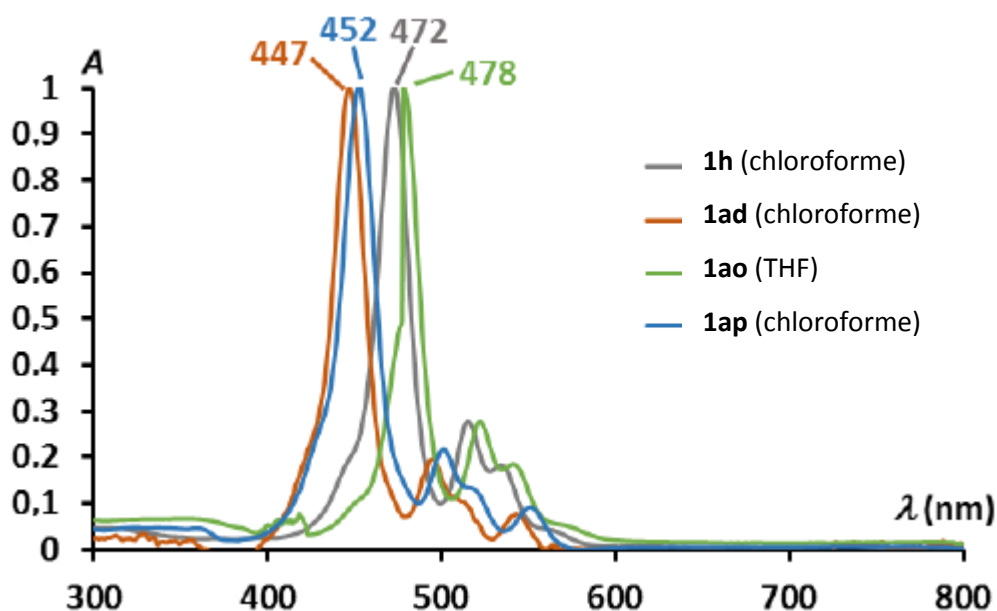


Figure 3. Spectres d'absorption UV-vis normalisés du ditertiobutyl-*carbo*-benzène **1ad** et **1ap** et de leurs analogues tétraphénylés **1h** dans des solutions de chloroforme et **1ao** dans une solution de THF.

Un effet plus significatif des groupes CF_3 est observé sur le comportement redox, comme indiqué par les mesures de voltampérométrie à vague carrée (SWV) et de voltampérométrie cyclique (CV) de **1ao** et **1ad** (Tableau 2).

Tableau 2. Données SWV et CV pour le *carbo*-benzène **1ap** et son homologue tétraphényl-di-tert-butyle **1ad**

	Reduction			Oxydation		
	$E_{1/2}$ [b] (ΔE_p) [c]	RI_p [d]	E_p^{red} [e]	$E_{1/2}$ [b] (ΔE_p) [c]	RI_p [d]	E_p^{ox} [e]
1ap	-0.76 (63)	0.95		-	-	1.28
	-1.10 (59)	0.80				1.52
			-			1.76
1ad	-0.88 (73)	0.99		-	-	1.18
	-1.31 (73)	0.85				1.72
			-1.96			2.00

[a] Mesures en solution dans CH_2Cl_2 à r. t. ; électrolyte support: [*n*-Bu₄N] [PF₆] (0,1 M); électrode de travail: Pt; électrode de référence: électrode au calomel saturé (SCE; 0,242 V par rapport à l'électrode à hydrogène); fréquence de balayage: 0,2 V s⁻¹, sauf indication contraire.

[b] Potentiel de demi-vague, $E_{1/2} = (E_p^{red} + E_p^{ox}) / 2$, en V vs SCE

[c] Séparation entre les deux pics de potentiels: $\Delta E_p = |E_p^{red} - E_p^{ox}|$, en mV

[d] Rapport courant /pic $RI_p = |I_p^{ox} / I_p^{red}|$

[e] Valeurs E_p mesurées en SWV en V vs SCE

[f] Réversibilité observée à une vitesse de balayage élevée (5 V s⁻¹)

Comme attendu, et en accord avec les niveaux des orbitales frontières de **1ap** vs **1ad** (de même pour **1ao** vs **1h**), le bis (trifluorotolyl)-*carbo*-benzène **1ap** est "plus facile" à réduire et plus "difficile" à oxyder que **1ad**. Alors que trois vagues de réduction ont été décrites pour **1ad**, deux vagues réversibles sont observées pour **1ap** à - 0,76 et - 1,10 V (vs - 0,88 V et - 1,31 V pour **1ad**). L'effet accepteur d'électrons des groupes CF₃ est cependant partiellement compensé par l'effet donneur des deux substituants *t*Bu, la première réduction de l'hexaphényl-*carbo*-benzène **1h** se produisant à un potentiel légèrement plus élevé à -0,72 V (vs -0,76 V pour **1ap**).¹¹

En oxydation, trois vagues sont observées pour **1ap** comme pour **1ad**, le premier processus se produisant comme attendu à un potentiel plus élevé pour **1ap** (E_p^{ox} (**1ap**) = +1,28 V, E_p^{ox} (**1ad**) = +1,18 V).

Ces variations des potentiels redox sont en accord avec les décalages des niveaux LUMO (-0,116 au pour **1ap** vs -0,104 au pour **1ad**) et HOMO (-0,203 au pour **1ap** vs -0,192 au pour **1ad**).

3. Image STM de **1ap**

L'arrangement moléculaire 2D de **1ap** a été étudié, par nos collaborateurs mexicains, en déposant une solution de cette molécule sur un substrat de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) (Figure 4): les images STM montrent une monocouche 2D ordonnée selon deux orientations "horizontales" (dans le plan).

L'orientation verticale se révèle cependant variable, les plans moléculaires moyens étant plus ou moins étirés sur la surface HOPG, les molécules inclinées de **1ap** se chevauchant partiellement. Dans quelques régions, des molécules "horizontales" sont cependant observées, le macrocycle plan en C₁₈ étant alors à plat sur le substrat avec lequel il forme des interactions de Van der Waals (Figure 4e).^{27,28}

Les Figures 4b et 4d suggèrent que l'alignement moléculaire est orienté par les groupes CF₃.²⁹ La fonction d'autocorrélation (ACF) de la Figure 4b montre les vecteurs de réseau de l'auto-assemblage formé par **1ap**, et la distance séparant les molécules voisines (Figure 4d).

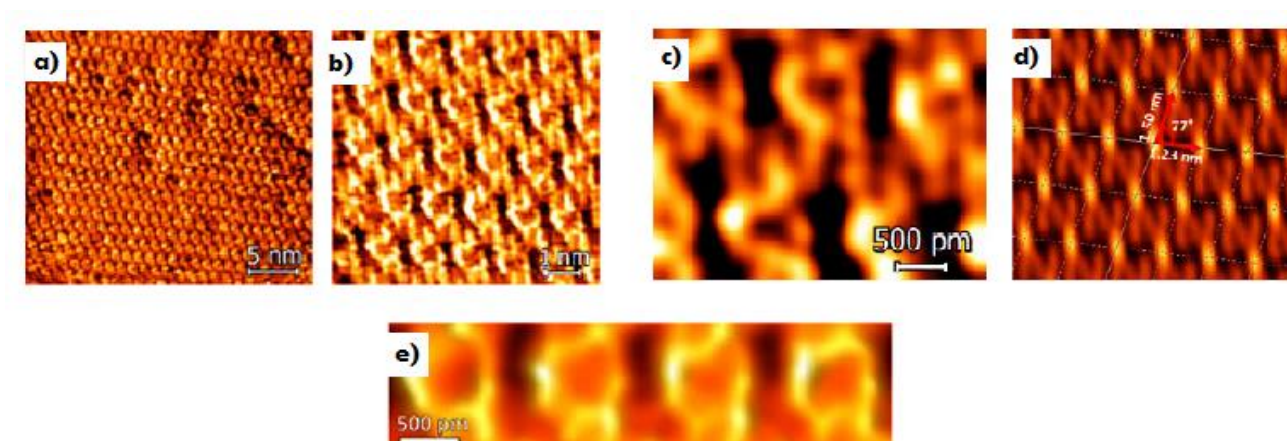


Figure 4.

- a) Image STM d'une grande surface de **1ap** auto-assemblés (It = 100 pA, U = 0,95 V).
- b) Image STM d'une plus petite zone (It = 110 pA, U = 0,9 V).
- c) Image STM haute résolution montrant l'auto-assemblage (It = 80 pA, U = 1,05 V).
- d) Paramètres du réseau définis en appliquant la fonction d'autocorrélation (ACF, logiciel Gwyddion) sur l'image STM 4b. Conditions: substrat: HOPG; solvant: 1-phényloctane; concentration: env. 0,1 mM; interface liquide / solide @RT; équipement: Nanosurf STM.
- e) Image STM d'une région où les molécules **1ap** adhèrent à la surface HOPG par interaction π de leur noyau C₁₈.

4. Propriété photovoltaïques du *carbo*-benzène **1ap**

En collaboration avec le CIO au Mexique, le bis-trifluorotolyl-*carbo*-benzène **1ap** a finalement été testé en tant qu'accepteur ou donneur d'électrons dans des cellules photovoltaïques organiques (OPV) par rapport aux standards P₃HT ou PC₇₁BM, respectivement.³⁰⁻³² Les couches actives utilisées sont déposées par centrifugation à partir de solutions binaires correspondantes (c'est-à-dire contenant le donneur et l'accepteur) dans du chloroforme ou du chlorobenzène.

En ce qui concerne le système OPV de référence P₃HT: PC₇₁BM, les tracés J/V des systèmes préparés P₃HT: **1ap** et **1ap**: PC₇₁BM ont montré une efficacité de photoconversion négligeable. Dans ces expériences, cependant, l'absence de performance photovoltaïque de **1ap** peut être au moins en partie imputée à la rugosité élevée des films (rms \approx 7 nm): cela est clairement mis en évidence en comparant les images de microscopie optique et AFM des films contenant le *carbo*-benzène avec celles des films P₃HT: PC₇₁BM beaucoup plus réguliers (rms \approx 1 nm; voir Figure S1b-d). L'inhomogénéité des films peut être finalement attribuée à une solubilité encore insuffisante de **1ap**, qui, lors du mélange avec du P₃HT, peut entraîner une séparation partielle des composants chimiques pendant le dépôt par centrifugation. Une optimisation du processus de dépôt est donc nécessaire pour améliorer la qualité des films et ainsi permettre de mesurer la réelle efficacité de ces systèmes en OPV.

III. Conclusion

La fluoration périphérique de *carbo*-benzènes a été réalisée de manière systématique à partir des références hydrocarbonées hexaphényle et ditertiobutyl-tétraphényle **1h** et **1ad**. Bien que les perspectives d'application soient encore lointaines, les résultats obtenus fournissent des lignes directrices pour l'optimisation structurelle des *carbo*-benzènes, en particulier pour traiter les problèmes de solubilité et la polarité autour du macrocycle en C₁₈.

Le remplacement des groupes trifluorotolyles de **1ao** et **1ap** par des groupes pentafluorophényle peut être naturellement envisagé, tout en gardant à l'esprit le défi de l'aromatisation réductrice finale du [6]péricyclinediol correspondant qui pourrait être empêchée par les substituants C₆F₅ tout comme l'est l'homologue CF₃ : les effets attracteurs d'électrons du C₆F₅ sont en effet légèrement plus faibles que ceux du CF₃, lui-même légèrement plus faible que celui du F.³³ La polarité, et donc la solubilité et les propriétés photovoltaïques, pourraient également être modifiées en passant des systèmes dipolaires / quadripolaires de *p*-difluoration de **1ao** et **1ap**, à des systèmes octupolaires trifluorés ou à des systèmes hexafluorés quadripolaires (le modèle hexafluoro-*carbo*-benzène C₁₈F₆ avait été calculé être stable et présenter une très faible multipolarité).³⁴

Partie II

Synthèse de *bis-* dialkylthiényléthynyl-*carbo*-benzène

I. Introduction

Au cours des trois dernières décennies, les molécules et les polymères organiques à systèmes π -conjugués ont été très étudiés pour diverses applications dans les domaines de l'optoélectronique et de la photonique.³⁵⁻³⁷ En règle générale, les propriétés optiques et électroniques ciblées nécessitent la conception d'architectures moléculaires possédant des squelettes π -conjugués associés à des groupements donneurs (D) et/ou accepteurs (A) d'électrons. Plus récemment, des squelettes π -conjugués macrocycliques ont également été considérés pour l'élaboration de chromophores pour l'absorption à deux photons (A2P),^{38,39} l'optoélectronique,⁴⁰ les matériaux luminescents dans le proche infrarouge,⁴¹ la thérapie photodynamique,⁴² les interrupteurs à déclenchement redox,^{43,44} et les cristaux liquides.⁴⁵

En effet, le nombre d'électrons π peut varier en fonction de la taille du macrocycle et, dans certains cas, des propriétés électroniques et optiques intéressantes sont observées même sans l'addition de substituants électroactifs.⁴⁶ Diverses architectures macrocycliques π -conjugués ont ainsi été étudiées, notamment des annulènes,⁴⁷ des phénylènes et des paraphénylènes cycliques,^{48,49} des macrocycles phénylène-éthynylène,⁵⁰⁻⁵² des porphyrines des porphyrines expansées,⁵³⁻⁵⁵ et des oligothiophènes cycliques.⁵⁶ Plus récemment de nouvelles architectures macrocycliques présentant des propriétés d'émission induites par agrégation (c'est un phénomène photo-physique observé quand un chromophore très peu luminescent en solution devient fortement émissif lors d'une agrégation), ont également été étudiées pour leurs propriétés optiques,⁵⁷ mais aussi des oligofuranes macrocycliques,⁵⁸ des polyradicaloïdes,⁵⁹ des *carbo*-mères de cycle du benzène à noyaux hexagonaux⁶⁰ et bien d'autres.

Les *carbo*-benzènes sont des chromophores qui présentent des propriétés optiques non linéaires intéressantes,^{12,60,61} en particulier l'absorption à deux photons (A2P). Ce phénomène a également été observé pour des représentants quadripolaires, le (*p*-difluorényl) tétraphényl-*carbo*-benzène **1a** et (*p*-difluorényléthynyl) tétraphényl-*carbo*-benzène **1b** (voir Figure 5). Le *carbo*-benzène **1b** présente une valeur de section efficace d'A2P de $\delta_{A2P} = 656 \text{ GM}$ à 800 nm.⁶²

Ces premières mesures de la réponse optique de cette famille de molécules aux longueurs d'onde infrarouges ont montré la pertinence de considérer les *carbo*-benzènes en tant que bons candidats pour l'ONL.

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des *carbo*-mères de cycle du benzène n'ayant pas été systématiquement explorées à ce jour malgré leur structure macrocyclique à conjugaison π étendue, une étude approfondie a été entreprise avec l'objectif de comprendre les relations structure-propriétés optiques dans cette famille de chromophores.

Dans ce travail, les effets de la *carbo*-mérisation ont été évalués en comparant les propriétés optiques des *carbo*-benzènes **1a***q*, **1a***r* avec celles de la molécule mère **20** dans laquelle le macrocycle en C₁₈ central a été remplacé par un cycle benzène en C₆ (Figure 5). Dans ces molécules, des substituants thiophène, largement décrits comme unités conjuguées dans la conception de chromophores pour l'A2P, ont été utilisés comme groupements électro-donneurs. Leur ancrage au macrocycle *carbo*-benzène en C₁₈ a été envisagé à travers un lien acétylénique. Les substituants dialkylthiényléthynyles ont été sélectionnés pour deux raisons:

- i) deux chaînes alkyles ont été insérées sur les substituants thiophène pour rendre les *carbo*-benzènes **1a***q*, **1a***r* solubles aux concentrations requises pour la mesure de la section efficace d'A2P par la technique de balayage Z-scan (environ 10⁻² mol.L⁻¹)
- ii) le lien éthyne a été utilisé pour augmenter la longueur du squelette π -conjugué de la molécule et ainsi augmenter l'efficacité d'A2P, comme en témoigne l'étude précédente des *carbo*-benzènes **1a** et **1b** (voir figure 5). Les propriétés photophysiques linéaires (absorption UV-vis, émission, excitation) et les propriétés non linéaires (A2P) de ces molécules ont donc été étudiées en détails et sont rapportées ci-après.

En vue d'améliorer l'efficacité d'absorption à deux photons, le remplacement des substituants spectateurs Ar = Ph du *carbo*-benzène **1a***q* par des groupements trifluorotolyle dans **1a***s* a été envisagé ici (Figure 5).

A travers l'introduction des substituants accepteurs sur quatre des six sommets du macrocycle hexagonal en C₁₈ et en gardant les deux groupes dialkylthiényléthyne dans les deux sommets 1,10, on peut augmenter le caractère quadripolaire de la molécule par l'augmentation de son moment quadripolaire.

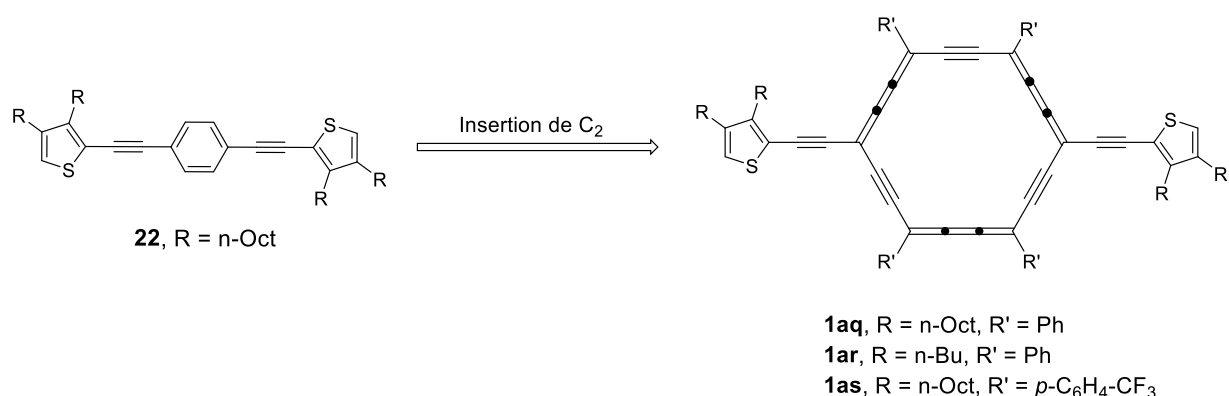
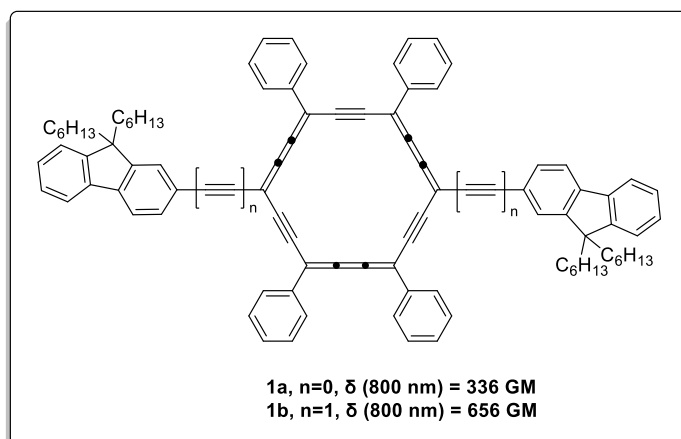


Figure 5. *Carbo*-benzènes quadripolaires **1a** et **1b** étudiés précédemment pour leurs propriétés d'A2P, et les bis-dialkylthiényléthynyl-*carbo*-benzènes **1aq**, **1ar**, **1as** et la molécule mère **22** considérés dans ce travail.

II. Résultats et discussion

1. Synthèse

a. bis-dialkylthiényléthynyl-*carbo*-benzènes **1aq** et **1ar**

La synthèse des bis-dialkylthiényléthynyl-*carbo*-benzènes **1aq**, **1ar** et **1as** a nécessité la préparation de précurseurs clés connus, à savoir les dialkylthiénylacétylènes **23a**, **23b** et la [6]péricyclinedione **16**,^{15,16,18} intermédiaire classique utilisée pour la préparation de la plupart des *carbo*-benzènes quadripolaires.^{8,9,63} La procédure de synthèse de la dicétone **16** a été optimisée récemment,¹⁸ et elle est aujourd'hui bien maîtrisée dans l'équipe.

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

La synthèse du *carbo*-benzène **1as** a été envisagée à partir de la [6]péricyclinedione correspondante **16c**, analogue de **16** (Schéma 3). La stratégie de macrocyclisation classique qui consiste en l'addition d'un triyne dinucléophile en C₈ sur un dialdéhyde diélectrophile en C₁₀ est ici envisagée pour la première fois en série trifluorotolyle.

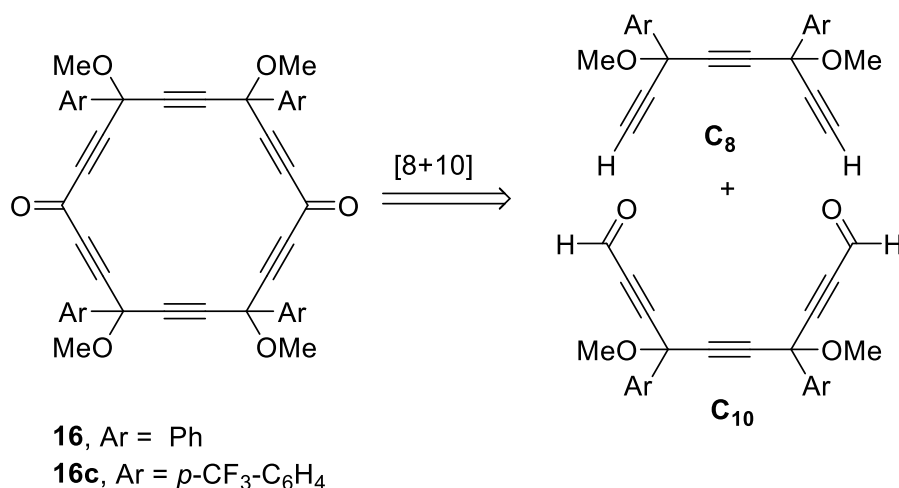


Schéma 3. Stratégie de synthèse des [6]péricyclinediones, précurseurs de *carbo*-benzènes quadripolaires.

Bien que la synthèse de **23b** ait été précédemment décrite dans la littérature,⁶⁴ **23a** et **23b** n'ont pas été préparés en utilisant la méthodologie rapportée. Tout d'abord, le couplage de Kumada catalysé au nickel du 3,4-dibromothiophène commercial avec du bromure d'octyl ou de butyl-magnésium a conduit à la formation de mélanges de monoalkyl- **24a'**, **24b'** et de dialkyl-thiophènes **24a**, **24b** dans des proportions 5 : 95 (Schéma 4).

La séparation de ces deux produits par chromatographie sur colonne de gel de silice est apparue problématique en raison de leur faible polarité. La formylation directe des mélanges **24a**, **24a'** et **24b**, **24b'** a conduit à des mélanges inséparables d'aldéhydes **25a**, **25a'** et **25b**, **25b'**, la préparation d'intermédiaires plus polaires a été envisagée afin de permettre l'élimination des contaminants monoalkyl-thiophène. Les mélanges **24a**, **24a'** et **24b**, **24b'** ont ainsi été traités avec un équivalent de *n*-butyllithium, suivi par l'ajout de paraformaldéhyde pour donner les mélanges d'alcools **26a**, **26a'** et **26b**, **26b'** qui ont ensuite pu être séparés par chromatographie sur gel de silice.

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Les alcools purs **26a** et **26b**, isolés avec respectivement 86 % et 95 % de rendement ont ensuite été oxydés par traitement au MnO₂ pour donner les aldéhydes correspondants **25a** et **25b** presque purs avec de très bons rendements. Enfin, les aldéhydes ont été transformés en alcynes en deux étapes par l'utilisation de la réaction de Corey-Fuchs conduisant d'abord aux intermédiaires dibromés **27a** et **27b**, puis aux dialkylthiénylacétylènes **23a** et **23b**.⁶⁵

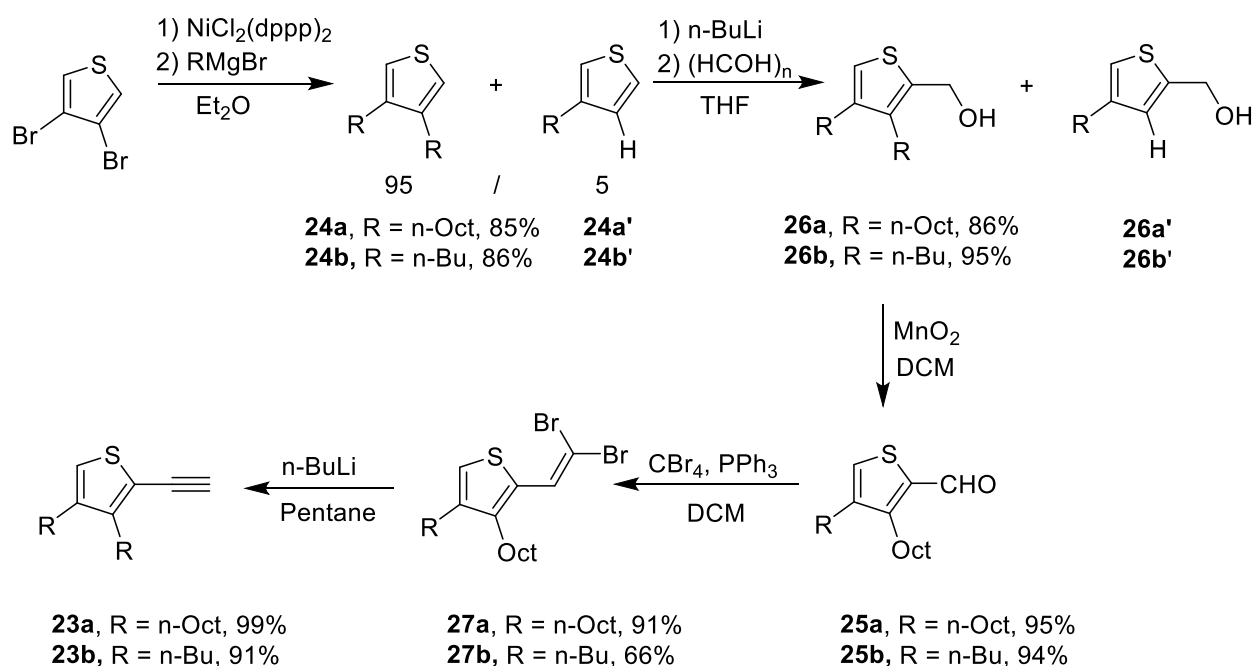


Schéma 4. Synthèse des dialkylthiénylacétylènes **23a**, **23b**.

Ensuite, les *carbo*-benzènes **1aq**, **1ar** ont été préparés à partir de la [6]péricyclonedione **16** et des précurseurs **23a**, **23b** respectivement en utilisant la méthode classique en deux étapes développée pour la synthèse d'autres *carbo*-benzènes quadripolaires.^{8,9,63}

Tout d'abord, le lithien des dialkylthiénylacétylènes **23a** ou **23b** généré avec du *n*-butyllithium a été ajouté aux deux groupes carbonyle de **16** conduisant aux diols **9as**, **9at** portant les deux substituants éthynyldialkylthiophène. La dernière étape d'aromatisation réductrice a été réalisée avec SnCl₂ dans du dichlorométhane et a donné les *carbo*-benzènes **1aq** et **1ar** isolés avec respectivement 35 % et 18 % de rendement (Schéma 5).

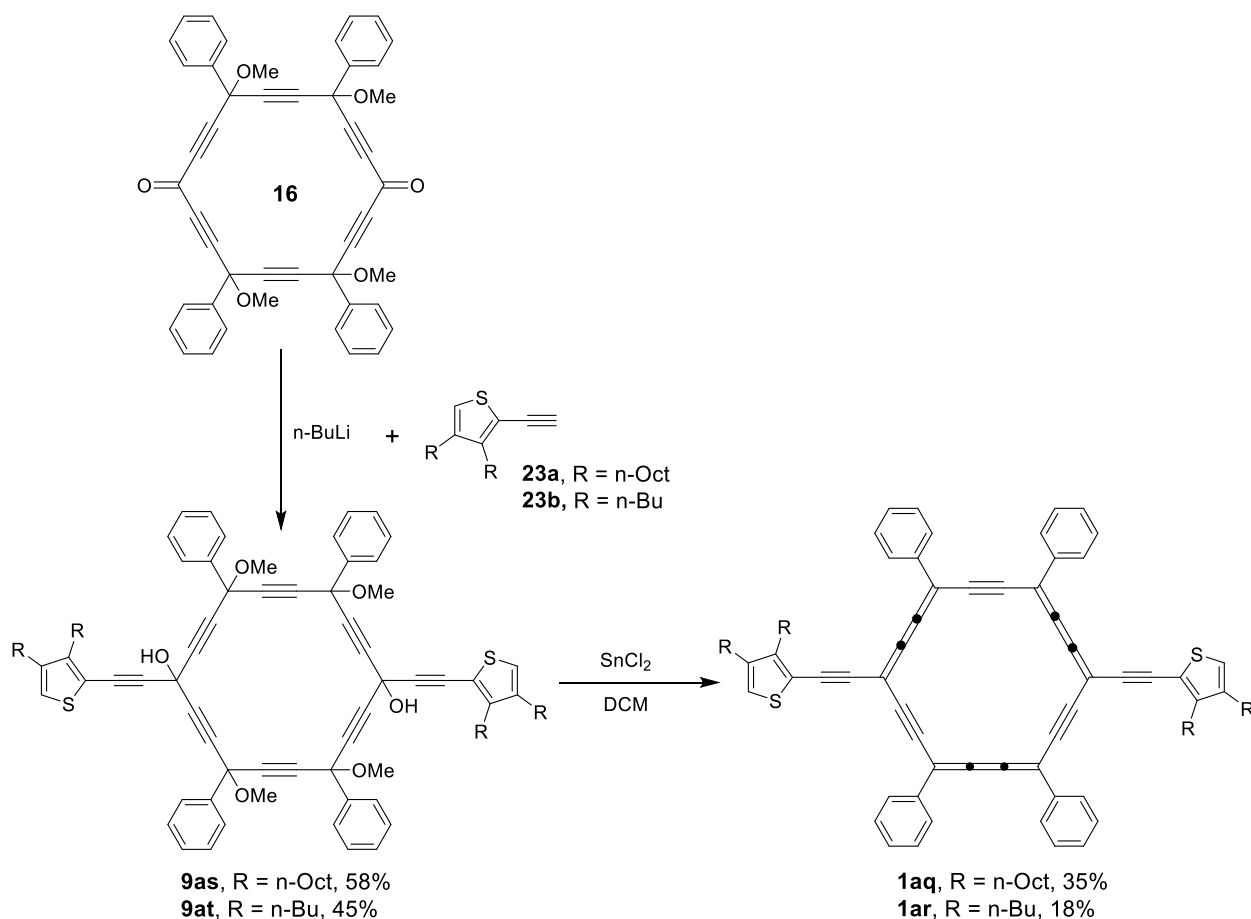


Schéma 5. Synthèse en deux étapes des *carbo*-benzènes **1aq**, **1ar** à partir de la [6]pericyclinedione **16** connue.

Les *carbo*-chromophores **1aq** et **1ar** ont été isolés sous forme de solides violets, solubles dans la plupart des solvants organiques conventionnels et donnant des solutions violettes intenses. **1aq** a été entièrement caractérisée par RMN et spectroscopie UV / Vis, et par spectrométrie de masse. Sa structure a également été confirmée par analyse par diffraction des rayons X d'un monocristal déposé à température ambiante par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane (Figure 6).⁶⁶

La molécule mère **22** du *carbo*-benzène **1aq** a été préparée par un couplage de Sonogashira entre deux équivalents de **23a** et du diiodobenzène et a été obtenue avec un rendement de 47% (Schéma 6).

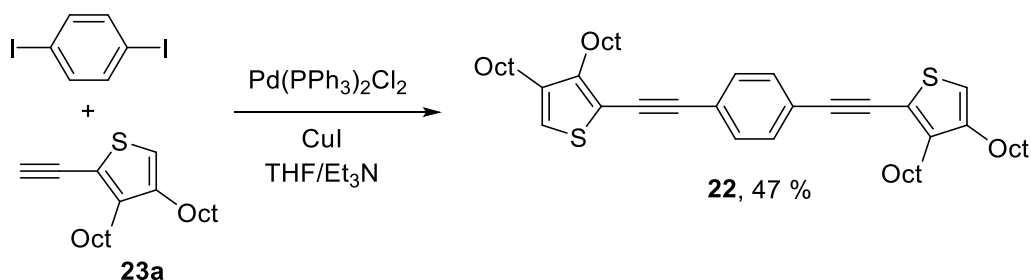


Schéma 6. Synthèse de la molécule mère **22** de **1a**q.

b. tentative de synthèse du *bis*-dialkylthiényléthyne-*carbo*-benzènes **1as**

i. Synthèse du précurseur en C₈

La synthèse du triyne en C₈ **20c** débute par la préparation de la cétone **31**, qui est réalisée en deux étapes à partir du trifluorométhylbenzaldéhyde commercial, contrairement à son homologue phénylé **29** qui est obtenu en une étape à partir du chlorure de benzoyle.¹⁷ La première étape consiste en l'addition du bromomagnésien du triméthylsilylacétylène sur le trifluorométhylbenzaldéhyde, suivie d'une oxydation de l'alcool résultant **30** par traitement avec du MnO₂ dans le dichlorométhane (Schéma 7). Le rendement global de cette procédure en deux étapes pour la préparation de **31** est de 84 %.

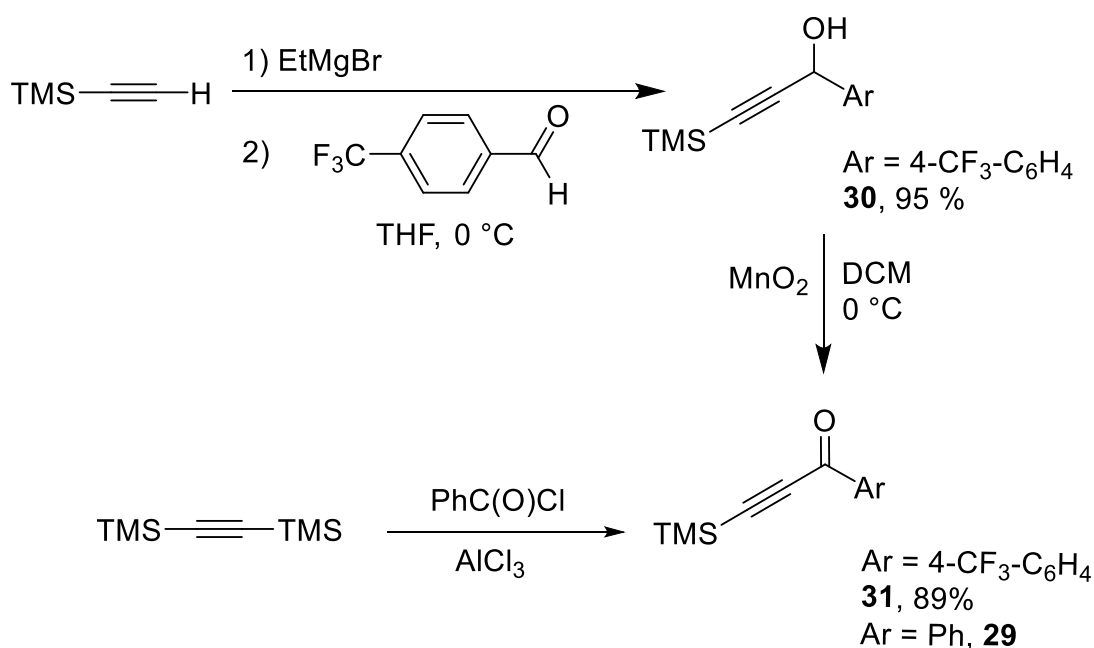


Schéma 7. Synthèse d'alcynylcétone **31**.

La synthèse du triyne en C₈ **20c** a ensuite été réalisée en cinq étapes à partir de **31**, suivant le même enchaînement réactionnel que celui utilisé pour la synthèse de son analogue phénylé (Schéma 7).

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Tout d'abord, du bromure d'éthynylmagnésium a été ajouté à la cétone **31**, donnant le dialcynylcarbinol **32**, isolé avec un rendement élevé (Schéma 8). Ensuite, la fonction hydroxyle de **32** a été méthylée par addition de strictement un équivalent de *n*-butyllithium, permettant de déprotoner l'hydroxyle sans déprotoner l'acétylénique terminal, suivie de l'addition d'iodure de méthyle et de DMSO, pour donner le méthyléther correspondant **33**. Le réactif bromomagnésien de **33**, généré par traitement avec un équivalent de bromure d'éthylmagnésium, a ensuite été ajouté à la cétone **31** pour donner le triyne **34** avec 81 % de rendement.

Après une seconde étape de méthylation conduisant au diméthyléther **35**, une réaction de double désilylation effectuée par traitement avec du carbonate de potassium dans du méthanol a permis d'obtenir le triyne en C₈ ciblé **20c** avec 57 % de rendement.

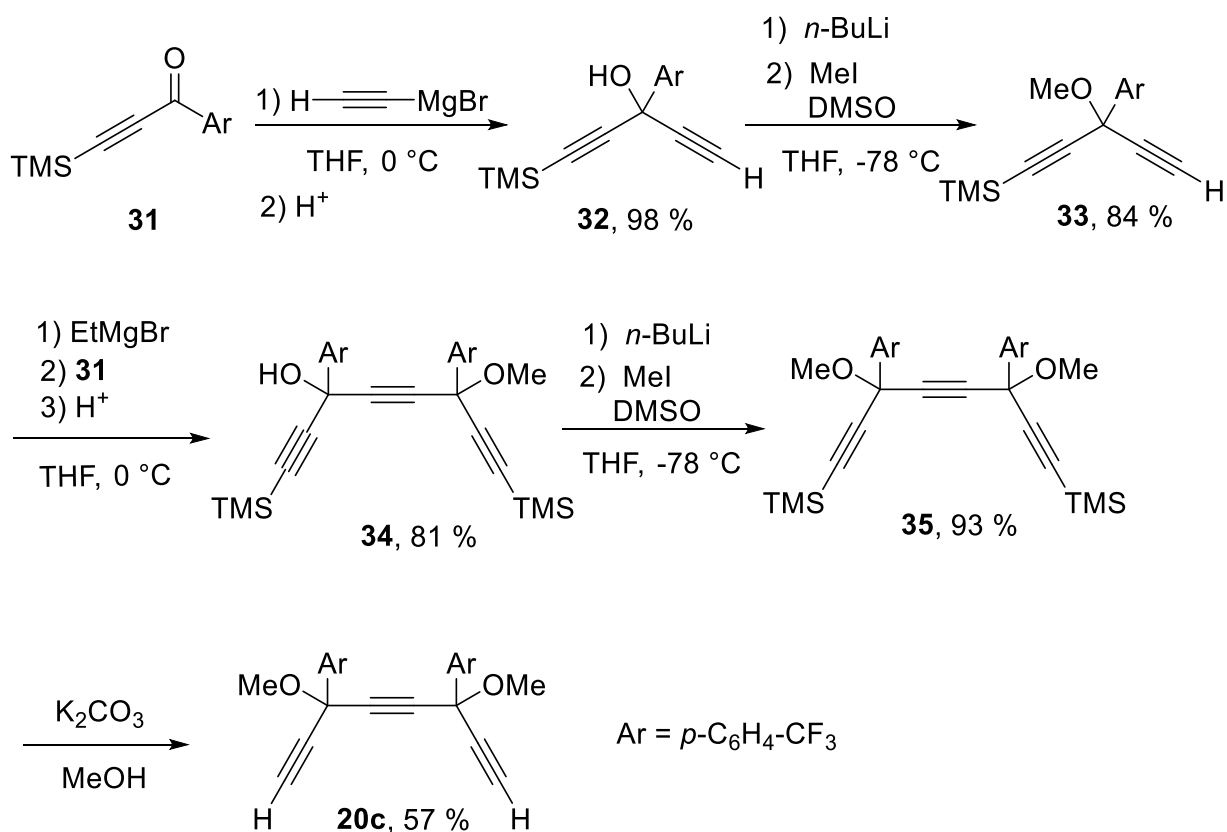


Schéma 8. Synthèse du triyne en C₈ **20c** à partir de l'alcynylcétone **31**.

Le triyne **20c** et tous les intermédiaires présentant deux atomes de carbone asymétriques ou plus dans leur structure, ont été obtenus sous forme de mélanges statistiques de diastéréoisomères, qui n'ont pas été séparés.

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Ces mélanges de diastéréoisomères sont mis en évidence dans la RMN ^1H par la présence de deux signaux pour les groupes méthoxy à 3,5 ppm, et par la présence de deux signaux pour les CF_3 en RMN ^{19}F . Ces mélanges de diastéréoisomères ne sont pas résolus car tous les centres asymétriques sont éliminés à la dernière étape de la synthèse des *carbo*-benzènes.

ii. Synthèse du précurseur en C_{10}

La synthèse du précurseur en C_{10} **15d**, qui est le dialdéhyde nécessaire pour les réactions de macrocyclisation [8 + 10], est effectuée en deux étapes à partir du précurseur en C_8 **20c**.

Dans un premier temps, la préparation de **15d** a été envisagée suivant la procédure mise au point en série phénylée. Elle consiste à traiter le triyne **20c** avec deux équivalents de *n*-butyllithium, suivie de l'addition de paraformaldéhyde, pour donner le diol **21b**.

Cette réaction, qui est très efficace dans le cas du triyne phénylé, conduisant au diol correspondant avec un rendement d'environ 85 %, s'est avérée beaucoup moins productive dans le cas du triyne bis-trifluorométhylé **20c**, conduisant à la formation du diol **21b** avec un faible rendement de 48% (Schéma 9). Cette réaction a donc été envisagée avec du bromure d'éthylmagnésium comme base, et dans ce cas, le rendement en diol **21b** a été augmenté à 80 %. Cette différence de rendement peut être expliquée par la plus faible stabilité des intermédiaires de synthèse lithiés par rapport aux intermédiaires de type magnésien dans le cas du triyne **20c**. L'oxydation du diol **21b** en dialdéhyde correspondant a ensuite été réalisée par traitement à l'IBX, un agent oxydant doux des alcools primaires et secondaires, au reflux du 1,2-dichloroéthane. Le dialdéhyde en C_{10} **15d** a donc été obtenu avec 76 % de rendement sur deux étapes (Schéma 9).

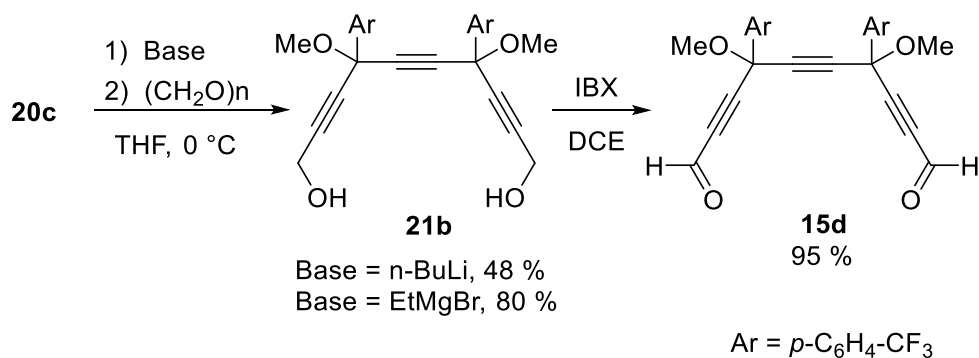


Schéma 9. Synthèse du dialdéhyde en C_{10} **15d** en deux étapes à partir du triyne en C_8 **20c**.

iii. Tentative de préparation de [6]péricyclynediol, précurseur de la [6]péricyclynedione clé **18**.

L'étape clé de macrocyclisation menant au [6]péricyclynediol **9au**, précurseur de la [6]péricyclynedione **16c**. Elle consiste à déprotoner le triyne **20c** avec deux équivalents de *n*-butyllithium, puis à rajouter dans le milieu deux équivalents de chlorure de cérium préalablement séché, afin de préparer le réactif dicérien correspondant, sur lequel est ensuite additionnée une solution du dialdéhyde en C₁₀ **15d** (Schéma 10).

En effet, l'utilisation directe du dilithien dans des réactions de macrocyclisation conduit parfois à des réactions de rétro-aldol empêchant d'isoler le [6]péricyclynediol ciblé, et cette méthode n'a donc pas été testée ici dans un premier temps.

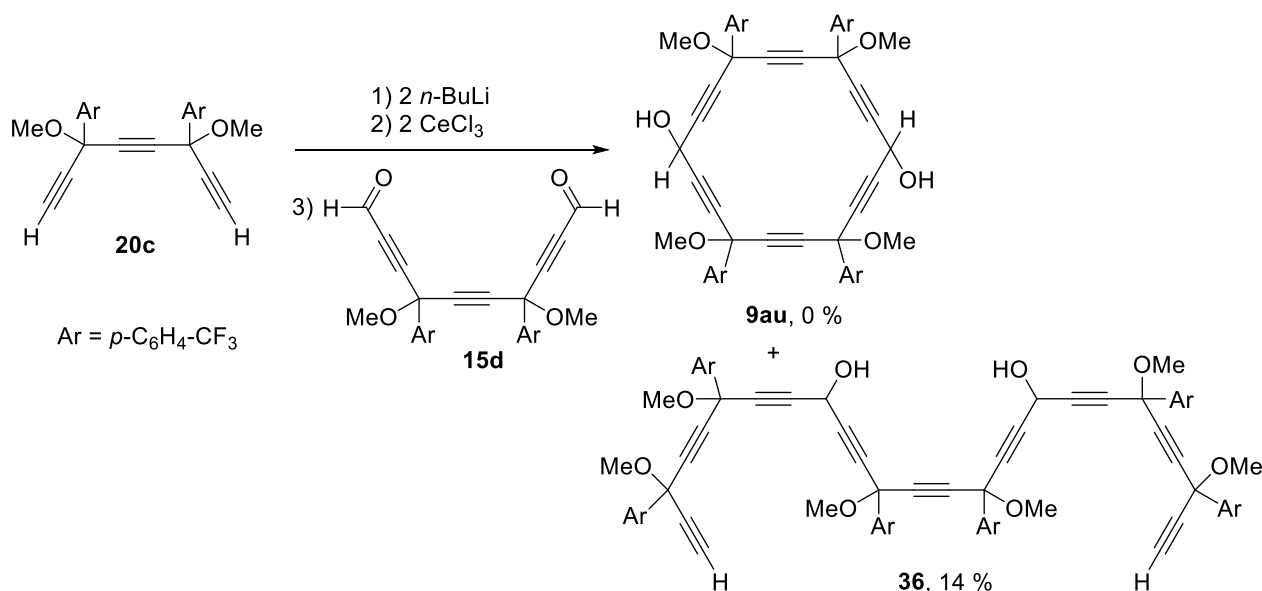


Schéma 10. tentative de synthèse du [6]péricyclynediol **9au** par addition du dicérien du triyne **20c** sur le dialdéhyde **15d**.

Cette réaction est réalisée en milieu dilué afin de limiter les réactions d'oligomérisation et de favoriser la cyclisation bimoléculaire visée. Cette procédure, qui a notamment été décrite comme efficace pour réaliser une macrocyclisation de type [11+4] par I. Ueda et Y. Kuwatani, n'a cependant pas permis d'isoler le [6]péricyclynediol **9au** ciblé ici.

Il semble que le réactif dicérien de **20c** soit hautement réactif et réagisse très rapidement avec le dialdéhyde **15d** qui est lentement ajouté à la suspension du réactif de cérium, ce dernier étant alors en excès dans le milieu, conduisant à la formation de **36**, qui a été isolé avec un rendement de 14 % (Schéma 10).

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Une solution possible à ce problème serait d'ajouter simultanément la suspension du réactif dicérien de **20c** et la solution du dialdéhyde **15d** dans le même tube de Schlenk à basse température, de sorte que les deux réactifs soient en quantité quasi-équimolaire à tout moment, permettant ainsi la formation du macrocycle. Cette procédure alternative n'a cependant pas été testée, mais constituera une voie intéressante à explorer.

iv. Tentative de préparation du dicétone en C₁₀ **15e**

En chimie des *carbo*-mères, il a plusieurs fois été montré que lorsque les réactions de macrocyclisation [8+10] ne sont pas efficaces avec un diélectrophile en C₁₀ de type dialdéhyde,^{8,19} elles pouvaient être rendues plus productives par l'utilisation d'un précurseur en C₁₀ de type dicétone. Cette approche alternative a donc été envisagée ici, et deux stratégies ont été testées en parallèle pour préparer la dicétone **15e**, possible précurseur en C₁₀ du *carbo*-benzène cible **1as** (Schéma 11). Cette dicétone peut en effet être synthétisée soit par addition du triyne **20c** sur le thiénylpropynal **38** (voie a), soit par addition de l'éthynylthiophène **23a** sur le dialdéhyde en C₁₀ **15d** (voie b).

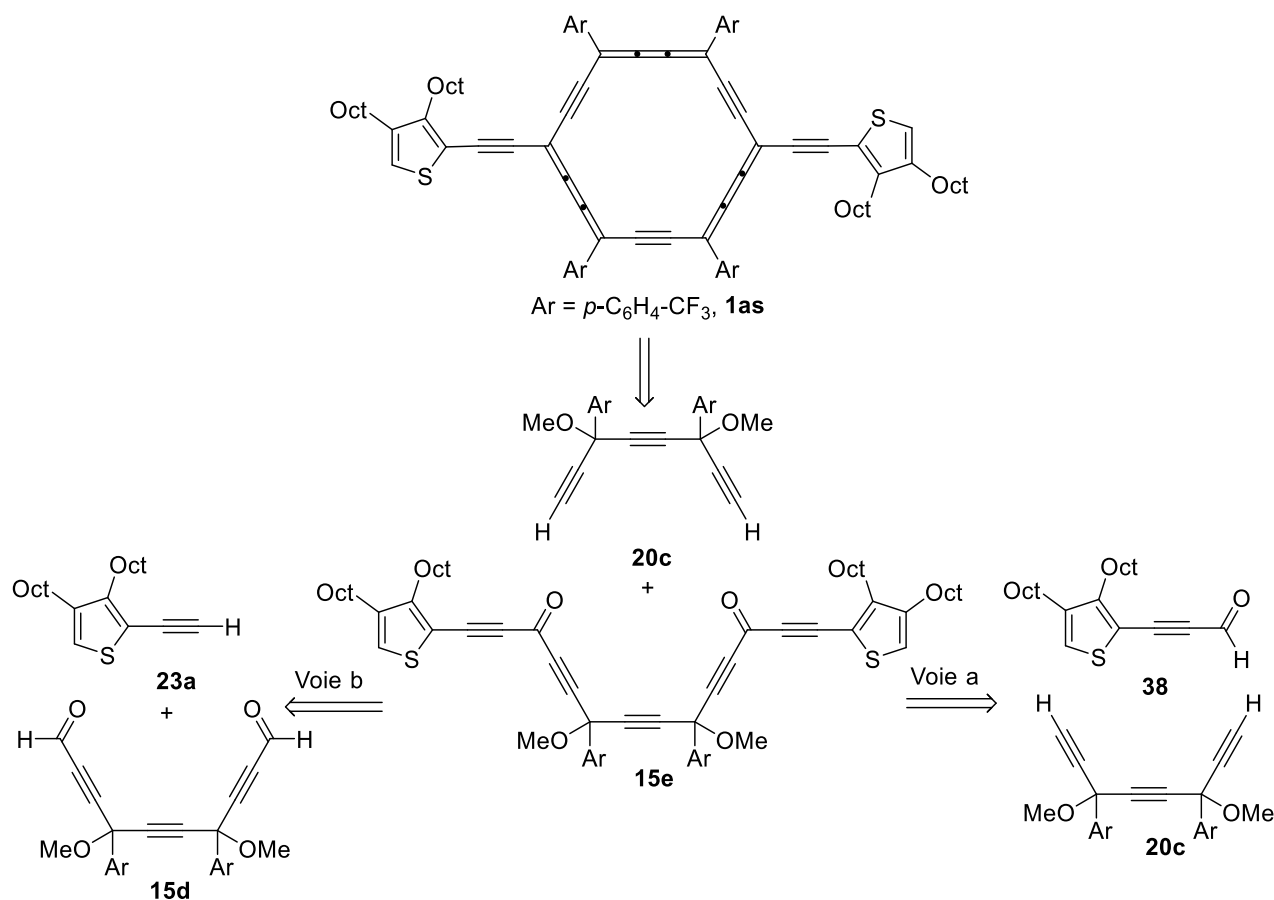


Schéma 11. Deux voies de synthèse envisagées pour la préparation de la dicétone en C₁₀ **15e**, possible précurseur du *carbo*-benzène cible **1as**.

❖ Synthèse selon la voie (a)

La voie (a) consiste à faire réagir le thiénylpropynal **38** avec le triyne **20c**.

La synthèse du thiénylpropynal **38** a donc été entreprise en deux étapes à partir de l'éthynylthiophène **23a** (Schéma 11).

Le traitement de **23a** avec un équivalent de *n*-butyllithium suivi de l'addition de paraformaldéhyde, a permis d'obtenir l'alcool primaire **37** avec un rendement de 77 %. Ce dernier a ensuite été oxydé par traitement au MnO₂ dans le dichlorométhane pour conduire à l'aldéhyde ciblé **38** avec un rendement de 83 % (Schéma 12).

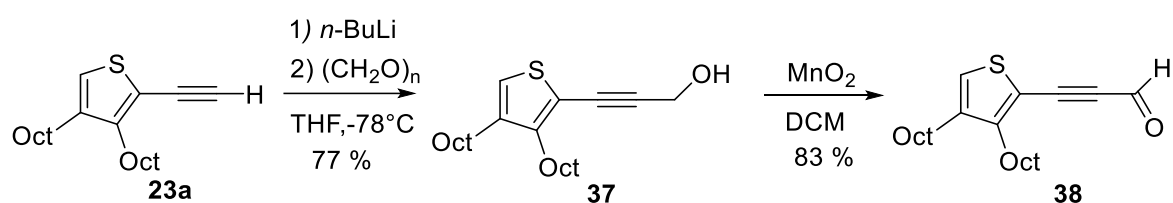


Schéma 12. Synthèse du thiénylpropynal **38**.

La voie (a) de synthèse de la dicétone **15e** a alors été testée, par addition du dimagnésien du triyne **20c** sur deux équivalents de l'aldéhyde **38**, mais le triynediol ciblé **21c** n'a pas été obtenu (Schéma 13). Le manque de réactivité observé peut être expliqué par la combinaison de deux facteurs : les substituants CF₃ diminuent la nucléophilie du triyne **20c** d'une part, et le thiophène diminue l'électrophilie de l'aldéhyde **38** d'autre part.

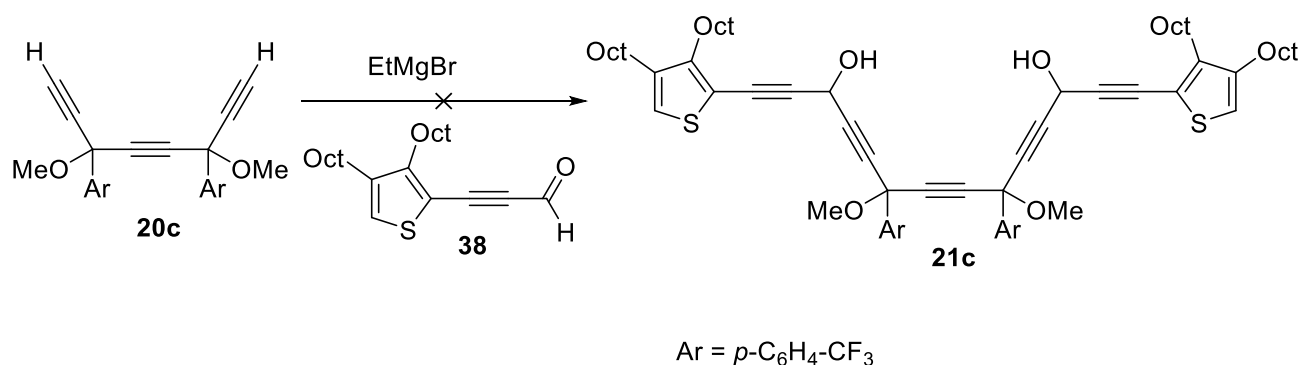


Schéma 13. Tentative de préparation du dicétone **15e** par la voie a.

❖ Synthèse selon la voie (b)

L'utilisation de la voie (b) a également été envisagée, mais le triynediol ciblé **21c** n'a pas été obtenu aussi comme dans le cas de la voie (a) (Schéma 14). Cette approche a été testée par addition de deux équivalents du lithien du dioctylthiophène **23a** sur le dialdéhyde **15d**. D'autres bases seront testées prochainement pour tenter de préparer le diol **21c**, précurseur de la dicétone en C₁₀ **15e**.

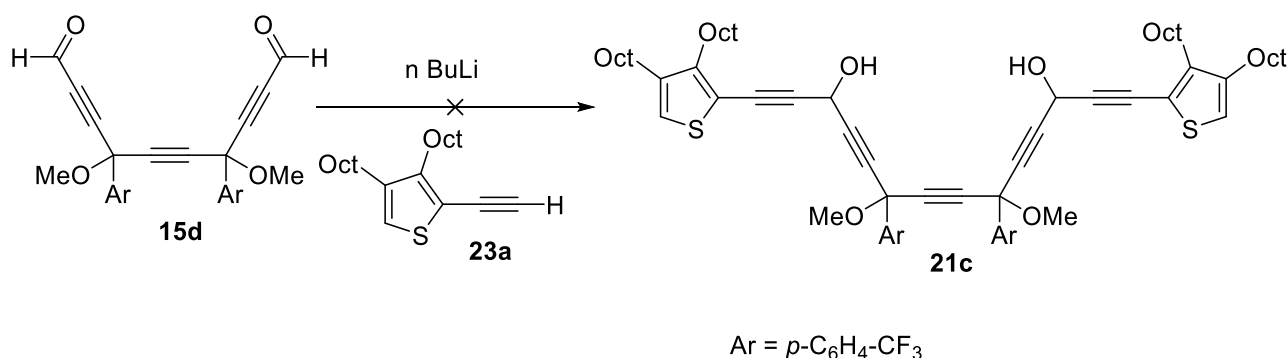


Schéma 14. Tentative de préparation de la dicétone **21c** par la voie b.

2. Structure cristalline

Dans la structure cristalline aux rayons X de **1aq**, le cycle *carbo*-benzène est quasi plan, l'écart maximal par rapport à la planéité étant de 0,02 Å, et les substituants sont également presque coplanaires avec le macrocycle avec un angle maximal de 12,88 ° (Figure 6).

Dans l'empilement, les molécules sont décalées les unes par rapport aux autres, mais les plans moyens de deux macrocycles successifs sont parallèles même si aucun chevauchement entre eux n'est observé. La distance entre les plans moyens de deux molécules successives est de 3,255 Å. L'un des groupes octyle est plié, de sorte que certains atomes d'hydrogène de la chaîne pointent vers le centre du cycle *carbo*-benzène le plus proche, la distance la plus courte mesurée entre le centroïde du cycle en C₁₈ et un atome H de la chaîne octyle de la molécule voisine étant de 2,213 Å.

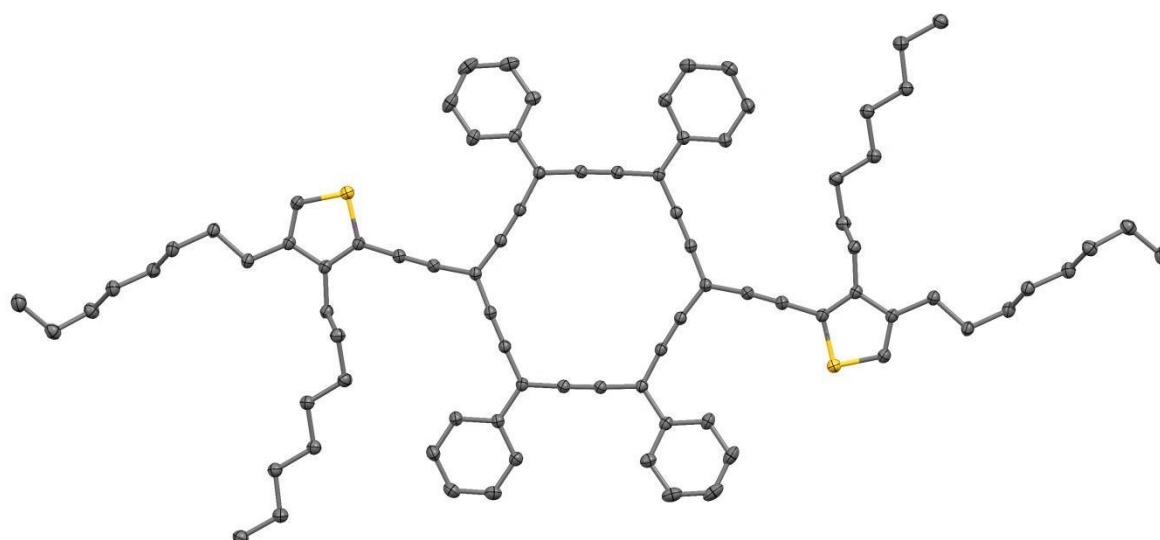


Figure 6. Vue moléculaire de la structure cristalline aux rayons X de **1aq** (les atomes H ont été omis pour plus de clarté).

3. Electrochimie

Les propriétés électrochimiques du *carbo*-benzène **1ar** ont été étudiées par voltampérométrie à vague carrée (SWV) et cyclique (CV; Tableau 3).

Quatre vagues de réduction et trois vagues d'oxydation ont été observées par SWV, les deux premières réductions à -0,62 et -1,02 V étant réversibles. La première réduction est observée à un potentiel assez faible (en valeur absolue), compatible avec le système conjugué étendu de **1ar**, et similaire à celui précédemment rapporté pour **1b** (voir Figure 5).⁶² La première oxydation est un processus non réversible observé à 1,13 V, de façon comparable à **1b**, dont la première oxydation irréversible se produit à 1,17 V.

Tableau 3. Données SWV et CV pour le *carbo*-benzène **1ar**

Reduction			Oxydation		
$E_{1/2}$ [a,b]	RI_p [c]	E_p^{red} [d]	$E_{1/2}$ [a,b]	RI_p [c]	E_p^{ox} [d]
(ΔE_p)			(ΔE_p)		
- 0.62 (69)	0.99	- 1.52	-	-	1.13
- 1.02 (59)	0.76	- 1.74			1.75
					1.89

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

[a] Mesures effectuées à température ambiante dans le DCM; électrolyte support: [*n*Bu₄N] [PF₆] (0,1 M); électrode de travail: Pt; électrode de référence: électrode au calomel saturé (SCE; 0,242 V par rapport à l'électrode à hydrogène); vitesse de balayage: 0,2 V s⁻¹, sauf indication contraire.

[b] Potentiel de demi-vague, $E_{1/2} = (E_p^{\text{red}} + E_p^{\text{ox}}) / 2$, en V par rapport à SCE.

[c] Rapport courant de crête $RI_p = |I_p^{\text{ox}} / I_p^{\text{red}}|$.

[d] Valeurs E_p mesurées en CV en V par rapport à SCE.

III. Propriétés optiques

1. Propriétés optiques linéaires

Les effets de la *carbo*-mérisation peuvent être évalués en comparant les transitions électroniques photoinduites de **22** et **1a_q** présentées sur la Figure 7. Alors que **22** présente une large bande d'absorption basse et sans structure à 350 nm attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$, **1a_q** possède des caractéristiques distinctives des *carbo*-benzènes,⁶⁰ dans ce cas particulier, on observe une bande d'absorption fine et intense à 495 nm (pour simplifier la description, cette bande principale est notée M sur la figure 7), un épaulement à 542 nm et une bande secondaire avec un pic à 608 nm (dénommée bande S). L'effet de la substitution par des groupes dialkylthiényléthyne en position *para* dans **1a_q** est clairement visible en comparaison avec le spectre d'absorption d'un dialkyl-*carbo*-benzène précédemment rapporté,¹⁴ dans lequel le système π -conjugué est moins étendu (voir Annexes, Figure S3). L'effet global de la substitution par des groupements π -conjugués induit un décalage bathochrome d'environ 50 nm des pics M et S accompagné d'un élargissement modéré de la bande M et de la disparition des petits pics entre les deux bandes. La bande d'absorption maximale observée pour **1a_q** est pratiquement à la même longueur d'onde (495 nm) que celle précédemment rapportée pour le fluorényléthyne-*carbo*-benzène **1b**,⁶² mais avec une réduction d'environ 30% du coefficient d'absorption molaire ϵ . Néanmoins, ϵ est passé de $2,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour **22** à $2,25 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour **1a_q** en raison de l'expansion du système π -conjugué par *carbo*-mérisation.

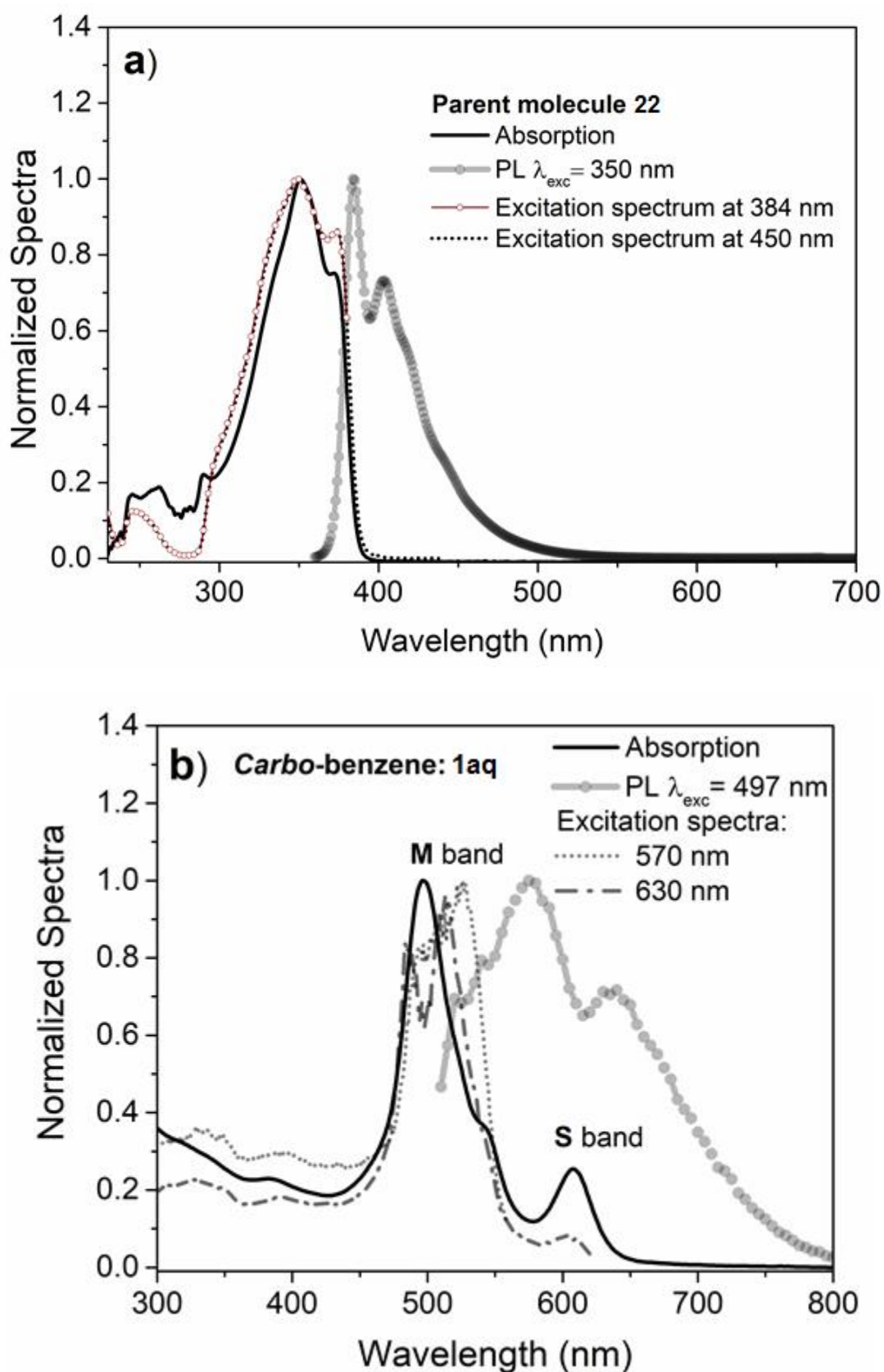


Figure 7. Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation pour a) **22** et b) **1aq** dans le THF à une concentration de $8,43 \times 10^{-5}$ M.

En général, l'amplitude de ε est une référence pour la polarisabilité des molécules organiques aux fréquences optiques (la partie imaginaire de la polarisabilité est proportionnelle à ε).

Le tableau 4 présente les propriétés optiques de macrocycles π -conjugués représentatifs décrits dans la littérature. Dans ces exemples, le nombre d'électrons π (n) conjugués dans le macrocycle correspondant varie de 18 à 180 et conduit à des coefficients d'absorption molaire généralement compris entre 0,2 et $6,39 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, montrant que les valeurs de ε dans les *carbo*-benzènes sont parmi les plus élevées bien qu'ils ne possèdent que 18 électrons π conjugués dans leur macrocycle. Suivant leur valeur de n , les macrocycles dans le tableau 4 peuvent être qualitativement identifiés par leur caractère aromatique ou antiaromatique en utilisant la règle des $[4n + 2]$ de Hückel.

Tableau 4. Propriétés comparatives de divers macrocycles π conjugués.

Macrocycle π -conjugué	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	ε ($10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$n^{[a]}$ [$4n+2$]	$\sigma_{2\text{PA}}(\text{GM})$ $\sigma_{2\text{PA}}/N$ π -e $\sigma_{2\text{PA}}/M$ W	λ_{max} (TPA) (nm)	Ref.
Thienylène-phenanthrylène	385	495	1.51	56 <i>Antiaromatique</i>	-	-	⁶⁷
Oligofuran based	401	530	1.5	32 <i>Antiaromatique</i>	-	-	⁵⁸
BODIPY-phenylacetylène	364	527	0.26	32 <i>Antiaromatique</i>	-	-	⁶⁸
Triangle-shaped aannulene	332	389	-	18 <i>Aromatique</i>	11.5 0.64 0.031	372	⁶⁹
Triangular -[D- π -A] ₃ -	375	469	2.0	66 <i>Aromatique</i>	2 800 42.42 0.85	750	⁷⁰
Giant expanded oligothiophènes Thiophène[30]mère	480	559	6.18	180 <i>Antiaromatique</i>	107 800 598 16.30	710	^{56,71}
Zinc(II) porphyrine	471	-	-	18 <i>Aromatique</i>	3 520 195 2.66	1360	⁷²
Hydrocarbon-substitué par métal-free porphyrines	440	660	-	18 <i>Aromatique</i>	42 600 2 366 38.33	800	⁷³
Pentapyrrolic expanded porphyrine	712	716	-	22 <i>Aromatique</i>	2 900 131.8 4.81	1280	⁷⁴

Cyclo[8]pyrrole expanded porphyrine	427	1496	1.2	30 <i>Aromatique</i>	3 030 101 3.12	1600	⁷⁵
[28]Hexaphyrine expanded porphyrine	567	1036	4.2	28 <i>Antiaromatique</i>	9 890 380 6.77	1200	⁷⁵
<i>carbo</i>-benzène quadripolaire	496		2.25	18 <i>Aromatique</i>	1 430 83.3 2.12	650	Ce travail

Les caractéristiques générales des spectres d'absorption des *carbo*-benzènes sont remarquables, car une bande M fine et intense suivie d'une bande secondaire S d'intensité plus faible, ne sont pas observées dans les spectres d'autres familles de macrocycles π conjugués qui comprennent en général des bandes d'absorption larges et non structurées (voir macrocycles dans le tableau 4), à l'exception des porphyrines dont les spectres présentent les fameuses bandes de Soret (bande B) et bandes Q.^{53,55,76} La bande principale des spectres d'absorption des *carbo*-benzènes substitués de symétrie C_2 a été interprétée,⁶² comme provenant des combinaisons additives et soustractives d'excitations des deux plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO-1, HOMO) vers les deux plus basses orbitales moléculaires inoccupées (LUMO, LUMO+1), tel que schématiquement représenté sur la Figure 8. Cette approche évoque le modèle à quatre orbitales de Gouterman développé pour expliquer l'origine des bandes Soret (bande B) et Q des spectres d'absorption des porphyrines.⁷⁶

La Figure 7 présente les spectres de photoluminescence (PL) obtenus pour **22** et **1aq** sous excitation à leurs principales longueurs d'onde d'absorption, 350 et 497 nm, respectivement. Pour **22**, le spectre de PL présente une simple bande avec un décalage de Stokes de 64 nm par rapport à la bande d'absorption. Pour **1aq**, on obtient une bande de PL entre 615 et 630 nm (des effets de filtre interne déforment le spectre).

L'effet de filtre interne se produit inévitablement dans toutes nos mesures de PL et sont dus à la valeur élevée de ϵ et à la faible luminescence du *carbo*-benzène **1aq**. Malgré cela, les études de PL ont fourni des informations intéressantes sur les transitions électroniques photo-induites se produisant dans les *carbo*-benzènes.

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Par exemple, les spectres d'excitation avec une détection de PL à 570 et à 630 nm, les longueurs d'ondes correspondantes aux maxima d'absorption de **1aq**, indiquent que les transitions qui correspondent aux bandes M et S du spectre d'absorption contribuent à la PL. Des transitions de décroissance radiative sont observées à des énergies plus élevées que la bande S. De plus, lorsque **1aq** est excité à des énergies élevées, par exemple à 430 nm, des décroissances radiatives se produisent encore à des énergies correspondant au pied de la bande M (voir Fig. S4, Annexes). Cela implique de petits décalages de Stokes, suggérant des changements géométriques mineurs entre les états excités et fondamentaux, ce qui n'est pas surprenant pour les *carbo*-benzènes présentant un macrocycle plan et rigide.

De petits déplacements de Stokes sont également observés dans des systèmes π -conjugués plans tels que les porphyrines et les porphyrines expansées.^{75,77} Il est également intéressant de noter que le spectre de PL de **1aq** contient une composante spectrale qui ressemble à l'émission de **22** sous excitation à 350 nm (voir les détails sur la Figure S4, annexes). De façon inattendue, une PL se produisant directement à partir d'excitations autour de la bande M est en contradiction avec la règle de Kasha,⁷⁸ si l'on suppose que de telles excitations conduisent à des états excités quasi-dégénérés S_2 (voir Fig. 8 pour le diagramme de Jablonsky proposé pour **1aq** par analogie avec le modèle à quatre orbitales de Gouterman). La PL provenant d'états excités élevés ($S_2 \rightarrow S_0$) est un phénomène rare qui est observé le plus souvent pour de petites molécules organiques,⁷⁹ bien qu'il ait également été signalé pour des macrocycles tels que le [18]annulène,⁴⁶ des macrocycles à base de BODYPI,⁶⁸ des métalloporphyrines,^{80,81} et théoriquement prédits pour les cyclo[n]thiophènes.⁸² Une émission anormale avait également été déjà observée pour un *carbo*-cyclohexadiène à propriété de dichromisme en solution,⁶⁰ qui présentait une bande de PL verte apparaissant entre ses bandes d'absorption bleues et rouges. Cependant, cette bande n'avait alors pas été explicitement identifiée comme correspondant à des décroissances radiatives $S_2 \rightarrow S_0$ ni discutée selon la règle de Kasha.

L'interprétation admise pour la PL anormale de molécules organiques est qu'elle peut se produire lorsque l'écart d'énergie ΔE (S_2-S_1) est suffisamment grand pour réduire le facteur Franck-Condon,⁸³ ce dernier exprimant l'intégrale de chevauchement des fonctions d'ondes vibrationnelles impliquées dans le processus de conversion interne (CI) entre S_2 et S_1 , vers un niveau à partir duquel les transitions radiatives $S_2 \rightarrow S_0$ sont en compétition avec la CI ($S_2 \rightarrow S_1$). L'azulène, par exemple, est une molécule prototype bien connue qui présente une PL efficace de l'état excité S_2 due à un très grand ΔE (S_2-S_1) $\approx 10\,000\text{ cm}^{-1}$.⁷⁹ En comparaison, **1aq** a un ΔE significatif (S_2-S_1) $\approx 3\,673\text{ cm}^{-1}$.

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Cette valeur est encore plus grande pour le *carbo*-mère rapporté dans la réf ⁶⁰ ($\Delta E (S_2-S_1) \approx 6272 \text{ cm}^{-1}$). Cela suggère que la décroissance de fluorescence $S_2 \rightarrow S_0$ observée pour **1aq** pourrait être attribuée à la séparation relativement grande entre les bandes M et S, ce qui diminue dans une certaine mesure l'efficacité de CI entre S_2 et S_1 , augmentant alors la probabilité de relaxer directement de S_2 à S_0 . Il est à noter que la conformation du macrocycle détermine la densité et la forme des niveaux vibroniques, et donc à son tour le facteur Franck-Condon.

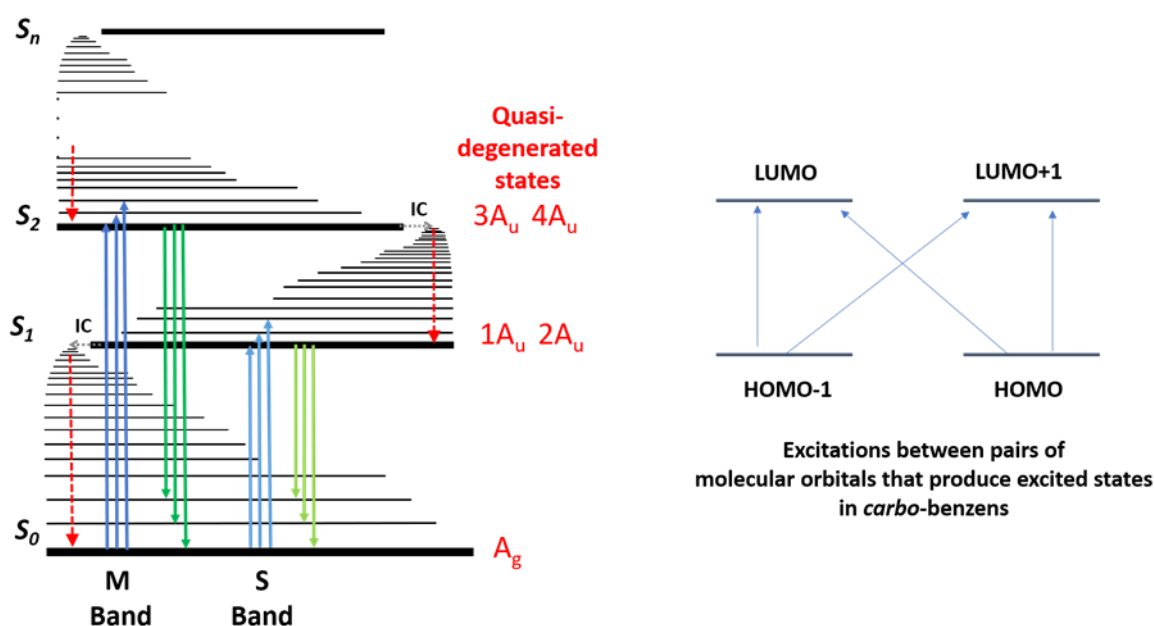


Figure 8. Diagramme de Jablonski (gauche) et modèle à quatre orbitales (droite) pour **1aq**.

Le *carbo*-benzène **1aq** présente une durée de vie de fluorescence significativement plus longue que sa molécule mère **22**. La Figure 9 présente la décroissance de PL de chaque molécule mesurée en utilisant la technique de comptage de photons uniques corrélés dans le temps (TCSPC). Sur cette figure, les lignes pointillées indiquent la réponse de l'instrument et les lignes pleines représentent la durée de vie de **22** (noir) et **1aq** (bleu).

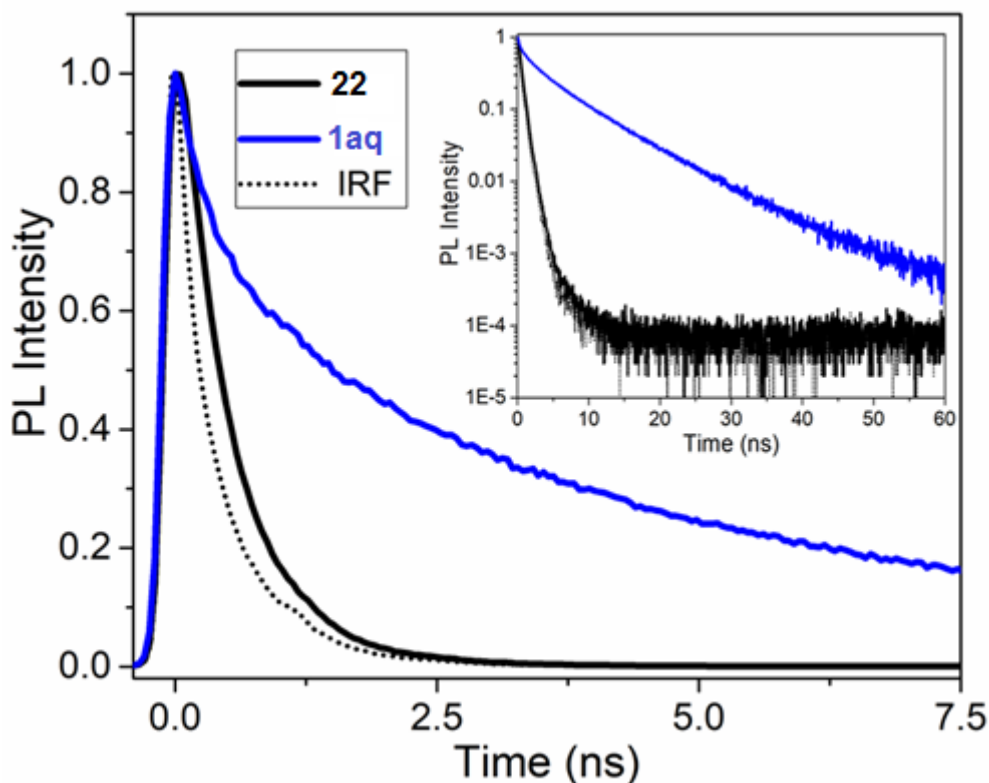


Figure 9. Mesures de temps de vie pour **1aq** (ligne bleue) et **22** (ligne noire). À titre de référence, la fonction de réponse de l'instrument (lignes pointillées) est présentée. Il est à noter que la durée de vie d'émission de **1aq** est 5 fois plus longue que celle mesurée pour **22**. La durée de vie a été déterminée à 550 nm avec une excitation à 405 nm.

La durée de vie moyenne obtenue pour **22** est de 1,02 ns, ce qui est très proche de la fonction de réponse de l'instrument, de sorte qu'il est clair que la durée de vie réelle de la fluorescence est sans doute <1 ns. Une durée de vie de fluorescence cinq fois plus longue (5,04 ns) a été mesurée pour **1aq**. Avec cette méthode de mesure, aucune dépendance de la durée de vie de PL en fonction de la longueur d'onde n'a été observée, contrairement à ce qui est attendu pour des décroissances radiatives de S_2 et S_1 . Il semble que la résolution temporelle de la technique de mesure utilisée ne permette pas cette discrimination. Une étude plus approfondie par des techniques dont la résolution temporelle est plus élevée sera donc nécessaire.

2. Propriétés optiques non linéaires

Pour mesurer la section efficace δ_{A2P} de **22**, la technique TPEF a été utilisée car cette molécule est fluorescente (rendement quantique de 22 %) et cette technique offre une sensibilité plus élevée que le Z-scan pour les molécules ayant de faibles valeurs de δ_{A2P} . Le spectre d'A2P de **22** a été obtenu entre 680 nm et 780 nm dans une solution de THF ($8,43 \times 10^{-5}$ M) comme indiqué sur la figure 10. Dans le cas du *carbo*-benzène **1aq**, il n'a pas été possible de mesurer la section efficace δ_{A2P} par la technique TPEF en raison de sa très faible fluorescence et de ses effets de filtre internes dus à son coefficient d'absorption molaire élevé. Le spectre d'A2P (dans une solution de THF à $8,43 \times 10^{-2}$ M) a donc été acquis entre 650 nm et 950 nm par la technique Z-scan. Pour pouvoir comparer les non-linéarités du *carbo*-benzène et de sa molécule mère, les valeurs de δ_{A2P} de **22** en solution ($8,43 \times 10^{-2}$ M dans THF) ont également été mesurées par Z-scan à trois longueurs d'onde différentes (représentées par des points noirs sur la Figure 10-a), ce qui a permis de mettre en évidence un bon accord entre les valeurs obtenues par les deux techniques (Z-scan et TPEF). Les résultats obtenus montrent de plus grandes non-linéarités dans **1aq** par rapport à **22**, principalement dans la gamme de longueurs d'onde infrarouge (IR) (qui est en fait la région d'intérêt pour les applications du processus d'A2P) avec une augmentation d'environ 7 fois de δ_{A2P} .

Une absorption non linéaire est détectable à partir d'une longueur d'onde significativement plus grande de 950 nm pour **1aq** (Figure S5 et S6, Annexes) par rapport à 780 nm pour **22**. Hors de la plage IR, les valeurs maximales de δ_{A2P} mesurées sont de 506 GM pour **22** à 680 nm et 1430 GM pour **1aq** à 650 nm, avec une tendance à augmenter à des longueurs d'onde plus courtes. Il est généralement intéressant de comparer les non-linéarités en utilisant le rapport entre la valeur de δ_{A2P} mesurée et le nombre n d'électrons π conjugués du squelette de la molécule. Par exemple, aux longueurs d'onde infrarouges, nous avons la relation δ_{A2P} / n (**1aq**) $\approx 2 \times \delta_{A2P} / n$ (**22**). Ainsi, la caractérisation optique complète (linéaire et non linéaire) de **1aq** et **22**, a permis de montrer que la *carbo*-mérisation, bien que préservant la forme, la symétrie et la topologie de la molécule mère, peut induire une augmentation de la polarisabilité (ϵ) et de l'hyperpolarisation (σ_{A2P}) grâce à une conjugaison π plus étendue et à une amélioration des effets optiques par n électrons conjugués π . Le tableau 4 présente le rapport σ_{A2P} / n pour différents macrocycles, parmi lesquels **1aq** présente une valeur intermédiaire. Une tendance similaire est observée dans le tableau lorsque la valeur de la section efficace σ_{A2P} est normalisée par le poids moléculaire.

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Il faut noter que certains macrocycles présentent une amélioration des non-linéarités quand leur taille augmente, comme par exemple les oligothiophènes géants, ils présentent des valeurs de $\delta_{A2P} / n \approx 209$ et ≈ 598 GM respectivement avec $n = 72$ et 180 .⁵⁶ Ces observations montrent qu'il serait intéressant, au moins au niveau théorique, d'étudier les effets d'amélioration ou de saturation de σ_{A2P} dans des *carbo*-benzènes de deuxième génération présentant 30 électrons π -conjugués et non plus 18 comme dans le cas de **1aq**.

Les états excités accessibles par excitation à deux photons dans les *carbo*-benzènes substitués ont été examinés. Sur la Figure 10, l'énergie totale pour une paire de photons infrarouges ($2\hbar\omega$) qui excitent **1aq** est supérieure à l'énergie correspondant à un photon de la bande M, comme l'illustre le diagramme d'états excités de la figure 8. Ce décalage vers le bleu des résonances d'A2P par rapport aux résonances à un photon est normal pour des molécules symétriques comme **1aq** car les transitions à un photon et à deux photons s'excluent mutuellement selon la règle de Laporte.⁸³

Dans le modèle à quatre orbitales utilisé pour construire le diagramme d'états excités de **1aq**, les états quasi dégénérés 3Au et 4Au de la bande M ont une parité u, par conséquent ils ne sont pas autorisés à deux photons à partir de l'état fondamental de parité g (Ag). Une stratégie pour améliorer les non-linéarités aux longueurs d'onde infrarouges d'énergies équivalentes à la bande M serait alors de réduire la symétrie des *carbo*-benzènes en introduisant des substituants à différentes positions du macrocycle, comme illustré avec d'autres molécules comprenant des macrocycles, permettant alors de rapprocher les états accessibles à deux photons plus proches des états autorisés à un photon.⁸⁴ Non seulement la symétrie de la molécule, mais aussi la nature des substituants donneurs d'électrons et des connecteurs π jouent des rôles complémentaires qui doivent être considérés lors de la conception de nouvelles cibles *carbo*-mères.

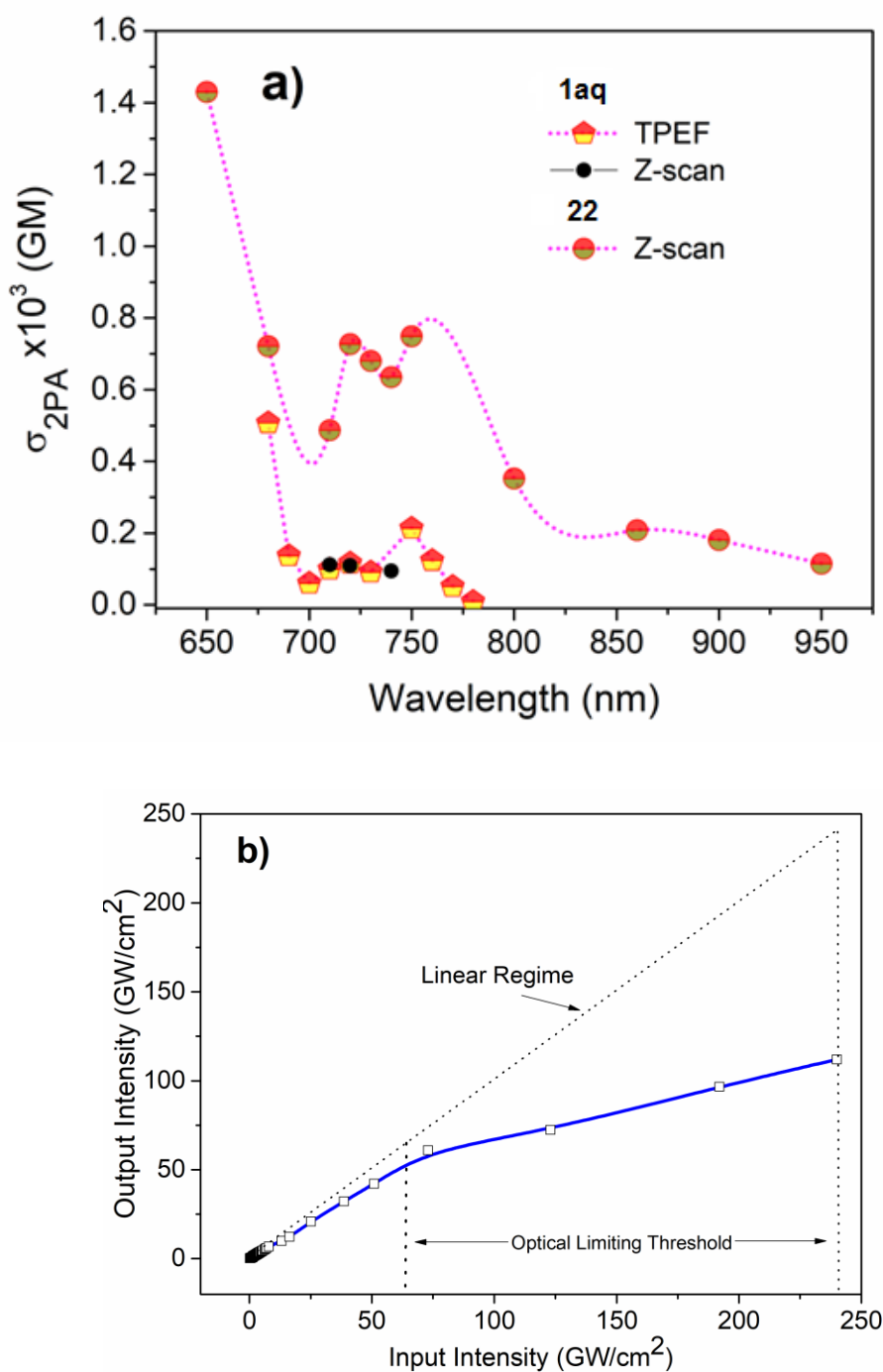


Figure 10. a). Spectres d'A2P de **22** et **1aq** mesurés dans le THF par les techniques TPEF et Z-scan à la concentration de $8,43 \times 10^{-5}$ et $8,43 \times 10^{-2}$ M, respectivement. Les sections efficaces d'A2P ont également été mesurées pour **22** par la technique Z-scan dans une solution de THF à $8,43 \times 10^{-2}$ M; **b)** Limitation optique à 800 nm pour le *carbo*-benzène **1aq**, soulignant qu'à une intensité relativement faible de 20 GW / cm² sa transmission s'éloigne d'un comportement linéaire.

Enfin, les propriétés d'A2P de **1aq** ont permis d'envisager l'utilisation en limitation optique, une application d'utilité pour la protection des capteurs, des éléments optiques et des yeux humains. Les mesures ont été effectuées à 800 nm avec des impulsions de 80 fs en faisant varier l'intensité entre 0,1 et 250 GW / cm². Même à des énergies faibles de 20 GW / cm², **1aq** commence à s'écarter du régime linéaire pour atteindre une déviation maximale à 60 GW / cm², à des intensités élevées de 250 GW / cm², aucun dommage ou dégradation de l'échantillon n'a été détecté, rendant le *carbo*-benzène **1aq** adapté pour le contrôle des dommages optiques (Figure 10-b).³⁷

IV. Conclusion

Le présent travail avait pour objectif d'élaborer de nouveaux noyaux *carbo*-benzènes quadripolaires portant quatre groupements trifluorotolyle/phényle et deux substituants éthynyldialkylthiophène, dans l'objectif d'étudier leurs propriétés d'absorption à deux photons en collaboration avec des physiciens mexicains.

La synthèse, les propriétés A1P et A2P du *carbo*-benzène **1aq** et de sa molécule mère **22** ont été étudiées en détails. Il s'agit de la première comparaison directe entre les propriétés optiques d'un *carbo*-benzène **1aq** et celles de sa molécule mère benzénique **22**. Il a été montré que la *carbo*-mérisation génère de nouvelles bandes d'absorption à 500 nm dues à l'augmentation importante de l'étendue de la conjugaison π . L'émission, bien que faible, démarre à partir de 650 nm s'étend à la région proche infrarouge, ce qui augmente ainsi l'excitation.

L'augmentation du temps de vie d'émission a également été observée pour le *carbo*-benzène en comparaison de sa molécule parente. Le macrocycle en C₁₈ a été montré induire une photoluminescence anormale due à des décroissances radiatives de S₁ → S₀ et de S₂ → S₀.

Le *carbo*-benzène présente également une plus grande efficacité d'A2P que sa molécule mère, même lorsque la valeur est pondérée par rapport au nombre d'électrons π délocalisés sur le cycle (*carbo*-benzénique vs benzénique).

De plus, le *carbo*-benzène **1aq** s'est avéré présenter des propriétés de limitation. Ces résultats motivent donc la synthèse et l'étude d'autres *carbo*-benzènes pour l'ONL. Le cas des *carbo*-benzènes octupolaires a été en particulier considéré dans le troisième chapitre de cette thèse.

En ce qui concerne la synthèse du *carbo*-benzène **1as**, elle était initiée par la préparation de la [6]péricyclinedione à substituants trifluorotolyle, suivant la méthode utilisée pour la préparation de son analogue phénylé. Sa synthèse a été entreprise par une stratégie de cyclisation de type [8 + 10].

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Cette [6]péricyclonedione a été ciblée en priorité car elle permettrait de préparer simplement en deux étapes de nombreux *carbo*-benzènes portant différents substituants sur ses positions 1,10.

Cette [6]péricyclonedione clé n'a pas pu être préparée par les procédures de cyclisation [8 + 10] classiquement utilisées, et une approche alternative a alors été envisagée pour préparer le *carbo*-benzène ciblé dans le cadre de ce projet.

Par ailleurs, l'utilisation d'un précurseur en C₁₀ de type dicétone et non plus dialdéhyde a donc été envisagée. Ce type de stratégie alternative a en effet déjà été montré comme étant efficace pour contourner les difficultés observées dans certains cas de macrocyclisations difficiles. Deux méthodes alternatives ont donc été testées pour préparer la dicétone en C₁₀, mais sans succès jusqu'à ce jour. Toutes les procédures envisageables pour préparer le *carbo*-benzène ciblé n'ont pas été testées, comme l'utilisation de différentes bases pour la préparation du précurseur dicétone en C₁₀, mais elles devraient être testées prochainement au laboratoire. L'utilisation de BF₃.Et₂O pour activer le dialdéhyde peu réactif sera également envisagée.

Partie III

***Carbo*-benzène à motif
dicétopyrrolopyrrole**

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Afin de concevoir des matériaux présentant des sections efficaces d'A2P élevées, il convient d'augmenter la "force" du donneur et/ou de l'accepteur, la planéité du cœur conjugué, et l'étendue spatiale de la conjugaison. Dans ce travail, ce principe est appliqué en combinant un noyau *carbo*-benzène ou hexaéthynyl-*carbo*-benzène avec divers substituants, fluorényles, thiényles, voire trifluorotolyles, et autres (c.f. Chapitre IV).

Parmi les diverses unités de cœur utilisées en électronique organique et en A2P, ⁸⁵ l'unité dicétopyrrolopyrrole (DPP) est souvent utilisée en raison de son caractère d'accepteur d'électrons (–M) et de son aromaticité bicyclique rigide et modérée à la fois. L'unité DPP, ou 1,4-dicéto-3,6-diphénylpyrrolo[3,4-c]pyrrole, confère à ses dérivés des propriétés de chromophores rouges fortement fluorescents présentant une stabilité exceptionnelle à la lumière et à la température. ^{86–88} Le motif DPP apparaît donc prometteur pour des applications allant des transistors organiques à effet de champ (OFET), ⁸⁹ aux cellules solaires à hétérojonction " en masse " (ou volumique),⁹⁰ en passant par les cellules solaires à pigments photosensibles. ⁸⁶

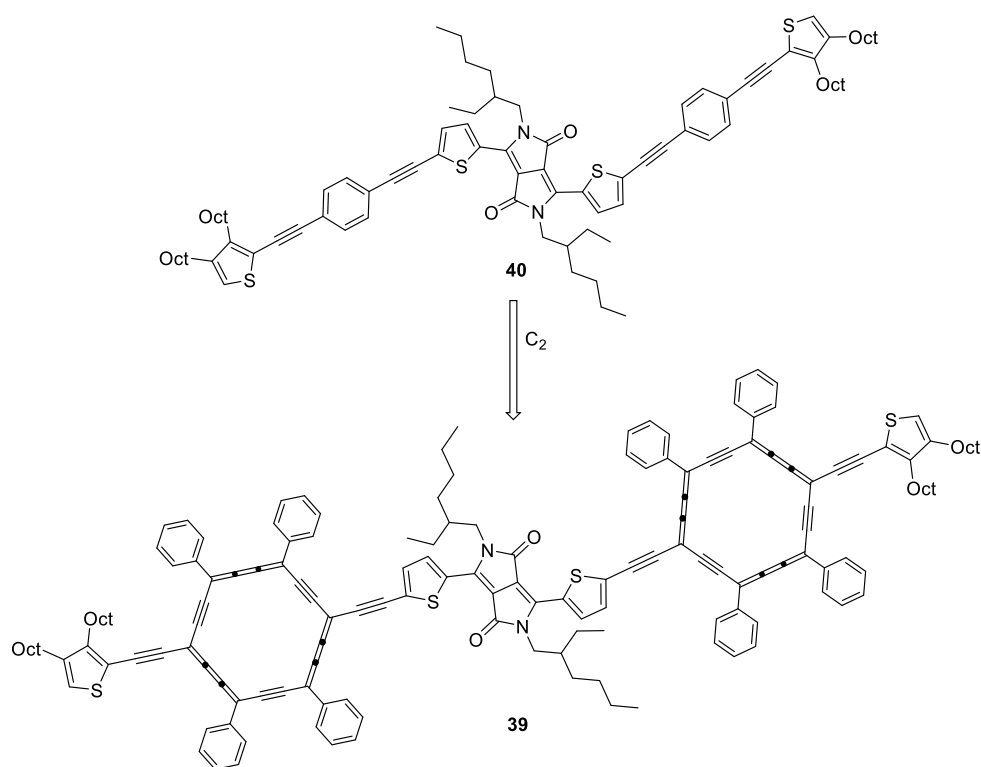


Figure 11. Cibles chromophores mixtes DPP-*carbo*-benzène **39** et DPP-molécule mère **40**.

Dans le contexte de ce travail, des molécules composées de deux types d'accepteurs, un "cœur central" DPP et deux "cœurs latéraux" *carbo*-benzène, en alternance avec des motifs donneurs dioctylthiophène *via* des liens éthynyles, sont envisagées (Figure 11).

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

La préparation de *carbo*-benzènes à deux substituants différents en position *para* (positions 1, 10) a été précédemment décrite,^{22,91} et la cible **39** apparaît donc "raisonnable".

Dans un premier temps, la synthèse de la molécule parente **40** où les noyaux *carbo*-benzènes en C₁₈ sont remplacés par des noyaux benzènes en C₆, a été entreprise en collaboration avec le Dr. Mario Rodriguez chercheur CONACyT à l'UNAM à Mexico et au CIO à León. Ce dernier, assisté d'une doctorante de l'Université de León, Mme Arelis Ledesma, ayant réalisé un stage dans l'équipe au LCC du 2 octobre au 10 novembre 2017, a fourni un échantillon du précurseur nécessaire à la synthèse des deux cibles **39** et **40**, à savoir le di(bromothiényl)-DPP **41a**, précurseur envisagé du dérivé di(éthynylthiényl)-DPP **41b**, préparé selon une méthode décrite.⁹² Des monocristaux de **41a** déposés d'une solution dans le chloroforme ont été isolés, permettant la confirmation de sa structure par analyse de diffraction des rayons X (Figure 12).

41b a ensuite été préparé en deux étapes à partir de **41a** suivant une procédure décrite : un couplage de Sonogashira du triméthylsilylacétylène (TMSA) avec **41a** suivi d'une désilylation par KF a donné le di(éthynylthiényl)-DPP **41b** avec un rendement global de 85% (Schéma 15).⁹³

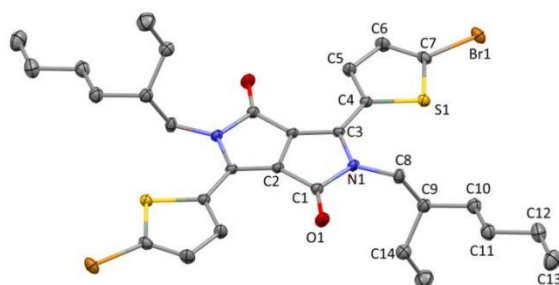


Figure 12. Structure cristallographique de **41a**, précurseur envisagé du dérivé di(éthynylthiényl)-DPP **41b**.

Tableau 5. Données cristallographiques de **41a**

Structure	41a	R	0.029
Groupe d'espace	P-1	Z	1
Paramètres de maille	a = 6.4805(5) Å α = 99.740(3)° b = 7.8492(7) Å β = 101.143(3)° c = 14.9000(12) Å γ = 91.131(3)°	Longueur de liaison (Å)	C1- N1 : 1.424(2) Å C1- C2 : 1.447(3) Å C1- O1 : 1.222(2) Å C4- S1 : 1.734(2) Å C7- Br1 : 1.865(2) Å

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

Afin de synthétiser le produit cible **40**, un autre précurseur a été préparé, à savoir le 1-bromo-4-thiényléthynyl benzène **23c**.

Un couplage de Sonogashira du dioctylthénylacétylene **23a** avec le bromiodobenzène par catalyse induite par $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en présence d'iodure de cuivre a conduit au bromobenzène attendu **23c** avec un rendement de 92 % (Schéma 15).

Le 1-bromo-4-thiényléthynyl benzène **23c** a ensuite été engagé dans un essai de double couplage de Sonogashira avec le diéthynyl-DPP **41b**.⁹⁴ Le produit de double couplage par catalyse induite par Pd_2dba_3 en présence d'iodure de cuivre n'a cependant pas pu être isolé (on a obtenu des produits non identifiés).

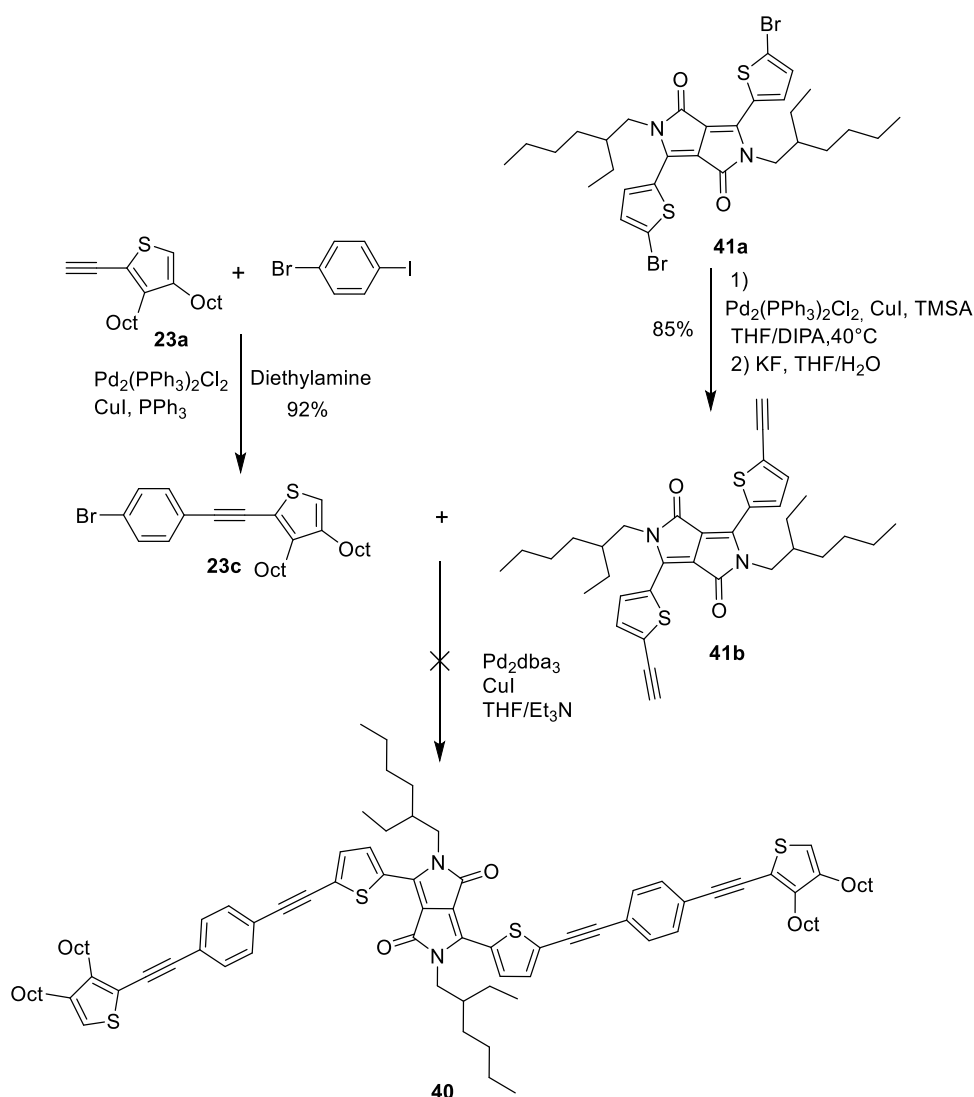


Schéma 15. Tentative du double couplage de Sonogashira entre **23c** et **41b**.

Des problèmes liés au manque de pureté du précurseur di(éthynylthiophényl)-DPP utilisé n'ont pas permis de mener à leur terme les synthèses du *carbo*-mère **39** et de sa molécule parente **40**. Ce travail sera poursuivi dans l'équipe.

Références bibliographiques

- (1) *Fluorous Chemistry*; Horváth, I. T., Ed.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; Vol. 308. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-25234-1>.
- (2) Ni, C.; Hu, J. The Unique Fluorine Effects in Organic Reactions: Recent Facts and Insights into Fluoroalkylations. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (20), 5441–5454. <https://doi.org/10.1039/C6CS00351F>.
- (3) Varadwaj, A.; Marques, H.; Varadwaj, P. Is the Fluorine in Molecules Dispersive? Is Molecular Electrostatic Potential a Valid Property to Explore Fluorine-Centered Non-Covalent Interactions? *Molecules* **2019**, *24* (3), 379. <https://doi.org/10.3390/molecules24030379>.
- (4) Chauvin, R. “Carbomers”. I. A General Concept of Expanded Molecules. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (3), 397–400. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02275-G](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02275-G).
- (5) Kuwatani, Y.; Watanabe, N.; Ueda, I. Synthesis of the First 3,6,9,15,18,18-Hexa-Substituted-1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Dodecadehydro[18]Annulenes with D6h-Symmetry. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (1), 119–122. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02181-A](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02181-A).
- (6) Chauvin, R. “Carbomers”. II. En Route to [C,C]6carbo-Benzene. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (3), 401–404. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02276-H](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02276-H).
- (7) Suzuki, R.; Tsukuda, H.; Watanabe, N.; Kuwatani, Y.; Ueda, I. Synthesis, Structure and Properties of 3,9,15-Tri- and 3,6,9,12,15,18-Hexasubstituted Dodecadehydro[18]Annulenes (C₁₈H₃R₃ and C₁₈R₆) with D_{6h}-Symmetry. *Tetrahedron* **1998**, *54* (11), 2477–2496. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00011-8).
- (8) Cocq, K.; Lepetit, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. “Carbo-Aromaticity” and Novel Carbo-Aromatic Compounds. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (18), 6535–6559. <https://doi.org/10.1039/C5CS00244C>.
- (9) Cocq, K.; Barthes, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Synthesis of Functional Carbo-Benzenes with Functional Properties: The C₂ Tether Key. *Synlett* **2019**, *30* (1), 30–43. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1610269>.
- (10) Cocq, K.; Saffon-Merceron, N.; Poater, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Aromatic Rings and Aromatic Rods: Nonplanar Character of an Indeno-dehydro[14]annulene. *Synlett* **2016**, *27* (14), 2105–2112. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1562720>.
- (11) Zhu, C.; Duhayon, C.; Romero-Borja, D.; Maldonado, J.-L.; Ramos-Ortíz, G.; Saquet, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Hexaaryl-Carbo-Benzenes Revisited: A Novel Synthetic Route, Crystallographic Data, and Prospects of Electrochemical Behavior. *New J. Chem.* **2017**, *41* (10), 3908–3914. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00028F>.
- (12) Listunov, D.; Duhayon, C.; Poater, A.; Mazères, S.; Saquet, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Steric/ π -Electronic Insulation of the Carbo-Benzene Ring: Dramatic Effects of Tert-Butyl versus Phenyl Crowns on Geometric, Chromophoric, Redox, and Magnetic Properties. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (42), 10699–10710. <https://doi.org/10.1002/chem.201800835>.
- (13) Zhu, C.; Duhayon, C.; Saquet, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Selective Access to P-Dialkyl-Carbo-Benzenes from a [6]Pericyclynedione: The n-Butyl Nucleophile Model for a Metal Switch Study. *Can. J. Chem.* **2017**, *95* (4), 454–459. <https://doi.org/10.1139/cjc-2016-0629>.

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

- (14) Zhu, C.; Rives, A.; Duhayon, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. Lipidic Carbo-Benzene: Molecular Probes of Magnetic Anisotropy and Stacking Properties of α -Graphyne. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (2), 925–935. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02397>.
- (15) Scott, L. T.; DeCicco, G. J.; Hyun, J. L.; Reinhardt, G. Decamethyl[5]Pericyclyne. A Novel Homoconjugated Cyclic Polyacetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (26), 7760–7761. <https://doi.org/10.1021/ja00364a057>.
- (16) Scott, L. T.; DeCicco, G. J.; Hyun, J. L.; Reinhardt, G. Cyclynes. Part 4. Pericyclynes of the Order [5], [6], [7], and [8]. Simple Convergent Syntheses and Chemical Reactions of the First Homoconjugated Cyclic Polyacetylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (23), 6546–6555. <https://doi.org/10.1021/ja00309a021>.
- (17) Maurette, L.; Tedeschi, C.; Sermot, E.; Soleilhavoup, M.; Hussain, F.; Donnadiou, B.; Chauvin, R. Synthesis and Stereochemical Resolution of Functional [5]Pericyclynes. *Tetrahedron* **2004**, *60* (44), 10077–10098. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.07.052>.
- (18) Leroyer, L.; Zou, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. Synthesis and Stereochemical Resolution of a [6]Pericyclynedione: Versatile Access to Pericyclynediol Precursors of Carbo-Benzene. *Comptes Rendus Chim.* **2009**, *12* (3), 412–429. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.09.018>.
- (19) Rives, A.; Baglai, I.; Barthes, C.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Saquet, A.; Voitenko, Z.; Volovenko, Y.; Chauvin, R. Carbo-Cyclohexadienes vs. Carbo-Benzene: Structure and Conjugative Properties. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (2), 1139–1149. <https://doi.org/10.1039/C4SC02742F>.
- (20) Baglai, I.; Ramos-Ortiz, G.; Maldonado, J.-L.; Voitenko, Z.; Maraval, V.; Chauvin, R. A Difluorenyl-Carbo-Cyclohexadiene: Prospective Chromophore for Two-Photon Absorption. *Fr.-Ukr. J. Chem.* **2018**, *6* (2), 9–17. <https://doi.org/10.17721/fujcV6I2P9-17>.
- (21) Barthes, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Chelain, E.; Brigaud, T.; Chauvin, R. First Example of Ring Carbomer of 1,4-Cyclohexadiene. *Fr.-Ukr. J. Chem.* **2015**, *3*, 60–65. <https://doi.org/10.17721/fujcV3I1P60-65>.
- (22) Chammam, M.; Caballero-Quintana, I.; Barreiro-Argüelles, D.; Amargós-Reyes, O.; Aidibi, Y.; Kauffmann, B.; Duhayon, C.; Maldonado, J.-L.; Ramos-Ortiz, G.; Maraval, V.; Chauvin, R. Expanding the Carbo-Benzene Chemical Space for Electron-Accepting Ability: Trifluorotolyl/Tertiobutyl Substitution Balance. *Helv. Chim. Acta* **2019**, *102* (5), e1900049. <https://doi.org/10.1002/hlca.201900049>.
- (23) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14* (11), 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>.
- (24) A. A. Granovsky. Firefly Version 8 [Http://Classic.Chem.Msu.Su:Gran:Firefly:Index.Html](http://Classic.Chem.Msu.Su:Gran:Firefly:Index.Html)) Which Is Partially Based on the GAMESS (US) Source Code;
- (25) CCDC 1895113 Contains the Supplementary Crystallographic Data for 1ap. These Data Can Be Obtained Free of Charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [Http://Www.Ccdc.Cam.Ac.Uk/Data_request/Cif](http://Www.Ccdc.Cam.Ac.Uk/Data_request/Cif).
- (26) O. Roshal, C. Zhu, V. Maraval, R. Chauvin. Spectral Properties of Dioctylcarbo-Benzene.

- (27) Steiner, C.; Gebhardt, J.; Ammon, M.; Yang, Z.; Heidenreich, A.; Hammer, N.; Görling, A.; Kivala, M.; Maier, S. Hierarchical On-Surface Synthesis and Electronic Structure of Carbonyl-Functionalized One- and Two-Dimensional Covalent Nanoarchitectures. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14765. <https://doi.org/10.1038/ncomms14765>.
- (28) Caballero-Quintana, I.; Maldonado, J.-L.; Meneses-Nava, M.-A.; Barbosa-García, O.; Valenzuela-Benavides, J.; Bousseksou, A. Semiconducting Polymer Thin Films Used in Organic Solar Cells: A Scanning Tunneling Microscopy Study. *Adv. Electron. Mater.* **2019**, *5* (2), 1800499. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800499>.
- (29) Toher, C.; Rungger, I.; Sanvito, S. Simulating STM Transport in Alkanes from First Principles. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (20), 205427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205427>.
- (30) Amargós-Reyes, O.; Maldonado, J.-L.; Romero-Borja, D.; Barreiro-Argüelles, D.; Caballero-Quintana, I.; Barbosa-García, O.; Gaspar, J. A. Organic Photovoltaic Cell Analysis through Quantum Efficiency and Scanning Tunneling Microscopy of the Donor/Blend as an Active Film. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54* (3), 2427–2445. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2956-2>.
- (31) Romero-Borja, D.; Maldonado, J.-L.; Barbosa-García, O.; Rodríguez, M.; de León, A.; Fernández, S.; Pérez-Gutiérrez, E. Organic Solar Cells Based on Graphene Derivatives and Eutectic Alloys Vacuum-Free Deposited as Top Electrodes. *Carbon* **2018**, *134*, 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.083>.
- (32) Barreiro-Argüelles, D.; Ramos-Ortiz, G.; Maldonado, J.-L.; Pérez-Gutiérrez, E.; Romero-Borja, D.; Meneses-Nava, M.-A.; Nolasco, J. C. Stability Study in Organic Solar Cells Based on PTB7:PC71BM and the Scaling Effect of the Active Layer. *Sol. Energy* **2018**, *163*, 510–518. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.090>.
- (33) Banger, K. K.; Brisdon, A. K.; Herbert, C. J.; Ghaba, H. A.; Tidmarsh, I. S. Fluoroalkenyl, Fluoroalkynyl and Fluoroalkyl Phosphines. *J. Fluor. Chem.* **2009**, *130* (12), 1117–1129. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2009.08.003>.
- (34) See the Supporting Information of Reference [12]. C18F6 Was Calculated to Exhibit Vanishing Dipole Moment, Octupole Moments, and in-Plane Quadrupole Anisotropy ($\Delta\chi_y = 0$): (See Note [8a]) in [22].
- (35) Organic Electronics Materials and Devices, Ed. Shuichiro Ogawa, Springer 2015.
- (36) Gu, B.; Zhao, C.; Baev, A.; Yong, K.-T.; Wen, S.; Prasad, P. N. Molecular Nonlinear Optics: Recent Advances and Applications. *Adv. Opt. Photonics* **2016**, *8* (2), 328–369. <https://doi.org/10.1364/AOP.8.000328>.
- (37) H. S. Nalwa. “Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers,” Opt. Eng. (1997).
- (38) Iyoda, M.; Yamakawa, J.; Rahman, M. J. Conjugated Macrocycles: Concepts and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (45), 10522–10553. <https://doi.org/10.1002/anie.201006198>.
- (39) Senge, M. O.; Fazekas, M.; Notaras, E. G. A.; Blau, W. J.; Zawadzka, M.; Locos, O. B.; Ni Mhuircheartaigh, E. M. Nonlinear Optical Properties of Porphyrins. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (19), 2737–2774. <https://doi.org/10.1002/adma.200601850>.
- (40) Izumi, T.; Tian, Y.; Ikemoto, K.; Yoshii, A.; Koretsune, T.; Arita, R.; Kita, H.; Taka, H.; Sato, S.; Isobe, H. Efficient Blue Electroluminescence from a Single-Layer Organic Device Composed Solely of Hydrocarbons. *Chem. – Asian J.* **2017**, *12* (7), 730–733. <https://doi.org/10.1002/asia.201700198>.

Chapitre II : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes quadripolaires

- (41) Shin, J.-Y.; Kim, K. S.; Yoon, M.-C.; Lim, J. M.; Yoon, Z. S.; Osuka, A.; Kim, D. Aromaticity and Photophysical Properties of Various Topology-Controlled Expanded Porphyrins. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (8), 2751–2767. <https://doi.org/10.1039/B925417J>.
- (42) Cancer Theranostics, Eds. Edited by: Xiaoyuan Chen and Stephen Wong, Chapter 14, 229-254 (2014).
- (43) Martynov, A. G.; Safonova, E. A.; Tsvadze, A. Yu.; Gorbunova, Y. G. Functional Molecular Switches Involving Tetrapyrrolic Macrocycles. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.004>.
- (44) Canary, J. W. Redox-Triggered Chiroptical Molecular Switches. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (3), 747–756. <https://doi.org/10.1039/B800412A>.
- (45) Kawano, S.; Kato, M.; Soumiya, S.; Nakaya, M.; Onoe, J.; Tanaka, K. Columnar Liquid Crystals from a Giant Macrocyclic Mesogen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (1), 167–171. <https://doi.org/10.1002/anie.201709542>.
- (46) Wild, U. P.; Griesser, H. J.; Tuan, V. D.; Oth, J. F. M. Fluorescence from the Second Excited Singlet State of [18] Annulenes. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *41* (3), 450–455. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(76\)85391-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(76)85391-2).
- (47) Spitler, E. L.; Johnson, C. A.; Haley, M. M. Renaissance of Annulene Chemistry. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5344–5386. <https://doi.org/10.1021/cr050541c>.
- (48) Iyoda, M. Copper-Mediated Aryl-Aryl Couplings for the Construction of Oligophenylenes and Related Heteroaromatics. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351* (7–8), 984–998. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900048>.
- (49) Pham, S.-T.; Ikemoto, K.; Suzuki, K. Z.; Izumi, T.; Taka, H.; Kita, H.; Sato, S.; Isobe, H.; Mizukami, S. Magneto-Electroluminescence Effects in the Single-Layer Organic Light-Emitting Devices with Macrocyclic Aromatic Hydrocarbons. *APL Mater.* **2018**, *6* (2), 026103. <https://doi.org/10.1063/1.5021711>.
- (50) Zhong, Y.; Wang, Q.; Yang, Y.; Lu, Z.; He, L.; Gong, B. Hexakis(*m*-Phenylene Ethynylene) Macrocycles with Multiple H-Bonding Side Chains and Modified Cavities: Altered Stacking Strength and Persistent Tubular Assembly. *Org. Lett.* **2016**, *18* (9), 2094–2097. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b00718>.
- (51) Zhang, W.; Moore, J. S. Shape-Persistent Macrocycles: Structures and Synthetic Approaches from Arylene and Ethynylene Building Blocks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (27), 4416–4439. <https://doi.org/10.1002/anie.200503988>.
- (52) Zhao, D.; Moore, J. S. Shape-Persistent Arylene Ethynylene Macrocycles: Syntheses and Supramolecular Chemistry. *Chem. Commun.* **2003**, No. 7, 807–818. <https://doi.org/10.1039/B207442G>.
- (53) Saito, S.; Osuka, A. Expanded Porphyrins: Intriguing Structures, Electronic Properties, and Reactivities. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (19), 4342–4373. <https://doi.org/10.1002/anie.201003909>.
- (54) Porphyrins and Metalloporphyrins, Falk J. E., Elsevier (1975).
- (55) Nemykin, V. N.; Hadt, R. G. Interpretation of the UV–vis Spectra of the Meso(Ferrocenyl)-Containing Porphyrins Using a TDDFT Approach: Is Gouterman’s Classic Four-Orbital Model Still in Play? *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (45), 12062–12066. <https://doi.org/10.1021/jp1083828>.

- (56) Iyoda, M.; Shimizu, H. Multifunctional π -Expanded Oligothiophene Macrocycles. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (18), 6411–6424. <https://doi.org/10.1039/C5CS00388A>.
- (57) Liu, Y.; Lin, F. X.; Feng, Y.; Liu, X.; Wang, L.; Yu, Z.-Q.; Tang, B. Z. Shape-Persistent π -Conjugated Macrocycles with Aggregation-Induced Emission Property: Synthesis, Mechanofluorochromism, and Mercury(II) Detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (37), 34232–34240. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10702>.
- (58) V. Mulay, S.; Dishy, O.; Fang, Y.; R. Niazi, M.; W. Shimon, L. J.; F. Perepichka, D.; Gidron, O. A Macrocyclic Oligofuran: Synthesis, Solid State Structure and Electronic Properties. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (37), 8527–8532. <https://doi.org/10.1039/C9SC03247A>.
- (59) Gopalakrishna, T. Y.; Zeng, W.; Lu, X.; Wu, J. From Open-Shell Singlet Diradicaloids to Polyradicaloids. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (18), 2186–2199. <https://doi.org/10.1039/C7CC09949E>.
- (60) Leroyer, L.; Lepetit, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Kandaskalov, D.; Kieffer, D.; Chauvin, R. From Hexaoxy-[6]Pericyclines to Carbo-Cyclohexadienes, Carbo-Benzenes, and Dihydro-Carbo-Benzenes: Synthesis, Structure, and Chromophoric and Redox Properties. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (11), 3226–3240. <https://doi.org/10.1002/chem.201102993>.
- (61) Rives, A.; Baglai, I.; Malytskyi, V.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Voitenko, Z.; Chauvin, R. Highly π Electron-Rich Macro-Aromatics: Bis(*p*-Aminophenyl)-Carbo-Benzenes and Their DBA Acyclic References. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (70), 8763–8765. <https://doi.org/10.1039/C2CC34176J>.
- (62) Baglai, I.; Anda-Villa, M. D.; Barba-Barba, R. M.; Poidevin, C.; Ramos-Ortíz, G.; Maraval, V.; Lepetit, C.; Saffon-Merceron, N.; Maldonado, J. L.; Chauvin, R. Difluorenyl Carbo-Benzenes: Synthesis, Electronic Structure, and Two-Photon Absorption Properties of Hydrocarbon Quadrupolar Chromophores. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (36), 14186–14195. <https://doi.org/10.1002/chem.201500482>.
- (63) Maraval, V.; Chauvin, R. From Macrocyclic Oligo-Acetylenes to Aromatic Ring Carbo -Mers. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5317–5343. <https://doi.org/10.1021/cr050964e>.
- (64) Ringenbach, C.; De Nicola, A.; Ziessel, R. A Concise Modular Synthesis of 2,5-Diethynyl-3,4-Dibutyl-Thiophene-Bridged Back-to-Back Terpyridine Ligands. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (12), 4708–4719. <https://doi.org/10.1021/jo020679k>.
- (65) COREY, E. J. A Synthetic Method for Formyl->ethynyl Conversion. *Tetrahedron Lett* **1972**, 3769–3772. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94157-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94157-7).
- (66) Crystal Data for 2. Formula: C₈₆H₉₀S₂, M = , Triclinic, a = 9.6897(2) Å, b = 11.3553(2) Å, c = 17.4435(4) Å, α = 101.9684(18)°, β = 99.1771(18)°, γ = 109.0421(19)°, V = 1720.48(4) Å³, T = 130 K, Space Group P-1, Z = 1, ρ = 1.031 Mm⁻¹, 22189 Reflections Measured, 6693 Unique (R_{int} = 0.0172), 6055 Reflections Used in the Calculations, 397 Parameters, R₁ = 0.036, WR₂ = 0.049. CCDC ZZZZZ Contains the Supplementary Crystallographic Data for 2. These Data Can Be Obtained Free of Charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [Http://www.Ccdc.Cam.Ac.Uk/Data_request.Cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/Data_request.cif).
- (67) Phulwale, B. V.; Mishra, S. K.; Nečas, M.; Mazal, C. Phenanthrylene-Butadiynylene and Phenanthrylene-Thienylene Macrocycles: Synthesis, Structure, and Properties. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (15), 6244–6252. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b00814>.

- (68) Yousaf, M.; Zarate, X.; Schott, E.; J. Lough, A.; D. Koivisto, B. Photophysical Behaviour of BODIPY-Phenylacetylene Macrocyclic Dyads for Light-Harvesting Applications. *RSC Adv.* **2018**, *8* (50), 28533–28537. <https://doi.org/10.1039/C8RA03384F>.
- (69) Bhaskar, A.; Guda, R.; Haley, M. M.; Goodson. Building Symmetric Two-Dimensional Two-Photon Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (43), 13972–13973. <https://doi.org/10.1021/ja062709x>.
- (70) Zhao, J.; Li, Y.; Hunt, A.; Zhang, J.; Yao, H.; Li, Z.; Zhang, J.; Huang, F.; Ade, H.; Yan, H. A Difluorobenzoxadiazole Building Block for Efficient Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (9), 1868–1873. <https://doi.org/10.1002/adma.201504611>.
- (71) Nakao, K.; Nishimura, M.; Tamachi, T.; Kuwatani, Y.; Miyasaka, H.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. Giant Macrocycles Composed of Thiophene, Acetylene, and Ethylene Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (51), 16740–16747. <https://doi.org/10.1021/ja067077t>.
- (72) Kim, K. S.; Noh, S. B.; Katsuda, T.; Ito, S.; Osuka, A.; Kim, D. Charge Transfer Induced Enhancement of Near-IR Two-Photon Absorption of 5,15-Bis(Azulenylethynyl) Zinc(II) Porphyrins. *Chem. Commun.* **2007**, No. 24, 2479–2481. <https://doi.org/10.1039/B704986B>.
- (73) Sheng, N.; Gu, B.; Ren, B.; Zhang, J.; Wang, Y.; Wang, J.; Sha, J. A Series of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Substituted Metal-Free Porphyrins: Substituent Effect on Two-Photon Absorption Property. *Dyes Pigments* **2017**, *142*, 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.03.018>.
- (74) Yoon, Z. S.; Cho, D.-G.; Kim, K. S.; Sessler, J. L.; Kim, D. Nonlinear Optical Properties as a Guide to Aromaticity in Congeneric Pentapyrrolic Expanded Porphyrins: Pentaphyrin, Sapphyrin, Isosmaragdyrin, and Orangarin. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (22), 6930–6931. <https://doi.org/10.1021/ja801395y>.
- (75) Lim, J. M.; Yoon, Z. S.; Shin, J. Y.; Kim, K. S.; Yoon, M. C.; Kim, D. The Photophysical Properties of Expanded Porphyrins: Relationships between Aromaticity, Molecular Geometry and Non-Linear Optical Properties. *Chem. Commun.* **2009**, No. 3, 261–273. <https://doi.org/10.1039/b810718a>.
- (76) Gouterman, M. Spectra of Porphyrins. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138–163. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(61\)90236-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90236-3).
- (77) Yoon, Z. S.; Kwon, J. H.; Yoon, M.-C.; Koh, M. K.; Noh, S. B.; Sessler, J. L.; Lee, J. T.; Seidel, D.; Aguilar, A.; Shimizu, S.; Suzuki, M.; Osuka, A.; Kim, D. Nonlinear Optical Properties and Excited-State Dynamics of Highly Symmetric Expanded Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (43), 14128–14134. <https://doi.org/10.1021/ja064773k>.
- (78) Demchenko, A. P.; Tomin, V. I.; Chou, P.-T. Breaking the Kasha Rule for More Efficient Photochemistry. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (21), 13353–13381. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00110>.
- (79) Itoh, T. Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (8), 4541–4568. <https://doi.org/10.1021/cr200166m>.
- (80) Lukaszewicz, A.; Karolczak, J.; Kowalska, D.; Maciejewski, A.; Ziolk, M.; Steer, R. P. Photophysical Processes in Electronic States of Zinc Tetraphenyl Porphyrin Accessed on One- and Two-Photon Excitation in the Soret Region. *Chem. Phys.* **2007**, *331* (2), 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.11.006>.

- (81) Yu, H.-Z.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H. Ultrafast Dynamics of Porphyrins in the Condensed Phase: II. Zinc Tetraphenylporphyrin. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (42), 9845–9854. <https://doi.org/10.1021/jp0203999>.
- (82) Mena-Osteritz, E.; Zhang, F.; Götz, G.; Reineker, P.; Bäuerle, P. Optical Properties of Fully Conjugated Cyclo[n]Thiophenes – An Experimental and Theoretical Approach. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2* (1), 720–726. <https://doi.org/10.3762/bjnano.2.78>.
- (83) Principles and Applications of Quantum Chemistry, V.P. Gupta, Academic Press (2016).
- (84) Esipova, T. V.; Rivera-Jacquez, H. J.; Weber, B.; Masunov, A. E.; Vinogradov, S. A. Two-Photon Absorbing Phosphorescent Metalloporphyrins: Effects of π -Extension and Peripheral Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (48), 15648–15662. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09157>.
- (85) Li, Y.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W. High Mobility Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Organic Semiconductor Materials for Organic Thin Film Transistors and Photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (6), 1684–1710. <https://doi.org/10.1039/C3EE00015J>.
- (86) Qu, S.; Qin, C.; Islam, A.; Wu, Y.; Zhu, W.; Hua, J.; Tian, H.; Han, L. A Novel D–A– π -A Organic Sensitizer Containing a Diketopyrrolopyrrole Unit with a Branched Alkyl Chain for Highly Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (55), 6972–6974. <https://doi.org/10.1039/C2CC31998E>.
- (87) Qu, S.; Tian, H. Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Materials for Organic Photovoltaics. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (25), 3039–3051. <https://doi.org/10.1039/C2CC17886A>.
- (88) Qu, S.; Hua, J.; Tian, H. New D– π -A Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci. China Chem.* **2012**, *55* (5), 677–697. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4517-x>.
- (89) Bürgi, L.; Turbiez, M.; Pfeiffer, R.; Bienewald, F.; Kirner, H.-J.; Winnewisser, C. High-Mobility Ambipolar Near-Infrared Light-Emitting Polymer Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (11), 2217–2224. <https://doi.org/10.1002/adma.200702775>.
- (90) Wienk, M. M.; Turbiez, M.; Gilot, J.; Janssen, R. A. J. Narrow-Bandgap Diketo-Pyrrolo-Pyrrole Polymer Solar Cells: The Effect of Processing on the Performance. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (13), 2556–2560. <https://doi.org/10.1002/adma.200800456>.
- (91) Saccavini, C.; Tedeschi, C.; Maurette, L.; Sui-Seng, C.; Zou, C.; Soleilhavoup, M.; Vendier, L.; Chauvin, R. Functional [6]Pericyclines: Synthesis through [14+4] and [8+10] Cyclization Strategies. *Chem.–Eur. J.* **2007**, *13* (17), 4895–4913. <https://doi.org/10.1002/chem.200601191>.
- (92) Gao, Y.; Bai, J.; Sui, Y.; Han, Y.; Deng, Y.; Tian, H.; Geng, Y.; Wang, F. High Mobility Ambipolar Diketopyrrolopyrrole-Based Conjugated Polymers Synthesized via Direct Arylation Polycondensation: Influence of Thiophene Moieties and Side Chains. *Macromolecules* **2018**, *51* (21), 8752–8760. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01112>.
- (93) Goswami, S.; Winkel, R. W.; Alarousu, E.; Ghiviriga, I.; Mohammed, O. F.; Schanze, K. S. Photophysics of Organometallic Platinum(II) Derivatives of the Diketopyrrolopyrrole Chromophore. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*(50), 11735–11743. <https://doi.org/10.1021/jp509987p>.
- (94) Privado, M.; Cruz, P. de la; Biswas, S.; Singhal, R.; Sharma, G. D.; Langa, F. A Non-Fullerene All Small Molecule Solar Cell Constructed with a Diketopyrrolopyrrole-Based Acceptor Having a Power Conversion Efficiency Higher than 9% and an Energy Loss of 0.54 eV. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (25), 11714–11724. <https://doi.org/10.1039/C8TA02633E>.

Chapitre III

Synthèse et étude de *carbo*-benzènes
octupolaires

I. Introduction

Dans la prolongation du chapitre 2, un système est quadripolaire au sens strict quand il peut être analysé comme un assemblage antiparallèle de deux dipôles identiques suivant 2 directions orthogonales d'un plan, et est alors caractérisé par un moment dipolaire nul et un moment quadripolaire non nul. Au sens restreint traditionnellement entendu par les chimistes, un système "quadripolaire" est plus précisément caractérisé par un moment dipolaire nul et un moment quadripolaire non nul sur *au moins deux composantes indépendantes* (sur cinq ; dans le repère du tenseur "sans trace", $Q_{zz} = -Q_{xx} - Q_{yy} \neq 0$ et $Q_{xx} \neq Q_{yy}$, ce qui permet par exemple de mettre à part les benzènes hexa-homo-substitués C_6R_6).

Par extension, on peut définir de même un système octupolaire au sens strict (ou "octopolaire", la première orthographe étant plus usitée, aucune des deux n'apparaissant dans l'actuelle version du Dictionnaire de l'Académie Française) : un système est donc *octupolaire au sens strict* quand il peut être analysé comme un assemblage "antiparallèle" de 3 dipôles identiques suivant 3 directions orthogonales de l'espace, et est caractérisé par des moments dipolaire et quadripolaire nuls et un moment octupolaire non nul.

Un système *octupolaire au sens large* (des chimistes en particulier) peut cependant être défini par les trois critères suivants :

- 1- un moment dipolaire nul ;
- 2- *au plus* une composante quadripolaire indépendante non nulle ($|Q_{zz}| \geq 0$, $Q_{xx} = Q_{yy}$);
- 3- un moment octupolaire non nul.

Ces critères ne sont compatibles qu'avec certaines symétries ne comportant pas de centre d'inversion^{1,2}. Un système octupolaire au sens strict ($Q_{zz} = Q_{xx} = Q_{yy} = 0$) n'est ainsi compatible qu'avec les symétries T_d et T .

Les autres systèmes octupolaires au sens large sont compatibles avec les symétries D_{2d} , S_4 , C_{3h} , D_{3h} et D_3 (les symétries D_{3d} , C_{4h} , D_4 , D_{4h} , S_6 , C_{6h} , D_6 , D_{6h} , et $D_{\infty h}$ respectent aussi les deux premiers critères, mais imposent un moment octupolaire nul et sont donc exclues).

En mettant de côté les symétries tridimensionnelles chirales, D_3 d'une part, D_4 , D_6 ... d'autre part, *les systèmes octupolaires au sens large peuvent être limités aux systèmes à moment dipolaire nul, à moment octupolaire non nul, et non centro-symétriques.*

En se limitant aux structures moléculaires planes autorisant une conjugaison π étendue (incompatible avec les symétries "alléniques" D_{2d} ou S_4), les symétries octupolaires au sens large le plus souvent rencontrées sont de symétrie ternaire C_{3h} ou D_{3h} .

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

De nombreuses études conduites sur ce type de systèmes ont montré que les représentants chromophores peuvent posséder des sections efficaces d'absorption biphotonique élevées, ³⁻⁵ parfois supérieures au triple de celle du dipôle de référence. ⁶

Cette amélioration des propriétés d'A2P de l'octupôle par rapport au dipôle de référence peut être induite par un effet coopératif dû au couplage de trois branches sur un noyau π -conjugué. En outre, des études ont montré que les molécules octupolaires possédant un cœur électro-accepteur et un système π -conjugué plan étendu sont particulièrement efficaces. ⁷

Les résultats prometteurs précédemment obtenus avec des chromophores *carbo*-benzéniques quadripolaires font ainsi apparaître leurs analogues octupolaires comme des cibles incontournables à considérer.

II. Evolution des méthodes de synthèse de *carbo*-benzènes octupolaires

Les premiers exemples de *carbo*-benzènes octupolaires ont été décrits il y a plus de vingt ans par I. Ueda, Y. Kuwatani et al., ^{8,9} parallèlement au premier essai de synthèse du *carbo*-benzène non-substitué par R. Chauvin. ¹⁰ Leur méthode de synthèse, basée sur l'utilisation d'une étape clé de macrocyclisation [11 + 7] entre deux fragments acycliques, a été mise en œuvre pour préparer les trois premiers représentants de cette série octupolaire mais également le *carbo*-benzène hexaphénylé. Ces trois *carbo*-benzènes octupolaires portent en alternance deux types de groupements aryle (**2a**), un aryle et un alkyle (**2b**), ou un aryle et un H (**2c**), et ils ont tous été préparés à partir de précurseurs [6]péricyclynetriones **42** (Schéma 1).

La stratégie de synthèse développée par I. Ueda et Y. Kuwatani repose sur la préparation de deux types de précurseurs : les tétraynes en C₁₁ **43a,b**, obtenus en 6 étapes à partir du bis-triméthylsilylacétylène, et les diynediols en C₇ **44a,b** obtenus en 5 étapes à partir d'alcool propargylique.

Ces deux synthons en main, l'étape clé de la synthèse est une macrocyclisation [11 + 7] qui consiste en l'addition du dicérien du tétrayne **43a,b** (généralisé par addition de CeCl₃ anhydre sur le dimagnésien correspondant, lui-même généralisé par action de EtMgBr) sur le dialdéhyde **44a,b** conduisant aux [6]péricyclynetriols **45c,d** avec des rendements de cyclisation respectifs de 12 et 14 % (après élimination du groupement protecteur THP). Ces triols sont ensuite oxydés pour donner les triones correspondantes, sur lesquelles différents nucléophiles peuvent être additionnés.

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

La deuxième étape cruciale de cette synthèse est l'aromatisation réductrice, réalisée par traitement avec SnCl_2/HCl , qui conduit aux *carbo*-benzènes octupolaires ciblés. Cette étape a été réalisée sur les [6]péricyclynetriols hexasubstitués **45a** et **45b**, mais également sur le représentant trisubstitué **45c**. Les trois premiers *carbo*-benzènes octupolaires **2a,b,c** ont ainsi obtenus en 15 étapes et isolés avec des rendements d'aromatisation variant de 5 à 67 % (Schéma 1).⁹

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

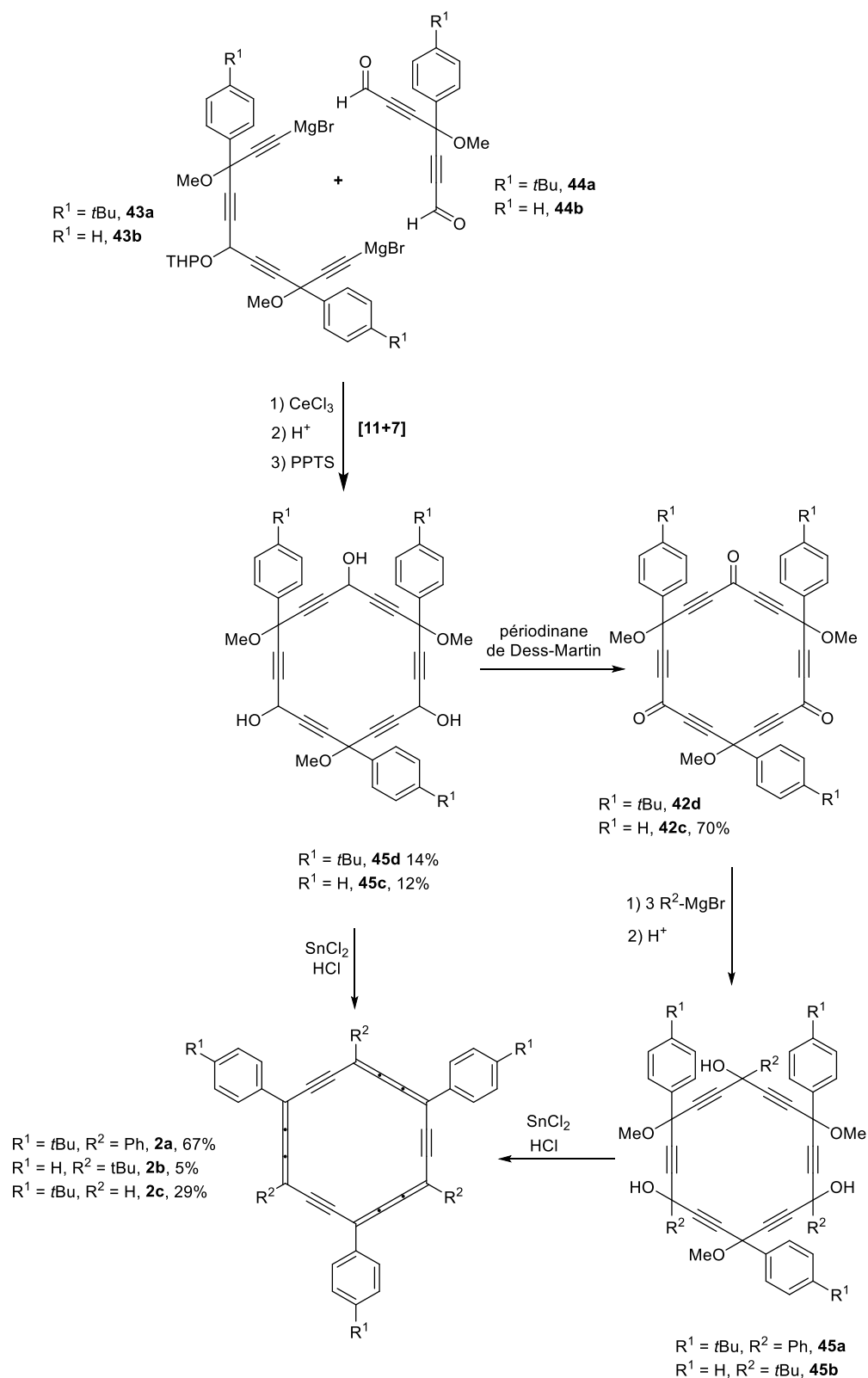


Schéma 1. Synthèse des premiers *carbo*-benzènes octupolaires **2a,b,c** par I. Ueda et Y. Kuwatani suivant une stratégie de cyclisation de type [11+7].

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

Une méthode de synthèse inédite est proposée ici sur la base de résultats obtenus par une étudiante de Master dans l'équipe en 2019 : ¹¹ la stratégie est fondée sur une étape de cyclotrimérisation de type [6 + 6 + 6], en alternative à la méthode [11 + 7] utilisée pour la préparation des *carbo*-benzènes octupolaires déjà décrits. Le principal avantage de cette approche est la possibilité de réduire le nombre d'étapes par rapport aux méthodes basées sur l'utilisation de deux précurseurs différents. Le monomère en C₆ conçu pour la macrocyclisation [6+6+6] combine dans sa structure une fonction nucléophile, qui est un groupe acétylénique terminal, et un groupe électrophile cétonique. En utilisant une base non-nucléophile et réversible telle que LiHMDS et des conditions de dilution optimisées, on peut raisonnablement supposer que la formation du macrocycle en C₁₈ (issu du processus [6+6+6] envisagé) soit favorisée par rapport à celles du macrocycle plus tendu en C₁₂ (issu d'un processus compétitif [6+6]) ou de macrocycles moins probables en C_{6k}, k ≥ 4 (issus de processus [k*6]) (Schéma 2).

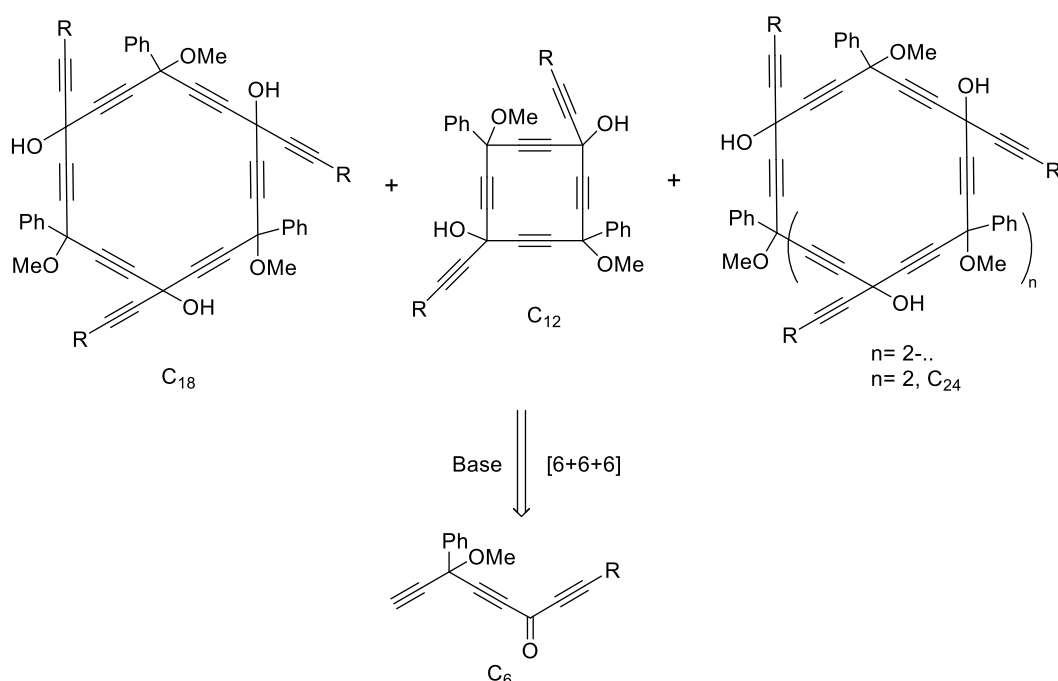
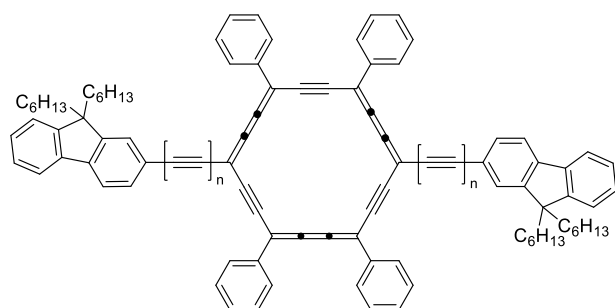


Schéma 2. Approche [6+6+6] proposée pour la synthèse de *carbo*-benzènes octupolaires.

III. Synthèse de nouveaux *carbo*-benzènes octupolaires

1. Tri(fluorényléthynyl)-*carbo*-benzène

Les groupements fluorényle sont largement utilisés comme substituants modérément donneurs dans l'élaboration de chromophores A2P de type D-(π -A)- π -D, en raison de leurs propriétés physicochimiques intrinsèques telles qu'un rendement quantique de fluorescence élevé et des non-linéarités optiques prononcées.¹² Ils ont donc été naturellement envisagés dans l'équipe pour la préparation des premiers *carbo*-chromophores quadripolaires à propriétés d'A2P : les *p*-di(fluorényléthynyl)-*carbo*-benzènes **1a,b** décrits en 2015 (Figure 1).¹³ Les résultats remarquables obtenus avec ces substituants électroactifs en série quadripolaire ($\sigma_{A2P}(800\text{ nm}) = 656\text{ GM}$) ont donc motivé la synthèse de représentants octupolaires.



1a, n=0, $\delta = 336\text{ GM}$ (800 nm)
1b, n=1, $\delta = 656\text{ GM}$ (800 nm)

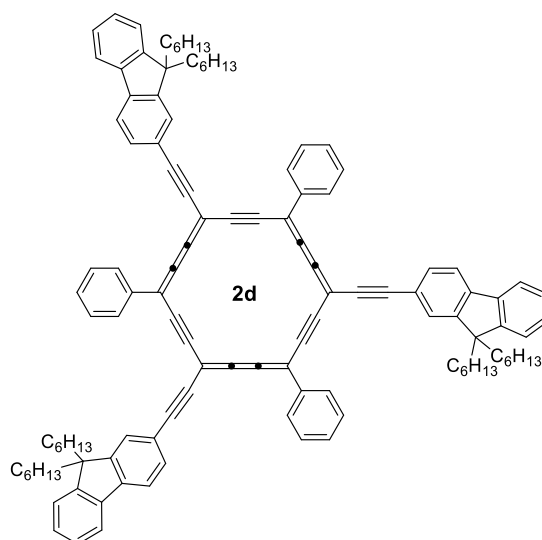


Figure 1. Chromophores di(fluorényléthynyl)-*carbo*-benzènes quadripolaires actifs à deux photons et analogue octupolaire ciblé.

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

L'objectif de la synthèse du *carbo*-benzène octupolaire **2d** passe par la préparation du précurseur tri(flueurényléthyne)-[6]péricyclynetriol **45e**, ce dernier pouvant être obtenu soit par addition de fluorénylacétylène sur la [6]péricyclynetrione **42** décrite par I. Ueda et Y. Kuwatani (Schéma 1),⁹ soit par macrocyclisation [6+6+6] à partir du précurseur en C₆ proposé (Schéma 2). Cette deuxième méthode, *a priori* plus rapide, a donc été sélectionnée ici.

a. Synthèse du précurseur éthynyldihexylfluorène

La synthèse du précurseur clé en C₆ nécessite la préparation préalable du 2-éthynyl-9,9-dihexyl-9*H*-fluorène **46**, réalisable en trois étapes en suivant une méthode décrite dans la bibliographie.¹⁴

A partir du 2-bromofluorène commercial, la synthèse du dihexylfluorène **47** a été réalisée par dialkylation avec du bromure d'hexyle en présence de *t*-BuOK comme base dans le THF (Schéma 3). Le couplage de Sonogashira du bromodihexylfluorène avec un excès de TMS-acétylène dans la diisopropylamine à reflux, conduit alors au produit de couplage attendu **48**, isolé avec un rendement de 56 %. Finalement, une étape de protodésilylation par traitement avec K₂CO₃ dans un mélange MeOH / Et₂O a donné l'éthynyldihexylfluorène **46** avec un rendement de 93 %.

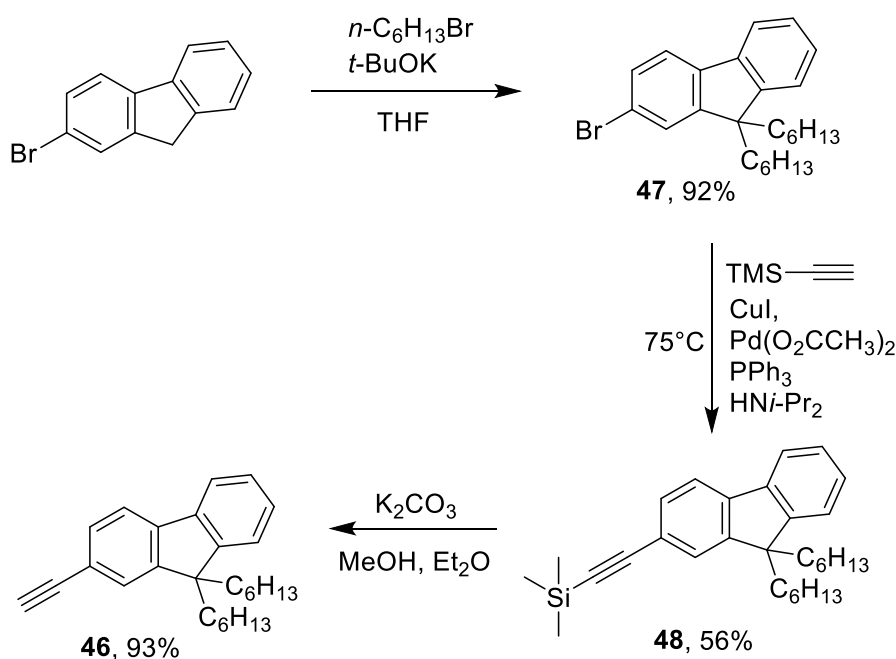


Schéma 3. Synthèse de l'éthynyldihexylfluorène **46**.

b. Synthèse de la triynone précurseur en C₆

La synthèse du synthon en C₆ **49** pour la macrocyclisation [6+6+6] nécessite la préparation préalable du diynal **50a**, obtenu en deux étapes à partir du diyne **51** couramment utilisé dans la synthèse de molécules *carbo*-mères.¹⁵

Le diynol **50b** est d'abord préparé par addition du monoacétylure de lithium du diyne, généré avec un équivalent de *n*-BuLi à -78 ° C, sur un léger excès de paraformaldéhyde sec. Après hydrolyse acide, l'alcool **50b**, séparé du produit secondaire diynediol (issu d'une double addition) par chromatographie sur gel de silice, a été isolé avec un rendement de 76 %. Cet alcool a été ensuite oxydé par MnO₂ pour donner le monoaldéhyde **50a** avec un rendement de 84 % (Schéma 4).

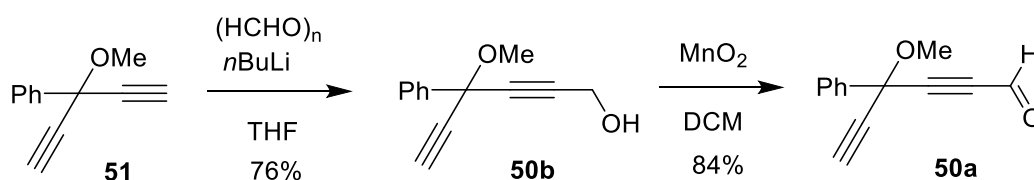


Schéma 4. Synthèse du monoaldéhyde **50a**.

La préparation du précurseur en C₆ **49** a ensuite été poursuivie par addition du lithien du dihexylfluorénylacétylène **46** sur le monoaldéhyde **50a**, conduisant au triynol **52** (Schéma 5).

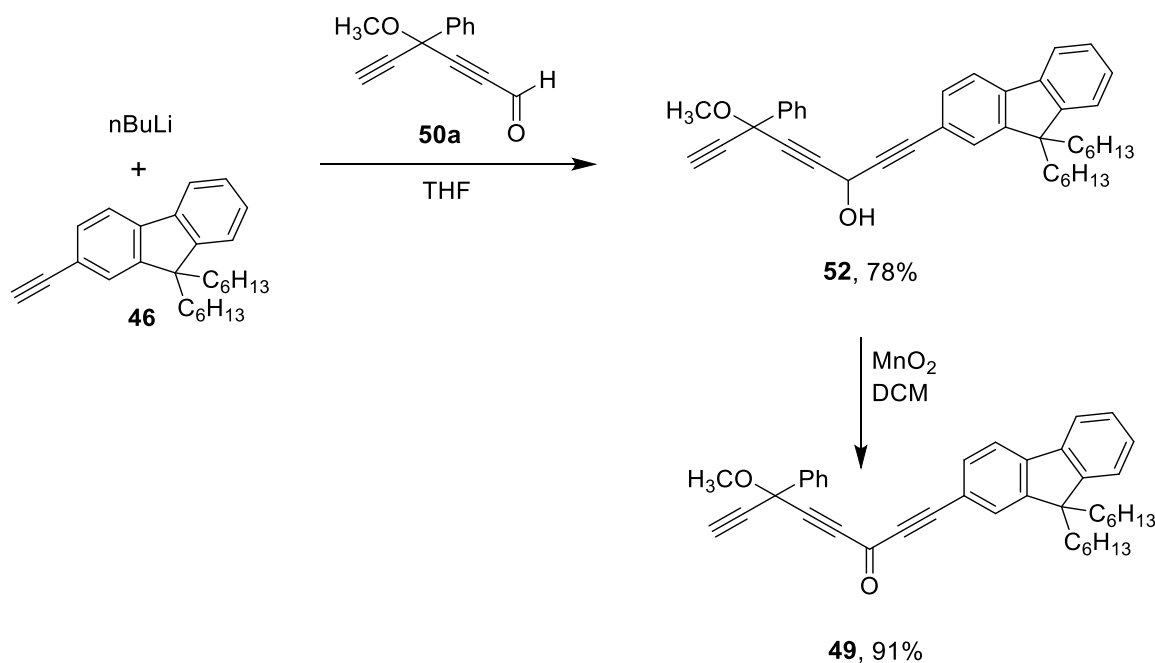


Schéma 5. Synthèse de la triynone **49**, synthon en C₆ pour la macrocyclisation [6+6+6].

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

L'alcool **52** a été isolé avec un rendement de 78 %, puis oxydé par MnO₂ dans le DCM pour donner la triynone **49** avec un rendement de 91 %.

c. Synthèse du tris-(dihexylfluorényléthynyl)-*carbo*-benzène octupolaire **2d**

Un essai de cyclotrimérisation de la triynone **49** en présence d'un excès de LiHMDS (6 équivalents, Schéma 6) a conduit à un mélange de produits contenant le macrocycle cible. Le péricyclynédiol **45e** a été obtenu sous forme d'un mélange de stéréoisomères avec un rendement de 20 % après chromatographie sur gel de silice, et sa structure a été confirmée par RMN ¹H, RMN ¹³C et spectrométrie de masse.

Le traitement de **45e** par SnCl₂/HCl dans le DCM à -78 °C, suivi de la neutralisation du milieu par la soude a permis d'obtenir le *carbo*-benzène octupolaire **2d** avec un rendement estimé de 21 % (Schéma 6).

Comme tous les *carbo*-benzènes connus à ce jour portant aux moins deux substituants aryles, **2d** est un chromophore donnant des solutions rouges dans les solvants organiques usuels, et présentant une couleur violette à l'état solide.

Le *carbo*-benzène **2d** a été caractérisé par RMN ¹H, spectrométrie de masse MALDI-TOF, spectrométrie UV-visible et IR. La faible quantité de produit obtenue (20 mg) n'a pas permis d'enregistrer un spectre RMN ¹³C complet. Dans le spectre RMN ¹H, on note la présence d'un doublet correspondant aux 6 protons *ortho* équivalents des substituants phényle à un déplacement chimique très déblindé caractéristique des *carbo*-benzènes phénylés (9,56 ppm), confirmant ainsi que l'aromaticité magnétique est conservée en environnement octupolaire.

Le *carbo*-benzène **2d** a donc été préparé en 11 étapes, soit 4 de moins que la méthode décrite par I. Ueda. Le nombre d'étapes encore relativement élevé ici est lié au fait que la préparation du précurseur éthynyldihexylfluorène **46** requiert pas moins de 3 étapes (Schéma 3).

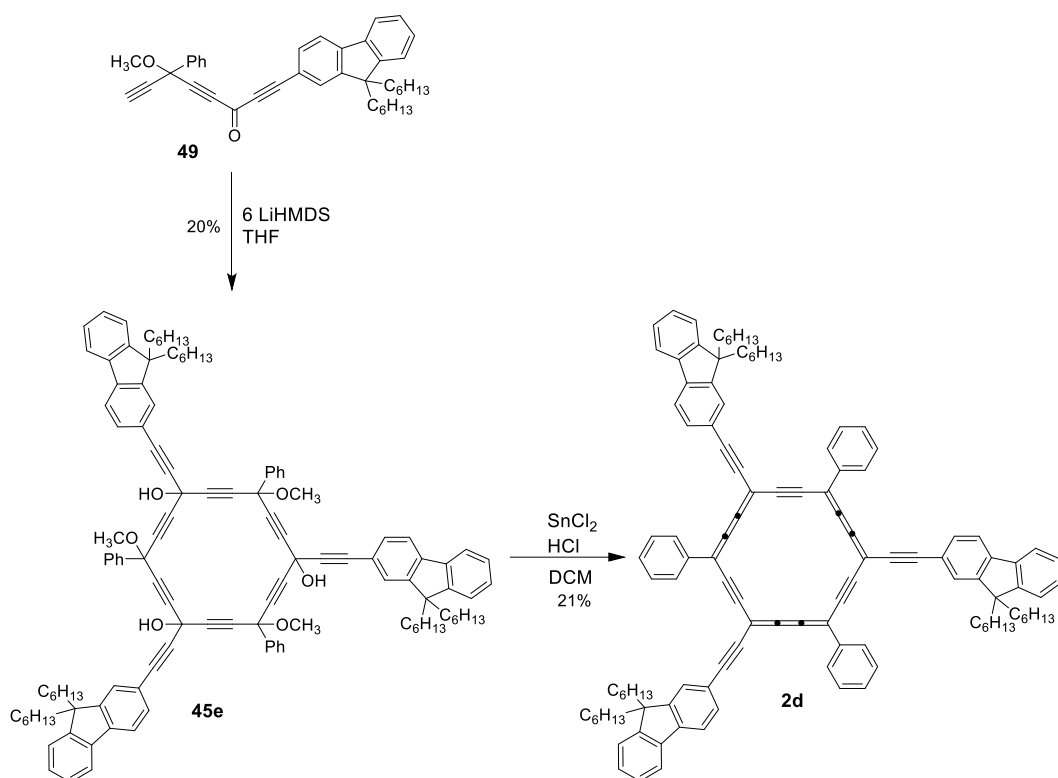


Schéma 6. Synthèse du *carbo*-benzène **2d** par cyclotrimérisation de la triynone **49**, suivie d'une aromatisation réductrice.

2. Synthèse des tri(dialkylthiénylléthynyl)-*carbo*-benzènes **2e** et **2f**

L'étude comparative des propriétés optiques du dioctylthiénylléthynyl-*carbo*-benzène quadripolaire et de sa molécule mère ont montré que la section efficace d'absorption à deux photons (σ_{A2P}) est environ cinq fois plus élevée pour le *carbo*-benzène que pour de sa molécule mère dans la gamme de longueurs d'onde 650 - 950 nm, avec un maximum de $\sigma_{A2P} = 1400 \text{ GM}$ (voir Chapitre II). Ces études ont fourni des informations quantitatives sur la façon dont la *carbo*-mérisation peut exalter les propriétés optiques des molécules organiques. Pour compléter ces travaux, la synthèse d'analogues octupolaires portant des substituants dialkylthiénylléthynyle a été envisagée ici suivant la stratégie de macrocyclisation [6+6+6] précédemment appliquée à la préparation du représentant à substituants dihexylfluorénylléthynyle **2d** (Schéma 6).

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

Pour des raisons de solubilité en vue d'optimiser les étapes de purification intermédiaires, deux longueurs de chaînes différentes ont été envisagées pour les substituants dialkylthiényléthynyle, à savoir *n*-octyle, identique à ceux du *carbo*-benzène quadripolaire **1a_q** de référence (Chapitre II, Figure 5) et *n*-butyle.

a. Synthèse des cétones **53a,b** précurseurs en **C₆**

• Chaîne octyle

La préparation du synthon en **C₆** **53a** a été effectuée à partir de l'aldéhyde **38** décrit précédemment (Chapitre II, Schéma 12), sur lequel a été additionné le monolithien du diyne, pour donner le triynol **54a** (Schéma 7). L'alcool **54a** a été isolé avec un rendement de 64 %, puis oxydé par MnO_2 pour donner la cétone **53a** avec 95 % de rendement.

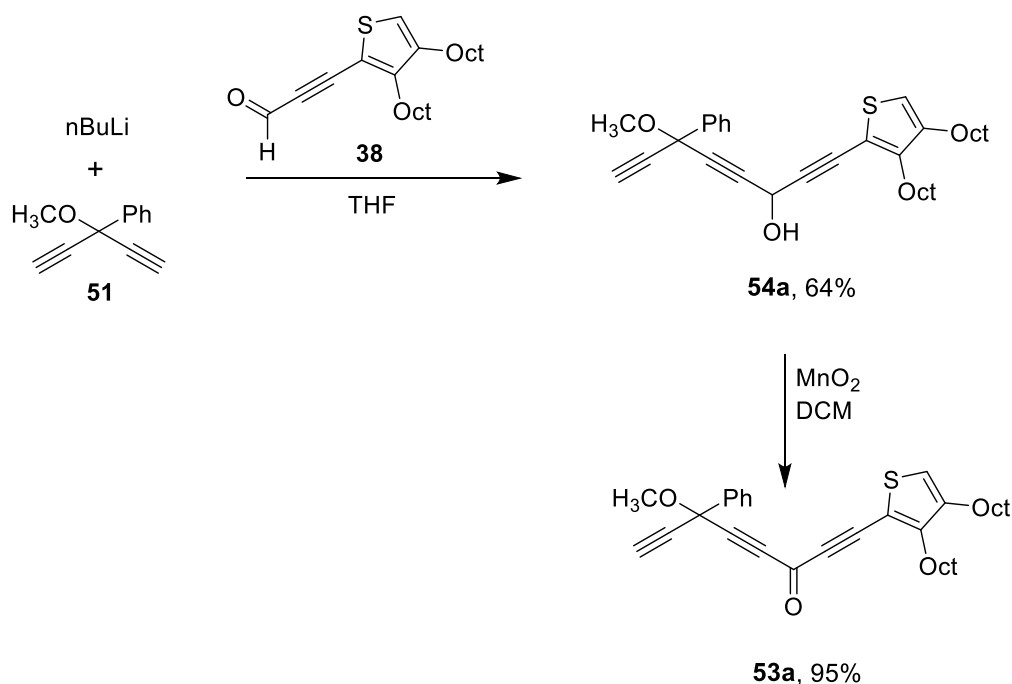


Schéma 7. Synthèse du précurseur en **C₆** envisagé pour la synthèse du *carbo*-benzène octupolaire à substituants dioctylthiényléthynyle **2e**.

• Chaîne butyle

Le précurseur en **C₆** **53b** envisagé pour la synthèse du *carbo*-benzène **2f** à substituants dibutylthiényléthynyle a été préparé par une méthode différente dans laquelle la fonction aldéhyde initiale est portée non pas par la brique éthynylthiophène mais par la brique diyne.

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

L'éthynyldibutylthiophène **23b**, dont la préparation est décrite au Chapitre II, a été traité avec un équivalent de *n*-BuLi, avant l'ajout du diynal silylé **55**, dont la synthèse est décrite dans la bibliographie:¹⁵ l'alcool **56** attendu a été isolé avec 53 % de rendement. Cet alcool a ensuite été désilylé par traitement avec AgNO₃ pour donner l'alcool **54b** avec 93 % de rendement. Ce dernier a été finalement oxydé par MnO₂ pour conduire à la triynone **53b**, avec 83 % de rendement (Schéma 8).

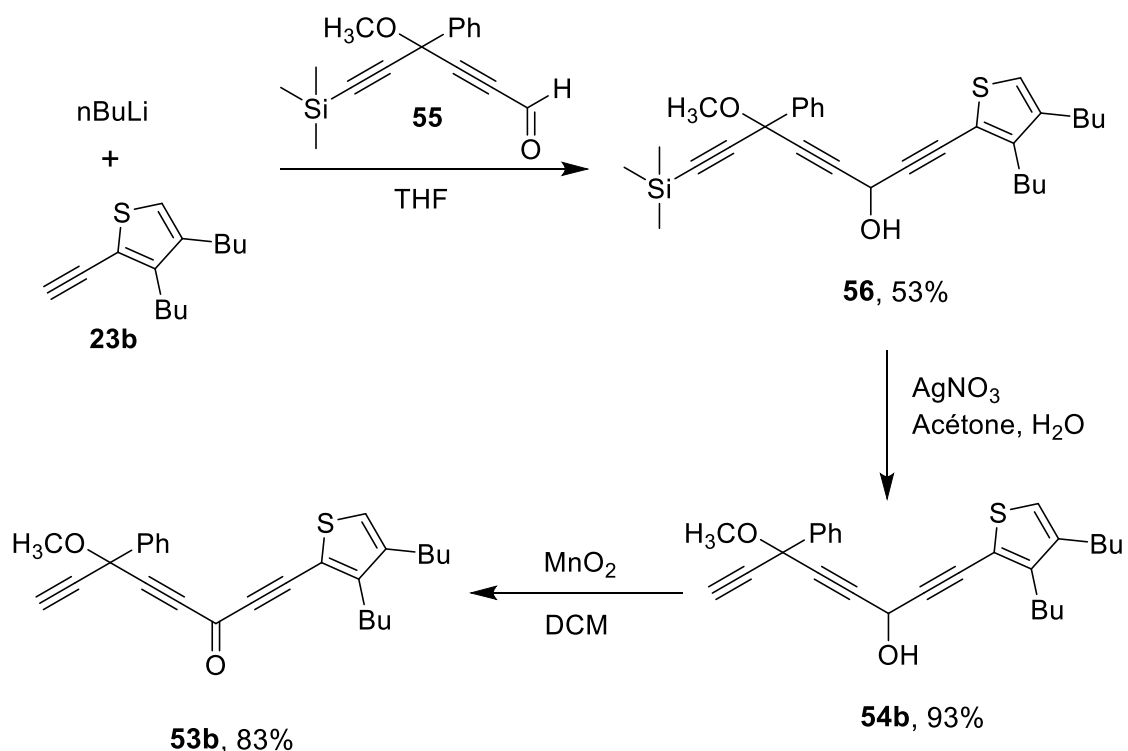


Schéma 8. Préparation de la cétone **53b**, précurseur envisagé pour la synthèse du *carbo*-benzène **2f** à substituants dibutylthiénylethynyle.

b. Synthèse des *carbo*-benzènes octupolaires **2e**, **2f**

La formation des macrocycles **45f**, **45g** est ici envisagée par cyclotrimérisation des triynones en C₆ **53a**, **53b**, respectivement (Schéma 9), en présence d'un excès de LiHMDS dans le THF, suivant la procédure mise au point avec le précurseur **49** pour la synthèse du *carbo*-benzène octupolaire à substituants fluorényléthynyle **2d** (voir III.1.c, Schéma 6).

L'aromatisation réductrice des péricyclotriols **45f** et **45g** (sous forme des fractions contenant principalement les produits attendus) a alors été réalisée par traitement avec SnCl₂ dans l'éther, en ajoutant juste une goutte d'HCl dans le cas de **2f**, et sans HCl pour **2e**.

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

En effet, l'utilisation des conditions classiques d'aromatisation réductrice mettant en jeu un excès d'HCl ont précédemment montré en série quadripolaire thiényléthyne analogue qu'elles conduisaient à des produits secondaires résultant de la réduction et/ou de l'hydrochloration partielle des triples liaisons exocycliques, et n'ont donc pas été envisagées ici (II.1.a, Schéma 5, Chapitre II).¹⁶ Cependant, l'utilisation de SnCl₂ seul, bien qu'il puisse jouer à la fois le rôle d'acide et le rôle de réducteur, ralentit considérablement la réaction et induit la formation de plus de polymères : l'ajout d'une quantité catalytique d'HCl peut alors permettre une amélioration de la sélectivité. C'est ainsi que les deux *carbo*-benzènes **2e** et **2f** ont pu être obtenus sous la forme de poudres violettes, avec des rendements estimés de 4 % en deux étapes.

Le raccourcissement des chaînes alkyles dans **2f** par rapport à **2e** résulte en une moindre solubilité dans les solvants organiques : l'homologue **2e** à chaînes *n*-octyle est, lui, très soluble dans tous les solvants usuels, rendant problématique sa purification par chromatographie sur colonne de silice ou par lavages.

Les deux *carbo*-benzènes **2e** et **2f** ont été caractérisés par spectrométrie de masse, et spectroscopie RMN ¹H et UV-visible. Cependant, des signaux correspondant à des graisses et autres impuretés sont observées à champ fort pour **2e**, dont la faible polarité et la grande solubilité ont empêché sa purification. Les spectres RMN ¹H sont clairement interprétables dans la région aromatique, mais plus difficilement à champ plus fort en raison de nombreux signaux non attribués.

Les faibles quantités obtenues (m(**2e**)= 15 mg, m(**2f**)= 15 mg) n'ont pas permis d'enregistrer un spectre RMN ¹³C complet (sur un spectromètre 600 MHz après 24h d'acquisition), les signaux de faible intensité des carbones quaternaires n'étant pas visibles hors du bruit de fond.

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

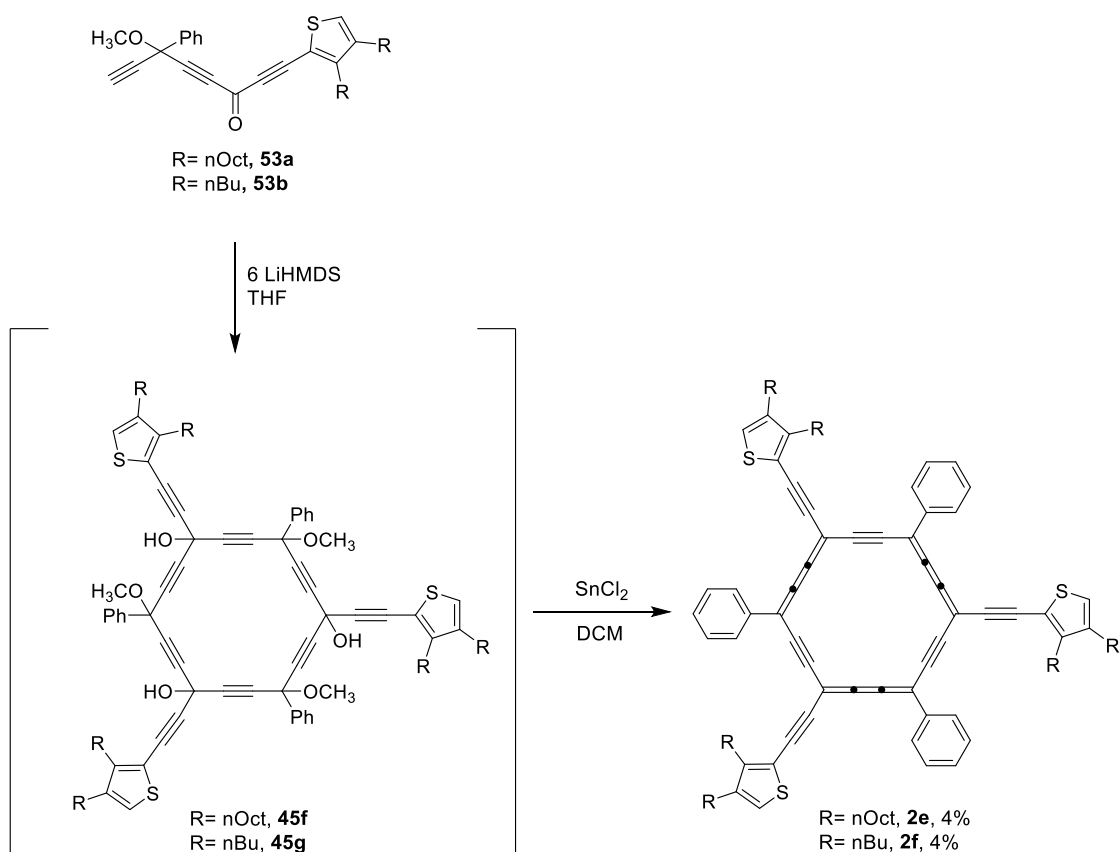


Schéma 9. Synthèse des *carbo*-benzènes octupolaires à trois substituants thiényléthynyle, **2e** et **2f**.

La formation des *carbo*-benzènes **2e** et **2f** est confirmée en RMN ^1H par le déblindage important à 9,44 ppm (**2e**) et 9,46 ppm (**2f**), des signaux des protons *ortho* des phényles, signature de la présence du macrocycle en C_{18} , fortement aromatique selon le critère magnétique.

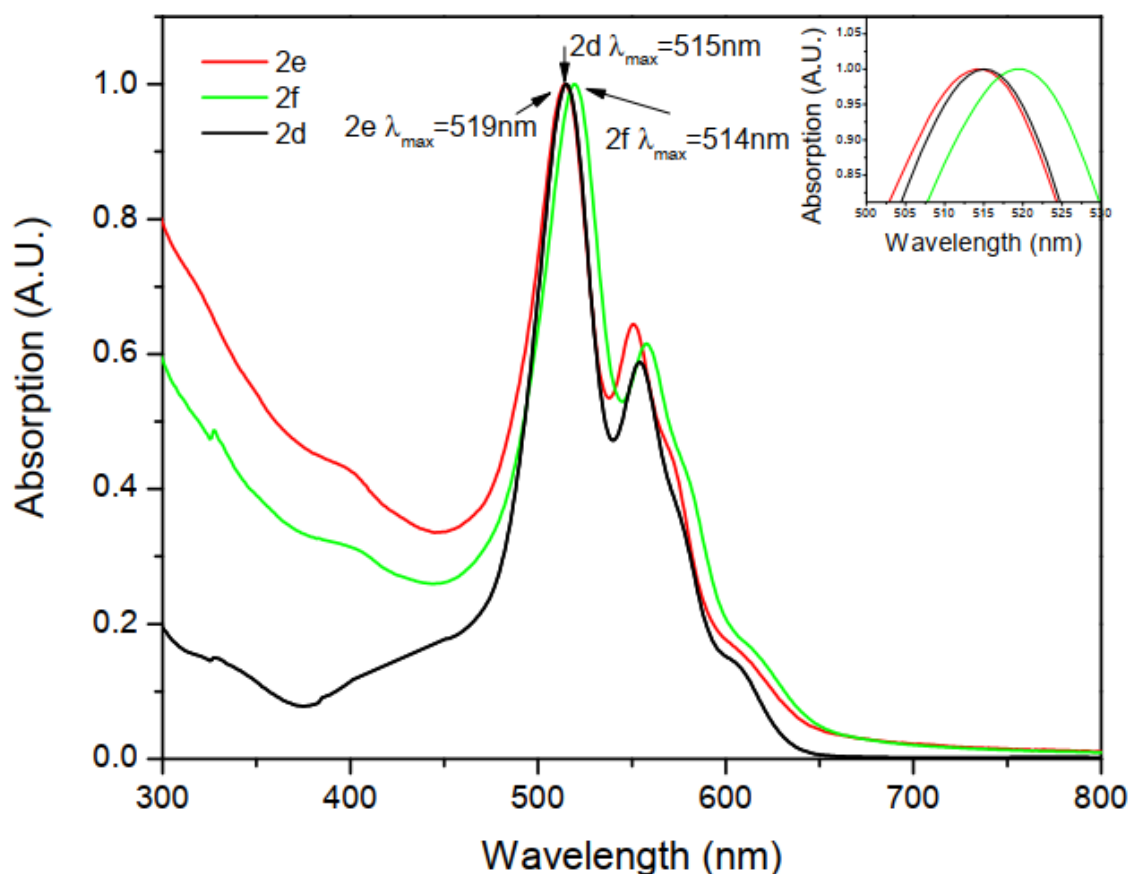


Figure 2. Spectres d'absorption UV-vis (à un photon) des *carbo*-benzènes octupolaires **2d**, **2e** et **2f** dans CHCl_3 .

Les spectres d'absorption UV-vis (à un photon) des trois *carbo*-benzènes octupolaires **2d**, **2e** et **2f** (Figure 2) sont similaires, et d'allure comparable à ceux des *carbo*-benzènes quadripolaires tétraphénylés **1h** et **1ao** (Figure 3, Chapitre II). Les bandes principales intenses à 515 nm pour **2d**, 519 nm pour **2e** et 514 nm pour **2f**, sont accompagnées de bandes de plus faible intensité à de plus grandes longueurs d'ondes, de façon analogue aux tétraphényl-*carbo*-benzènes quadripolaires à deux substituants aryléthynyle.¹⁷

Les bandes d'absorption des *carbo*-benzènes octupolaires **2d** et **2e** sont cependant décalées vers le rouge d'environ 20 nm par rapport à celles de leurs analogues quadripolaires **1b** et **1aq**, en accord avec l'effet bathochrome supplémentaire induit par l'ajout d'un troisième substituant donneur.

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

Finalement, la ressemblance entre les trois spectres UV-Visible des *carbo*-benzènes octupolaires **2d**, **2e** et **2f** (Figure 2) montre que les propriétés d'absorption de ces molécules sont déterminées principalement par la première sphère de coordination (donneuse d'électron) du noyau *carbo*-benzène $C_{18}Ph_3(C_2Ar)_3$: les effets donneurs des noyaux fluorène et thiophène des groupements Ar se révèlent ici comparables.

Notons enfin, que malgré le manque de pureté du *carbo*-benzène **2e**, préparé en premier chronologiquement, des mesures préliminaires de ses propriétés optiques linéaires mais aussi non linéaires ont été entreprises en collaboration avec Gabriel Ramos-Ortiz au CIO, mais n'ont pas permis à ce jour de déterminer une valeur de section efficace d'A2P fiable.

IV. Conclusion

Une nouvelle méthode de synthèse de *carbo*-benzènes octupolaires a été développée pour la synthèse de trois représentants. Cette approche de cyclotrimérisation [6 + 6 + 6] faisant intervenir des monomères triynones à la fois électrophiles et nucléophiles, permet d'obtenir des *carbo*-benzènes octupolaires en un nombre réduit d'étapes par rapport à la méthode [11+7] décrite par I. Ueda et Y. Kuwatani : ^{8,9} 8 étapes au lieu de 15 (sans tenir compte de la préparation des substituants visés).

La synthèse de ces nouveaux *carbo*-chromophores a été entreprise dans l'objectif d'étudier leurs propriétés d'A2P, et de les comparer à celles de leurs analogues quadripolaires. Les quantités et/ou la pureté des produits obtenus n'ont pas permis à ce jour d'effectuer ces études de façon approfondie, mais le travail sera poursuivi dans le cadre de la collaboration avec Gabriel Ramos-Ortiz au Mexique.

La méthode de synthèse de *carbo*-benzènes octupolaires étudiée dans le cadre de ce travail pourra être mise à profit pour préparer d'autres représentants, conçus pour d'autres propriétés ou applications, comme par exemple l'élaboration de nouveaux *carbo*-mésogènes.¹⁸

Références bibliographiques

- (1) Gelessus, A.; Thiel, W.; Weber, W. Multipoles and Symmetry. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72* (6), 505. <https://doi.org/10.1021/ed072p505>.
- (2) A. D. Buckingham. *Physical Chemistry an Advanced Treatise*, Vol. 4, D. Henderson Ed., Chapt. 8, Table I, p. 361, Academic Press, London. 1970.
- (3) Chung, S.-J.; Kim, K.-S.; Lin, T.-C.; He, G. S.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N. Cooperative Enhancement of Two-Photon Absorption in Multi-Branched Structures. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (49), 10741–10745. <https://doi.org/10.1021/jp992846z>.
- (4) Cho, B. R.; Son, K. H.; Lee, S. H.; Song, Y.-S.; Lee, Y.-K.; Jeon, S.-J.; Choi, J. H.; Lee, H.; Cho, M. Two Photon Absorption Properties of 1,3,5-Tricyano-2,4,6-Tris(Styryl)Benzene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (41), 10039–10045. <https://doi.org/10.1021/ja010770q>.
- (5) Beljonne, D.; Wenseleers, W.; Zojer, E.; Shuai, Z.; Vogel, H.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Brédas, J.-L. Role of Dimensionality on the Two-Photon Absorption Response of Conjugated Molecules: The Case of Octupolar Compounds. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12* (9), 631–641. [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(20020916\)12:9<631::AID-ADFM631>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1616-3028(20020916)12:9<631::AID-ADFM631>3.0.CO;2-W).
- (6) Brédas, J. L.; Meyers, F. Heresy in the World of Organic Nonlinear Optics. *Nature* **1995**, *375* (6530), 362–363. <https://doi.org/10.1038/375362a0>.
- (7) Kogej, T.; Beljonne, D.; Meyers, F.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Brédas, J. L. Mechanisms for Enhancement of Two-Photon Absorption in Donor–Acceptor Conjugated Chromophores. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298* (1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01196-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01196-8).
- (8) Kuwatani, Y.; Watanabe, N.; Ueda, I. Synthesis of the First 3,6,9,15,18,18-Hexa-Substituted-1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Dodecadehydro[18]Annulenes with D_{6h}-Symmetry. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (1), 119–122. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02181-A](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02181-A).
- (9) Suzuki, R.; Tsukuda, H.; Watanabe, N.; Kuwatani, Y.; Ueda, I. Synthesis, Structure and Properties of 3,9,15-Tri- and 3,6,9,12,15,18-Hexasubstituted Dodecadehydro[18]Annulenes (C₁₈H₃R₃ and C₁₈R₆) with D_{6h}-Symmetry. *Tetrahedron* **1998**, *54* (11), 2477–2496. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00011-8).
- (10) Chauvin, R. “Carbomers”. II. En Route to [C,C]6carbo-Benzene. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (3), 401–404. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02276-H](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02276-H).
- (11) H. Besrou. Synthèse de Carbo-Benzènes Octupolaires, Propriétés d’absorption à Deux Photons et Propriétés Mésogènes, Rapport de Stage de Fin d’étude INSAT. LCC September 2019.
- (12) Belfield, K. D.; Yao, S.; Bondar, M. V. Two-Photon Absorbing Photonic Materials: From Fundamentals to Applications. In *Photoresponsive Polymers I*; Marder, S. R., Lee, K.-S., Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; Vol. 213, pp 97–156. https://doi.org/10.1007/12_2007_126.
- (13) Baglai, I.; Anda-Villa, M. D.; Barba-Barba, R. M.; Poidevin, C.; Ramos-Ortíz, G.; Maraval, V.; Lepetit, C.; Saffon-Merceron, N.; Maldonado, J. L.; Chauvin, R. Difluorenyl Carbo-Benzenes: Synthesis, Electronic Structure, and Two-Photon Absorption Properties of Hydrocarbon Quadrupolar Chromophores. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 14186–14195. <https://doi.org/10.1002/chem.201500482>.
- (14) L. Liu, W.Y. Wong, Y.W. Lam, W.Y. Tam. , *Inorg. Chim. Acta*, 2007, *360*, P. 109–121.
- (15) Maurette, L.; Tedeschi, C.; Sermot, E.; Soleilhavoup, M.; Hussain, F.; Donnadiou, B.; Chauvin, R. Synthesis and Stereochemical Resolution of Functional [5]Pericyclynes. *Tetrahedron* **2004**, *60* (44), 10077–10098. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.07.052>.

Chapitre III : Synthèse et étude de *carbo*-benzènes octupolaires

- (16) Rodrigo M. Barba-Barba, Marwa Chammam, Gabriel Ramos-Ortiz, Dymytrii; Listunov, Jayaramakrishnan Velusamy, Mario Rodriguez, Ramon Carriles, Carlos; Silva, Carine Duhayon, Brice Kauffmann, Valérie Maraval, Remi Chauvin. Linear and Nonlinear Optical Properties of a Quadrupolar Carbobenzene and Its Benzenic Parent: The Carbo-Merization Effect. *Dyes and Pigments* 2020.
- (17) O. Roshal, C. Zhu, V. Maraval, R. Chauvin. Spectral Properties of Dioctylcarbo-Benzene.
- (18) Zhu, C.; Wang, T.-H.; Su, C.-J.; Lee, S.-L.; Rives, A.; Duhayon, C.; Kauffmann, B.; Maraval, V.; Chen, C.; Hsu, H.-F.; Chauvin, R. 3D and 2D Supramolecular Assemblies and Thermotropic Behaviour of a Carbo-Benzenic Mesogen. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (43), 5902–5905. <https://doi.org/10.1039/C7CC02430D>.

Chapitre IV

Vers des *carbo*-benzènes dipolaires
push-pull

I. Introduction

Ces dernières années, une grande attention a été accordée à l'optimisation des chromophores centro-symétriques dans l'objectif d'atteindre des valeurs élevées de sections efficaces d'A2P. En revanche, l'effet de la dissymétrie apportée par une substitution du noyau conjugué de la molécule par deux groupes terminaux différents sur la réponse optique non linéaire (ONL) du troisième ordre n'a été que peu pris en compte,¹ les chromophores quadripolaires étant considérés comme plus efficaces pour l'A2P que leurs analogues dipolaires.

L'objectif de la dernière partie du travail de la thèse a été de concevoir, synthétiser et étudier les propriétés optiques linéaires et non linéaires de chromophores dipolaires obtenus en dissymétrisant les *carbo*-benzènes par l'accrochage de deux substituants ayant des propriétés électroniques différentes sur les positions 1 et 10 du macrocycle en C₁₈. Dans cette perspective, plusieurs chromophores dipolaires ont été envisagés, l'objectif étant de comparer leurs propriétés optiques à celles de leurs homologues quadripolaires. Les chromophores dipolaires (push-pull) présentant une symétrie résiduelle (C_s, C_{2v}, ...) et une hyperpolarisabilité quadratique non-négligeable sont parmi les molécules les plus étudiées pour leurs propriétés ONL du deuxième ordre. Dans ce domaine, l'effet de l'augmentation de la force relative du donneur et de l'accepteur et l'effet de l'extension du pont conjugué π , sont particulièrement considérés.²

En série *carbo*-benzène, différents types de représentants dipolaires peuvent être envisagés en fonction de la position et du nombre de substituants différents portés par le macrocycle en C₁₈. Les *carbo*-benzènes *ortho*- ou *meta*- homo-disubstitués différentiellement sont dipolaires, de même que les représentants *para*-hétéro-disubstitués. Chacune de ces familles a été illustrée par l'équipe à travers un ou plusieurs représentants.

Par exemple, les deux régioisomères du tétraphényl-*carbo*-benzène C₁₈H₂Ph₄ dont les sommets non substitués occupent les positions *ortho* et *meta*, ont été préparés *via* l'utilisation de stratégies de macrocyclisation de type [14+4] et [11+7] respectivement (Figure 1).³

En 2016, un dialcynyltétraaryl[6]péricyclynediol généré par macrocyclisation de type [8 + 10], intermédiaire de synthèse du *carbo*-mère de cycle du naphthalène, a été aromatisé pour donner le *carbo*-benzène correspondant portant deux groupements triisopropylsilyléthynyles sur deux sommets adjacents du macrocycle en C₁₈.⁴

Chapitre IV : Vers des *carbo*-benzènes dipolaires push-pull

En 2017, l'addition de divers réactifs de Grignard alkyle sur la [6]péricyclonedione **16** a été entreprise dans l'objectif de préparer une série de *para*-dialkyl-*carbo*-benzènes et d'étudier l'effet de la longueur des chaînes alkyles sur la solubilité. Dans tous les cas, l'utilisation d'un excès de ces réactifs a conduit à un mélange de produits, l'addition du groupe alkyle sur les fonctions carbonyles étant en compétition avec la réduction de ces dernières en carbinols correspondants. Les [6]péricyclynediols mono-alkylés ont ainsi été obtenus en mélange avec les dérivés di-alkylés, ayant ainsi permis l'accès simultané à des monoalkyl-*carbo*-benzènes, dipolaires, et des *para*-dialkyl-*carbo*-benzènes, quadripolaires (Figure 1).⁵

Chapitre IV : Vers des *carbo*-benzènes dipolaires push-pull

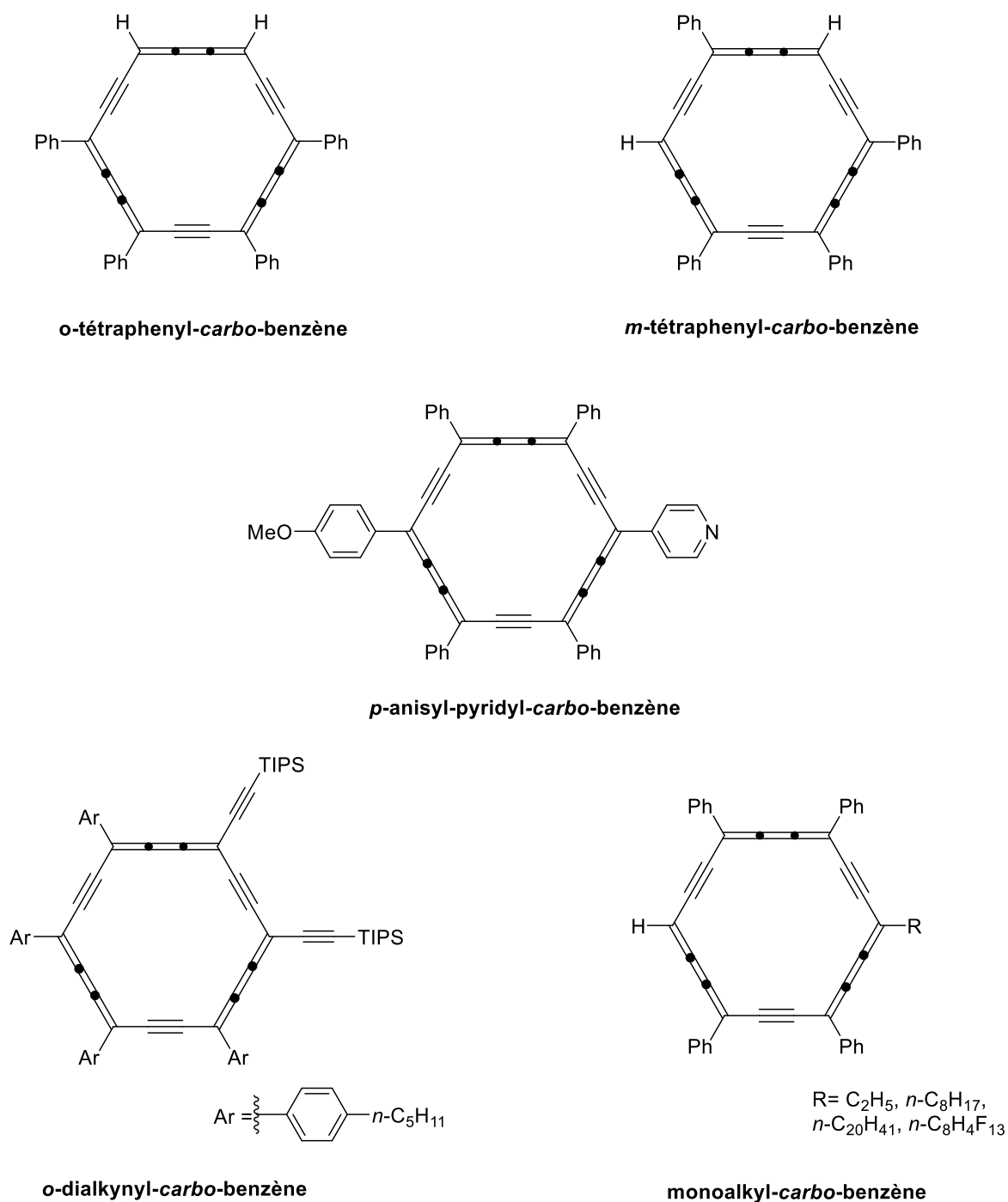


Figure 1. *Carbo*-benzènes dipolaires précédemment décrits. ³⁻⁵

La *carbo*-mérisation de la *p*-nitroaniline (PNA) a également été étudié au niveau théorique. ⁶

Chapitre IV : Vers des *carbo*-benzènes dipolaires push-pull

Une exaltation d'un facteur 80 de l'hyperpolarisabilité quadratique statique (β_0) a ainsi été calculée lorsque la *carbo*-mérisation de la PNA est limitée à trois domaines essentiels de la molécule (Figure 2): l'accepteur ($\text{NO}_2 \Rightarrow \text{NC}_4\text{O}_2$), la connection phénylène-accepteur ($\text{Ar}-\text{NO}_2 \Rightarrow \text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NO}_2$), et le phénylène lui-même ($\text{C}_6\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_{18}\text{Ph}_4$).⁷

Au niveau expérimental, la stabilité du *carbo*-mère du groupement nitro apparaissant peu réaliste dans des conditions de synthèse usuelles, le défi a été repositionné sur la préparation d'un *carbo*-benzène *para*-hétéro-disubstitué par deux groupements *a priori* stables de types aryle électro-donneur et aryle électro-accepteur. Un *carbo*-benzène "push-pull" à substituants anisyle (donneur) et pyridyle (accepteur) a ainsi été préparé *via* une stratégie de macrocyclisation de type [14+4] faisant intervenir une pentaynedione en C_{14} dissymétrique (Figure 1).^{8,9}

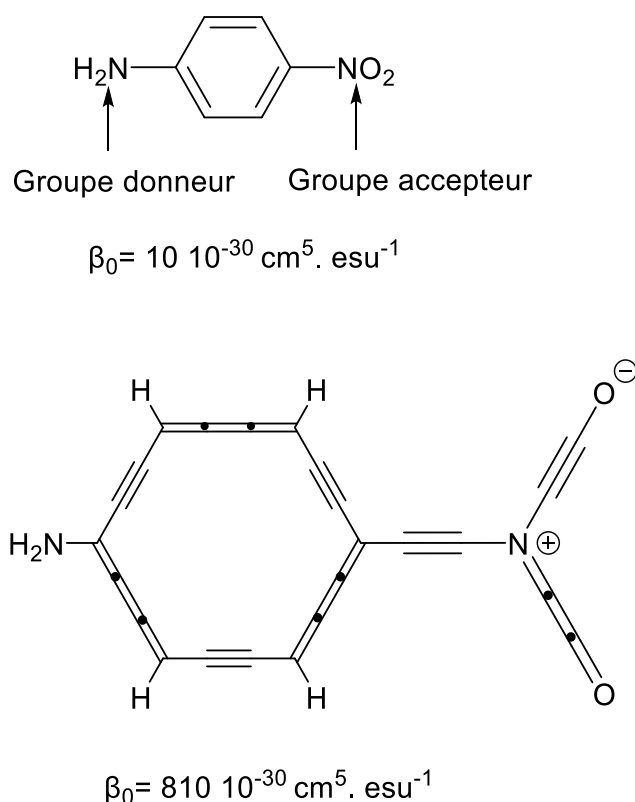


Figure 2. Exemple de molécule dipolaire push-pull (*p*-nitro-aniline = PNA) et d'un *carbo*-mère partiel étudié au niveau théorique.⁷

Chapitre IV : Vers des *carbo*-benzènes dipolaires push-pull

Les effets non linéaires du second ordre dans les molécules organiques conjuguées résultent de la possibilité d'un transfert de charge intramoléculaire donneur \rightarrow accepteur, *via* une vibration du nuage électronique proche de la résonance avec le champ électromagnétique du laser (Figure 2). La longueur d'onde de la bande d'absorption du chromophore organique non-centrosymétrique peut être modulée en modifiant la longueur du système π -conjugué entre les groupements électro-actifs, et/ou en changeant la nature de ces derniers. Pour deux groupement donnés, l'élongation du lien π -conjuguant induit ainsi généralement un déplacement bathochrome de la bande d'absorption ($\Delta\lambda_{\max} > 0$), accompagné d'un effet hyperchrome (augmentation de l'intensité de la bande).

L'objectif a été ici la préparation de *carbo*-benzènes dipolaires porteurs de groupements électro-accepteur NO_2 , CN ou CF_3 et électro-donneur NHex_2 ou OCH_3 , *via* des des motifs *p*-phénylènes, eux-mêmes connectés au macrocycle en C_{18} soit directement (par des paires liantes d'électrons de valence) soit à travers un lien acétylénique (par une paire liée d'atomes de carbone hybridés *sp*).

Plusieurs stratégies de synthèse des *carbo*-benzènes dipolaires ciblés ont été envisagées (Figure 3).

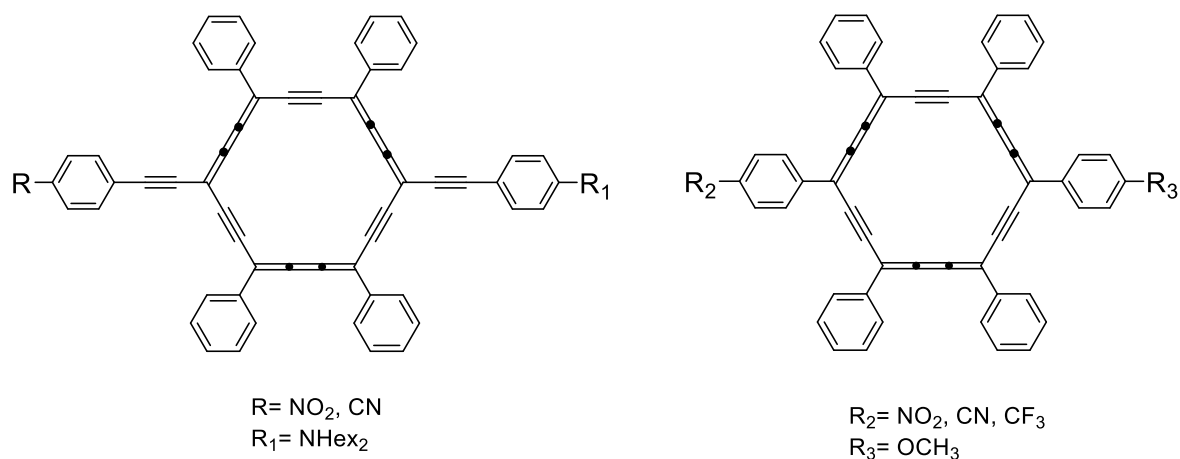


Figure 3. Les *carbo*-benzènes dipolaires ciblés dans ce travail.

II. Résultats : tentatives de préparation de *carbo*-benzènes dipolaires

1. Essai de synthèse de *carbo*-benzène à substituants nitré, à partir de [6]péricyclonedione

Dans l'objectif premier d'accéder à des *carbo*-benzènes fortement dipolaires, le choix s'est porté dans un premier temps sur le motif hautement accepteur *p*-nitrophényle dont l'accrochage sur le macrocycle *carbo*-benzénique a été envisagé par l'intermédiaire d'un lien acétylénique.

Tout d'abord, l'éthynyl-4-nitrobenzène **57** a été préparé en deux étapes suivant une procédure décrite : ¹⁰ un couplage de Sonogashira du triméthylsilylacétylène (TMSA) avec le 1-bromo-4-nitrobenzène **58** conduisant au triméthylsilyléthynyl-4-nitrobenzène **59** avec un rendement de 80 %, suivi d'une désilylation par K₂CO₃/MeOH, ayant permis d'isoler **57** avec 94% de rendement (Schéma 1).

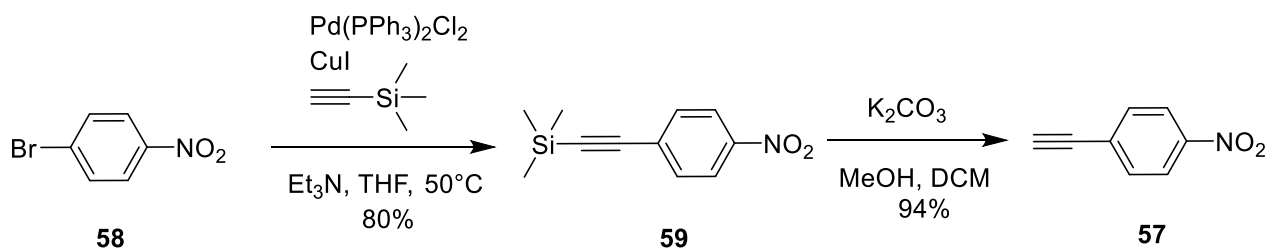


Schéma 1. Synthèse de l'éthynyl-4-nitrobenzène.

Des tentatives de mono-addition et di-addition de sels de bromomagnésium ou de lithium de l'éthynyl-4-nitrobenzène sur la [6]péricyclonedione **16** ont été effectuées dans différentes conditions (Schéma 2). Quelles que soient les conditions essayées (déprotonation préalable par EtMgBr à 0 °C, ou par LiHMDS à - 78°C, pour une durée de 8h à température ambiante), seules des traces des mono-adduit et di-adduits attendus ont été observées par RMN du proton. Des produits de dégradation non identifiés ont été principalement obtenus, ainsi que le produit de couplage oxydant de **57** sur lui-même, NO₂-C₆H₄-C≡C-C≡C-C₆H₄-NO₂ (*m/z* = 293.055 [M+H]⁺).

Ces résultats pourraient être expliqués par le fort caractère accepteur du groupement nitro de l'éthynyl-4-nitrobenzène **57**, diminuant le caractère nucléophile de l'alcynure, éventuellement en compétition avec son pouvoir réducteur vis-à-vis du groupement NO₂ *a priori* oxydant.

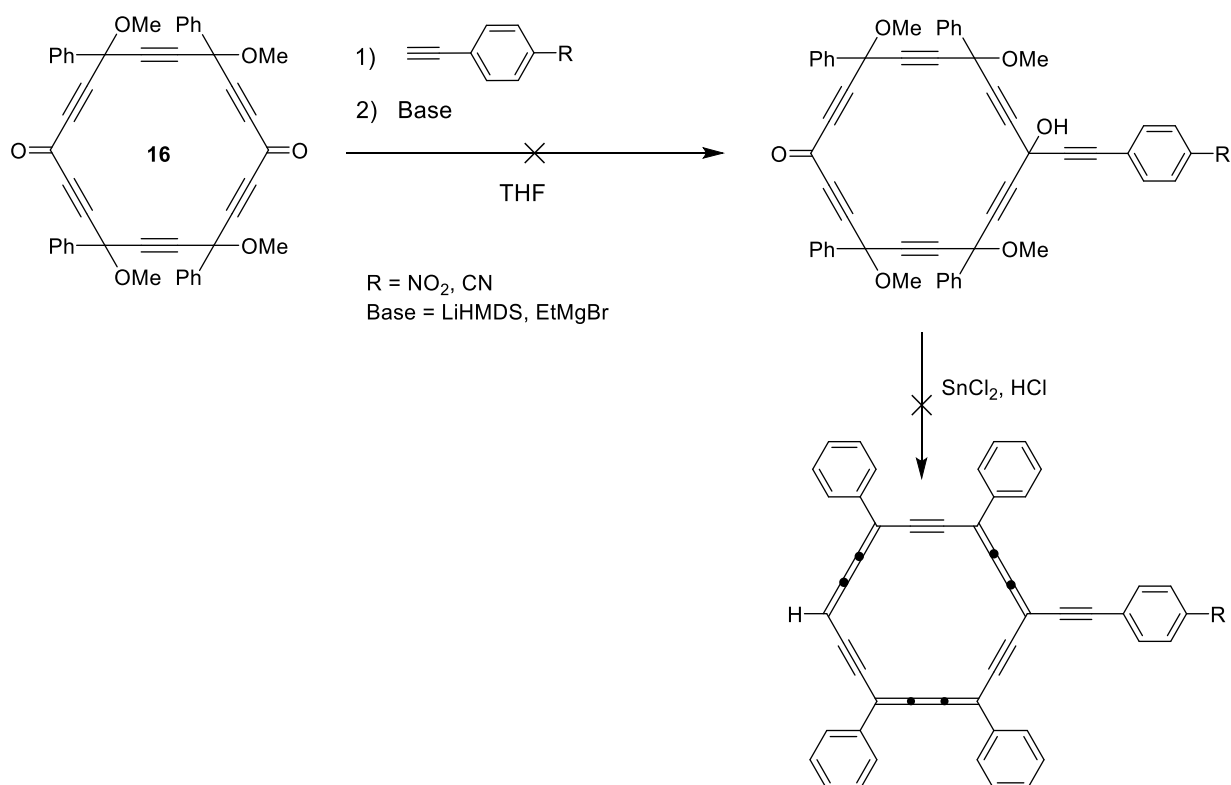


Schéma 2. Tentative d'addition de groupements aryles électro-accepteurs sur la [6]péricyclinedione **16**.

2. *Carbo*-benzène à substituants cyané, à partir de [6]péricyclinedione

Face aux problèmes rencontrés avec le groupement nitro, l'ancrage au macrocycle en C₁₈ d'un motif moins électro-accepteur tel que le groupement cyano a été envisagé par addition de 4-cyanophénylacétylène **60** sur la [6]péricyclinedione **16**.

L'éthynyl-4-benzonitrile **60** a été préparé selon la procédure de Thorand et Krause,¹¹ consistant en un couplage de Sonogashira du TMSA avec le 4-bromobenzonitrile **61** dans le THF en présence de triéthylamine (Schéma 3), suivi de la désilylation du produit obtenu **62** en milieu K₂CO₃/MeOH, et conduisant à l'éthynylbenzonitrile **60** sous forme d'un solide incolore avec 92 % de rendement.¹⁰

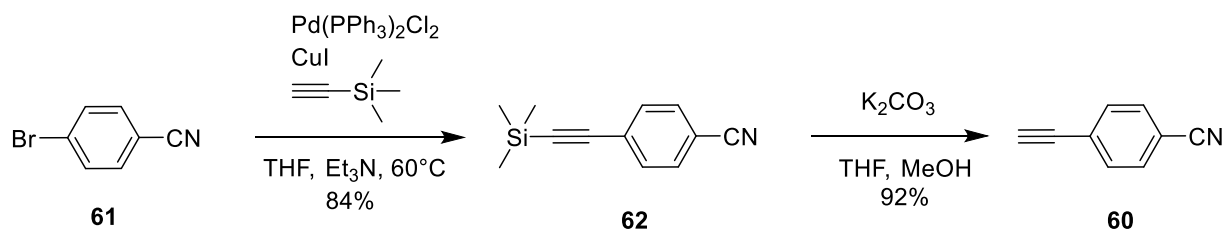


Schéma 3. Synthèse de l'éthynylbenzonitrile **60**.¹⁰

Pour évaluer la réactivité de l'éthynylbenzonitrile **60** vis-à-vis de la [6]péricyclonedione **16**, une version quadripolaire modèle des *carbo*-benzènes dipolaires visés a tout d'abord été ciblée.

L'addition de six équivalents de **60** sur **16** en présence de LiHMDS a permis d'obtenir le diol attendu **9av**, sous forme d'un mélange probablement statistique de diastéréoisomères (comme le suggère le grand nombre de signaux RMN ¹H des groupements OCH₃), avec 36 % de rendement (*m/z* [M+Na]⁺: 957.2915). Le péricyclenediol **9av** a ensuite été traité par SnCl₂/HCl pour donner le *carbo*-benzène quadripolaire correspondant **1at** obtenu sous forme de poudre violette avec un rendement de 12% (Schéma 4).

Ce dernier a été caractérisé par RMN ¹H, spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible et présente les caractéristiques classiques des *carbo*-benzènes (*m/z* [M]⁺: 776.6, λ_{max}= 490 nm, ε = 98 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹), en RMN ¹H ; les protons en *ortho* des groupements phényles résonnent à δ = 9.48 ppm et les protons en *ortho* des cyanophényles résonnent à δ = 8.18 ppm). La faible solubilité de **1at** dans les solvants organiques n'a cependant pas permis de caractérisation par RMN ¹³C (de nombreux signaux attendus n'apparaissant pas hors du bruit de fond du spectre enregistré sur un spectromètre 600 MHz après un week-end d'acquisition).

Chapitre IV : Vers des *carbo*-benzènes dipolaires push-pull

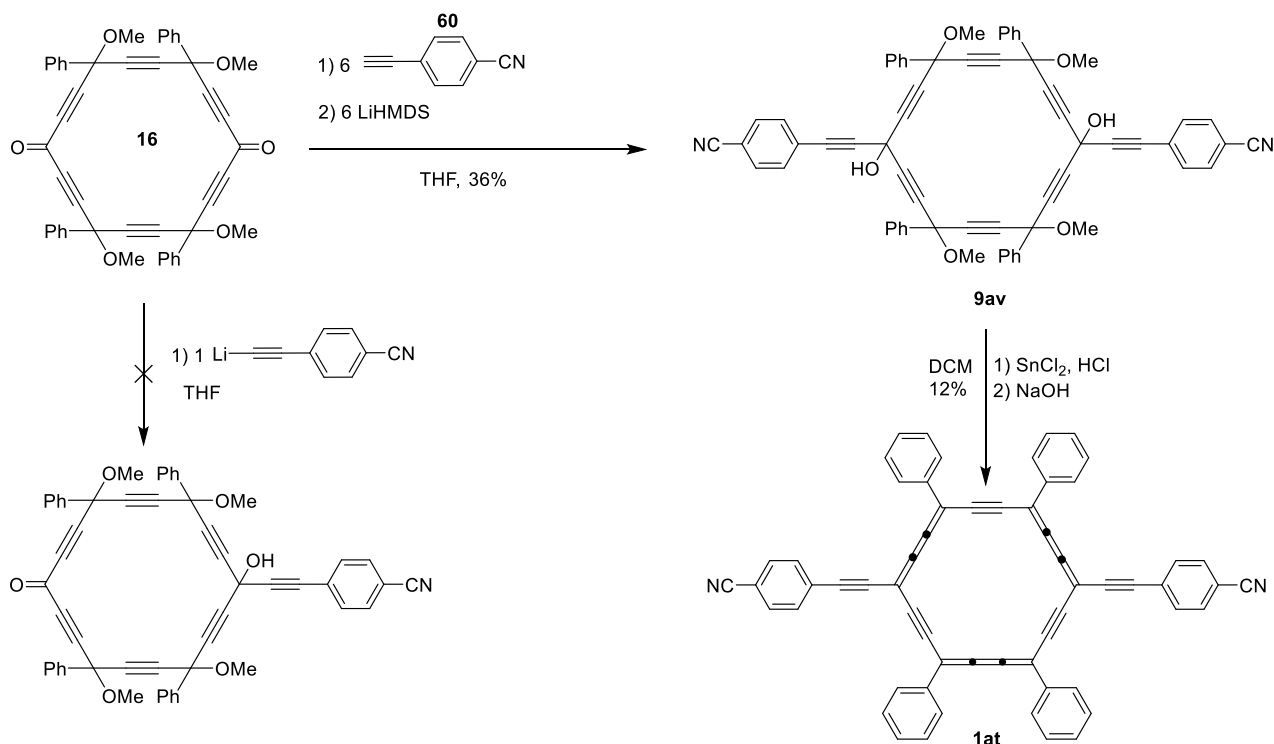


Schéma 4. Synthèse du di(cyanophényléthynyl)-*carbo*-benzène quadripolaire **1at**, modèle de système dipolaires initialement visés.

En vue de la préparation de *carbo*-benzènes dipolaires à substituant accepteur cyanophényléthynyle unique, l'addition d'un seul équivalent de cyanophénylacétylène **60** sur la [6]péricyclonedione **16** a été tentée dans diverses conditions. Cependant, aucune des conditions testées n'a permis d'isoler le mono-adduit [6]péricyclone visé, quelle que soit la base utilisée (LiHMDS à -78°C pendant 3h ou *n*-BuLi à -78°C pendant 4h). Seuls des mélanges de produits non identifiés ont été obtenus (Schéma 4).

Dans les conditions utilisées à ce jour, l'effet électro-accepteur et/ou oxydant des groupements nitro et cyano semblent donc empêcher toute sélectivité de réaction d'alcynures des dérivés phénylacétylène correspondants. Le recours à d'autres métaux pourra bien sûr être envisagé (des alcynylcériens par exemple, formés à partir de $\text{CeCl}_3 + \text{RLi}$ ou R-MgBr), mais pour contourner le problème de ne pouvoir utiliser qu'un seul équivalent au plus d'alcynure *a priori* peu réactif par rapport à la [6]péricyclonedione, dont les fonctions diynone ont aussi la particularité de résider dans un encombrement propargylique rigide, la stratégie inverse d'accès aux cibles dipolaires à partir de cette même [6]péricyclonedione a été considérée.

3. *Carbo*-benzène à substituants N,N-dihexylaniline, à partir de [6]péricyclinedione

Partant de la [6]péricyclinedione **16**, l'accrochage d'un unique substituant accepteur étant problématique, la possibilité d'un accrochage en premier d'un unique substituant donneur a été étudiée.

L'éthynyl-N,N-dihexylaniline **63** a tout d'abord été préparée en trois étapes à partir de la 4-iodoaniline **64** suivant une procédure connue.¹² Une double N-alkylation de la 4-iodoaniline **64** par le 1-iodohexane en présence de K₂CO₃ conduit ainsi à la 4-iodo-N,N-dihexylaniline **65** avec un rendement de 64 % (Schéma 5). Un couplage de Suzuki du TMSA avec **65** a ensuite permis d'obtenir la triméthylsilyl-éthynyl-N,N-dihexylaniline **66** avec un rendement de 83 %. Une désilylation de **66** en milieu K₂CO₃/MeOH a finalement donné l'éthynyl-N,N-dihexylaniline **63** avec 91 % de rendement.

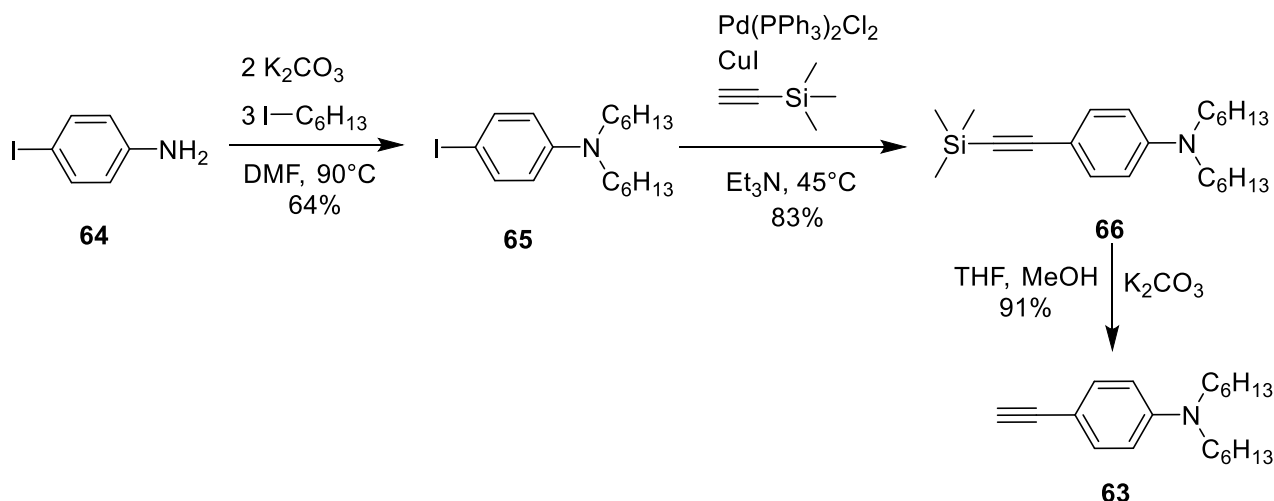


Schéma 5. Synthèse de la 4-éthynyl-N,N-dihexylaniline.¹²

Ici encore, la réactivité de la [6]péricyclinedione **16** a tout d'abord été évaluée avec deux équivalents de *p*-(dihexylamino)phénylacétylène **63**, en visant donc au passage une version quadripolaire modèle des *carbo*-benzènes dipolaires ciblés. Il est à noter que la réaction de l'homologue diméthylé de **63**, le *p*-(diméthylamino)phénylacétylène, a été décrite conduire au double adduit [6]péricyclinediol, puis au *carbo*-benzène correspondant après aromatisation réductrice.¹³ Comme son homologue diméthylé, le sel de bromomagnésium de **63** réagit avec la [6]péricyclinedione dans le THF pour donner le [6]péricyclinediol attendu, sans que ce dernier puisse être purifié.

Chapitre IV : Vers des *carbo*-benzènes dipolaires push-pull

Soumis aux conditions classiques de réduction par SnCl₂/HCl à basse température, le [6]péricyclinediol **9aw** a cependant été converti en *carbo*-benzène quadripolaire **1au** visé avec un rendement de 10 % sur deux étapes (Schéma 6). Ce *p*-bis(N,N-dihexylanilinyléthyne)-tétraphényl-*carbo*-benzène **1au** a ainsi été isolé sous forme d'une poudre violette, et caractérisé par RMN ¹H, spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible ((MALDI-TOF /DCTB): *m/z* [M]: 1092.63, λ_{max}= 545 nm (ε = 254 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹), en RMN ¹H ; les protons en *ortho* des groupements phényles résonnent à δ= 9.47 ppm et les protons en *ortho* des anilines résonnent à δ= 7.92 ppm).

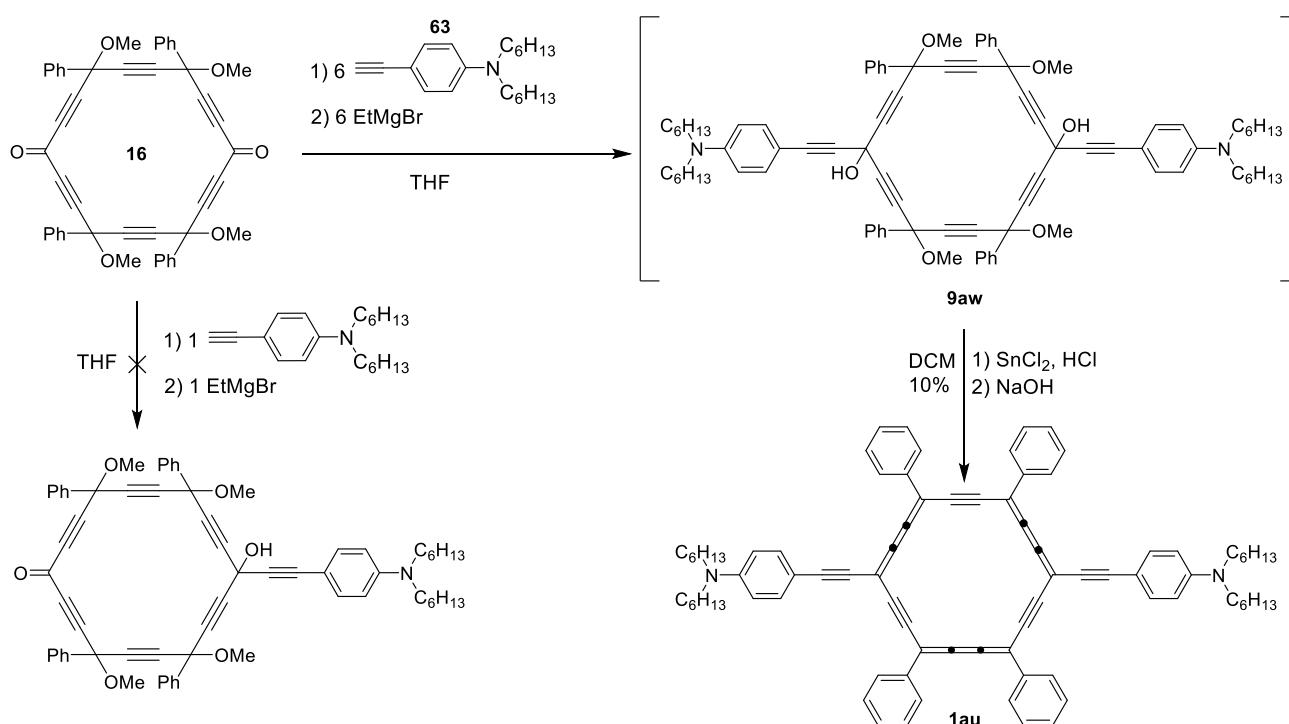


Schéma 6. Synthèse en "deux étapes en un pot" du *carbo*-benzène **1au** à partir de la [6]péricyclinedione **16**.

Toujours en vue de la préparation de *carbo*-benzènes dipolaires à substituant donneur unique N,N-dihexylanilinyne (et substituant accepteur cyano- ou nitro-phényléthyne), l'addition d'un seul équivalent de N,N-dihexylanilinyne acétylène **63** sur la [6]péricyclinedione **16** a été tentée dans des diverses conditions, en particulier *via* l'alcynure de magnésium de **63** (généralisé avec EtMgBr à 0 °C pendant 1h et à température ambiante pendant 9h).

Les conditions essayées n'ont cependant pas permis d'isoler la [6]péricyclonone ciblée. Dans le doute qu'elle soit présente dans les mélanges obtenus, ceux-ci ont été traités par SnCl_2/HCl pour tenter de générer le *carbo*-benzène penta-substitué après réduction du groupement carbonyle restant supposé, mais sans succès (Schéma 6).

4. Essais de synthèse de *carbo*-benzènes dipolaires par macrocyclisation [8+10], à partir de dicétones en C_{10} dissymétrique

Suite aux tentatives infructueuses de mono-addition de groupes donneurs ou accepteurs sur la [6]péricyclonone **16** (voir paragraphes 1-3 précédents), une voie de synthèse alternative déjà appliquée à la préparation de certains *carbo*-benzènes a été envisagée. La stratégie repose sur une étape de macrocyclisation [8 + 10] entre le triyne **20a** en C_8 classique et une triynedione dissymétrique en C_{10} (Schéma 7).¹⁴ La synthèse de telles triynediones dissymétriques a donc été entreprise par différentes méthodes.

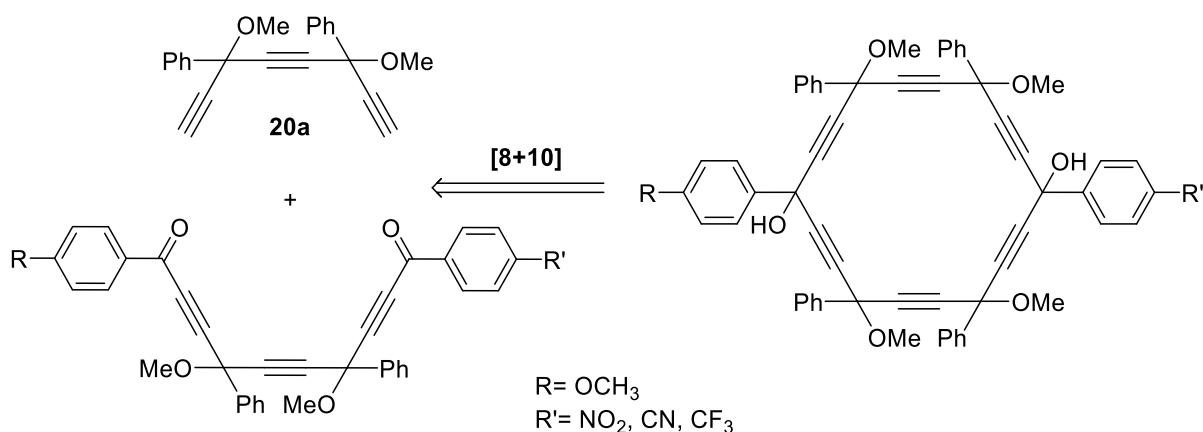


Schéma 7. Stratégie de macrocyclisation [8+10].

a. Tentative de synthèse de triynediones dissymétriques à partir de triynedial en C_{10}

La première méthode testée a consisté à mettre en jeu le triynedial **15**, précurseur en C_{10} classiquement utilisé pour la synthèse de la [6]péricyclonone **16**. L'addition d'un équivalent du sel de lithium ou de bromomagnésium de l'éthynylbenzonnitrile **60** (voir synthèse Schéma 3) sur le dialdéhyde **15** a conduit au produit de mono-addition ciblé **67**, en mélange avec le produit de di-addition (Schéma 8).

Chapitre IV : Vers des *carbo*-benzènes dipolaires push-pull

Le mono-aldéhyde **67** ciblé s'est cependant avéré instable sur silice, comme l'est le dialdéhyde **15** dont la purification par chromatographie, sur silice ou alumine, est aujourd'hui bien connue être impossible.¹⁵

La génération sélective et la purification du mono-aldéhyde **67** étant un problème difficilement surmontable, cette approche de synthèse de dicétones dissymétriques a été abandonnée.

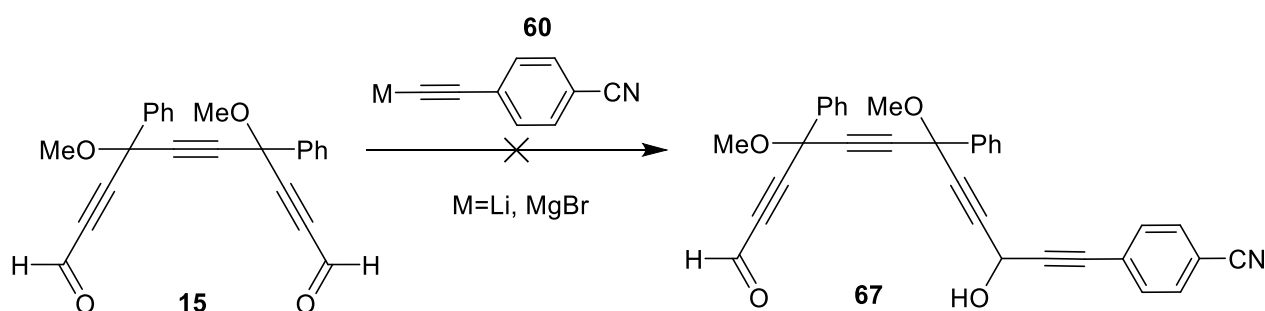


Schéma 8. Tentative de synthèse de monoaldéhyde **67**.

b. Triynediones dissymétriques à partir du triyne en C_8 par couplage de type Sonogashira

Une deuxième approche a consisté à réaliser des couplages de type Sonogashira successifs sur le triyne **20a** avec deux chlorures d'aroyle différents suivant une procédure décrite pour le couplage du phénylacétylène avec le chlorure de nitrobenzoyle (Schéma 9).¹⁶ Ce type de réaction a par ailleurs déjà été appliqué avec succès à préparation d'une triynedione symétrique à partir du triyne **20a** et de chlorure de *para-n*-pentylbenzoyle.⁴

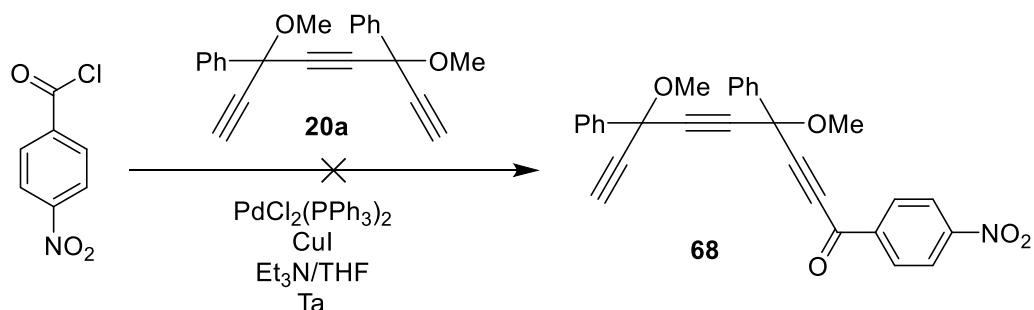


Schéma 9. Tentative de préparation du monoalcool **68** par couplage de type Sonogashira.

Les conditions expérimentales décrites pour réaliser le couplage du chlorure de nitrobenzoyl avec le phénylacétylène n'ont cependant pas été efficaces avec le triyne **20a**. Au lieu du triynol **68** ciblé, seuls des produits de dégradation et des réactifs intacts ont été récupérés après traitement. Une optimisation des conditions de réaction en modifiant la température, la nature et la quantité de base utilisées, ou le degré d'oxydation du catalyseur (en passant d'un complexe de Pd (II) à un complexe de Pd(0)) serait nécessaire, mais n'a pas été étudiée car une troisième approche de synthèse à partir du même triyne a été privilégiée.

c. Triynediones dissymétriques à partir du triyne en C₈ par additions nucléophiles successives

La dernière stratégie d'accès possible aux triynediones dissymétriques consiste à faire réagir le triyne **20a** successivement avec deux aldéhydes aromatiques différents, l'un portant le groupement donneur (*p*-anisaldéhyde), et l'autre portant le groupement accepteur (*p*-cyano/trifluorométhylbenzaldéhyde). En effet, cette stratégie a précédemment été utilisée dans l'équipe pour la synthèse de *carbo*-butadiènes.¹⁷

Le dérivé monolithié du triyne **20a**, généré avec un équivalent de *n*-BuLi et additionné sur le *p*-anisaldéhyde, a conduit au triynol porteur du groupement donneur **69**, isolé avec un rendement de 56 % (Schéma 10).¹⁷ L'accrochage du groupement accepteur a ensuite été envisagé par addition du dérivé dilithié du triynol **69**, généré avec deux équivalents de *n*-BuLi, sur le cyanobenzaldéhyde, mais n'a pas permis d'obtenir le triynediol ciblé **70** (parmi les produits, on a récupéré le triynol **69** et l'alcool benzylique CN-PhCH₂OH résultant de la réduction du benzaldéhyde CN-PhCHO qui pourrait correspondrait au signal RMN ¹H observé de façon répétée à 4.78 ppm).

Un autre accepteur, non-susceptible de subir des réactions parasites d'addition ou de réduction comme les dérivés nitré et cyanés, a donc été impliqué, à savoir le *p*-trifluorométhylbenzaldéhyde dont la réactivité est décrite au Chapitre 2 (Page 74).¹⁸

Dans les mêmes conditions que précédemment (déprotonation par *n*-BuLi dans le THF), le triynol **69** a été converti en triynediol **71**, isolé avec un rendement de 68 %. La triynedione **15e** a finalement été générée avec un rendement de 80 % par oxydation des deux centres carbinols de **71** en utilisant MnO₂.

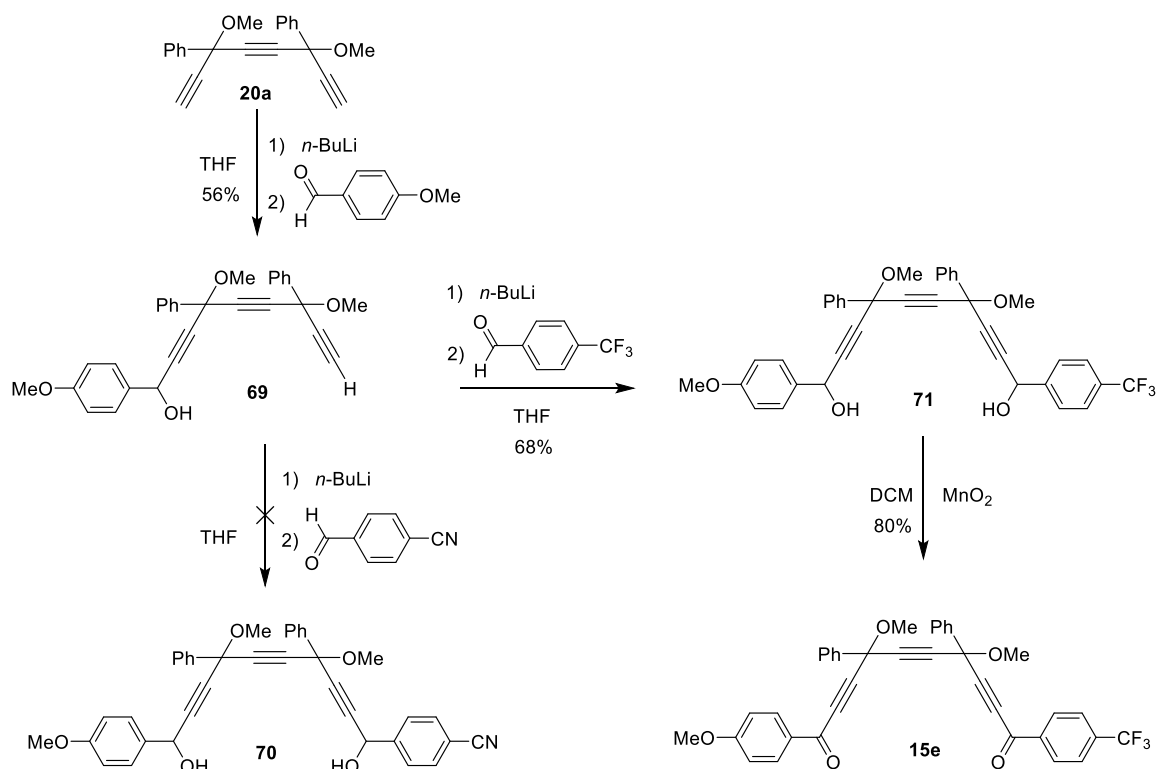


Schéma 10. Tentative de préparation de la dicétone dissymétrique méthoxylée-cyanée **70**, et préparation de la dicétone dissymétrique méthoxylée-trifluorométhylée **15e**.

Après avoir préparé le précurseur du motif "push-pull" en C₁₀ **15e**, la préparation du [6]péricyclinediol **9ax** a été essayée par macrocyclisation [8 + 10] entre le triyne **20a** et la dicétone **15e**. Pour cela, le dérivé dilithié du triyne **20a** a été généré par LiHMDS et additionné sur la triyenedione **15e** en milieu dilué par une addition simultanée lente à température ambiante pendant une nuit (Schéma 11). L'essai a majoritairement conduit des polymères (des pics très larges observés sur le spectre de RMN ¹H). Le travail n'a pas pu être poursuivi, mais mérite d'être repris, par exemple en modifiant la température de réaction, et surtout la dilution du milieu dans le but de favoriser la formation du macrocycle.

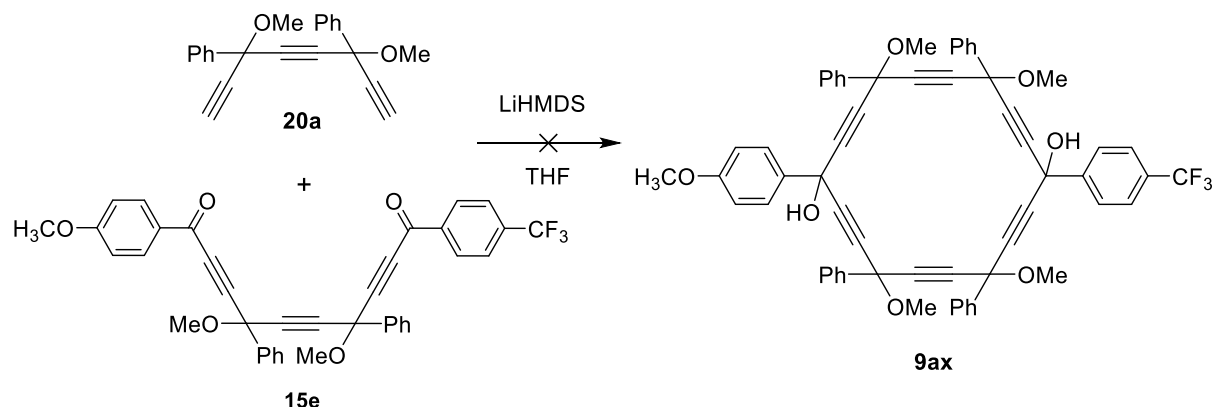


Schéma 11. Tentative de macrocyclisation [8+10] vers un péricyclynediol envisagé comme précurseur de *carbo*-benzène modérément dipolaire, à substituants anisyle et trifluorométhylphényle.

III. Conclusion

Les diverses voies explorées et efforts déployés pour la synthèse de *carbo*-benzènes dipolaires ont permis d'orienter les efforts futurs sur une stratégie nettement plus prometteuse que les autres. La stratégie de macrocyclisation [8 + 10] entre le triyne diélectrophile en C₈ et une dicétone diélectrophile dissymétrique en C₁₀ comme diélectrophile apparaît cependant comme la méthode la plus "raisonnable" sur la base de résultats publiés sur des cibles de structures apparentées.

Il doit cependant être souligné que les efforts entrepris dans l'objectif "dipolaire" ont accessoirement permis d'obtenir de nouveaux *carbo*-benzènes quadripolaires à deux substituants accepteurs cyano (**1at**, Schéma 4) ou deux substituants donneurs dihexylamino (**1au**, Schéma 6). Leurs propriétés optiques non-linéaires mériteront d'être étudiées.

L'étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires des *carbo*-benzènes dipolaires reste cependant un projet à développer : les difficultés rencontrées renforcent en effet l'enjeu de leur synthèse, en vue d'explorer leurs propriétés pour de possibles applications à découvrir.

Références bibliographiques

- (1) Fu, J.; Padilha, L. A.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Przhonska, O. V.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Experimental and Theoretical Approaches to Understanding Two-Photon Absorption Spectra in Polymethine and Squaraine Molecules. *J. Opt. Soc. Am. B* **2007**, *24* (1), 67. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.24.000067>.
- (2) Cvejn, D.; Michail, E.; Seintis, K.; Klikar, M.; Pytela, O.; Mikysek, T.; Almonasy, N.; Ludwig, M.; Giannetas, V.; Fakis, M.; Bureš, F. Solvent and Branching Effect on the Two-Photon Absorption Properties of Push–Pull Triphenylamine Derivatives. *RSC Adv.* **2016**, *6* (16), 12819–12828. <https://doi.org/10.1039/C5RA25170B>.
- (3) Cocq, K.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Chauvin, R. Carbo-Benzene's Aromaticity, Before and Beyond: A Tribute to Nozoe. *Chem. Rec.* **2015**, *15* (1), 347–361. <https://doi.org/10.1002/tcr.201402091>.
- (4) Cocq, K.; Saffon-Merceron, N.; Coppel, Y.; Poidevin, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. Carbo-Naphthalene: A Polycyclic Carbo-Benzenoid Fragment of α -Graphyne. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2016**, *55* (48), 15133–15136. <https://doi.org/10.1002/anie.201608300>.
- (5) Zhu, C.; Rives, A.; Duhayon, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. Lipidic Carbo-Benzene: Molecular Probes of Magnetic Anisotropy and Stacking Properties of α -Graphyne. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (2), 925–935. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02397>.
- (6) Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Peyrou, V.; Saccavini, C.; Chauvin, R. Hyperpolarizability of Novel Carbo-Meric Push-Pull Chromophores. *J. Comput. Methods Sci. Eng.* **2004**, *4* (4), 569–588. <https://doi.org/10.3233/JCM-2004-4404>.
- (7) Ducere, J.-M.; Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Heully, J.-L.; Chauvin, R. Quadratic Hyperpolarizability of Carbomeric Structures. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (8), 3332–3338. <https://doi.org/10.1021/cm0112993>.
- (8) Saccavini, C.; Tedeschi, C.; Maurette, L.; Sui-Seng, C.; Zou, C.; Soleilhavoup, M.; Vendier, L.; Chauvin, R. Functional [6]Pericyclines: Synthesis through [14+4] and [8+10] Cyclization Strategies. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (17), 4895–4913. <https://doi.org/10.1002/chem.200601191>.
- (9) Saccavini, C.; Sui-Seng, C.; Maurette, L.; Lepetit, C.; Soula, S.; Zou, C.; Donnadiou, B.; Chauvin, R. Functional [6]Pericyclines: Aromatization to Substituted Carbo-Benzene. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (17), 4914–4931. <https://doi.org/10.1002/chem.200601193>.
- (10) Bisthiophene/triazole based 4,6-diamino-1,3,5-triazine triblock polyphiles: Synthesis, self-assembly and metal binding properties | Request PDF https://www.researchgate.net/publication/333154581_Bisthiophenetriazole_based_46-diamino-135-triazine_triblock_polyphiles_Synthesis_self-assembly_and_metal_binding_properties (accessed Sep 25, 2020). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.038>.

- (11) and, S. T.; Krause*, N. Improved Procedures for the Palladium-Catalyzed Coupling of Terminal Alkynes with Aryl Bromides (Sonogashira Coupling)[†] <https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/jo9808021> (accessed Aug 16, 2020). <https://doi.org/10.1021/jo9808021>.
- (12) Susumu, K.; Fisher, J. A. N.; Zheng, J.; Beratan, D. N.; Yodh, A. G.; Therien, M. J. Two-Photon Absorption Properties of Proquinoidal D-A-D and A-D-A Quadrupolar Chromophores. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (22), 5525–5539. <https://doi.org/10.1021/jp2000738>.
- (13) Cocq, K.; Barthes, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Synthesis of Functional Carbo-Benzenes with Functional Properties: The C2 Tether Key. *Synlett* **2019**, *30* (1), 30–43. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1610269>.
- (14) Listunov, D.; Duhayon, C.; Poater, A.; Mazères, S.; Saquet, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Steric/ π -Electronic Insulation of the Carbo-Benzene Ring: Dramatic Effects of Tert-Butyl versus Phenyl Crowns on Geometric, Chromophoric, Redox, and Magnetic Properties. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (42), 10699–10710. <https://doi.org/10.1002/chem.201800835>.
- (15) Leroyer, L.; Zou, C.; Maraval, V.; Chauvin, R. Synthesis and Stereochemical Resolution of a [6]Pericyclynedione: Versatile Access to Pericyclynediol Precursors of Carbo-Benzenes. *Comptes Rendus Chim.* **2009**, *12* (3), 412–429. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.09.018>.
- (16) Cox, R. J.; Ritson, D. J.; Dane, T. A.; Berge, J.; Charmant, J. P. H.; Kantacha, A. Room Temperature Palladium Catalysed Coupling of Acyl Chlorides with Terminal Alkynes. *Chem. Commun.* **2005**, No. 8, 1037–1039. <https://doi.org/10.1039/B414826F>.
- (17) Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Chauvin, R. Functional Carbo-Butadienes: Nonaromatic Conjugation Effects through a 14-Carbon, 24- π -Electron Backbone. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (2), 483–492. <https://doi.org/10.1002/chem.201303169>.
- (18) Chammam, M.; Caballero-Quintana, I.; Barreiro-Argüelles, D.; Amargós-Reyes, O.; Aidibi, Y.; Kauffmann, B.; Duhayon, C.; Maldonado, J.-L.; Ramos-Ortíz, G.; Maraval, V.; Chauvin, R. Expanding the Carbo-Benzene Chemical Space for Electron-Accepting Ability: Trifluorotolyl/Tertiobutyl Substitution Balance. *Helv. Chim. Acta* **2019**, *102* (5), e1900049. <https://doi.org/10.1002/hlca.201900049>.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté s'est articulé autour de l'étude de la synthèse et des propriétés optiques d'absorption à un et deux photons d'une série de chromophores organiques à systèmes π -conjugués étendus de la famille des *carbo*-mères, et plus précisément des versions aromatiques, les plus stables et les plus représentées à ce jour ; les *carbo*-benzènes. Dans ce cadre, les efforts et résultats concernent essentiellement la synthèse et la caractérisation de *carbo*-benzènes fonctionnels de symétrie idéale quadripolaire et octupolaire, et de leurs éventuelles versions dipolaires.

La fluoration périphérique du cycle C_{18} au travers de liens aryles a été envisagée par accrochage centro-symétrique de deux substituants *p*- $CF_3-C_6H_4$ (FTol). La synthèse décrite repose sur une macrocyclisation [8 + 10] impliquant une bis(trifluorotolyl)-triyne en C_{10} commune et un triyne en C_8 variable, suivie d'une aromatisation réductrice des [6]péricyclynediols résultants. En raison de la faible solubilité du bis(trifluorotolyl)*carbo*-benzène tétraphénylé synthétisé en premier lieu, la synthèse de l'homologue diphénylé et diterbutylé a été réalisée. Ce dernier *carbo*-chromophore a été étudié par cristallographie de diffraction des rayons X, spectroscopie RMN et UV-vis, voltammétrie, imagerie STM de monocouches, et imagerie AFM.

De nouveaux *carbo*-benzènes quadripolaires à quatre substituants phényle et deux substituants dialkylthiophèneéthynyles ont été conçus et synthétisés. La première comparaison des propriétés optiques linéaires et non-linéaires d'un *carbo*-benzène quadripolaire à cœur en C_{18} avec celles d'une molécule mère benzénique à cœur en C_6 , a été réalisée en collaboration avec Gabriel Ramos-Ortiz, CIO, au Mexique. En régime linéaire, une augmentation notoire de la polarisabilité a été observée : il a ainsi été montré que le *carbo*-benzène quadripolaire présente de nouvelles bandes d'absorption à 500 nm, un spectre d'émission étendu à la région NIR, et un temps de vie d'émission important par rapport à sa molécule mère. En régime non linéaire, le *carbo*-benzène présente également une plus grande efficacité d'A2P que sa molécule mère.

Conclusion générale

Les *carbo*-benzènes octupolaires, dont la préparation a été envisagée par une stratégie de macrocyclisation inédite, ont fait l'objet du troisième chapitre, dans l'objectif d'étudier leurs propriétés d'absorption à deux photons et de les comparer à celles de versions homologues quadripolaires. La macrocyclisation utilisée ici est une cyclotrimérisation [6+6+6], qui a permis de préparer trois *carbo*-benzènes portant trois substituants fluorényléthynyle ou dialkylthiophényléthynyle en un nombre réduit d'étapes par rapport à la méthode originelle décrite par I. Ueda et Y. Kuwatani.¹

Le défi de la synthèse des *carbo*-benzènes dipolaires portant un substituant donneur (de type 4-alkoxy- ou 4-amino-phényles) et un substituant accepteur (de type 4-nitro ou 4-cyano-phényles) en positions *para*, a été abordé dans le dernier chapitre. Les différentes stratégies envisagées et les résultats partiels obtenus sont décrits.

Le travail rapporté permet d'élargir la palette des *carbo*-chromophores existants en offrant une comparaison entre des versions quadripolaires, octupolaires et dipolaires d'une part, et des versions mères et *carbo*-mères d'autre part.

Les enjeux restant à relever vont de l'optimisation du protocole de cyclotrimérisation [6+6+6] en série octupolaire, à la compréhension des facteurs conditionnant la faisabilité de la cyclodimérisation [8+10] en série dipolaire. La priorité méritera d'être donnée sur les cibles *carbo*-mères non ioniques et hautement dipolaires **C0** et **C1**, à comparer avec les versions parentes oligo[3]phénylène **P0** d'une part,^{2,3} et oligo[3]phényléthynylène **P1** d'autre part (Figure C.1).^{4,5}

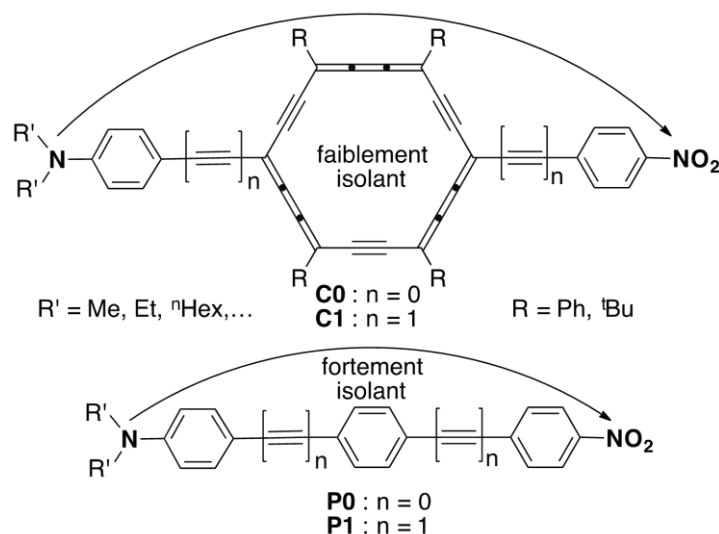


Figure C1. Cibles sélectionnées: Carbo-chromophores hautement dipolaires non ioniques.

Conclusion générale

Références

- (1) Suzuki, R.; Tsukuda, H.; Watanabe, N.; Kuwatani, Y.; Ueda, I. Synthesis, Structure and Properties of 3,9,15-Tri- and 3,6,9,12,15,18-Hexasubstituted Dodecahydro[18]Annulenes (C₁₈H₃R₃ and C₁₈R₆) with D_{6h}-Symmetry. *Tetrahedron* **1998**, *54* (11), 2477–2496. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00011-8).
- (2) Krasovitskii, B. M.; Popova, N. A.; Yushko, É. G.; Golyanskii, B. V.; Tur, I. N. Research in the 2,5-Diaryl-1,3,4-Oxadiazole Series. 2. Electronic Structures and Spectral-Luminescence Properties of 4-Nitro-4'-Dimethylamino-Substituted 2,5-Diphenyl-1,3,4-Oxadiazoles, Trans-Stilbenes, and *p*-Terphenyls. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1983**, *19* (1), 29–32. <https://doi.org/10.1007/BF00512809>.
- (3) Drož, L.; Fox, M. A.; Hnyk, D.; Low, P. J.; MacBride, J. A. H.; Vřetečka, V. Experimental and Computed Dipole Moments in Donor–Bridge–Acceptor Systems with *p*-Phenylene and *p*-Carboranediyl Bridges. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2009**, *74* (1), 131–146. <https://doi.org/10.1135/cccc2008154>.
- (4) Meier, H.; Mühling, B.; Kolshorn, H. Red- and Blue-Shifts in Oligo(1,4-Phenyleneethynylene)s Having Terminal Donor–Acceptor Substitutions. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004* (5), 1033–1042. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200300676>.
- (5) Kubicki, J.; Lorenc, M.; Cochelin, P.; Mongin, O.; Amar, A.; Boucekkine, A.; Gaje, A.; Humphrey, M. G.; Morshedi, M.; Lorenzen, S.; Rauch, F.; Scheufler, C.; Marder, T. B.; Paul, F. Nitro End Groups: Remarkable Vibrational Reporters for Charge Transfer in the Excited States of Oligo(*p*-Phenyleneethynylene)-Bridged Donor–Acceptor Dyads. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (18), 9755–9764. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01532>.

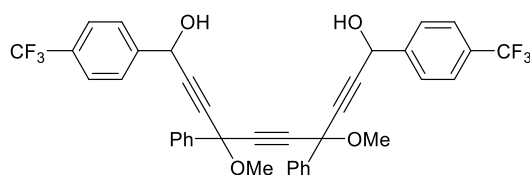
Partie Expérimentale

Pour anticiper sur la rédaction des publications envisagées, les modes opératoires sont décrits ci-après en anglais.

- **General remarks**

Solvents were dried with a PureSolv-MD-5 Innovative Technology system for the purification of solvents. All other reagents were used as commercially available. In particular, *n*-BuLi were 1.6 or 2.5 M in hexane, EtMgBr was 3 M in THF, HCl was 2 M in diethyl ether, LiHMDS was 1 M in THF, ethynylmagnesium bromide was 0.5 M in THF, *n*-OctMgBr was 2 M in Et₂O, and *n*-BuMgCl was 2.0 M in THF. All reactions were carried out under argon atmosphere using Schlenk and vacuum lines techniques. Column chromatography was carried out on silica gel (60 Å, C.C 70-200 μm). Silica gel thin layer chromatography plates (60F254, 0.25 mm) were revealed under UV-light and/or by treatment with an ethanolic solution of phosphomolybdic acid (20 %). The following analytical instruments were used, ¹H, ¹⁹F and ¹³C NMR: Avance 400, Avance 300, Avance 400 HD and Avance NEO 600 MHz spectrometers; mass spectroscopy: TSQ 7000 Thermo Electron and Voyager DE-ST Perseptive Biosystems spectrometers; UV-visible: Perkin-Elmer UV-vis Win-Lab Lambda 35; IR: Perkin Elmer 1725. NMR chemical shifts are given in ppm with positive values to high frequency relative to the tetramethylsilane reference. Coupling constants *J* are in Hertz. UV-visible extinction molar coefficient ϵ is in L.mol⁻¹.cm⁻¹, wavelengths λ are in nm and IR frequencies are given in cm⁻¹.

4,7-dimethoxy-4,7-diphenyl-1,10-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)deca-2,5,8-triyne-1,10-diol (21a)



A solution of triyne **20a**¹ (1 eq., 0.50 g, 1.59 mmol) in THF (20 mL) was treated with *n*-BuLi (2.2 eq., 1.4 mL, 3.49 mmol) at – 78 °C. The resulting mixture was stirred for 15 minutes at – 78 °C and for 1 h at r.t., before adding a solution of trifluoromethylolbenzaldehyde (2.2 eq., 0.48 mL, 3.49 mmol) in THF (10 mL). The mixture was allowed to warm slowly up to r.t. under stirring during 12 h.

Partie expérimentale

After treatment with a saturated aqueous solution of NH_4Cl , the aqueous layer was extracted several times with diethyl ether and the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (pentane/ Et_2O 95:5) to give **21a** as a yellow oil (0.70 g, 66 %).

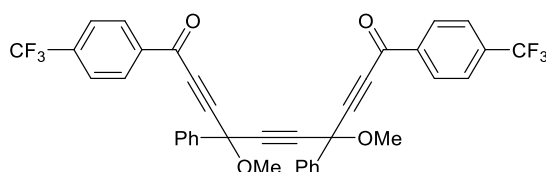
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.6 (bs, 2H, OH), 3.51 (2s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 5.63 (s, 2H, CHOH), 7.33-7.43 (m, 6H, *m*-, *p*- C_6H_5), 7.57-7.69 (m, 8H, *o*- C_6H_5 , *o*- C_6H_4), 7.70-7.80 (m, 4H, *m*- C_6H_4).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 30.91 (CH_2OH), 54.34 ($-\text{OCH}_3$), 72.31 ($\text{C}(\text{OCH}_3)$), 84.01-90.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 119.97-127.02 (CF_3), 125.57 (*p*- C_6H_5), 125.61-129.15 (*o*- C_6H_5 , *m*- C_6H_5 , *o*- C_6H_4 , *m*- C_6H_4): due to an apparent low resolution resulting from the theoretical presence of 14 diastereoisomers, no signal is detected for quaternary ^{13}C nuclei and ^{13}C nuclei coupled with F atoms ($\text{C}-\text{CF}_3$).

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -62.63 (m).

MS (DCI/ CH_4): *m/z* (%): 631.16 (100) [$\text{M} + \text{C}_2\text{H}_5$] $^+$, 645.18 (40) [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$] $^+$

4,7-dimethoxy-4,7-diphenyl-1,10-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)deca-2,5,8-triyn-1,10-dione (15c)



A solution of **21a** (1 eq., 0.65 g, 0.98 mmol) in DCM (30 mL) was treated with MnO_2 (30 eq., 2.5 g, 29.4 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred for 1 h at 0 °C and 5 h at r.t., before filtration through celite and concentration under reduced pressure to afford **15c** as a spectroscopically pure yellow oil (0.55 g, 85 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 3.69 (2s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 7.44-7.54 (m, 6H, *m*-, *p*- C_6H_5), 7.74 (m, 4H, *o*- C_6H_5), 7.79 – 7.9 (m, 4H, *o*- C_6H_4), 8.22 (m, 4H, *m*- C_6H_4).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 54.0, 72.1, 83.2, 84.5, 90.5, 123.5 (q, $J = 274$ Hz); 125.8 (m); 126.4, 128.9, 129.8 (m); 135.5 (q, $J = 33$ Hz); 138.2, 138.9, 175.7.

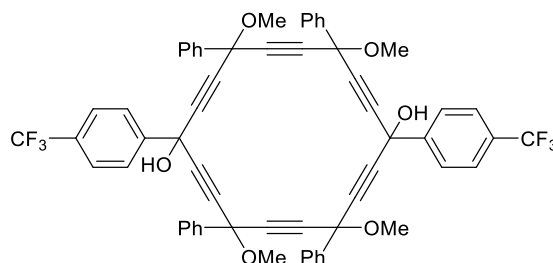
$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -63.26 (m).

HRMS (DCI- CH_4): *m/z* calculated for $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{F}_6$ [M^+]: 658.156, found 658.157.

Partie expérimentale

IR: $\nu = 3300$ (w, $\equiv\text{C-H}$), 2828-2935 (m, Csp 3-H), 2903 (w, Csp 2-H), 2219 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1656 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1451 (m, $\text{C}=\text{C}$).

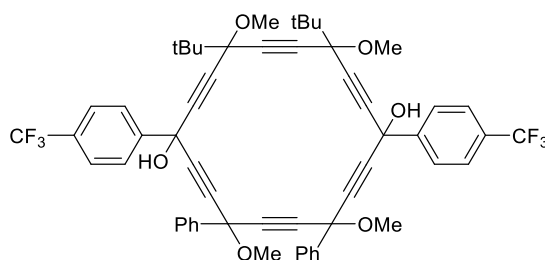
4,7,13,16-tetramethoxy-4,7,13,16-tetraphenyl-1,10-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)cyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,10-diol (**9aq**)



A solution of 3,6-dimethoxy-6-phenylocta-1,4,7-(triyne-3-yl)benzene (1 eq., 0.07 g, 0.22 mmol) in THF (10 mL) was treated at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ with LiHMDS (6 eq., 1.32 mL, 1.32 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 minutes. This solution was then added simultaneously with a solution of **15c** (1 eq., 0.144 g, 0.22 mmol) in THF (10 mL) through canula into a flask containing THF (200 mL) under stirring at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The resulting mixture was allowed to warm slowly to r.t. under stirring overnight, and then treated with a saturated aqueous solution of NH_4Cl . The aqueous layer was extracted several times with diethyl ether, and the combined organic layers were washed with brine, dried with MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. A purification by silica gel chromatography (pentane/ Et_2O 95:5) afforded 0.140 g of a brown paste which was used in the next step without further purification.

The formation of **9aq** was however confirmed by mass spectrometry: HRMS (DCI- CH_4): m/z calculated for $\text{C}_{60}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{F}_6$ $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$: 955.2896, found: 955.2858

4,7-di-tert-butyl-4,7,13,16-tetramethoxy-13,16-diphenyl-1,10-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)cyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,10-diol (**9ar**)



A solution of **20b**² (1 eq., 0.11 g, 0.4 mmol) in THF (20 mL) was treated at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ with LiHMDS (6 eq., 2.4 mL, 2.4 mmol).

Partie expérimentale

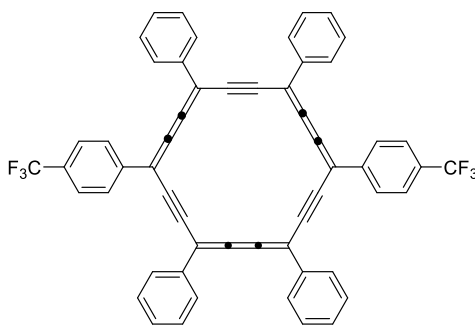
The resulting mixture was stirred for 30 minutes before addition of THF (30 mL). This solution was then added simultaneously with a solution of **15c** (1 eq., 0.264 g, 0.4 mmol) in THF (50 mL) through canula into a flask containing THF (300 mL) under stirring at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The resulting mixture was allowed to warm slowly to r.t. under stirring overnight, and then treated with a saturated aqueous solution of NH_4Cl . The aqueous layer was extracted several times with diethyl ether, and the combined organic layers were washed with brine, dried with MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. A purification by silica gel chromatography (pentane/DCM/acetone 20:10:5) afforded (0.12 g) of a brown paste mainly containing **9ar**, which was used in the next step without further purification. Although it was not isolated in the pure state, the formation of **9ar** was supported by ^1H NMR and mass spectrometry analyses.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.10 – 1.32 (m, 18H, *t*Bu), 2.5 (2s, 2H, OH), 3.25 - 3.67 (m, 12H, O- CH_3), 7.27 - 7.48 (m, 6H, *p*- C_6H_5 , *m*- C_6H_4), 7.53 - 8.02 (m, 12H, *o*- C_6H_4 , *o*- C_6H_5 , *m*- C_6H_5).

MS (MALDI-TOF LD+, DCTB/NaI), among unidentified peaks: $m/z = 901.3$ ($[\text{M} - \text{MeO}]^+$), 899.4 ($[\text{M} - \text{MeO} - \text{H}]^+$: H^{\bullet} possibly eliminated from a *t*Bu group, resulting in the putative formation of a dimethylcyclopropylium).

1,4,10,13-tetraphenyl-7,16-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)cyclooctadeca 1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triène (1ao)



A partially purified sample of **9aq** (1 eq., 0.15 g, ca 0.15 mmol) in DCM (100 mL) was treated at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ with SnCl_2 (10 eq., 0.30 g, 1.54 mmol) and HCl (20 eq., 1.54 mL, 3.08 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 minutes at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and for 1 h at r. t., before treatment with 1M aqueous NaOH (20 eq., 3.08 mL, 3.08 mmol). After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure.

Partie expérimentale

Purification by silica gel chromatography (pentane/DCM 80:20) followed by washings with pentane and DCM afforded (0.015 g) of a poorly soluble grey powder containing **1a** as main product. Its very low solubility only allowed a partial characterization.

M.p.: 170°C.

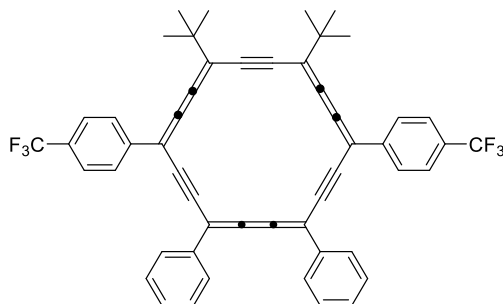
¹H NMR (600 MHz, THF-*d*8) δ 7.87-7.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *p*-C₆H₅), 8.14 – 8.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m*-C₆H₅), 8.48 – 8.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4H, *m*-C₆H₄), 9.61 – 9.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *o*-C₆H₅), 9.78 – 9.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4H, *o*-C₆H₄).

¹⁹F NMR (282 MHz, THF-*d*8) δ -65.03.

UV-vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 478$ nm

HRMS (MALDI-TOF /DCTB): *m/z* calculated for C₅₆H₂₉F₆ [M]⁺: 814.216, found 814.209.

1,16-di-tert-butyl-7,10-diphenyl-4,13-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)cyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyne (1ap)



The partially purified sample of **9ar** (1 eq., 0.12 g, ca 0.13 mmol) in DCM (80 mL) was treated at -78°C with SnCl₂ (10 eq., 0.24 g, 1.30 mmol) and HCl (20 eq., 1.29 mL, 2.60 mmol). The resulting mixture was stirred for 1.5 h at -78 °C and for 15 minutes at r.t., before treatment with 1M aqueous NaOH (20 eq., 2.58 mL, 2.58 mmol). After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO₄ and filtered through celite before concentration under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (pentane/DCM 90:10) followed by washings with pentane and DCM afforded **1ap** as a violet powder (0.06 g, 20 % from **15c** and **20b**).

M.p.: 161°C.

Partie expérimentale

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 2.53 (s, 18H, *t*Bu), 7.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *p*- C_6H_5), 8.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H, *m*- C_6H_5), 8.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4H, *m*- C_6H_4), 9.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H, *o*- C_6H_5), 9.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4H, *o*- C_6H_4).

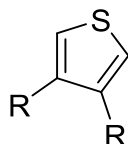
$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ 33.1, 41.9, 101.4, 104.4, 113.8, 116.5, 116.9, 118.3, 118.9, 120.7, 121.0, 123.9, 124.4 (q, $J = 272$ Hz) ; 126.7, 127.8, 129.6, 130.1, 130.7, 130.8 (q, $J = 33$ Hz) ; 140.3, 143.8.

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3) δ - 62.4.

HRMS (MALDI TOF/DCTB + NaI): m/z calculated for $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{F}_6$ [M^+]: 774.276, found 774.272.

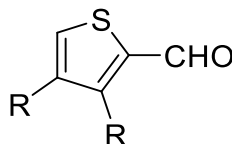
UV-vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 452$ nm ($\epsilon = 96\,000$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

3,4-dialkylthiophenes (24a, 24b)



These molecules were prepared following described procedures.^{3,4}

3,4-dialkyl-2-thiophenecarboxaldehyde (25a, 25b)



A solution of the alcohol **26a** (1 eq., 4.8 g, 15 mmol) or **26b** (1eq., 1.9 g, 8.39 mmol) in dichloromethane (**25a**: 300 mL, **25b**: 120 mL) was treated with MnO_2 (**25a**: 10 eq., 13 g, 150 mmol, **25b**: 10 eq., 7.2 g, 83.9 mmol) at 0°C . The mixture was stirred for 10 minutes at 0°C and then 1.5 h at r.t. Then, the mixture was filtered through celite[®] and the solution concentrated in vacuum to give the expected spectroscopically pure aldehydes **25a** or **25b** as yellow oils (**25a**: 4.6 g, 95 %, **25b**: 1.8 g, 94 %)

Molecule 25a.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.95 – 0.78 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.60 – 1.19 (m, 24H, CH_2), 2.59 – 2.50 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.94 – 2.85 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 7.28 (s, 1H, S-CH), 10.03 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 14.14, 14.15 ($-\text{CH}_3$); 22.73, 22.75 ($-\text{CH}_2$); 27.1($-\text{CH}_2$) ; 28.34 ($-\text{CH}_2$) ; 29.27-29.88 ($-\text{CH}_2$), 130.30 (=C) ; 138.23 (=C), 144.49 (=C) ; 151.64 (=C) ; 182.69 (C=O).

Partie expérimentale

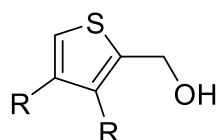
HRMS (DCI/CH₄): *m/z* calcd for C₂₁H₃₇OS [M-H]⁺ 337.2565, found: 337.2571.

Molécule 25b.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.99 – 0.94 (m, 6H, -CH₃), 1.68 – 1.37 (m, 12H, CH₂), 2.58 – 2.53 (m, 2H, -CH₂), 2.93 – 2.88 (m, 2H, -CH₂), 7.35 (s, 1H, S-CH), 10.02 (s, 1H, CHO).

HRMS (DCI/CH₄): *m/z* calcd for C₁₃H₂₁OS [M-H]⁺ 225.1314, found: 225.1313.

2-Hydroxymethyl-3,4-dialkylthiophene (26a, 26b)



n-BuLi (**26a**: 1.2 eq., 7.68 mL, 19.2 mmol **26b**: 1.2 eq., 4.8 mL, 12.21 mmol) was added at 0 °C to a solution of the **24a**, **24a'** (1 eq., 5 g, 16 mmol) or **24b**, **24b'** (1eq., 2 g, 10.18 mmol) mixtures in THF (**26a**: 80 mL, **26b**: 50 mL). After 45 minutes of stirring, the mixtures were brought to temperature.t. and a suspension of paraformaldehyde (**26a**: 1.8 eq., 0.88 g, 29.16 mmol, **26b**: 1.8 eq., 0.5 g, 18.32 mmol) in THF (**26a**: 15 mL, **26b**: 10mL) was added. The mixtures were stirred for 3h at r.t., and poured into ice and water. Then, the pH was adjusted to 6 by the addition of concentrated HCl. After extractions of the aqueous phase with diethyl ether, the combined organic phases were washed with water, dried over MgSO₄ and evaporated under reduced pressure. After purification by silica gel chromatography (pentane / diethyl ether 98 : 2), the alcohols **26a** or **26b** were obtained as a yellow liquids (**26a**: 4.5 g, 86 %, **26b**: 2.2 g, 95 %)

Molécule 26a.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.90 (t, ³*J*_{HH} = 7.5 Hz, 6H, -CH₃), 1.30 – 1.12 (m, 12H, -CH₂), 1.76 – 1.52 (m, 12H, -CH₂), 2.59 – 2.46 (m, 2H, -CH₂), 2.94 – 2.85 (m, 2H, -CH₂), 4.80 (d, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH₂OH), 6.88 (s, 1H, S-CH).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 14.26 (-CH₃); 22.84 (-CH₂); 28.28-29.67 (-CH₂) ; 29.74-32.06 (-CH₂) ; 117.41 (=C) ; 121.59 (=C), 142.06 (=C) ; 148.24 (=C).

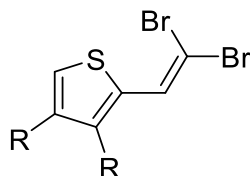
Partie expérimentale

Molécule 26b.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.51 – 1.23 (m, 6H, $-\text{CH}_2$), 1.68 – 1.58 (m, 6H, $-\text{CH}_2$), 2.60 – 2.50 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 4.77 (s, 2H, CH_2OH), 6.88 (s, 1H, S-CH).

HRMS (DCI/ CH_4): m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{OS}$ [M] 226.1386, found: 226.1391.

((1,1-Dibromo) -2-ethene) -3,4-dialkylthiophene (27a, 27b)



A solution of aldehyde **26a** (1 eq, 4.6 g, 14.2 mmol) or **26b** (1eq., 1.8 g, 8.02 mmol) in DCM (**27a**: 200 mL, **27b**: 100 mL) was added at 0 °C to a mixture of PPh_3 (**27a** : 4 eq., 14.8 g, 56.8 mmol, **27a**: 4 eq., 8.41 g, 32.08 mmol) and CBr_4 (**27a**: 2 eq., 9.4 g, 28.4 mmol, **27b**: 2 eq., 5.3 g, 16.04 mmol) in DCM (**27a**: 50 mL, **27b**: 20 mL). The resulting mixture was stirred for 5 minutes before being evaporated to dryness. The residue was purified by silica gel chromatography (pentane / EtOAc 100: 1) to give the expected product **27a** or **27b** as yellowish liquids (**27a**: 6.2 g, 91 %, **27b**: 2 g, 66 %).

Molécule 27a.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.34 – 1.40 (m, 22H, $-\text{CH}_2$), 1.64 – 1.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.53 – 2.60 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 7.04 (s, 1H, S-CH), 7.68 (s, 1H, =CH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 14.2($-\text{CH}_3$); 22.8, 27.4, 28.8, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 29.7, 29.8, 31.0, 32.0($-\text{CH}_2$); 121.7(=C); 129.9(=C); 131.9(=C); 141.8(=C); 143.2(=C).

HRMS (DCI/ CH_4): m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{OSBr}_2$ [M] 490.0904, found: 490.0904.

Molécule 27b.

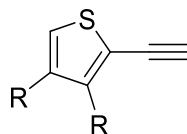
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.97 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.39 – 1.62 (m, 8H, $-\text{CH}_2$), 2.50 – 2.60 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 7.03 (s, 1H, S-CH), 7.64 (s, 1H, =CH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 13.9, 14.0, 22.6, 22.7, 27.2, 28.4, 31.9, 33.1, 85.9, 121.7, 129.8, 131.8, 141.8, 143.2.

Partie expérimentale

HRMS (DCI/CH₄): *m/z* calcd for C₁₄H₂₀OSBr₂ [M] 377.9639, found: 377.9652.

2-ethynyl-3,4-dialkylthiophene (**23a**, **23b**)



n-BuLi (1.2 eq) was added at -78 ° C to a solution of dibromoolefin **27a** (1 eq., 6.2 g, 13 mmol) or **27b** (1 eq., 1.2 g, 3.15 mmol) in pentane (**23a**: 300 mL, **23b**: 100 mL). The temperature of the mixture was increased up to about -40 ° C and stirring was continued for 30 minutes. Then, the mixture was cooled again to -78 ° C and treated with a saturated aqueous solution of NH₄Cl. After extractions of the aqueous phase with diethyl ether, the combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO₄ and evaporated under reduced pressure to give the expected products **23a** or **23b** as yellow liquids (**23a**: 4.1 g, 99 %, **23b**: 0.65 g, 91 %).

Molecule **23a**.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.90 – 0.93 (m, 6H, -CH₃), 1.29 – 1.41 (m, 24H, -CH₂), 2.51 (t, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H, -CH₂), 2.66 (t, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H, -CH₂), 3.43 (s, 1H, ≡CH), 6.84 (s, 1H, S-CH).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 14.1(-CH₃); 22.7, 28.1, 29.0, 29.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 30.0, 31.9, 31.9(-CH₂); 82.6(C≡H), 117.3(=C); 121.4(=C); 141.9(=C); 148.1 (=C).

HRMS (DCI/CH₄): *m/z* calcd for C₂₂H₃₇S [M-H]⁺ 333.2616, found: 333.2603.

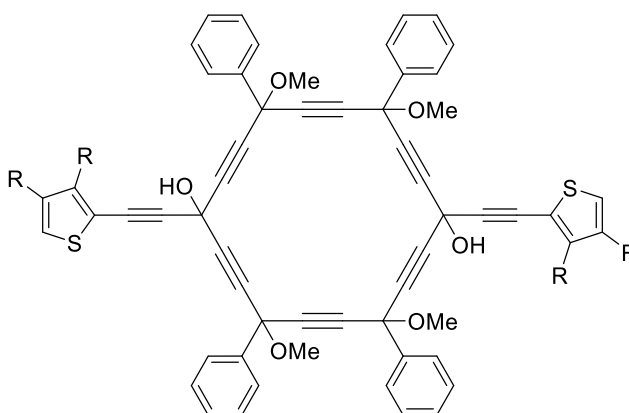
IR (cm⁻¹): ν = 3313, 2954, 2923, 2854, 2101, 1465, 1155, 875, 744, 655, 575

Molecule **23b**.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.01 – 0.90 (m, 6H, -CH₃), 1.68 – 1.29 (m, 8H, CH₂), 2.60 – 2.51 (m, 2H, -CH₂), 2.72 – 2.67 (m, 2H, -CH₂), 3.44 (s, 1H, ≡CH), 6.85 (s, 1H, S-CH).

HRMS (DCI/CH₄): *m/z* calcd for C₁₄H₂₀S [M-H]⁺ 221.1356, found: 221.1364.

1,10-bis[2-(3,4-dialkylthiophen-2-yl)ethynyl]-4,7,13,16-tetramethoxy-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,10-diol (9as, 9at)



To the solution of **23a** (3 eq., 0.143 g, 0.45 mmol) or **23b** (3 eq., 0.145 g, 0.65 mmol) in dry THF (**9as**: 10 mL, **9at**: 15 mL) at -78 °C was added dropwise *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 2.5 eq). Stirring was continued at -78 °C for 30 min, and at r.t. for 1h. After cooling to -78 °C, a solution of péricyclonedione **16** (**9as**: 1 eq., 0.1 g, 0.15 mmol, **9at**: 1 eq., 0.15 g, 0.22 mmol) in (**9as**: 2 mL, **9at**: 3 mL) of dry THF was added dropwise and the mixture was allowed to warm slowly to r.t. overnight. Then, the reaction mixture was treated with a saturated aqueous solution of NH₄Cl and the aqueous phase was extracted with Et₂O. The combined organic layers were dried with MgSO₄, concentrated under vacuum and purified by SiO₂ column chromatography (Pentane/ EtOAc 10:1) leading to the diols **9as** or **9at** as waxy solids (**9as**: 0.12 g, 58 %, **9at**: 0.12 g, 45 %).

Molecule 9as.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.84 – 0.94 (m, 12H, -CH₃), 1.18 – 1.65 (m, 48H, -CH₂), 2.49 – 2.67 (m, 8H, -CH₂), 3.41 – 3.68 (m, 12H, -OCH₃), 6.92 (s, 2H, S-CH), 7.28 – 7.42 (m, 12H, Ph), 7.74 – 7.82 (m, 8H, Ph).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 14.1, 22.7, 28.3, 28.9, 29.2, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 30.0, 30.1, 31.9, 53.6, 54.9, 71.9, 78.3, 80.4, 84.4, 90.5, 116.1, 123.0, 126.5, 128.5, 129.1, 139.2, 142.2, 149.07

HRMS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* calcd for C₈₆H₉₀S₂ [M]⁺ 1186.6484, found: 1186.6460.

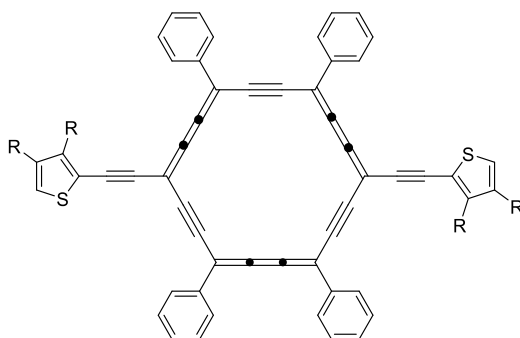
Partie expérimentale

Molécule 9at.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.88 – 0.98 (m, 12H, $-\text{CH}_3$), 1.27 – 1.59 (m, 16H, $-\text{CH}_2$), 2.48 – 2.62 (m, 8H, $-\text{CH}_2$), 3.52 – 3.54 (m, 12H, $-\text{OCH}_3$), 6.88 (s, 2H, S-CH), 7.29 – 7.33 (m, 12H, Ph), 7.74 (m, 8H, Ph).

HRMS (MALDI-TOF/DCTB): m/z calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{S}_2$ $[\text{M}-\text{Na}]^+$ 1143,7 $[\text{M}-\text{K}]^+$ 1159,7

2-(2-{10-[2-(3,4-dialkylthiophen-2-yl)ethynyl]-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn-1-yl}ethynyl)-3,4-dialkylthiophene (1aq, 1ar)



To the solution of **9as** (1 eq., 0.12 g, 0.087 mmol) or **9at** (1 eq., 0.12 g, 0.10 mmol) in (**1aq**: 50 mL, **1ar**: 60 mL) of dry DCM at -78°C was added anhydrous SnCl_2 (**1aq**: 20 eq., 0.33 g, 1.74 mmol, **1ar**: 20 eq., 0.37 g, 2 mmol), and the resulting mixture was allowed to warm to r.t. and stirred at this temperature for 3h. Then the mixture was filtered through a pad of silica gel using DCM until complete elution of colored fractions. The resulting colored solutions were concentrated under vacuum and the residue werewashed with pentane to give **1aq** or **1ar** as dark violet solids (**1aq**: 0.036 g, 35 %, **1ar**: 0.018 g, 18 %).

Molécule 1aq.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 0.61 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.01 – 1.13 (m, 8H, $-\text{CH}_2$), 1.17 – 1.29 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.32 – 1.58 (m, 24H, $-\text{CH}_2$), 1.65 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.81 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.99 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2$), 2.75 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2$), 3.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2$), 7.26 (s, 2H, S-CH), 7.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 9.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ 14.1, 14.3, 22.9, 23.2, 29.3, 29.6, 29.7, 29.8, 30.0, 30.0, 30.1, 30.1, 30.4, 30.9, 32.1, 32.4, 85.1, 94.0, 97.6, 105.1, 114.0, 118.7, 119.4, 120.0, 124.8, 130.3, 130.3, 130.4, 139.4, 143.7, 150.2.

Partie expérimentale

HRMS (MALDI-TOF/DCTB): m/z calcd for $C_{86}H_{90}S_2 [M]^+$ 1186.6484, found: 1186.6416.

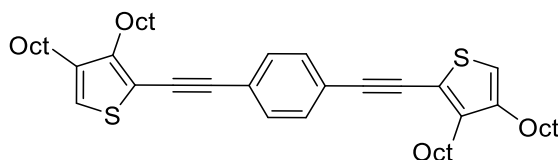
UV-Visible ($CHCl_3$): λ_{max} = 497 nm (ϵ = 225 000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Molecule 1ar.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 1.06 – 1.13 (m, 12H, $-CH_3$), 1.57 (m, 4H, $-CH_2$), 1.72 – 2.01 (m, 12H, $-CH_2$), 2.75 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 4H, $-CH_2$), 3.28 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4H, $-CH_2$), 7.22 (s, 2H, S-CH), 7.75 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 4H, p - C_6H_5), 7.97 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 8H, m - C_6H_5), 9.46 (d, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 8H, o - C_6H_5).

HRMS (MALDI-TOF/DCTB): m/z calcd for $C_{70}H_{58}S_2 [M]^+$ 962.3943, found: 962.3980.

2-(2-{4-[2-(3,4-dioctylthiophen-2-yl)ethynyl]phenyl}ethynyl)-3,4-dioctylthiophene (22)

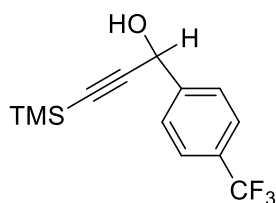


To a degassed solution of 1,4-diiodobenzene (1 eq., 0.048 g, 0.143 mmol) and **23a** (2.1 eq., 0.1 g, 0.301 mmol) in a mixture of dry THF/ Et_3N (5 mL, 4/1) under Ar were added copper (I) iodide (0.1 eq., 0.003 g, 0.0143 mmol) and bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (0.05 eq., 0.005 g, 0.00715 mmol). The mixture was heated in a sealed tube at 75°C for 12h before cooling to r.t. and concentration under vacuum. The residue was purified by SiO_2 column chromatography (Pentane/ $EtOAc$ 10:1) to give **22** as a waxy solid (0.049 g, 47 %).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 0.84-0.95 (m, 12H, $-CH_3$), 1.22-1.47 (m, 40H, $-CH_2$), 1.56-1.69 (m, 8H, $-CH_2$), 2.51 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4H, $-CH_2$), 2.71 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4H, $-CH_2$), 6.88 (s, 2H, S-CH), 7.42-7.48 (s, 4H, Ph).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 14.1, 22.7, 28.3, 29.1, 29.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 30.0, 31.9, 31.9, 85.2, 94.6, 118.3, 121.7, 123.0, 131.0, 142.2, 147.3.

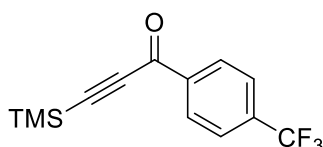
HRMS (MALDI-TOF/DCTB): m/z calcd for $C_{50}H_{74}S_2 [M]^+$ 738.5232, found: 738.5288.

1-(4- (Trifluorométhyl)phenyl) -3 (trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ol (30)

Ethylmagnesium bromide (1.1 eq., 21 mL, 63.17 mmol) was added to a solution of trimethylsilylacetylene (1.1 eq., 8.93 mL, 63.17 mmol) in THF (120 mL) at 0 ° C. The reaction mixture was stirred for 15 min at 0 ° C and 1 h at r.t. before adding 4-(trifluoromethyl)benzaldehyde (1 eq., 7.84 mL, 57.43 mmol) at 0 ° C. The mixture was allowed to rise slowly r.t., and stirring was continued overnight. After treatment with a saturated aqueous NH₄Cl solution, the aqueous phase was extracted several times with diethyl ether, then the combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. Purification by chromatography on silica gel (pentane / EtOAc 95: 5) gave the alcohol **30** as a yellow oil (15.19 g, 95 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.22 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.00 (bs, 1H, OH), 5.51 (d, ⁴J_{HH} = 5.6 Hz, 1H, CH), 7.72 – 7.61 (m, 4H, -C₆H₄).

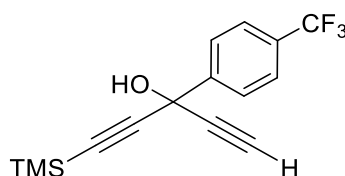
¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -62.58 (s)

1-(4- (trifluoromethyl) phenyl) -3- (trimethylsilyl) prop-2-yn-1-one (31)

A solution of **30** (1 eq., 15.19 g, 53.54 mmol) in dichloromethane (400 mL) was treated with MnO₂ (10 eq., 48.46 g, 557.7 mmol) at 0 ° C. The mixture was stirred for 15 minutes at 0 ° C and 1 hour 30 minutes at r.t. before being filtered through Celite. The filtrate was concentrated in vacuo to give spectroscopically pure **31** as a yellow oil (13.5 g, 89 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.35 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 7.82 – 7.70 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, *o*-C₆H₄), 8.26 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, *m*-C₆H₄).

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -62.50 (s)

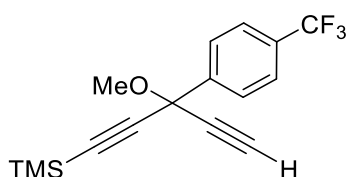
3-(4- (trifluorométhyl) phényl) -1- (triméthylsilyl) penta-1,4-diyn-3-ol (32)

Ethynylmagnesium bromide (1.3 eq., 64.3 mL, 32.15 mmol) was added dropwise to a solution of the ketone **31** (1 eq., 6,711 g, 24.7 mmol) in THF (400 mL) at 0 ° C. The resulting mixture was stirred for 30 min at 0 ° C and overnight at r.t. After treatment with a saturated aqueous NH₄Cl solution and extractions with diethyl ether, the combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. Purification by silica gel chromatography (pentane / EtOAc 95: 5) gave the diyneol **32** as a yellow oil (6.56 g, 98 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.24 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 2.80 (s, 1H, ≡CH), 2.95 (s, 1H, OH), 7.68 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H, *o*-C₆H₄), 7.97 – 7.89 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H, *m*-C₆H₄).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ -0.42 (Si(CH₃)₃); 60.39 (C-OMe); 73.91 (≡CH); 83.23 (C≡CH); 91.26 (≡CSiMe₃); 103.26 (C≡CSiMe₃); 124.00 (q, ¹J_{CF} = 272.9 Hz, CF₃); 125.50 (*m*-C₆H₄-CF₃); 126.29 (*o*-C₆H₄-CF₃); 130.89 (q, ²J_{CF} = 32.4 Hz, *p*-C₆H₄-CF₃); 144.36 (*ipso*-C₆H₄-C-OMe).

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -62.48 (s)

(3-méthoxy-3- (trifluorométhyl) phényl)penta-1,4-diyn-1-yl) -triméthylsilane (33)

A solution of **32** (1 eq., 6.56 g, 20.6 mmol) in THF (100 mL) was treated at -78 ° C with *n*-BuLi (1 eq., 8.85 mL, 22.13 mmol). After stirring for 10 min at -78 ° C, methyl iodide (3 eq., 4.13 mL, 66.39 mmol) was added. The temperature of the resulting mixture was gradually allowed to rise -25 ° C and DMSO (1 eq., 1.57 mL, 22.13 mmol) was then added. The temperature was then allowed to slowly increase to r.t. under stirring overnight. After treatment with a saturated aqueous NH₄Cl solution and extractions of the aqueous phase with diethyl ether, the combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. Purification by chromatography on silica gel (pentane / diethyl ether 99: 1) gave the expected compound **33** as a yellow oil (5.5 g, 84 %).

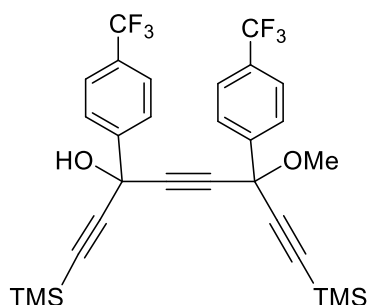
Partie expérimentale

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.25 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.79 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$), 3.56 (s, 3H, OCH₃), 7.71 – 7.63 (m, 2H, *o*-C₆H₄), 7.95 – 7.87 (m, 2H, *m*-C₆H₄).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 0.51 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 53.00 (OMe); 71.33 (C-OMe); 75.39 ($\equiv\text{CH}$); 80.69 (C $\equiv\text{CH}$); 92.78 ($\equiv\text{CSiMe}_3$); 100.99 (C $\equiv\text{CSiMe}_3$); 124.00 (q, $^1J_{\text{CF}}=272.9$ Hz, CF₃); 125.30 (*m*-C₆H₄-CF₃); 126.79 (*o*-C₆H₄-CF₃); 130.89 (q, $^2J_{\text{CF}}=32.4$ Hz, *p*-C₆H₄-CF₃); 144.36 (*ipso*-C₆H₄-C-OMe).

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -62.47 (s)

6-methoxy-3,6-bis (4 (trifluoromethyl) phenyl) -1,8 bis (trimethylsilyl) octa-1,4,7-triyn-3-ol (**34**)



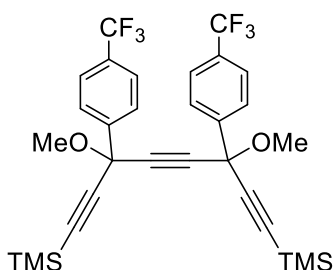
A solution of **33** (1 eq., 5.5 g, 17.72 mmol) in THF (140 mL) was treated with ethylmagnesium bromide (1.2 eq., 7.08 mL, 21.26 mmol) at 0 ° C. The resulting mixture was stirred for 1 h at 0 ° C, then a solution of the ketone **31** (1.2 eq., 6.28 g, 21.26 mmol) in THF (70 mL) was added at 0 ° C. The temperature of the mixture was slowly increased up to r.t. and stirring was maintained overnight.

After treatment with a saturated aqueous NH_4Cl solution, the aqueous phase was extracted several times with diethyl ether, then the combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated to dryness. Purification by chromatography on silica gel (pentane / EtOAc 98: 2, then 96: 4) gave the expected **34** triynol as a yellow solid (9.54 g, 81 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.24 (m, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.03 (s, 1H, OH), 3.53 (m, 3H, OCH₃), 7.67 (m, 4H, *o*-C₆H₄), 8.02 – 7.82 (m, 4H, *m*-C₆H₄).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ -0.36 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 53.41 (OMe); 71.50 (C-OMe); 64.69 (C-OH); 82.70, 86.6 (C $\equiv\text{C}$), 91.57, 93.47 ($\equiv\text{CSiMe}_3$); 100.34, 103.2 (C $\equiv\text{CSiMe}_3$); 124.00 (q, $^1J_{\text{CF}}=270.3$ Hz, CF₃); 126.35 (*m*-C₆H₄-CF₃); 127.02 (*o*-C₆H₄-CF₃); 130.96 (q, $^2J_{\text{CF}}=32.5$ Hz, *p*-C₆H₄-CF₃); 144.36 (*ipso*-C₆H₄-C-OMe).

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -62.75 (m)

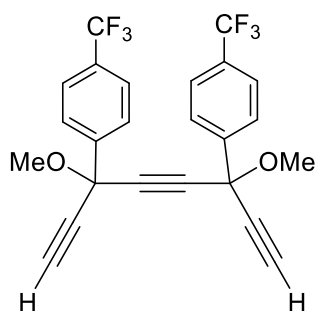
3,6-dimethoxy-3,6-bis (4- (trifluorométhyl) phényl) -1,8 bis (triméthylsilyl) octa-1,4,7-triène (35)

A solution of the triynol **34** (1 eq., 3.76 g, 6.47 mmol) in THF (80 mL) was treated at -78°C with *n*-BuLi (1 eq., 2.6 mL, 6.47 mmol). After stirring for 10 min at -78°C , methyl iodide (3 eq., 1.2 mL, 19.41 mmol) was added. The temperature of the resulting mixture was allowed to gradually increase to -25°C , before adding DMSO (1 eq., 0.5 mL, 6.47 mmol). The mixture was allowed to slowly rise r.t., and stirring was continued overnight. After treatment with a saturated aqueous NH_4Cl solution, the aqueous phase was extracted several times with diethyl ether, then the combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated to dryness. Purification by chromatography on silica gel (pentane / EtOAc 99: 1) gave the expected compound **35** as a yellow solid (3.49 g, 93 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.25 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.62 – 3.49 (s, 6H, OCH_3), 7.69 – 7.65 (m, 4H, *o*- C_6H_4), 7.97 – 7.75 (m, 4H, *m*- C_6H_4).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -0.36 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 53.31 (OMe); 67.97 (C- OMe); 84.46 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 93.41 ($\equiv\text{CSiMe}_3$); 100.52 ($\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$); 124.00 (q, $^1J_{\text{CF}}=272.9\text{Hz}$, CF_3); 125.40 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$); 126.91 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$); 130.89 (q, $^2J_{\text{CF}}=32.4\text{Hz}$, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$); 143.69 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C-OMe}$).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -62.52 (s)

3, 6-diméthoxy-3, 6-bis (4 (trifluorométhyl) phényl) -octa-1, 4, 7 triène (20c)

Partie expérimentale

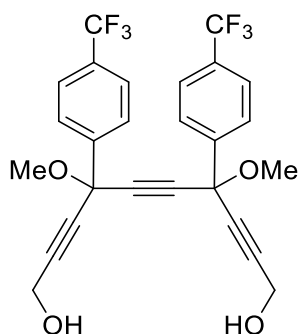
K_2CO_3 (5 eq., 4 g, 28.89 mmol) was added to a solution of **35** (1 eq., 3.49 g, 5.78 mmol) in methanol (167 mL) at r.t. After stirring for 3 h at this temperature, water (43 mL) was added, and the methanol was evaporated under reduced pressure. After extractions with diethyl ether, the combined organic phases were washed with brine, dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Purification by chromatography on silica gel (pentane / EtOAc 95: 5) gave the expected triyne **20c** as a yellow solid (2 g, 57 %).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 2.85 (s, 2H, $\equiv CH$), 3.59 (2s, 6H, OCH_3), 7.72 – 7.64 (m, 4H, *o*- C_6H_4), 7.88 (m, 4H, *m*- C_6H_4).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 53.51 (OMe); 71.10 ($C-OMe$); 79.82 ($\equiv C-SiMe_3$); 84.13, 84.17 ($C\equiv C$); 124.00 (q, $^1J_{CF} = 272.9$ Hz, CF_3); 125.53 (*m*- $C_6H_4-CF_3$); 126.79 (*o*- $C_6H_4-CF_3$); 131.20 (q, $^2J_{CF} = 32.4$ Hz, *p*- $C_6H_4-CF_3$); 143.37 (*ipso*- $C_6H_4-C-OMe$).

^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$) δ -62.88 (s).

4,7-diméthoxy-4,7-bis (4 (trifluorométhyl) phényl) deca-2,5,8 triyne-1,10-diol (**21b**)



A solution of triyne **20c** (1 eq., 0.5 g, 1.11 mmol) in THF (16 mL) was treated at 0 ° C with $EtMgBr$ (2.2 eq., 0.8 mL, 2.442 mmol). After stirring for 10 minutes at 0 ° C, the mixture was stirred at r.t. for 4 h. The mixture was then cooled at 0 ° C and a suspension of paraformaldehyde (3 eq., 0.13 g, 4.2 mmol) (previously dried under vacuum for 2 h at 60 ° C) in THF (40 mL) was added. The resulting mixture was allowed to gradually warm to r.t. and stirring was continued overnight. After treatment with a saturated aqueous NH_4Cl solution, the aqueous phase was extracted several times with diethyl ether, then the combined organic phases were washed with brine, dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Purification by chromatography on silica gel (pentane / EtOAc 60: 40, then 50: 50) gave the expected **21b** diol as an orange solid (0.4 g, 80 %).

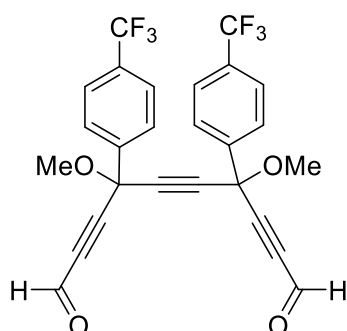
Partie expérimentale

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.06 (s, 2H, OH), 3.55 (2s, 6H, OCH_3), 4.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 7.67 (m, 4H, $o\text{-C}_6\text{H}_4$), 7.85 (m, 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_4$).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 51.07 (CH_2OH); 53.47 (OMe); 71.26 (C-OMe); 81.97 ($\equiv\text{CSiMe}_3$); 84.24, 86.03 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 124.00 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.9$ Hz, CF_3); 125.47 ($m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$); 126.84 ($o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$); 130.82 (q, $^2J_{\text{CF}} = 32.4$ Hz, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$); 143.64 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C-OMe}$).

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -62.82 (s).

1,10-dialdéhyde -4,7-diméthoxy-4,7 diphenyl-2,5,8-triène (15d)

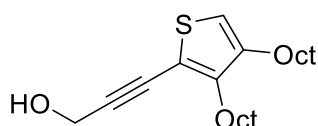


MnO_2 (10 eq., 0.17 g, 1.98 mmol) was added to a solution of the diol **21b** (0.1 eq., 0.1 g, 0.19 mmol) in dichloromethane (10 mL). Stirring was maintained for 10 minutes at 0 °C and 24 hours at r.t., then the mixture was filtered through Celite. The solution was concentrated under reduced pressure to give the expected dialdehyde **15d** as a yellowish oil (0.16 g, 95 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 3.67 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 7.41-7.48 (m, 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_4$); 7.81 – 7.84 (m, 4H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 9.40 (s, 2H, $-\text{CHO}$).

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3) δ -62.81 (s).

3-(3,4-dioctylthiophen-2-yl)prop-2-yn-1-ol (37)



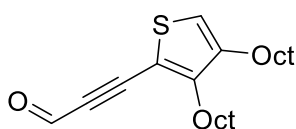
$n\text{-BuLi}$ (0.9 eq, 1.4 mL, 3.51 mmol) was added at -78°C to a solution of **23a** (1 eq., 1.3 g, 3.91 mmol) in THF (70 mL). After 30 minutes at -78°C , the mixture was brought to r.t. and stirred for 1 hour. Then, a suspension of paraformaldehyde (3 eq, 0.35 g, 11.73 mmol) in THF (25 mL) was added at -78°C . The mixture was stirred overnight and treated with a saturated aqueous solution of NH_4Cl .

Partie expérimentale

After extractions of the aqueous phase with diethyl ether, the combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated under reduced pressure. After purification by silica gel chromatography (pentane/ether 90:10) the expected product **37** was obtained as a yellow liquid (1.1 g, 77 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.88– 0.93 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.28 – 1.65 (m, 24H, CH_2), 2.49– 2.51 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.59 – 2.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 4.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 2H, CH_2), 6.84 (s, 1H, S-CH).

3-(3,4-dioctylthiophen-2-yl)prop-2-ynal (**38**)

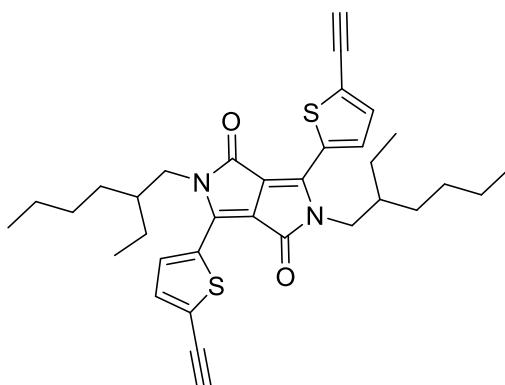


To the solution of **37** (1 eq., 0.6 g, 1.65 mmol) in dry DCM (30 mL) at 0°C was added MnO_2 (20 eq., 2.8 g, 33 mmol), the mixture was stirred at this temperature for 15 minutes, and then at r.t. for 2h. Then the mixture was filtered through celite and evaporated to dryness to give the aldehyde **38** as a yellow liquid (0.5 g, 83 %).

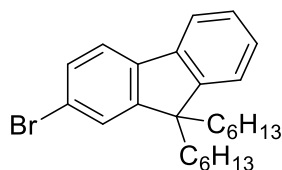
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.83– 0.94 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.25 – 1.66 (m, 24H, CH_2), 2.45– 2.57 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.65 – 2.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 7.11 (s, 1H, S-CH), 9.39 (s, 1H, COH).

HRMS (DCI/ CH_4): m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{OS}$ $[\text{M}-\text{H}]^+$ 361.2562, found: 361.2565.

di(éthynylthienyl)diketopyrrolopyrrole (**41b**)



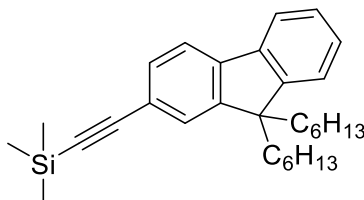
This molecule was prepared following described procedures.⁵

2-bromo-9,9-dihexyl-9H-fluorene (47) ⁶

1-Bromohexane (3 eq, 4 g, 24.48 mmol) was added to a solution of 2-bromofluorene (1eq., 2 g, 8,16 mmol) and t-BuOK (2eq., 2.7 g, 12.7 mmol) in THF (15 mL) at 0°C.

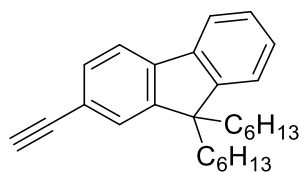
The resulting mixture was refluxed for 24h under nitrogen atmosphere. After cooling to r.t., MgSO₄ was added, the mixture was, filtered, and the solution was dried under reduced pressure to give **47** as an orange liquid (3.1 g, 92 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.54 – 0.72 (m, 4H, -CH₂), 0.79 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 0.85 – 1.52 (m, 12H, -CH₂), 1.82 - 2.07 (m, 4H, -CH₂C), 7.28 - 7.42 (m, 2H, ArH), 7.42 - 7.53 (m, 2H, ArH), 7.53 - 7.62 (m, 1H, ArH), 7.62 - 7.75 (m, 1H, ArH).

[2-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl]trimethylsilane (48) ⁷

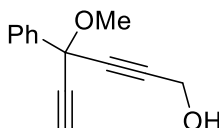
2-bromo-9,9-dihexylfluorene **47** (1eq., 3.1 g, 10.28 mmol) was dissolved in distilled diisopropylamine (150 mL) under Argon. Then, CuI (0.07 eq, 0.14 g, 0.72 mmol), Pd(O₂CCH₃)₂ (0.06 eq, 0.43 g, 0.62 mmol), PPh₃ (0.1 eq, 0.28 g, 1.02 mmol) were added to the solution. Finally, trimethylsilylacetylene (10 mL) was added to the mixture and the suspension was stirred for 2h at r.t. before being heated at 75°C in a sealed tube overnight. The solution was allowed to cool down to r.t. before being filtered off. The dark filtrate was evaporated to dryness and purified by silica gel chromatography (Pentane) to afford the expected compound **48** as a yellow oil (2.5 g, 56 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.27 - 0.38 (m, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.57 – 0.79 (m, 4H, -CH₂), 0.83 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 0.90 – 1.46 (m, 12H, -CH₂), 1.94 - 2.13 (m, 4H, -CH₂C), 7.23 - 7.50 (m, 3H, ArH), 7.48 - 7.59 (m, 2H, ArH), 7.63 - 7.79 (m, 3H, ArH).

2-ethynyl-9,9-dihexyl-9H-fluorene (46) ⁷

A solution of **48** (1eq., 1.5 g, 3.27 mmol) in a mixture of Et₂O (15 mL) and MeOH (15 mL) was treated with K₂CO₃ (1eq., 0.45 g, 3.27 mmol) at r.t. overnight. The resulting mixture was evaporated to dryness, dissolved in DCM, washed with water and the organic layer was dried over MgSO₄. After filtration, and evaporation of the solution to dryness, the product was purified by silica gel chromatography (Pentane/CHCl₃ 50 :10) to afford the expected compound **46** as a yellow liquid (1.1 g, 93 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.80 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 0.64 - 1.24 (m, 16H, -(CH₂)₄), 1.90 - 2.07 (m, 4H, -CH₂C), 3.16 (s, 1H, -C≡CH), 7.28 - 7.45 (m, 3H, ArH), 7.46 - 7.58 (m, 2H, ArH), 7.63 - 7.77 (m, 3H, ArH).

4-methoxy-4-phenylhexa-2,5-diyne-1-ol (50b)

A solution of diyne **51** (1 eq., 1 g, 5.87 mmol) in THF (20 mL) was treated at -78 °C with *n*-BuLi (0.9 eq., 2.1 mL, 5.28 mmol). The resulting mixture was stirred for 40 min at -78 °C before being added to dry paraformaldehyde (0.95 eq., 0.174 g, 5.6 mmol). The reaction mixture was stirred for 4 hours at r.t. and treated with a saturated aqueous solution of NH₄Cl and extracted with Et₂O. The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et₂O 90 :10) afforded the expected compound as a light yellow paste (0.9 g, 76 %).

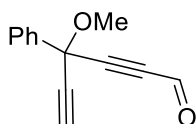
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.80 (s, 1H, C≡H), 3.53 (s, 3H, -OCH₃), 4.40 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, CH₂OH), 7.26 - 7.48 (m, 3H, Ph), 7.71 - 7.83 (m, 2H, Ph).

Partie expérimentale

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 50.81 ($-\text{CH}_2(\text{OH})$); 53.604 ($-\text{OCH}_3$); 71.55 ($>\text{C}(\text{OCH}_3)-$); 80.90($\text{C}\equiv\text{H}$); 82.72, 85.24 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 126.45, 128.45 (*o*-, *m*- C_6H_5); 128.96 (*p*- C_6H_5); 139.61 (*ipso*- C_6H_5)

HRMS (DCI/ CH_4): m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ [M] 200.08 found 200.0785

4-methoxy-4-phenylhexa-2,5-diynal (50a)



A solution of 4-methoxy-4-phenylhexa-2,5-diyn-1-ol **50b** (1 eq., 0.3 g, 1.49 mmol) in dichloromethane (15 mL) was treated at 0 °C with MnO_2 (10 eq., 1.3 g, 14.9 mmol).

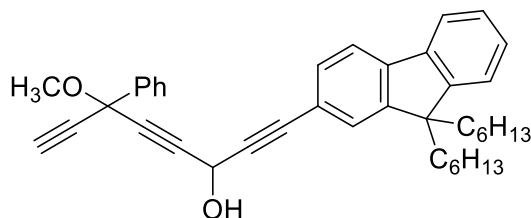
The reaction mixture was stirred 15 min at 0 °C and overnight at r.t. before filtration through celite and concentration under reduced pressure to afford the expected compound **50** as a spectroscopically pure yellow paste (0.25 g, 84 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.91 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{H}$), 3.59 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 7.51 – 7.35 (m, 3H, Ph), 7.84 – 7.69 (m, 2H, Ph), 9.32 (s, 1H, $\text{C}=\text{O}$).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 53.34 ($-\text{OCH}_3$); 75.18 ($>\text{C}(\text{OCH}_3)-$); 78.92 ($\text{C}\equiv\text{H}$); 84.05, 91.62 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 126.40, 127.65 (*o*-, *m*- C_6H_5); 129.30 (*p*- C_6H_5); 138.17 (*ipso*- C_6H_5); 175.88 ($\text{C}=\text{O}$).

HRMS (DCI/ CH_4): m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ [M-H] $^+$: 199.0764, found: 199.0759

1-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-6-methoxy-6-phenylocta-1,4,7-triyn-3-ol (52)



To a solution of **46** (1 eq., 0.45 g, 1.26 mmol) in THF (20 mL), was added *n*-BuLi (1 eq., 0.5 mL, 1.26 mmol), at -78°C. The resulting mixture was stirred for 30 min at -78°C before adding a solution of **50** (1 eq., 0.25 g, 1.26 mmol) in THF (15 mL). The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. and stirred for 4 hours (the consumption of the starting compound being followed by TLC).

Partie expérimentale

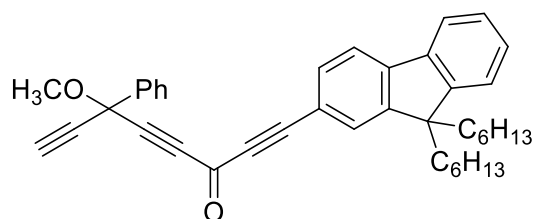
After treatment with a saturated aqueous solution of NH_4Cl and extractions with Et_2O , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ Et_2O 80 :20) afforded the expected compound **52** as a yellow liquid (0.55 g, 78 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.60 (s, 4H, $-(\text{CH}_2)$), 0.78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 1.13 – 1.28 (m, 12H, $-(\text{CH}_2)$), 1.92 - 2.03 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{C}$), 2.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, OH), 2.83 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.59 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 5.49 - 5.58 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{OH})-$), 7.34 - 7.50 (m, 8H, Fluo), 7.65 - 7.76 (m, 2H, Ph), 7.77 – 7.88 (m, 2H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 13.98 ($-\text{CH}_3$); 22.57, 23.69, 29.57, 31.50, 40.33 ($-\text{CH}_2$); 52.95 (OCH_3); 53.25 ($-\text{CH}(\text{OH})$); 55.13 (C_1 -Fluo); 75.38 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$); 81.84, 83.91, 84.02, 85.11, 86.10 ($-\text{C}\equiv\text{C}$); 119.57, 119.79, 120.08, 122.89, 126.28, 126.53, 126.89 – 127.70, 128.45, 128.99, 130.84 (C_6^- , C_7^- , C_8^- , C_9^- , C_{10}^- , C_{11}^- , C_{12}^- , C_{13}^- Fluo, *o*-, *m*-, *p*-Ph), 139.50, 140.17, 142.11 (C_3^- , C_4 -Fluo, *ipso*-Ph); 150.73 – 151.05 (C_2^- , C_5 -Fluo).

HRMS (DCI- CH_4) m/z for $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_2$ [M] found 556.3370

1-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-6-methoxy-6-phenylocta-1,4,7-triyn-3-one (49)



To the solution of **52** (1 eq., 0.5 g, 0.89 mmol) in DCM (30 mL) at 0 °C was added MnO_2 (25 eq., 1.9 g, 22.25 mmol). The mixture was stirred at this temperature for 20 minutes, and at r.t overnight. Then the mixture was filtered through celite before concentration under reduced pressure to afford the expected product **49** as a yellow liquid (0.45 g, 91 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.60 (s, 4H, $-(\text{CH}_2)$), 0.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.05 – 1.27 (m, 12H, $-(\text{CH}_2)$), 1.95 - 2.02 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{C}$), 2.92 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 7.35 - 7.52 (m, 7H, Fluo), 7.63 – 7.84 (m, 5H, Ph, Fluo).

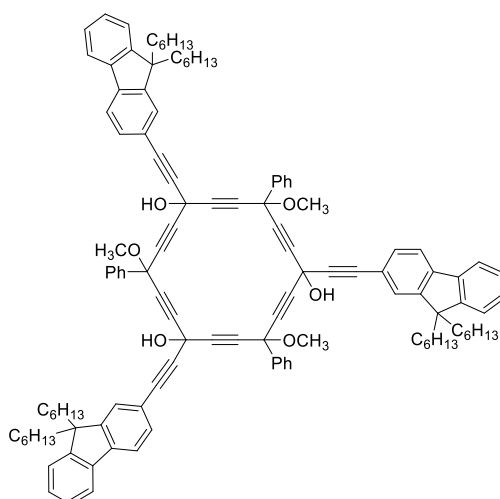
Partie expérimentale

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.97 (- CH_3) ; 22.54, 23.70, 29.76, 31.46, 40.20 (- CH_2) ; 53.71 (OCH_3) ; 55.30 (C_1 -Fluo) ; 76.81 (- $\text{C}\equiv\text{CH}$) ; 79.09, 85.12, 87.75, 89.74, 94.85 (- $\text{C}\equiv\text{C}$) ; 116.89, 119.96, 120.64, 123.04, 126.28, 126.53, 127.12, 127.99, 128.60, 128.66, 129.41 (C_6^- , C_7^- , C_8^- , C_9^- , C_{10}^- , C_{11}^- , C_{12}^- , C_{13} -Fluo, *o*-, *m*-, *p*-Ph), 132.94, 139.61, 144.82 (C_3^- , C_4 -Fluo, *ipso*-Ph) ; 151.10 ($\text{C}=\text{O}$) ; 151.13, 151.48 (C_2^- , C_5 -Fluo).

HRMS (DCI- CH_4): m/z calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_2$ [M] 554.3195 found 554.3185

IR: ν = 3305 (w, $\equiv\text{C-H}$), 2857-2955 (m, Csp 3 -H), 2929 (w, Csp 2 -H), 2191 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1627 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1451 (m, $\text{C}=\text{C}$).

1,7-bis[2-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl]-13-[2-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-3-yl)ethynyl]-4,10,16-trimethoxy-4,10,16-triphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,7,13-triol (45e)



To a solution of **49** (1 eq, 0.1 g, 0.18 mmol) in THF (40 mL) at -78°C was added LiHMDS (6 eq., 1.08 mL, 1.08 mmol). The reaction mixture was stirred for 2h and then poured into a saturated NH_4Cl aqueous solution at 0°C and extracted with Et_2O . The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ Et_2O 90 :10) gave the expected compound **45e** as a yellow paste (0.06 g, 20 %).

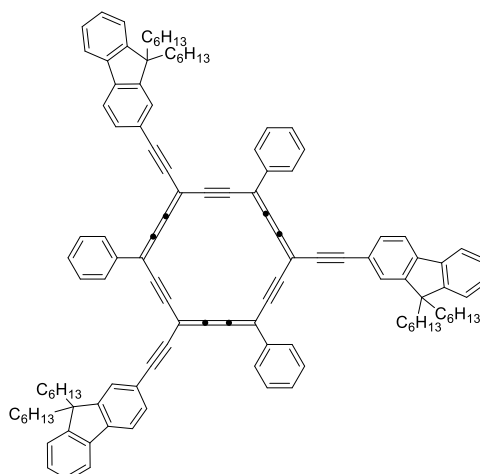
Partie expérimentale

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.61 (s, 12H, $-(\text{CH}_2)$), 0.79 (dt, $J = 11.6$ Hz, 18H, CH_3), 0.89 – 1.29 (m, 36H, $-(\text{CH}_2)$), 1.90 - 2.04 (m, 12H, $-\text{CH}_2\text{C}$), 3.64 (s, 9H, OCH_3), 7.30 - 7.41 (m, 24H, Fluo), 7.61 – 7.76 (m, 9H, Ph), 7.79 – 7.91 (m, 6H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 13.98 ($-\text{CH}_3$); 22.57, 23.69, 25.60, 29.67, 30.92 ($-\text{CH}_2$); 53.75 (OCH_3); 55.17 ($\text{C}_1\text{-Fluo}$); 79.72 - 91.50 ($-\text{C}\equiv\text{C}$); 119.55, 119.60, 120.06, 120.16, 122.93, 126.39, 126.58, 126.91, 127.78, 128.50, 131.11 (C_6^- , C_7^- , C_8^- , C_9^- , C_{10}^- , C_{11}^- , C_{12}^- , C_{13}^- Fluo, *o*-, *m*-, *p*-Ph), 139.45, 140.12, 142.33 (C_3^- , $\text{C}_4\text{-Fluo}$, *ipso*-Ph); 150.72, 151.10 (C_2^- , $\text{C}_5\text{-Fluo}$).

HRMS (MALDI-TOF/DCTB): m/z calcd for $\text{C}_{120}\text{H}_{126}\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1687.9 found 1687.2.

2-(2-{7-[2-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)ethynyl]-13-[2-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-3-yl)ethynyl]-4,10,16-triphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn-1-yl}ethynyl)-9,9-dihexyl-9H-fluorene (2d)



A solution of **45e** (1 eq., 0.1 g, 0.06 mmol) in DCM (25 mL) was treated at -78°C with SnCl_2 (10 eq., 0.115 g, 0.6 mmol), and $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (20 eq., 0.6 mL, 1.2 mmol). The reaction mixture was stirred for one hour at -78°C before treatment with 1M aqueous NaOH (1.2 mL). Then, the mixture was extracted with DCM. The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ Et_2O 80 :20), followed by washings with pentane at -78°C gave the expected compound **2d** as a dark violet solid (20 mg, 21 %).

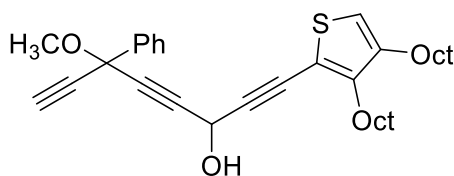
Partie expérimentale

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.76 – 1.33 (m, 66H, $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 2.15 - 2.27 (m, 12H, $-\text{CH}_2\text{C}$), 7.42 - 7.48 (m, 9H, Fluo), 7.72 – 7.78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 3H, *p*-Ph), 7.85 – 7.90 (m, 3H, Fluo), 8.05 – 8.12 (m, 15H, *m*-Ph, Fluo), 9.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 6H, *o*-Ph).

HRMS (MALDI-TOF/DCTB): m/z calcd for $\text{C}_{117}\text{H}_{114}$ [M] 1518.8944, found: 1518.8921.

UV-Visible (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 515$ nm ($\epsilon = 195\,000$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

1-(3,4-dioctylthiophen-2-yl)-6-methoxy-6-phenylocta-1,4,7-triyn-3-ol (54a)



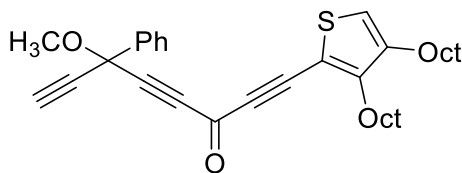
A solution of diyne **51** (1 eq., 0.1 g, 0.59 mmol) in THF (18 mL) was treated at -78 °C with *n*-BuLi (1 eq., 0.23 mL, 0.59 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at -78 °C, then, a solution of **38** (1 eq., 0.2 g, 0.59 mmol) in THF (10 mL) was added under stirring. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. and stirred for 5 hours. After treatment with a saturated aqueous solution of NH_4Cl and extractions with Et_2O , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ Et_2O 90:10) afforded the expected compound **54a** as an orange liquid (0.2 g, 64 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.88 – 0.94 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.22 – 1.64 (m, 24H, CH_2), 2.44 – 2.57 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.59 – 2.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.78 (s, 1H, OH), 2.80 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{H}$), 3.48 – 3.58 (m, 3H, $-\text{OCH}_3$), 5.50 (s, 1H, $\text{CH}(\text{OH})$), 6.88 (s, 1H, S-CH), 7.37 – 7.44 (m, 3H, Ph), 7.78 – 7.82 (m, 2H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 14.22 ($-\text{CH}_3$); 15.22 ($-\text{CH}_3$); 22.69, 28.20, 28.97, 29.28, 29.46 -29.52, 29.56, 29.77, 30.01, 30.34, 31.89, 31.92 ($-\text{CH}_2$); 52.97 ($-\text{COH}$); 53.25 ($-\text{OCH}_3$); 75.34 ($>\text{C}(\text{OCH}_3)-$); 71.60, 79.07, 80.91, 81.52, 84.07 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 90.98 ($\text{C}\equiv\text{H}$); 116.91 ($>\text{S}(\text{=C})-$); 122.21 (S-CH); 128.37, 126.60 (*o*- C_6H_5 , *m*- C_6H_5); 128.84 (*p*- C_6H_5); 139.53 (*ipso*- C_6H_5); 142.06 ($=\text{C}$); 148.27 ($=\text{C}$).

HRMS (DCI/ CH_4): m/z calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{S}$ [$\text{M}-\text{H}$] $^+$ 530.3215, found: 530.3219.

1-(3,4-dioctylthiophen-2-yl)-6-methoxy-6-phenylocta-1,4,7-triyn-3-one (53a)



To the solution of **54a** (1 eq., 0.2 g, 0.37 mmol) in DCM (15 mL) at 0°C was added MnO₂ (20 eq., 0.64 g, 7.4 mmol). The mixture was stirred at this temperature for 15 minutes, and at r.t. overnight. Then, the mixture was filtered through celite before concentration under reduced pressure to afford the expected product **53a** as a yellow liquid (0.19 g, 95 %).

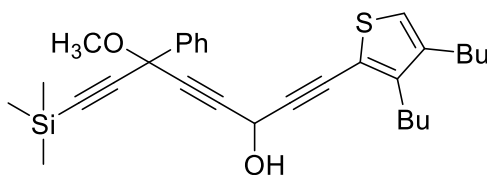
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.88 – 0.94 (m, 6H, -CH₃), 1.24 – 1.68 (m, 24H, CH₂), 2.51 – 2.56 (m, 2H, -CH₂), 2.73 – 2.77 (m, 2H, -CH₂), 2.89 (s, 1H, C≡H), 3.64 (s, 3H, -OCH₃), 7.18 (s, 1H, S-CH), 7.40 – 7.47 (m, 3H, Ph), 7.79 – 7.82 (m, 2H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 14.12 (-CH₃); 22.69(-CH₃); 28.63, 28.80, 29.23, 29.25, 29.42, 29.46, 29.75, 30.21, 31.87, 31.90 (-CH₂) ; 53.66 (-OCH₃) ; 76.69 (>C(OCH₃)-); 71.71, 79.25, 85.08, 87.61(C≡C); 89.05 (C≡H); 97.08 (>S(=C)-) ; 114.62 (S-CH); 128.18, 126.46 (*o*-C₆H₅, *m*-C₆H₅); 128.62 (*p*-C₆H₅); 129.34 (*ipso*-C₆H₅); 143.11 (=C) ; 154.47 (=C); 159.13 (C=O).

HRMS (DCI/CH₄): *m/z* calcd for C₃₅H₄₄O₂S [M-H]⁺ 529.3126, found: 529.3140.

IR: ν = 3306 (w, ≡C-H), 2854-2954 (m, Csp³-H), 2903 (w, Csp²-H), 2168 (m, C≡C), 1616 (s, C=O), 1450 (m, C=C).

1-(3,4-dibutylthiophen-2-yl)-6-methoxy-6-phenyl-8-(trimethylsilyl)octa-1,4,7-triyn-3-ol (56)



Partie expérimentale

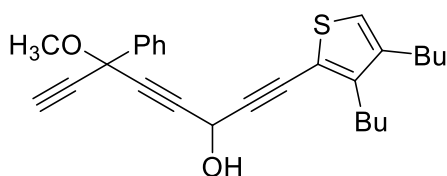
A solution of **23b** (1 eq., 0.5 g, 2.27 mmol) in THF (20 mL) was treated at -78°C with *n*-BuLi (1 eq., 1.4 mL, 2.27 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at -78°C , then, a solution of **55** (1 eq., 0.613 g, 2.27 mmol) in THF (25 mL) was added. The resulting mixture was stirred for 1h at -78°C and 1h at r.t. After treatment with a saturated aqueous solution of NH_4Cl and extractions with Et_2O , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ Et_2O 90 :10) afforded the expected compound **56** as a yellow liquid (0.6 g, 53 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.26 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.89 – 0.97 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.19 – 1.70 (m, 8H, CH_2), 2.40 (m, 1H, OH), 2.36 – 2.55 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.55 – 2.75 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 3.53 (m, 3H, $-\text{OCH}_3$), 5.50 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0, 2.1$ Hz, 1H, $-\text{CH}(\text{OH})$) 6.88 (s, 1H, SCH), 7.33 – 7.45 (m, 3H, Ph), 7.73 – 7.84 (m, 2H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ -0.24 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 14.06 ($-\text{CH}_3$); 22.53, 22.56, 27.85, 28.63 - 31.88, 32.15 ($-\text{CH}_2$); 53.05 ($-\text{COH}$); 53.07 ($-\text{OCH}_3$); 71.95 ($>\text{C}(\text{OCH}_3)-$); 78.95 – 82.24 – 83.44, 90.89, 92.31 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 101.24 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{TMS}$); 116.88 ($>\text{S}(\text{=C})-$); 122.16 ($\text{S}-\text{CH}$); 126.63, 128.34 (*o*- C_6H_5 , *m*- C_6H_5); 128.79 (*p*- C_6H_5); 139.82 (*ipso*- C_6H_5); 142.02 ($=\text{C}$); 148.11 ($=\text{C}$).

HRMS (DCI/ CH_4): *m/z* calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{SiS}$ [M] 490.2360, found: 490.2362.

1-(3,4-dibutylthiophen-2-yl)-6-methoxy-6-phenylocta-1,4,7-triyn-3-ol (**54b**)



To a solution of **56** (1 eq., 0.45 g, 0.92 mmol) in acetone (27 mL) was added AgNO_3 (0.1 eq., 15.45 mg, 0.092 mmol) and one drop of water at r.t.. The mixture was stirred for 1h30 at r.t. (followed by TLC) and then treated with brine. The aqueous layer was extracted with dichloromethane and the combined organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated under reduced pressure to give the expected product **54b** as a brown oil (0.36 g, 93 %).

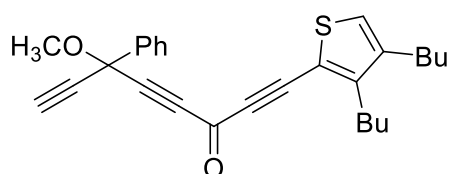
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.92 – 1.02 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.24 – 1.59 (m, 8H, $-\text{CH}_2$), 2.36 (m, 1H, OH), 2.48 – 2.75 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 2.80 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{H}$), 3.49 – 3.60 (m, 3H, $-\text{OCH}_3$), 5.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1H, $-\text{CH}(\text{OH})$), 6.94 (s, 1H, SCH), 7.32 – 7.48 (m, 3H, Ph), 7.74 – 7.85 (m, 2H, Ph).

Partie expérimentale

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.03 ($-\text{CH}_3$); 22.59, 22.61, 27.90, 28.68, 31.94, 32.23 ($-\text{CH}_2$) ; 52.74 ($-\text{COH}$) ; 53.20 ($-\text{OCH}_3$) ; 71.65 ($>\text{C}(\text{OCH}_3)-$); 75.47, 78.72, 80.82, 81.35, 84.38 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 91.22 ($\text{C}\equiv\text{H}$); 117.11 ($>\text{S}(\text{=C})-$) ; 122.15 ($\text{S}-\text{CH}$); 126.58, 128.46 ($o\text{-C}_6\text{H}_5$, $m\text{-C}_6\text{H}_5$); 128.98 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$); 139.58 ($ipso\text{-C}_6\text{H}_5$); 141.96 ($=\text{C}$) ; 148.02 ($=\text{C}$).

HRMS (DCI/ CH_4): m/z calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}$ [M] 418.1966, found: 418.1967.

1-(3,4-dibutylthiophen-2-yl)-6-methoxy-6-phenylocta-1,4,7-triyn-3-one (53b)



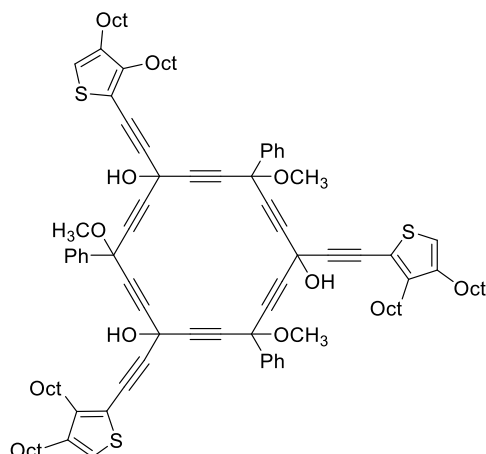
To the solution of **54b** (1 eq., 0.36 g, 0.86 mmol) in DCM (30 mL) at 0°C was added MnO_2 (24 eq., 1.8 g, 20.7 mmol). The mixture was stirred at this temperature for 15 minutes, and stirred at r.t. for 1h30. Then the mixture was filtered through celite before concentration under reduced pressure to afford the expected product **53b** as a yellow liquid (0.3 g, 83 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.83 – 1.00 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.29 – 1.66 (m, 8H, CH_2), 2.46 – 2.66 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.66 – 2.85 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.90 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{H}$), 3.64 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 7.17 (s, 1H, $\text{S}-\text{CH}$), 7.33 – 7.52 (m, 3H, Ph), 7.71 – 7.88 (m, 2H, Ph).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.96 ($-\text{CH}_3$); 22.52, 22.59, 27.86, 28.47, 31.86, 32.35 ($-\text{CH}_2$) ; 53.67 ($-\text{OCH}_3$) ; 71.63 ($>\text{C}(\text{OCH}_3)-$); 79.23, 82.69, 85.06, 87.63, 89.08 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 97.07 ($\text{C}\equiv\text{H}$); 114.64 ($>\text{S}(\text{=C})-$) ; 121.46 ($\text{S}-\text{CH}$); 126.48, 128.63 ($o\text{-C}_6\text{H}_5$, $m\text{-C}_6\text{H}_5$); 129.36 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$); 138.42 ($ipso\text{-C}_6\text{H}_5$); 143.07 ($=\text{C}$) ; 154.43 ($=\text{C}$); 159.15 ($>\text{C}=\text{O}$).

HRMS (DCI/ CH_4): m/z calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}$ [M] 416.1823, found: 416.1810.

1,7,13-tris[2-(3,4-dioctylthiophen-2-yl)ethynyl]-4,10,16-trimethoxy-4,10,16-triphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,7,13-triol (45f)



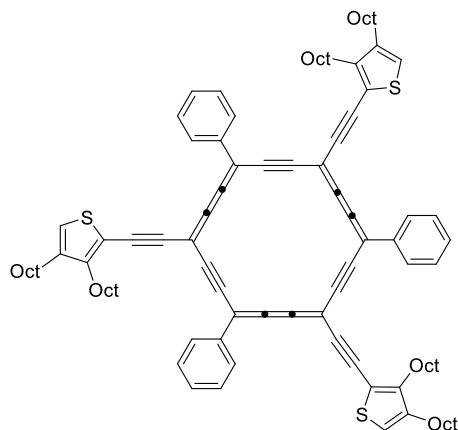
To a solution of **53a** (1 eq., 0.18 g, 0.34 mmol) in THF (60 mL) at -78°C was added LiHMDS (6 eq., 2.04 mL, 2.04 mmol). The reaction mixture was allowed to warm up slowly to r.t. during 3 hours, then poured into a NH_4Cl aqueous solution and extracted with Et_2O . The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure.

Purification by silica gel chromatography (Pentane/ Et_2O 90:10 then 80:20) allowed isolation of a fraction mainly containing the expected compound **45f** as a brown paste (0.104 g).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.84 – 0.93 (m, 18H), 1.23-1.69 (m, 78H), 2.45-2.51 (6H), 2.60-3.67 (m, 3H), 3.47-3.66 (m, 9H), 6.88 (s, 3H), 7.31-7.43 (m, 9H), 7.69-7.85 (m, 6H).

HRMS (MALDI-TOF/DCTB): m/z found for $\text{C}_{105}\text{H}_{132}\text{O}_6\text{S}_3$ $[\text{M}-\text{Na}]^+$ 1608.9.

2-(2-{7,13-bis[2-(3,4-dioctylthiophen-2-yl)ethynyl]-4,10,16-triphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn-1-yl}ethynyl)-3,4-dioctylthiophene (2e)



Partie expérimentale

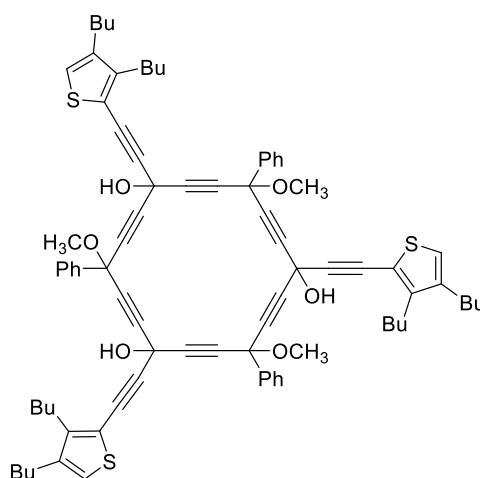
A solution of the partially purified sample of **45f** (1 eq., 0.06 g, ca 0.037 mmol) in DCM (20 mL) was treated at -78°C with SnCl₂ (20 eq., 0.14 g, 0.74 mmol). The reaction mixture was stirred for 15 min at -78 °C and allowed to warm up slowly to r.t. overnight. Then, the mixture was poured into a NH₄Cl aqueous solution and extracted with Et₂O. The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ DCM 80:20 then 70:30) and washings with pentane afforded the expected compound **2e** as a dark solid which was not pure (0.015 g, 4 % over two steps).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 0.80 – 1.82 (m, 102H, -CH₃, -CH₂-), 7.03 (s, 3H, S-CH), 7.73 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, C₆H₅), 7.93 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6H, *m*-C₆H₅), 9.44 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6H, *o*-C₆H₅).

HRMS (DCI/CH₄): *m/z* calcd for C₁₀₂H₁₂₀S₃ [M-H]⁺ 1440.8541, found: 1440.8552.

Uv-vis (CHCl₃) : λ_{max} = 519 nm (ε = 190 000 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

1,7,13-tris[2-(3,4-dibutylthiophen-2-yl)ethynyl]-4,10,16-trimethoxy-4,10,16-triphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,7,13-triol (**45g**)

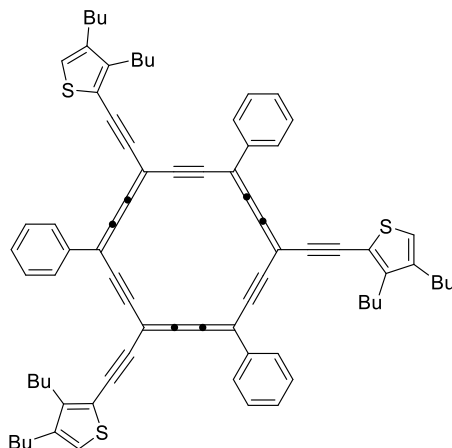


To a solution of **53b** (1 eq., 0.3 g, 0.72 mmol) in THF (50 mL) at -78°C was added LiHMDS (6 eq., 4.32 mL, 4.32 mmol). The reaction was stirred for 2h before being poured into a NH₄Cl aqueous solution at 0 °C and extracted with Et₂O. The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ Et₂O 90 :10 then 80 :20) afforded a fraction containing mainly the expected compound **45g** as a brown paste (0.22 g).

Partie expérimentale

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.80 – 1.03 (m, 18H, $-\text{CH}_3$), 1.25-1.61 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 2.44-2.64 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 3.47-3.66 (m, 9H, OCH_3), 6.88 (s, 3H, S-CH), 7.31-7.39 (m, 9H, Ph), 7.73-7.84 (m, 6H, Ph).

2-(2-{7,13-bis[2-(3,4-dibutylthiophen-2-yl)ethynyl]-4,10,16-triphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn-1-yl}ethynyl)-3,4-dibutylthiophene (2f)

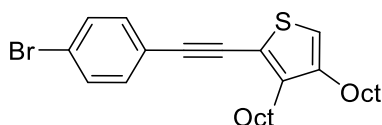


A solution of the partially purified sample of **45g** (1 eq., 0.10 g, ca 0.08 mmol) in DCM (20 mL) was treated at -78°C with SnCl_2 (20 eq., 0.30 g, 1.6 mmol) and $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (0.01 mL). The reaction mixture was stirred for 15 min at -78°C and allowed to warm up slowly to r.t. overnight. Then, the mixture was poured into a NH_4Cl aqueous solution and extracted with Et_2O . The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ DCM 90:10 then 80:20) and washings with pentane gave the expected compound **2f** as a dark violet solid (0.015 g, 4 % over two steps).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.85 – 1.57 (m, 54H, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 7.21 (s, 3H, S-CH), 7.53 – 7.57 (m, 3H, *p*- C_6H_5), 7.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 6H, *m*- C_6H_5), 9.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 6H, *o*- C_6H_5).

HRMS (MALDI-TOF/DCTB): m/z calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{S}_3$ $[\text{M}]^+$ 1104.4840 found 1104.4796

Uv-vis (CHCl_3) : λ_{max} 514 nm ($\epsilon = 177000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

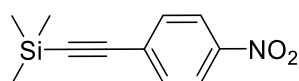
2-[2-(4-bromophenyl)ethynyl]-3,4-dioctylthiophene (23c)⁸

Ethynylthiophene **23a** (1 eq., 0.43 g, 1.35 mmol), 1-bromo-4-iodobenzene (1.2 eq., 0.435 g, 1.62 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.01 eq., 0.009 g, 0.0135 mmol), copper iodide (0.01 eq., 0.0025 g, 0.0135 mmol) and triphenylphosphine (0.02 eq., 0.007 g, 0.027 mmol) were mixed together in diethylamine (10 mL) under argon atmosphere and stirred for 12 h at r.t. The mixture was evaporated and purified by column chromatography using pentane as eluant (0.6 g, 92 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.83 - 0.97 (m, 6H, -CH₃), 1.22 - 1.43 (m, 24H, CH₂), 1.63 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4H, -CH₂), 2.52 (t, ³J_{HH} = 8.9, 6.7, 1.0 Hz, 2H, -CH₂), 2.63 - 2.77 (m, 2H, -CH₂), 6.89 (s, 1H, S-CH), 7.30 - 7.42 (m, 2H, Ph), 7.43 - 7.55 (m, 2H, Ph).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.11(-CH₃); 22.68 - 28.26(-CH₂); 29.04, 29.27, 29.40, 29.46; 29.52, 29.60, 29.77, 29.98, 31.88, 31.90 (-CH₂); 84.51(C≡C); 93.66(=C); 118.10(=C); 122.16(=C); 122.47(=C); 131.57(=C); 132.58(=C); 142.19(=C); 147.3(=C)

HRMS (DCI/CH₄): *m/z* calcd for C₂₈ H₃₉ S Br [M]⁺: 486.1950, found: 486.1956

1-trimethylsilyl-ethynyl-4-nitrobenzene 59⁹

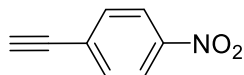
1-Bromo-4-nitrobenzene **58** (1 eq., 0.4 g, 1.98 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.05 eq, 0.069 g, 0.09 mmol), CuI (0.11 eq, 0.041 g, 0.217 mmol) were dissolved in degassed 3 :1 Et₃N/THF (12 mL) before addition of trimethylsilylacetylene (3.4 eq, 0.94 mL, 6.73 mmol). The reaction mixture was stirred at 50 °C for 17h.

After cooling to r.t., the mixture was filtered through celite before purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM 50:50) to afford the expected compound **59** as a brown paste (0.35 g, 80 %)

Partie expérimentale

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.25 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.56 – 7.74 (m, 2H, Ph), 8.14 - 8.28 (m, 2H, Ph).

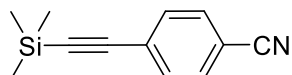
1-ethynyl-4-nitrobenzene **57**⁹



A solution of 1-trimethylsilyl-ethynyl-4-nitrobenzene **59** (1 eq., 0.3 g, 1.36 mmol) in methanol (60 mL) and DCM (10 mL) was treated with K_2CO_3 (2 eq., 0.375 g, 2.72 mmol). The reaction mixture was stirred for 4 hours at r.t. Then, it was poured over water and extracted with DCM. The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound **57** without purification as brown powder (0.19 g, 94 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 3.38 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{H}$), 7.63 – 7.69 (m, 2H, Ph), 8.19 – 8.25 (m, 2H, Ph).

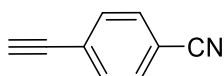
4-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]benzonitrile **62**⁹



A mixture of 4-bromo-benzonitrile **61** (1 eq., 3 g, 16.48 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.05 eq., 0.577 g, 0.82 mmol), triphenylphosphine (0.1 eq., 0.43 g, 1.64 mmol) and CuI (0.1 eq., 0.312 g, 1.64 mmol) were added to a 250 mL Schlenk tube. Degassed triethylamine (25 mL) and THF (100 mL) were then transferred into the flask. After trimethylsilylacetylene (1.6 eq., 3.65 mL, 26.36 mmol) was added, the tube was screw-capped and the reaction mixture was stirred and heated to reflux under argon for 24 hours. After cooling to r.t., the solvents were removed under vacuum and the residue was purified by column chromatography (eluent: pentane/DCM 30:10) to give **62** as a white solid (2.75 g, 84 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.54 – 7.62 (dd, 4H, Ph), 0.28 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

4-ethynylbenzonitrile (**60**)⁹



To a solution of **62** (1 eq., 2.75 g, 13.8 mmol) in a mixture of THF (30 mL) and methanol (30 mL) was added K_2CO_3 (4 eq., 8 g, 58 mmol). The resulting mixture was stirred at r.t. for 4 hours.

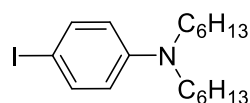
Partie expérimentale

Then the reaction mixture was poured in water, filtered to remove the undissolved K_2CO_3 , and the resulting aqueous layer was extracted with Et_2O (3×40 mL).

The combined organic layers were washed with NaCl (20 mL) and dried over anhydrous $MgSO_4$. After concentration under reduced pressure, the residue was purified by silicagel column chromatography (Pentane/DCM 80:20) to give **60** as a yellow solid (1.6 g, 92 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.57 – 7.66 (dd, 4H, Ph), 3.32(s, 1H, $C\equiv H$).

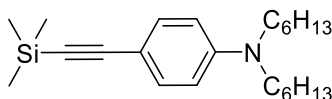
4-Iodo-N,N-dihexylaniline (**65**)¹⁰



4-Iodoaniline **64** (1 eq., 8 g, 36.5 mmol), K_2CO_3 (2 eq., 10 g, 72.35 mmol) and 1-iodohexane (3 eq., 16 mL, 108.45 mmol) were mixed in DMF (85 mL) and heated under argon for 16 h at 90 °C then 2.5 hours at 100 °C. After cooling to r.t., the reaction mixture was filtered and evaporated to dryness before addition of water. Then, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers were washed with $NaHCO_3$, dried over anhydrous Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ DCM 80 :20) afforded the expected compound **65** as a brown liquid (9 g, 64 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 0.89 – 0.96 (m, 6H, $-CH_3$), 1.28 – 1.38 (m, 12H, $-CH_2-$), 1.51 – 1.62 (m, 4H, $-NCH_2CH_2-$), 3.18 – 3.27 (m, 4H, $-NCH_2-$), 6.38 – 6.46 (m, 2H, Ph), 7.40 – 7.46 (m, 2H, Ph).

4-(trimethylsilyl)-ethynyl-N,N-dihexylaniline (**66**)¹⁰

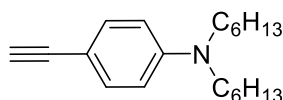


4-Iodo-N,N-dihexylaniline **65** (1 eq., 6 g, 16.79 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.06 eq., 0.655 g, 1 mmol) CuI (0.08 eq., 0.25 g, 1.34 mmol), Et_3N (40 mL) were mixed and stirred for 5 min under argon in a round-bottom flask before trimethylsilylacetylene (2 eq., 4.6 mL, 33.58 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at 45 °C overnight. After cooling, the solvent was evaporated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ DCM 80 :20) gave the expected compound **66** as a yellow liquid (5 g, 83 %).

Partie expérimentale

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.24 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.86 – 0.97 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.28 – 1.41 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.54 – 1.59 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 3.20 – 3.32 (m, 4H, $-\text{NCH}_2-$), 6.46 – 6.58 (m, 2H, Ph), 7.28 – 7.35 (m, 2H, Ph).

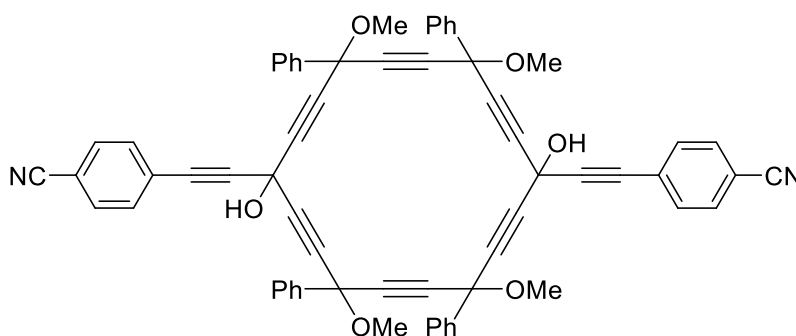
4-ethynyl-N,N-dihexylaniline (**63**)¹⁰



A solution of 4-trimethylsilyl-ethynyl-N,N-dihexylaniline **66** (1 eq., 3 g, 8.39 mmol) in a mixture of THF (50 mL) and methanol (50 mL) was treated with K_2CO_3 (1.2 eq, 1.39 g, 10.06 mmol). The reaction mixture was stirred for 5 hours at r.t. After evaporation of solvent, a purification by silica gel chromatography (Pentane/ CHCl_3 80 :20) gave the expected compound **63** as a yellow liquid (2.2 g, 91 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.86 – 0.97 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.33 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.54 – 1.63 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2.97 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{H}$), 3.21 – 3.35 (m, 4H, $-\text{NCH}_2-$), 6.49 – 6.61 (m, 2H, Ph), 7.30 – 7.40 (m, 2H, Ph).

4-(2-{10-[2-(4-cyanophenyl)ethynyl]-1,10-dihydroxy-4,7,13,16-tetramethoxy-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayn-1-yl}ethynyl)benzonitrile (**9av**)



A solution of ethynylbenzonitrile **60** (6 eq, 0.224 g, 1.74 mmol) in THF (4 mL) was treated with LiHMDS (6 eq, 1.74 mL, 1.74 mmol) at -78°C . The mixture was stirred for 20 min at -78°C and 20 min at r.t. before being added to a solution of [6]pericyclynedione **16** (1 eq., 0.19 g, 0.29 mmol) in THF (20 mL) at -78°C .

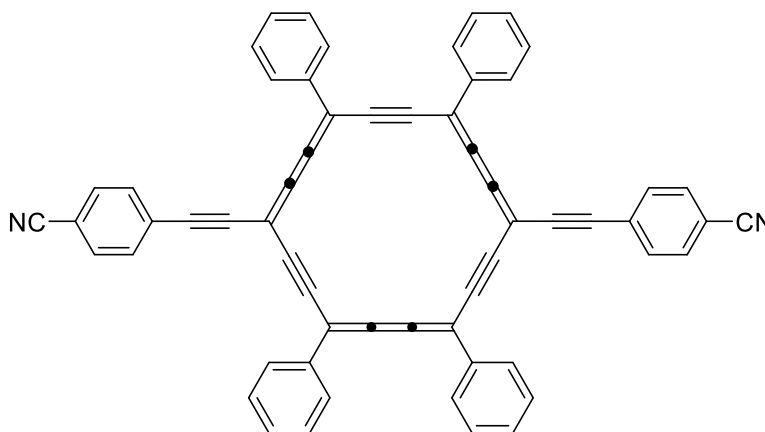
Partie expérimentale

The stirring was maintained 3 hours at r.t. before treatment with a saturated aqueous NH_4Cl solution. The aqueous layer was extracted with diethyl ether and the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ Et_2O 90 :10 then 80 :20) afforded the expected compound **9av** as a brown liquid (0.1 g, 36 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 3.40 – 3.69 (m, 12H, O- CH_3), 7.27 – 7.81 (m, 44H, *p*-,*m*-,*o*- C_6H_5 , *m*-, *o*- C_6H_4).

HRMS (MALDI-TOF /DCTB): *m/z* calculated for $\text{C}_{64}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 957.2915 found 957.2941.

4-(2-{10-[2-(4-cyanophenyl)ethynyl]-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn-1-yl}ethynyl)benzonitrile (**1at**)



A solution of the [6]pericyclynediol **9av** (1 eq., 0.1 g, 0.10 mmol) in DCM (50 mL) was treated at -78°C with SnCl_2 (10 eq., 0.19 g, 1 mmol) and $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (1 eq., 0.05 mL, 0.10 mmol). The reaction mixture was stirred for 3 hours at -78°C before treatment with 1M aqueous NaOH (0.1 mL). Then, the aqueous layer was extracted with DCM and the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ Et_2O 80:20) followed by washings with pentane, diethyl ether, DCM and THF afforded the expected compound **1at** as a dark violet solid (0.010 g, 12 %). Its very low solubility only allowed a partial characterization.

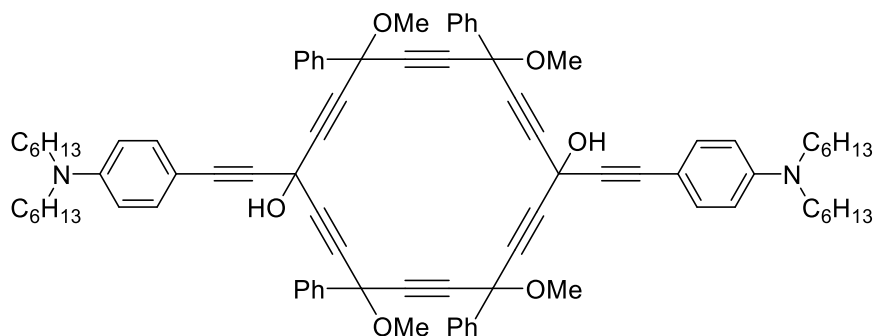
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.75 (m, 2H, *p*- C_6H_5), 8.00 (m, 8H, *m*- C_6H_4 , *m*- C_6H_5), 8.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4H, *o*- C_6H_4), 9.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4H, *o*- C_6H_5).

Partie expérimentale

HRMS (MALDI-TOF /DCTB): m/z calculated for $C_{60}H_{28}N_2[M]^+$: 776.2, found 776.6.

Uv-vis ($CHCl_3$): $\lambda_{max} = 490$ nm ($\epsilon = 98\,000$ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$).

1,10-bis({2-[4-(dihexylamino)phenyl]ethynyl})-4,7,13,16-tetramethoxy-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,10-diol (**9aw**)

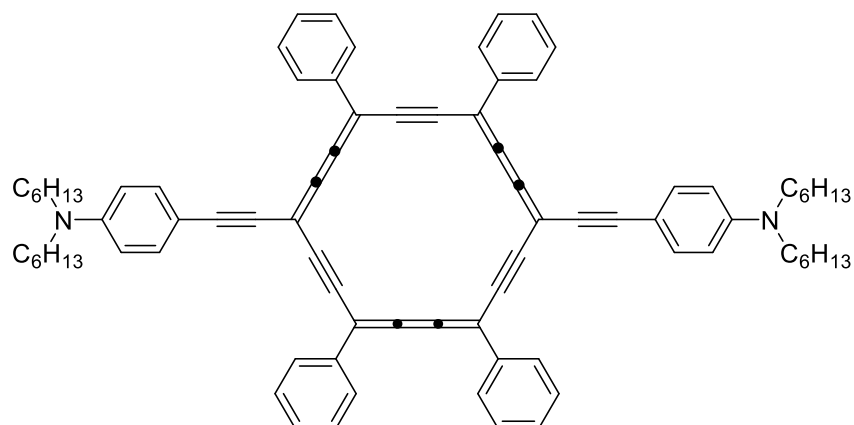


A solution of ethynyldihexylaniline **63** (6 eq., 0.125 g, 0.44 mmol) in THF (4 mL) was treated with EtMgBr (6 eq., 0.14 mL, 0.44 mmol) at 0°C. The mixture was stirred for 20 min at 0 °C and 1 hour at r.t. before being added to a solution of [6]pericyclinedione **16** (1 eq., 0.05 g, 0.07 mmol) in THF (8 mL) at 0 °C.

The stirring was maintained 2 hours at 0°C, then overnight at r.t. After treatment with H₂O, the aqueous layer was extracted with diethyl ether. The combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO₄ and evaporated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et₂O 80 :20) allowed the isolation of a fraction mainly containing the expected compound **9aw** as a brown liquid (0.03 g). This fraction was engaged in the next step without further purification.

HRMS (MALDI-TOF/DCTB): m/z calcd for $C_{86}H_{94}N_2[M]$ 1250.7, found: 1251.9

4-[2-(10-{2-[4-(dihexylamino)phenyl]ethynyl}-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn-1-yl)ethynyl]-N,N-dihexylaniline (1au)



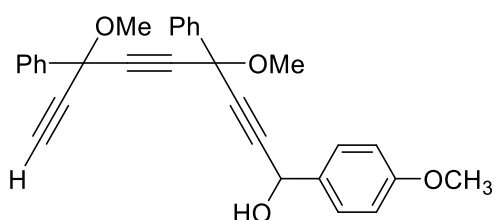
A solution of the partially purified sample of **9aw** (1 eq., 0.03 g, ca 0.024 mmol) in DCM (10 mL) was treated at -78 °C with SnCl₂ (10 eq., 0.045 g, 0.24 mmol) and HCl.Et₂O (20 eq., 0.24 mL, 0.48 mmol). The reaction mixture was stirred for one hour at -78 °C before treatment with 1M aqueous NaOH (0.48 mL). Then, the aqueous layer was extracted with DCM, and the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ Et₂O 80 :20), followed by washings with pentane at 0 °C gave the expected compound **1au** as a dark violet solid (0.008 g, 10 % over two steps). The small amount of *carbo*-benzene isolated did not allow its full characterization.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.92 (m, 12H, -CH₃), 1.27 (m, 24H, -CH₂-), 1.75 (m, 8H, -NCH₂CH₂-), 3.48 (m, 8H, -NCH₂-), 6.85 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, *m*-C₆H₄-N), 7.71 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, *p*-C₆H₅), 7.92 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, *o*-C₆H₄-N), 7.97 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 8H, *m*-C₆H₅), 9.47 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 8H, *o*-C₆H₅).

HRMS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* calcd for C₈₂ H₈₀ N₂ [M] 1092.6322, found: 1092.6322.

Uv-vis (CHCl₃) : λ_{max} = 545 nm (ε = 254 000 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

4,7-dimethoxy-1-(4-methoxyphenyl)-4,7-diphenylnona-2,5,8-triyn-1-ol (69)¹¹

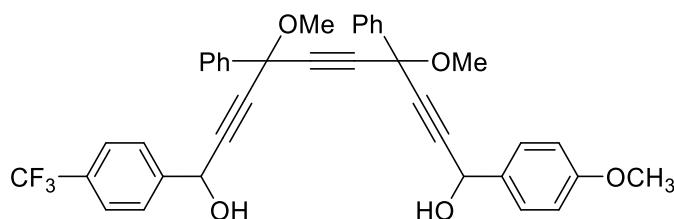


Partie expérimentale

To a solution of the triyne **20a** (1 eq., 0.40 g, 1.27 mmol) in dry THF (15 mL) under stirring at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added *n*-BuLi (1 eq., 0.51 mL, 1.27 mmol). The solution was stirred during 45 min at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ before adding a solution of anisaldehyde (1 eq., 0.15 mL, 1.27 mmol) in THF (5 mL) at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. slowly and the stirring was maintained overnight. After treatment with a saturated aqueous NH_4Cl , the aqueous layer was extracted with diethyl ether, and the combined organic layers were then washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel chromatography (pentane / Et_2O 80:20) to give the expected monool **69** (0.320 g, 56 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (bs, 1.4 Hz, 1H, OH), 2.80 (s, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 3.54 (s, 6H, C-O- CH_3), 3.83 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$), 5.56 (s, 1H, CH-OH), 6.85 – 6.95 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$), 7.32 – 7.54 (m, 8H, *m*-, *p*- C_6H_5 , *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$), 7.84 – 7.73 (m, 4H, *o*- C_6H_5).

4,7-dimethoxy-1-(4-methoxyphenyl)-4,7-diphenyl-10-[4-(trifluoromethyl)phenyl]deca-2,5,8-triyn-1,10-diol (**71**)



To a solution of the triynol **69** (1eq., 0.180 g, 0.40 mmol) in THF (8 mL) was added *n*-BuLi (2.5 eq., 0.4 mL, 1 mmol) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The resulting solution was stirred during 40 min at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and then 15 min at r.t. After cooling again at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, a solution of trifluoromethylbenzaldehyde (1.5 eq., 0.08 mL, 0.60 mmol) in THF (3 mL) was added. The temperature was allowed to warm slowly to r.t. and stirring was maintained overnight before treatment with a saturated aqueous NH_4Cl solution. The aqueous layer was extracted with diethyl ether, and the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel chromatography (Pentane/ethyl acetate 80:20) to give **71** as a pale brown paste (0.170 g, 68 %).

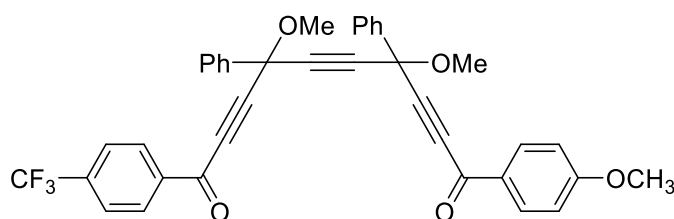
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 3.53 (m, 6H, C-O- CH_3), 3.82 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$), 5.56 (s, 1H, CH(OH)- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$), 5.64 (s, 1H, CH(OH)- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$), 6.89 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$), 7.37-7.41 (m, 6H, *m*- and *p*- C_6H_5), 7.48 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$), 7.57 – 7.83 (m, 8H, *o*, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$, *o*- C_6H_5).

Partie expérimentale

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 53.29 (C-O- CH_3); 55.39 (C_6H_4 - OCH_3); 63.51 ($\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4$ - CF_3); 64.02 ($\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4$ - OCH_3); 71.98, 72.03 (C(OCH_3)- C_6H_5); 83.29, 83.31, 84.16, 84.24, 85.01, 86.48, 87.54, 87.56($\text{C}\equiv\text{C}$); 113.98 (*m*- C_6H_4 - OCH_3); 125.43, 125.53, 126.52, 126.55, 126.91, 127.79, 128.17, 128.50, 128.54, 129.03, 129.07, 130.16, 130.41, 130.59 (*o*-, *m*-, *p*-, and *ipso*- C_6H_4 - CF_3 , *o*-, *m*-, *p*- C_6H_5 and *o*- C_6H_4 - OCH_3 , CF_3); 132.41 (*i*- C_6H_4 - OCH_3); 139.50, 139.64(*i*- C_6H_5); 159.99 (*p*- C_6H_4 - OCH_3).

^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ -62.61 (s).

4,7-dimethoxy-1-(4-methoxyphenyl)-4,7-diphenyl-10-[4-(trifluoromethyl)phenyl]deca-2,5,8-triyn-1,10-dione (15e)



To a solution of the diol **71** (1 eq., 0.17 g, 0.30 mmol) in DCM (50 mL) was added at 0 °C MnO_2 (10 eq., 0.26 g, 3 mmol). The mixture was stirred for 15 min at 0 °C and at r.t. overnight before filtration through celite. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the residue was purified by silica gel chromatography (pentane/DCM 80:20) to give spectroscopically pure **15e** (0.15 g, 80 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.69 (s, 6H, C-O- CH_3), 3.89 (s, 3H, C_6H_4 - OCH_3), 6.88 – 7.02 (m, 2H, *m*- C_6H_4 - OCH_3), 7.45 (hd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8, 7.0, 2.5$ Hz, 8H, *m*- and *p*- C_6H_5), 7.68 – 7.91 (m, 6H, *o*- C_6H_5), 8.05 – 8.26 (m, 4H, *o*-, *m*- C_6H_4 - CF_3 , *o*- C_6H_4 - OCH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 53.97, 54.02 (O- CH_3); 55.63(C_6H_4 - OCH_3); 72.14 (C(OCH_3)- C_6H_5); 83.01, 83.81, 83.84, 83.99, 85.10, 85.14, 88.23, 90.75 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.06 (*m*- C_6H_4 - OCH_3); 125.84, 125.89, 126.46, 126.48, 127.79, 128.12, 128.43, 128.83, 128.91, 129.11, 129.54, 129.66, 129.82, 132.03 (*o*-, *m*- and *p*- C_6H_5 , *o*- C_6H_4 - OCH_3 , *o*-,*m*-,*p*- C_6H_4 - CF_3 , CF_3); 138.20, 138.48, 138.88 (*i*- C_6H_5 , *i*- C_6H_4 - OCH_3 , *i*- C_6H_4 - CF_3); 164.84 (*p*- C_6H_4 - OCH_3); 175.50, 175.85 (C=O).

^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ -63.91 – (-62.18) (m).

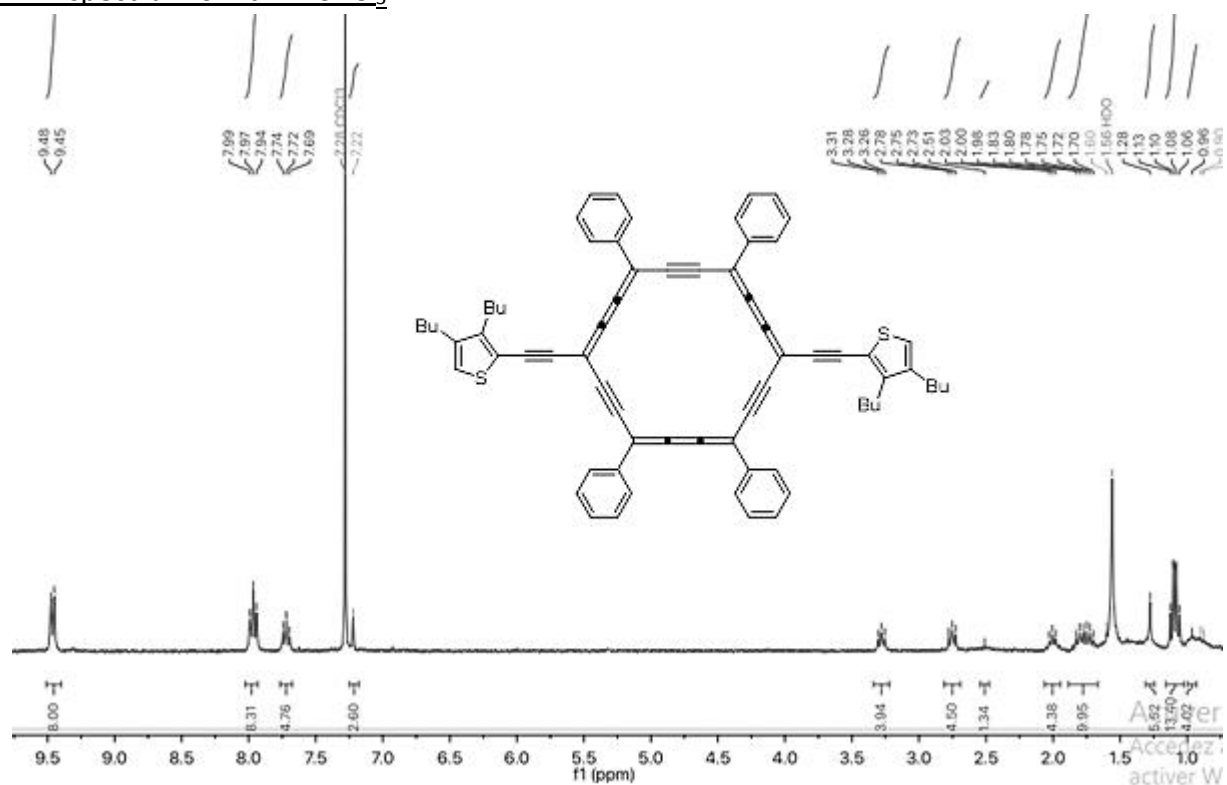
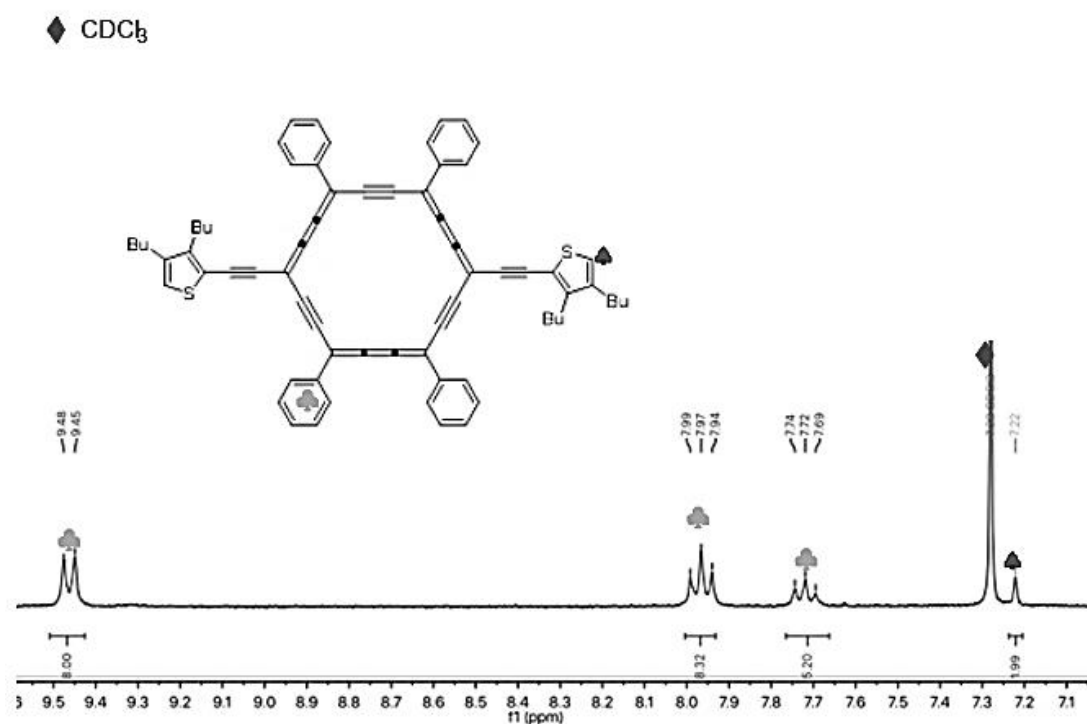
HRMS (DCI/ CH_4): m/z calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{F}_3$: 620.1811, found: 620.1811

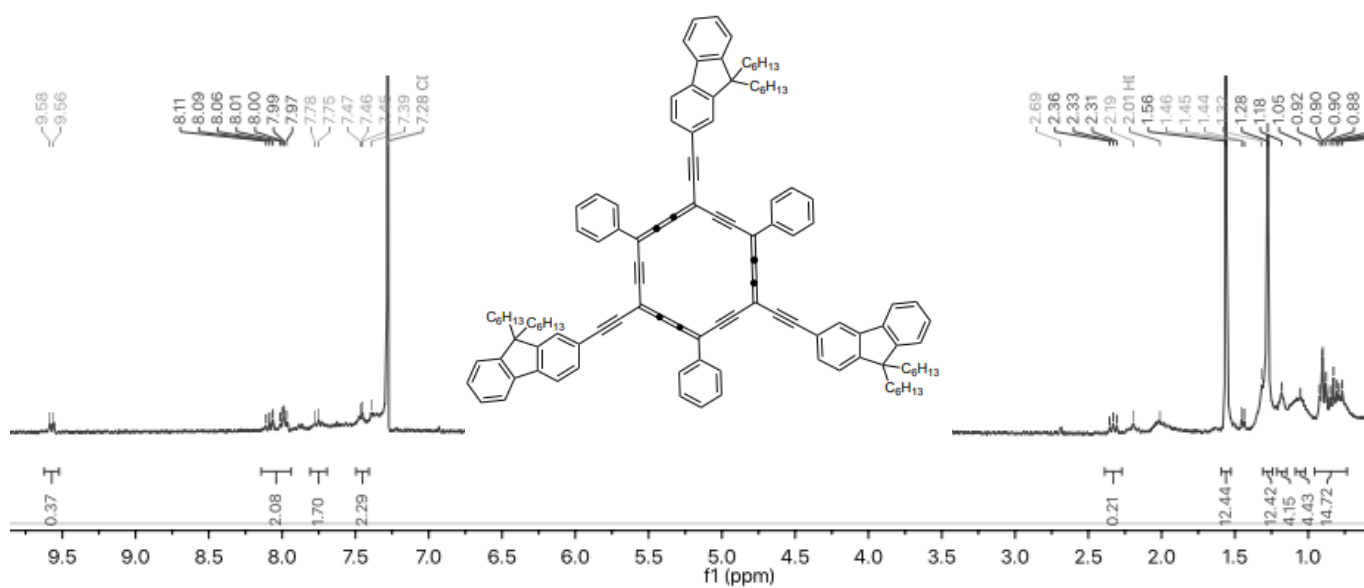
IR: $\nu = 2827$ - 2936 (m, Csp 3-H), 2901 (w, Csp 2-H), 2221 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1654 , 1596 (s, C=O), 1450 (m, C=C).

Références bibliographiques

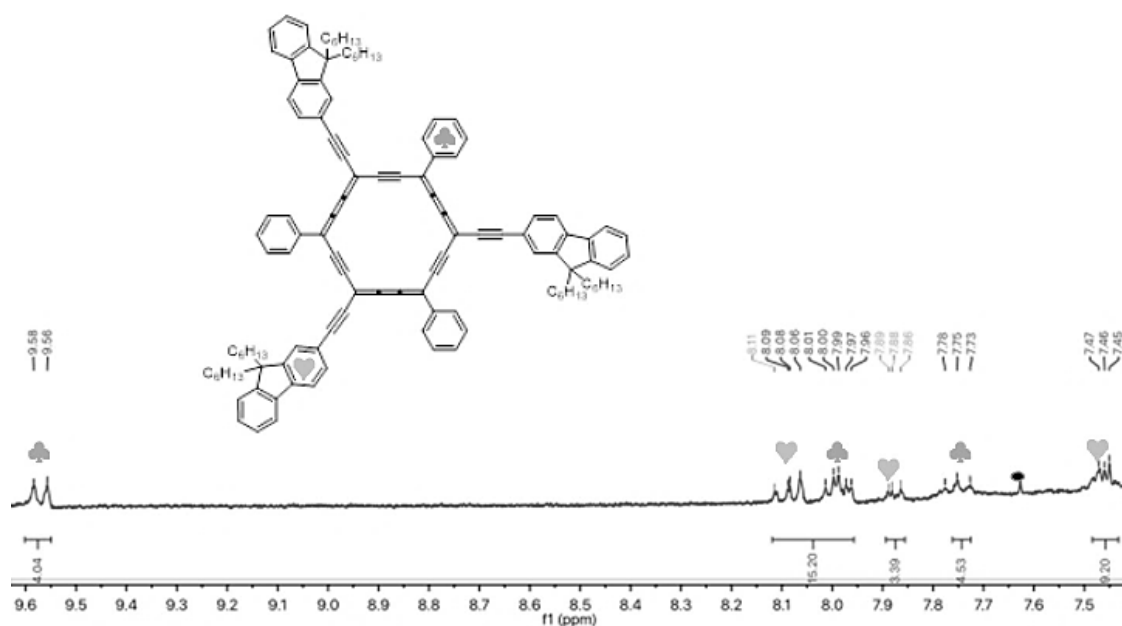
- (1) Maurette, L.; Tedeschi, C.; Sermot, E.; Soleilhavoup, M.; Hussain, F.; Donnadiou, B.; Chauvin, R. Synthesis and Stereochemical Resolution of Functional [5]Pericyclines. *Tetrahedron* **2004**, *60* (44), 10077–10098. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.07.052>.
- (2) Listunov, D.; Duhayon, C.; Poater, A.; Mazères, S.; Saquet, A.; Maraval, V.; Chauvin, R. Steric/ π -Electronic Insulation of the Carbo-Benzene Ring: Dramatic Effects of Tert-Butyl versus Phenyl Crowns on Geometric, Chromophoric, Redox, and Magnetic Properties. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (42), 10699–10710. <https://doi.org/10.1002/chem.201800835>.
- (3) Ringenbach, C.; De Nicola, A.; Ziesel, R. A Concise Modular Synthesis of 2,5-Diethynyl-3,4-Dibutyl-Thiophene-Bridged Back-to-Back Terpyridine Ligands. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (12), 4708–4719. <https://doi.org/10.1021/jo020679k>.
- (4) Van De Wetering, K.; Brochon, C.; Ngov, C.; Hadziioannou, G. Design and Synthesis of a Low Band Gap Conjugated Macroinitiator: Toward Rod–Coil Donor–Acceptor Block Copolymers. *Macromolecules* **2006**, *39* (13), 4289–4297. <https://doi.org/10.1021/ma060497i>.
- (5) Goswami, S.; Winkel, R. W.; Alarousu, E.; Ghiviriga, I.; Mohammed, O. F.; Schanze, K. S. Photophysics of Organometallic Platinum(II) Derivatives of the Diketopyrrolopyrrole Chromophore. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (50), 11735–11743. <https://doi.org/10.1021/jp509987p>.
- (6) So, G. K.-M.; Cheng, G.; Wang, J.; Chang, X.; Kwok, C.-C.; Zhang, H.; Che, C.-M. Efficient Color-Tunable Copper(I) Complexes and Their Applications in Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. – Asian J.* **2017**, *12* (13), 1490–1498. <https://doi.org/10.1002/asia.201700081>.
- (7) L. Liu, W.Y. Wong, Y.W. Lam, W.Y. Tam. , *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 360, P. 109–121.
- (8) Justin Thomas, K. R.; Velusamy, M.; Lin, J. T.; Chuen, C.-H.; Tao, Y.-T. Chromophore-Labeled Quinoxaline Derivatives as Efficient Electroluminescent Materials. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (7), 1860–1866. <https://doi.org/10.1021/cm047705a>.
- (9) Bisthiophene/triazole based 4,6-diamino-1,3,5-triazine triblock polyphiles: Synthesis, self-assembly and metal binding properties | Request PDF https://www.researchgate.net/publication/333154581_Bisthiophenetriazole_based_46-diamino-135-triazine_triblock_polyphiles_Synthesis_self-assembly_and_metal_binding_properties (accessed Sep 25, 2020). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.038>.
- (10) Susumu, K.; Fisher, J. A. N.; Zheng, J.; Beratan, D. N.; Yodh, A. G.; Therien, M. J. Two-Photon Absorption Properties of Proquinoidal D-A-D and A-D-A Quadrupolar Chromophores. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (22), 5525–5539. <https://doi.org/10.1021/jp2000738>.
- (11) Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Chauvin, R. Functional Carbo-Butadienes: Nonaromatic Conjugation Effects through a 14-Carbon, 24- π -Electron Backbone. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (2), 483–492. <https://doi.org/10.1002/chem.201303169>.

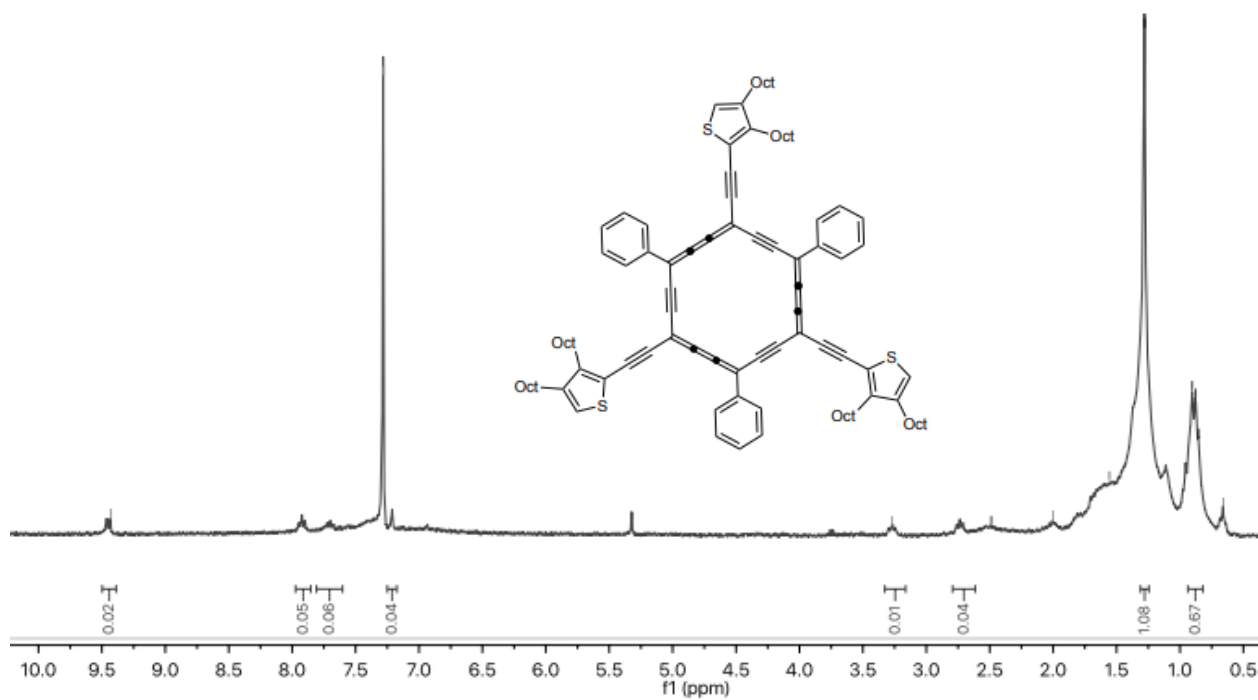
ANNEXES

^1H NMR spectrum of **1ar** in CDCl_3  ^1H NMR spectrum of the aromatic zone of **1ar** in CDCl_3 

^1H NMR spectrum of **2d** in CDCl_3  ^1H NMR spectrum of the aromatic zone of **2d** in CDCl_3

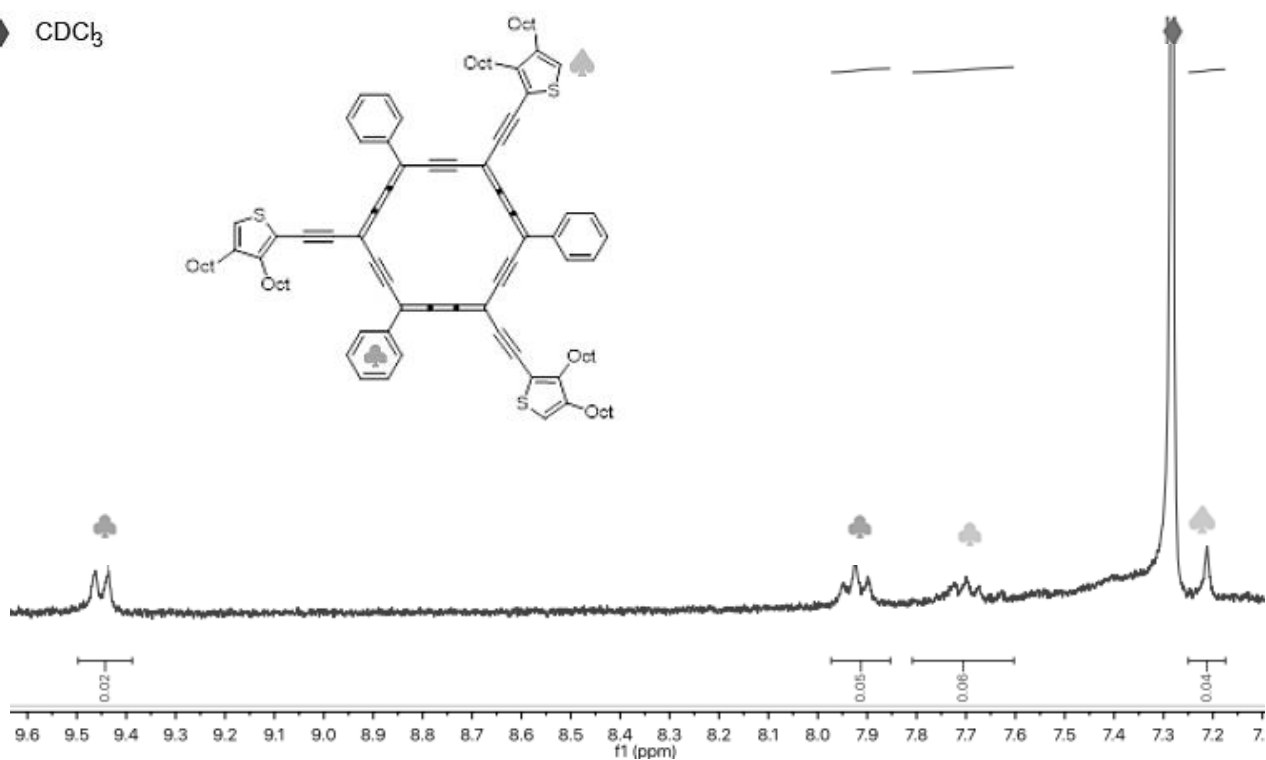
• impureté

 ^1H NMR spectrum of **2e** in CDCl_3

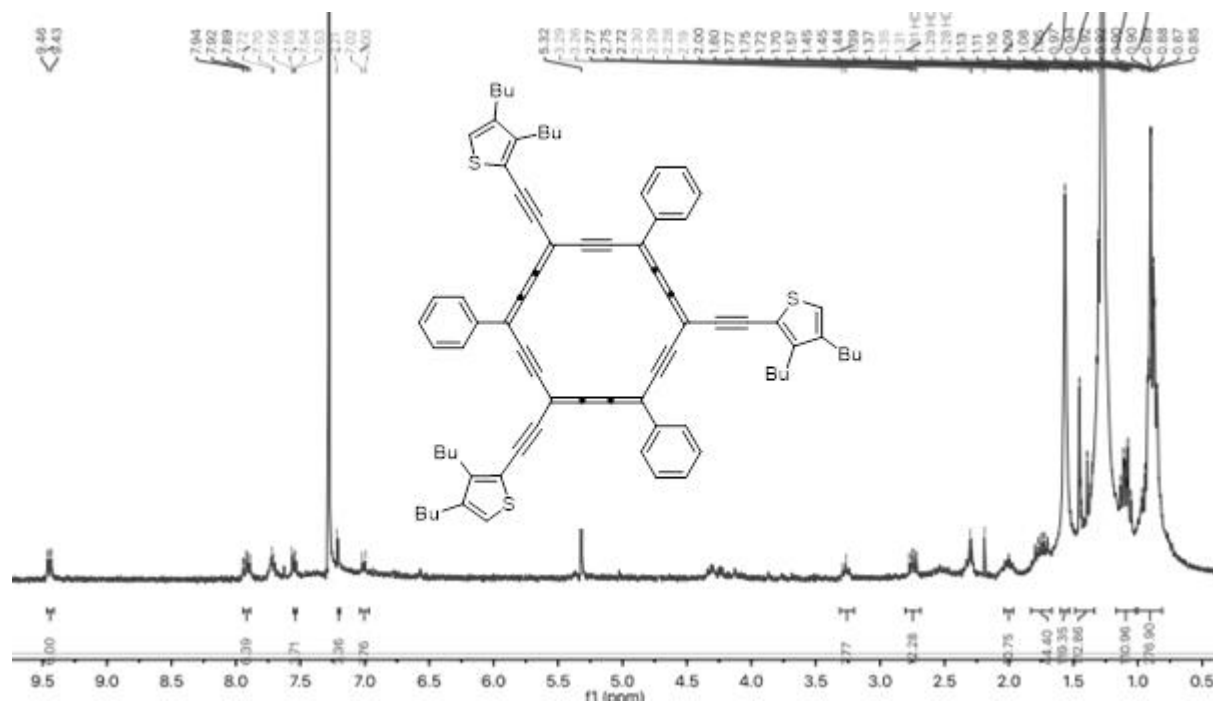


^1H NMR spectrum of the aromatic zone of **2e** in CDCl_3

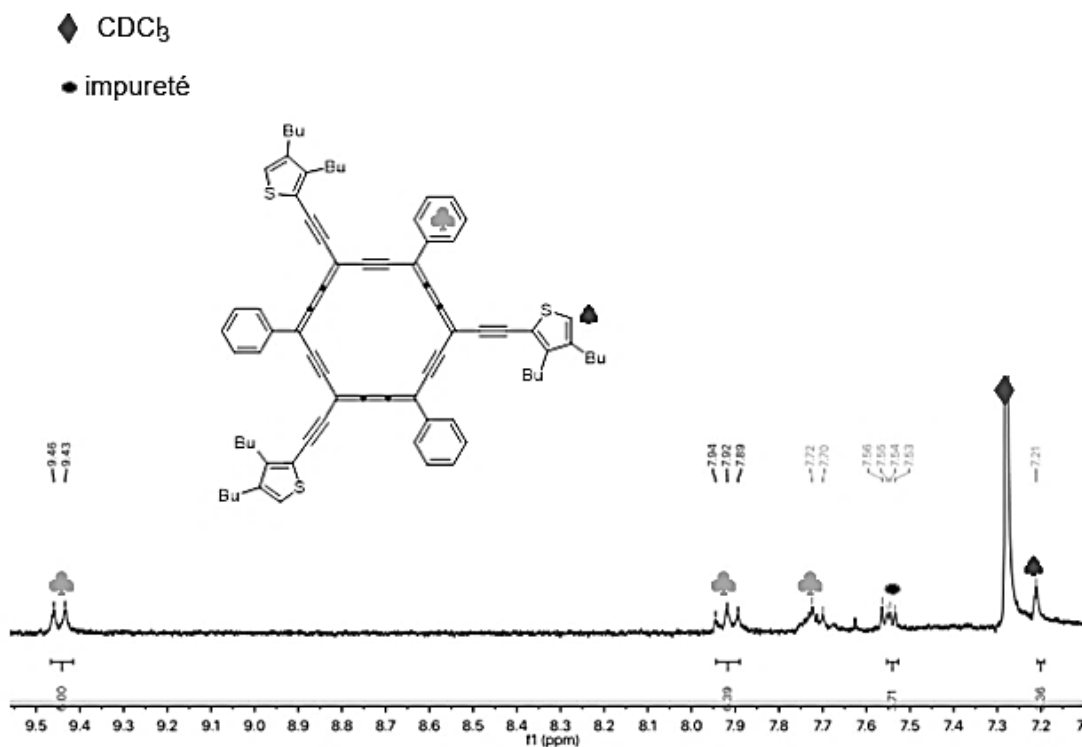
◆ CDCl_3



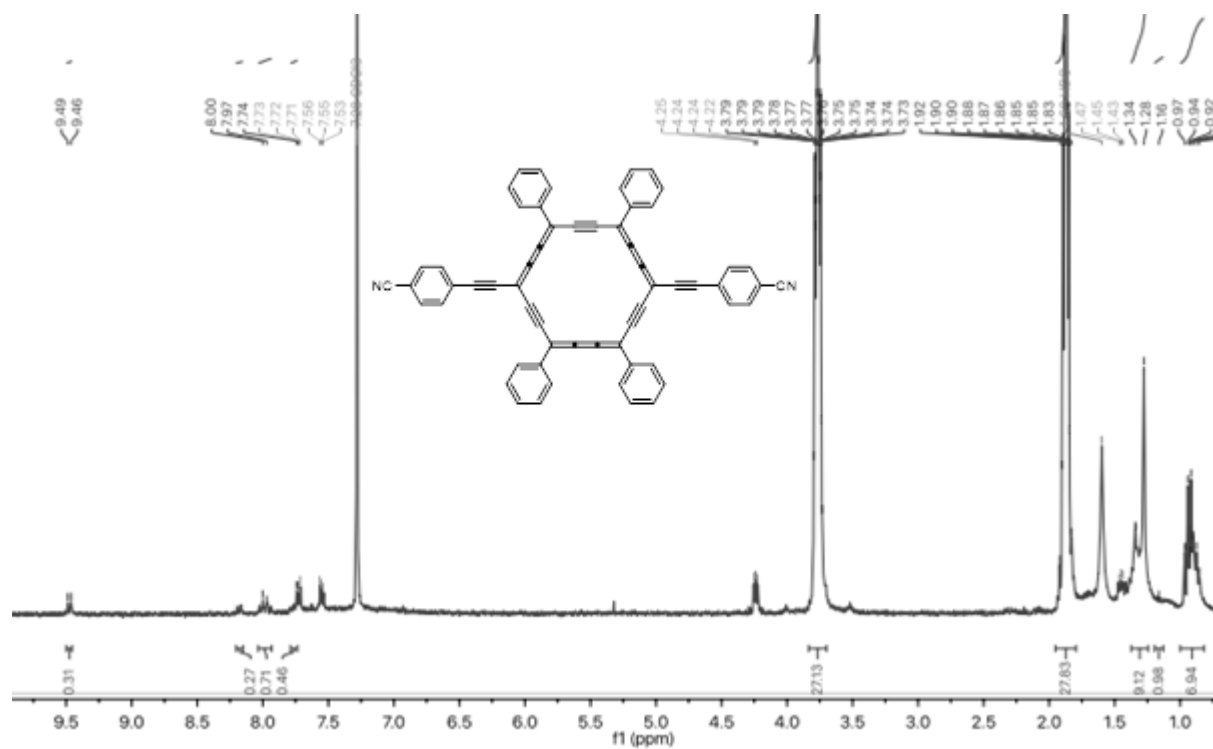
^1H NMR spectrum of **2f** in CDCl_3



^1H NMR spectrum of the aromatic zone of **2f** in CDCl_3

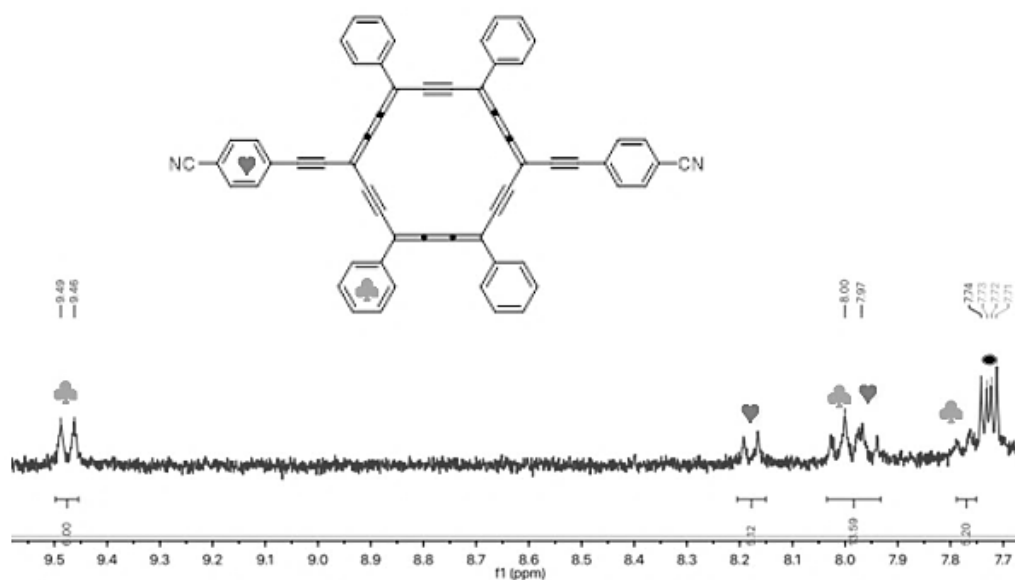


^1H NMR spectrum of **1at** in CDCl_3

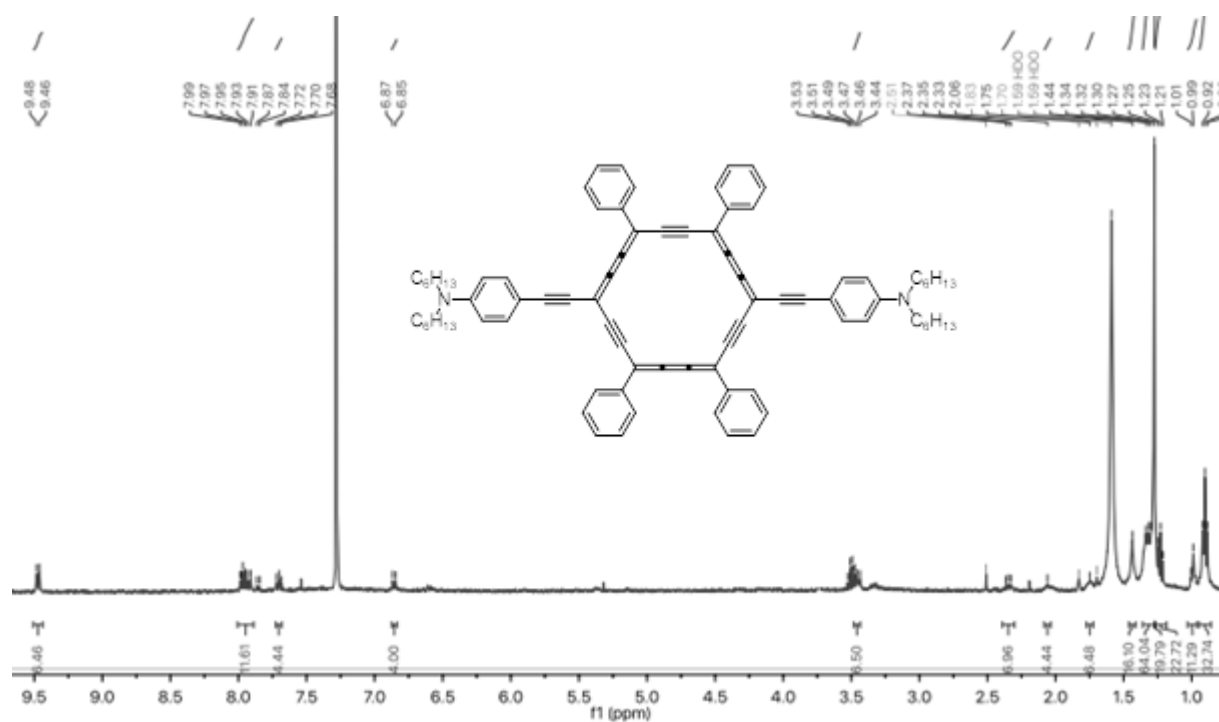


^1H NMR spectrum of the aromatic zone of **1at** in CDCl_3

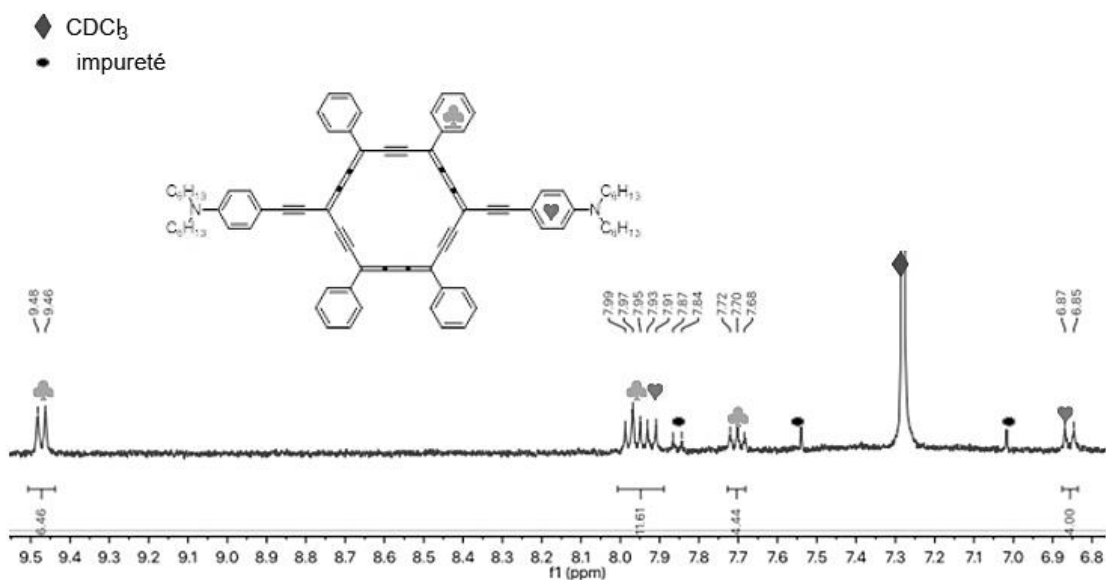
● impureté



^1H NMR spectrum of **1au** in CDCl_3



^1H NMR spectrum of the aromatic zone of **1au** in CDCl_3



Crystallographic data for 1ap**a. Crystal structure determination**

Data collection was performed on a high flux microfocus Rigaku FRX rotating anode at the copper $k\alpha$ wavelength equipped with a Dectris Pilatus 200 K hybrid detector at low temperature. The diffractive power of the crystals was quite low for this small crystal. The structure was solved using SUPERFLIP, and refined by means of least-squares procedures on F using the programs of the PC version of CRYSTALS. Atomic scattering factors were taken from the international tables for X-ray crystallography. Absorption correction was performed by using a multiscan procedure. All non hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were refined using a riding model. Restraints and constraints were applied on a disordered CF₃ group.

b. Crystallographic data and refinement parameters for 1ap**i. Crystal Data for 1ap**

CCDC depository no: CCDC 1895113. Original sample name: MarwaMC11 -290318.

$$a = 6.26760(10) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 16.5031(3) \text{ \AA} \quad \beta = 92.5300(10)^\circ$$

$$c = 19.6608(3) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$$

Volume	2031.63(6) Å ³	Crystal class	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁	<i>Z</i> =	2
Formula	C ₅₂ H ₃₆ F ₆	<i>M_r</i>	774.85
Cell determined from	7568 reflections	Cell ϑ range =	4 - 73°
Temperature	100 K		
Shape	stick		
Colour	dark red	Size	0.01 × 0.02 × 0.18 mm
<i>D_x</i>	1.27	F000	804.000
μ	0.757 mm ⁻¹		
Absorption correction	multi-scan		
<i>T_{min}</i>	0.82	<i>T_{max}</i>	0.99

ii. Data collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω
scans	Reflections measured
	16000
Independent reflections	6630
<i>R_{int}</i>	0.0283

ϑ_{\max}	73.1052
$h =$	-7 \rightarrow 7
$k =$	-17 \rightarrow 20
$l =$	-24 \rightarrow 24

iii. Refinement

$\Delta\rho_{\min} =$	-0.21 e \AA^{-3}
$\Delta\rho_{\max} =$	0.32 e \AA^{-3}
Reflections used	5656
Cutoff: $I >$	3.00 $\sigma(I)$
Parameters refined	548
$S =$	1.10
R -factor	0.037
weighted R -factor	0.046
Δ/σ_{\max}	0.0006
Flack parameter	0.39(13)
Refinement on	F
$w =$	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
$w' =$	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots + P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$,
	where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1} =$	3.53 1.18 2.61

iv. Parameters

Label	X	Y	Z	$U_{iso/equiv}$	Occupancy
F1	1.0580(3)	0.08722(12)	0.75774(7)	0.0610	1.0000
F2	1.3407(2)	0.13162(17)	0.80553(7)	0.0808	1.0000
F3	1.1079(4)	0.21300(12)	0.76069(10)	0.0848	1.0000
C1	0.7089(3)	0.16824(12)	1.05149(9)	0.0248	1.0000
C2	0.5291(3)	0.21636(13)	1.05746(9)	0.0250	1.0000
C3	0.3732(3)	0.25996(13)	1.06489(9)	0.0255	1.0000
C4	0.2000(3)	0.31075(12)	1.07322(9)	0.0239	1.0000
C5	0.0903(3)	0.30413(13)	1.13200(10)	0.0259	1.0000
C6	-0.0078(3)	0.29925(13)	1.18457(10)	0.0269	1.0000
C7	-0.1165(3)	0.29512(13)	1.24343(9)	0.0265	1.0000
C8	-0.0524(3)	0.23922(13)	1.29349(10)	0.0255	1.0000
C9	-0.0047(3)	0.19395(13)	1.34048(9)	0.0258	1.0000
C10	0.0557(3)	0.14275(13)	1.39417(9)	0.0276	1.0000
C11	0.2314(3)	0.09347(14)	1.38763(9)	0.0284	1.0000
C12	0.3900(3)	0.05142(14)	1.38103(9)	0.0287	1.0000
C13	0.5747(3)	0.00697(14)	1.37476(10)	0.0276	1.0000
C14	0.6879(3)	0.01696(13)	1.31632(10)	0.0277	1.0000
C15	0.7910(3)	0.02562(14)	1.26552(10)	0.0288	1.0000
C16	0.9119(3)	0.03143(13)	1.20837(9)	0.0264	1.0000
C17	0.8460(3)	0.08250(13)	1.15581(10)	0.0275	1.0000
C18	0.7824(3)	0.12351(13)	1.10672(9)	0.0259	1.0000
C19	0.8191(3)	0.16356(12)	0.98621(10)	0.0245	1.0000
C20	1.0230(3)	0.12978(13)	0.98437(10)	0.0273	1.0000
C21	1.1246(3)	0.12339(13)	0.92346(10)	0.0302	1.0000
C22	1.0239(3)	0.15120(14)	0.86351(10)	0.0304	1.0000
C23	0.8196(3)	0.18508(15)	0.86458(10)	0.0326	1.0000
C24	0.7195(3)	0.19122(14)	0.92583(10)	0.0289	1.0000
C25	1.1324(4)	0.14689(16)	0.79720(11)	0.0375	1.0000
C26	0.1435(3)	0.37591(13)	1.01989(9)	0.0259	1.0000
C27	0.1792(4)	0.34410(14)	0.94819(10)	0.0326	1.0000
C28	0.2907(3)	0.44876(13)	1.03497(11)	0.0310	1.0000
C29	-0.0903(3)	0.40181(14)	1.02434(11)	0.0316	1.0000
C30	-0.3005(3)	0.35273(14)	1.25830(10)	0.0300	1.0000
C31	-0.3573(4)	0.40573(16)	1.19636(11)	0.0375	1.0000
C32	-0.2264(4)	0.40686(16)	1.31836(11)	0.0403	1.0000
C33	-0.4968(3)	0.30246(18)	1.27663(12)	0.0415	1.0000

Annexes

C34	-0.0656(3)	0.14177(14)	1.45711(10)	0.0296	1.0000
C35	-0.2596(3)	0.18274(16)	1.46011(11)	0.0356	1.0000
C36	-0.3741(4)	0.18043(17)	1.51905(12)	0.0435	1.0000
C37	-0.2958(4)	0.13719(19)	1.57507(11)	0.0468	1.0000
C38	-0.1021(4)	0.09731(19)	1.57279(11)	0.0463	1.0000
C39	0.0118(4)	0.09982(16)	1.51458(10)	0.0377	1.0000
C41	0.6534(3)	0.04863(13)	1.42926(10)	0.0285	1.0000
C42	0.5331(4)	0.06465(16)	1.48492(12)	0.0413	1.0000
C43	0.6087(5)	0.11552(18)	1.53606(13)	0.0510	1.0000
C44	0.8053(4)	0.15214(16)	1.53258(12)	0.0435	1.0000
C45	0.9295(4)	0.13588(18)	1.47780(13)	0.0476	1.0000
C46	0.8549(4)	0.08360(17)	1.42691(12)	0.0409	1.0000
C47	1.1035(3)	0.01952(13)	1.20268(10)	0.0281	1.0000
C48	1.1387(4)	0.08643(15)	1.24517(11)	0.0372	1.0000
C49	1.3185(4)	0.13481(16)	1.23910(12)	0.0425	1.0000
C50	1.4628(4)	0.11737(15)	1.19009(11)	0.0379	1.0000
C51	1.4302(3)	0.05157(15)	1.14764(11)	0.0348	1.0000
C52	1.2540(3)	0.00250(15)	1.15439(11)	0.0322	1.0000
F6	-0.3568(4)	0.06087(18)	1.67881(13)	0.0636	0.6500
F5	-0.3645(8)	0.18666(19)	1.6816(2)	0.0864	0.6500
F40	-0.5735(15)	-0.0895(4)	1.6334(5)	0.0618	0.3500
F4	-0.6152(6)	-0.1181(4)	1.6291(2)	0.0870	0.6500
C40	-0.4114(15)	-0.1264(5)	1.6417(4)	0.0381	0.6500
C400	-0.440(3)	-0.1515(11)	1.6313(9)	0.0515	0.3500

Annexes

F60	-0.5689(9)	-0.2150(3)	1.6381(2)	0.0632	0.3500
F50	-0.3310(8)	-0.1483(6)	1.6912(3)	0.0804	0.3500
H201	1.0951(3)	0.11023(13)	1.02670(10)	0.0350	1.0000
H211	1.2644(3)	0.10116(13)	0.92125(10)	0.0394	1.0000
H231	0.7514(3)	0.20286(15)	0.82129(10)	0.0421	1.0000
H241	0.5764(3)	0.21387(14)	0.92811(10)	0.0379	1.0000
H271	0.1438(4)	0.38899(14)	0.91447(10)	0.0501	1.0000
H272	0.0923(4)	0.29555(14)	0.93914(10)	0.0523	1.0000
H273	0.3308(4)	0.33059(14)	0.94532(10)	0.0511	1.0000
H281	0.2555(3)	0.48934(13)	1.00035(11)	0.0515	1.0000
H282	0.2700(3)	0.46812(13)	1.08153(11)	0.0521	1.0000
H283	0.4411(3)	0.42987(13)	1.03206(11)	0.0515	1.0000
H293	-0.1186(3)	0.44280(14)	0.98845(11)	0.0508	1.0000
H292	-0.1129(3)	0.42592(14)	1.07040(11)	0.0511	1.0000
H291	-0.1912(3)	0.35431(14)	1.01678(11)	0.0517	1.0000
H311	-0.4767(4)	0.44055(16)	1.20820(11)	0.0586	1.0000
H312	-0.4009(4)	0.37158(16)	1.15566(11)	0.0588	1.0000
H313	-0.2319(4)	0.43956(16)	1.18626(11)	0.0579	1.0000
H321	-0.3402(4)	0.44426(16)	1.33026(11)	0.0658	1.0000
H322	-0.1981(4)	0.37147(16)	1.35928(11)	0.0654	1.0000
H323	-0.0967(4)	0.43739(16)	1.30733(11)	0.0651	1.0000
H333	-0.6130(3)	0.34036(18)	1.28698(12)	0.0660	1.0000
H332	-0.4597(3)	0.26865(18)	1.31673(12)	0.0661	1.0000
H331	-0.5396(3)	0.26859(18)	1.23668(12)	0.0664	1.0000
H351	-0.3105(3)	0.21267(16)	1.42054(11)	0.0441	1.0000
H361	-0.5089(4)	0.20826(17)	1.52081(12)	0.0564	1.0000
H381	-0.0504(4)	0.06977(19)	1.61281(11)	0.0570	1.0000
H391	0.1477(4)	0.07194(16)	1.51249(10)	0.0476	1.0000
H421	0.3949(4)	0.04028(16)	1.48786(12)	0.0527	1.0000
H431	0.5256(5)	0.12484(18)	1.57573(13)	0.0612	1.0000
H441	0.8555(4)	0.18808(16)	1.56885(12)	0.0538	1.0000
H451	1.0686(4)	0.16195(18)	1.47422(13)	0.0589	1.0000
H461	0.9479(4)	0.07186(17)	1.38858(12)	0.0519	1.0000
H481	1.0350(4)	0.09832(15)	1.27984(11)	0.0472	1.0000
H491	1.3430(4)	0.18033(16)	1.26998(12)	0.0531	1.0000
H501	1.5862(4)	0.15306(15)	1.18558(11)	0.0467	1.0000
H511	1.5297(3)	0.04110(15)	1.11234(11)	0.0436	1.0000
H521	1.2353(3)	0.04532(15)	1.12453(11)	0.0427	1.0000

v. Thermal Parameters

Label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
F1	0.0719(10)	0.0721(12)	0.0399(7)	0.0230(8)	0.0121(7)	0.0072(9)
F2	0.0341(8)	0.172(2)	0.0367(7)	0.0136(11)	0.0114(6)	0.0023(10)
F3	0.1365(17)	0.0587(12)	0.0647(11)	-0.0233(9)	0.0676(12)	-0.0237(12)
C1	0.0243(9)	0.0244(11)	0.0260(9)	0.0005(8)	0.0029(7)	0.0005(8)
C2	0.0281(9)	0.0248(10)	0.0222(8)	0.0000(7)	0.0014(7)	0.0020(8)
C3	0.0270(9)	0.0283(11)	0.0212(8)	-0.0017(8)	0.0024(7)	0.0005(8)
C4	0.0242(9)	0.0222(10)	0.0252(9)	0.0016(8)	0.0015(7)	-0.0002(7)
C5	0.0266(9)	0.0242(10)	0.0265(9)	-0.0001(8)	-0.0013(7)	-0.0025(8)
C6	0.0255(9)	0.0257(10)	0.0292(9)	0.0010(8)	-0.0024(7)	-0.0023(8)
C7	0.0268(9)	0.0288(11)	0.0238(9)	0.0033(8)	-0.0001(7)	0.0006(8)
C8	0.0242(9)	0.0291(11)	0.0236(9)	0.0032(8)	0.0034(7)	0.0006(8)
C9	0.0253(9)	0.0286(11)	0.0238(9)	0.0028(8)	0.0044(7)	0.0020(8)
C10	0.0304(10)	0.0283(11)	0.0241(9)	0.0015(8)	0.0004(7)	0.0026(8)
C11	0.0320(10)	0.0299(11)	0.0232(9)	-0.0019(8)	0.0022(7)	0.0030(9)
C12	0.0333(11)	0.0325(12)	0.0204(9)	-0.0018(8)	0.0006(7)	0.0010(9)
C13	0.0288(10)	0.0292(11)	0.0247(9)	0.0017(8)	0.0007(8)	0.0012(8)
C14	0.0296(10)	0.0274(11)	0.0258(9)	-0.0006(8)	-0.0020(7)	-0.0023(8)
C15	0.0331(10)	0.0277(11)	0.0253(9)	0.0007(8)	-0.0019(8)	-0.0006(8)
C16	0.0327(10)	0.0235(10)	0.0228(8)	0.0001(8)	0.0012(7)	0.0022(8)
C17	0.0312(10)	0.0264(11)	0.0253(9)	0.0019(8)	0.0057(7)	-0.0008(8)
C18	0.0263(9)	0.0267(11)	0.0252(9)	0.0020(8)	0.0057(7)	-0.0014(8)
C19	0.0253(9)	0.0205(10)	0.0280(9)	0.0004(8)	0.0051(7)	0.0012(7)
C20	0.0279(9)	0.0237(10)	0.0306(9)	-0.0026(8)	0.0029(7)	-0.0004(8)
C21	0.0291(10)	0.0270(11)	0.0350(10)	0.0020(9)	0.0074(8)	0.0009(8)
C22	0.0332(10)	0.0298(11)	0.0287(9)	0.0052(9)	0.0062(8)	0.0040(8)
C23	0.0301(10)	0.0415(13)	0.0262(9)	0.0024(9)	0.0015(8)	0.0030(9)
C24	0.0251(9)	0.0341(12)	0.0275(9)	-0.0013(9)	0.0020(7)	0.0001(8)
C25	0.0399(12)	0.0422(14)	0.0309(10)	0.0069(10)	0.0060(9)	0.0011(10)
C26	0.0269(10)	0.0243(10)	0.0266(9)	-0.0029(8)	0.0010(7)	-0.0022(8)
C27	0.0404(11)	0.0289(11)	0.0287(10)	-0.0056(9)	0.0025(8)	-0.0010(9)
C28	0.0335(10)	0.0251(11)	0.0345(10)	-0.0036(8)	0.0010(8)	-0.0001(8)
C29	0.0269(10)	0.0329(12)	0.0351(10)	-0.0084(9)	0.0026(8)	-0.0047(8)
C30	0.0283(10)	0.0348(12)	0.0269(9)	0.0003(9)	0.0022(7)	-0.0053(9)
C31	0.0368(11)	0.0439(14)	0.0320(10)	-0.0017(10)	0.0038(8)	-0.0121(10)

C32	0.0466(13)	0.0417(14)	0.0329(10)	0.0062(10)	0.0039(9)	-0.0132(11)
C33	0.0249(10)	0.0565(16)	0.0434(12)	-0.0054(11)	0.0040(9)	-0.0037(10)
C34	0.0320(10)	0.0304(11)	0.0263(9)	0.0036(8)	0.0010(7)	0.0091(9)
C35	0.0328(10)	0.0442(14)	0.0299(10)	0.0021(10)	0.0035(8)	0.0042(10)
C36	0.0323(11)	0.0619(17)	0.0370(12)	0.0142(12)	0.0084(9)	0.0092(11)
C37	0.0407(12)	0.0729(19)	0.0274(10)	0.0130(12)	0.0081(9)	0.0251(13)
C38	0.0465(13)	0.0658(18)	0.0263(10)	-0.0036(11)	-0.0005(9)	0.0132(12)
C39	0.0408(11)	0.0474(14)	0.0250(10)	-0.0015(10)	0.0007(8)	0.0019(10)
C41	0.0331(10)	0.0277(11)	0.0245(9)	0.0009(8)	-0.0003(7)	-0.0007(8)
C42	0.0455(13)	0.0414(14)	0.0377(12)	-0.0101(11)	0.0101(9)	-0.0071(11)
C43	0.0639(16)	0.0522(17)	0.0381(12)	-0.0175(12)	0.0148(11)	-0.0090(13)
C44	0.0521(14)	0.0399(14)	0.0377(12)	-0.0126(11)	-0.0048(10)	-0.0032(11)
C45	0.0452(13)	0.0525(16)	0.0449(13)	-0.0121(12)	-0.0001(10)	-0.0135(12)
C46	0.0404(12)	0.0479(15)	0.0347(11)	-0.0079(11)	0.0037(9)	-0.0067(11)
C47	0.0340(10)	0.0283(11)	0.0217(8)	0.0040(8)	-0.0011(7)	-0.0008(8)
C48	0.0473(13)	0.0324(12)	0.0324(10)	-0.0027(9)	0.0085(9)	-0.0083(10)
C49	0.0582(14)	0.0337(13)	0.0357(11)	-0.0033(10)	0.0044(10)	-0.0139(11)
C50	0.0405(12)	0.0343(13)	0.0385(11)	0.0075(10)	-0.0021(9)	-0.0053(10)
C51	0.0317(10)	0.0392(13)	0.0334(10)	0.0041(9)	0.0016(8)	-0.0020(9)
C52	0.0314(11)	0.0353(12)	0.0295(10)	-0.0009(9)	-0.0020(8)	0.0005(9)
F6	0.0680(16)	0.077(2)	0.0474(13)	-0.0244(14)	0.0234(11)	-0.0024(14)
F5	0.1499(16)	0.063(2)	0.0504(13)	0.0283(17)	0.0555(11)	0.035(2)
F40	0.0628(16)	0.063(4)	0.0629(10)	0.0102(19)	0.0368(10)	0.0351(18)
F4	0.0305(16)	0.192(4)	0.0390(10)	-0.0082(19)	0.0060(10)	0.0070(18)
C40	0.040(3)	0.058(5)	0.017(3)	-0.001(3)	0.004(2)	0.011(3)
C400	0.052(8)	0.076(12)	0.026(5)	-0.027(6)	-0.009(4)	0.024(7)
F60	0.088(3)	0.057(3)	0.048(2)	-0.004(2)	0.044(2)	-0.023(3)
F50	0.0298(16)	0.181(2)	0.0306(13)	0.0187(17)	-0.0021(11)	0.019(2)

vi. Internuclear distances

F1	C25	1.326(3)Å		F2	C25	1.333(3)Å
F3	C25	1.311(3)Å		C1	C2	1.388(3)Å
C1	C18	1.376(3)Å		C1	C19	1.486(2)Å
C2	C3	1.227(3)Å		C3	C4	1.387(3)Å
C4	C5	1.375(3)Å		C4	C26	1.532(3)Å
C5	C6	1.228(3)Å		C6	C7	1.371(3)Å
C7	C8	1.395(3)Å		C7	C30	1.532(3)Å
C8	C9	1.215(3)Å		C9	C10	1.391(3)Å

C10	C11	1.380(3)Å		C10	C34	1.481(3)Å
C11	C12	1.224(3)Å		C12	C13	1.380(3)Å
C13	C14	1.387(3)Å		C13	C41	1.479(3)Å
C14	C15	1.222(3)Å		C15	C16	1.386(3)Å
C16	C17	1.382(3)Å		C16	C47	1.474(3)Å
C17	C18	1.231(3)Å		C19	C20	1.396(3)Å
C19	C24	1.394(3)Å		C20	C21	1.385(3)Å
C20	H201	0.984Å		C21	C22	1.390(3)Å
C21	H211	0.953Å		C22	C23	1.398(3)Å
C22	C25	1.499(3)Å		C23	C24	1.386(3)Å
C23	H231	0.980Å		C24	H241	0.974Å
C26	C27	1.530(3)Å		C26	C28	1.536(3)Å
C26	C29	1.533(3)Å		C27	H271	1.012Å
C27	H272	0.981Å		C27	H273	0.980Å
C28	H281	0.973Å		C28	H282	0.984Å
C28	H283	0.997Å		C29	H293	0.988Å
C29	H292	1.005Å		C29	H291	1.014Å
C30	C31	1.528(3)Å		C30	C32	1.536(3)Å
C30	C33	1.540(3)Å		C31	H311	0.980Å
C31	H312	1.007Å		C31	H313	0.991Å
C32	H321	0.979Å		C32	H322	1.004Å
C32	H323	0.989Å		C33	H333	0.988Å
C33	H332	0.985Å		C33	H331	0.991Å
C34	C35	1.395(3)Å		C34	C39	1.394(3)Å
C35	C36	1.390(3)Å		C35	H351	0.964Å
C36	C37	1.384(4)Å		C36	H361	0.963Å
C37	C38	1.383(4)Å		C37	C40	1.535(8)Å
C37	C400	1.48(2)Å		C38	C39	1.376(3)Å
C38	H381	0.953Å		C39	H391	0.971Å
C41	C42	1.381(3)Å		C41	C46	1.391(3)Å
C42	C43	1.378(3)Å		C42	H421	0.959Å
C43	C44	1.377(4)Å		C43	H431	0.969Å
C44	C45	1.383(4)Å		C44	H441	0.969Å
C45	C46	1.387(3)Å		C45	H451	0.977Å
C46	H461	0.992Å		C47	C48	1.396(3)Å
C47	C52	1.396(3)Å		C48	C49	1.391(3)Å
C48	H481	0.982Å		C49	C50	1.381(3)Å
C49	H491	0.974Å		C50	C51	1.379(3)Å

C50	H501	0.979Å		C51	C52	1.381(3)Å
C51	H511	0.969Å		C52	H521	0.987Å
F6	C40	1.340(8)Å		F6	F50	1.470(10)Å
F5	C40	1.293(10)Å		F5	C400	1.23(2)Å
F5	F60	1.580(8)Å		F5	F50	0.691(10)Å
F40	F4	0.544(10)Å		F40	C40	1.189(12)Å
F40	C400	1.32(2)Å		F4	C40	1.298(10)Å
F4	C400	1.23(2)Å		F4	F60	1.634(8)Å
C40	C400	0.493(17)Å		C40	F50	1.134(10)Å
C400	F60	1.33(2)Å		C400	F50	1.337(17)Å

vii. Bond angles

C2	C1	C18	119.02(16)°		C2	C1	C19	120.85(17)°
C18	C1	C19	120.12(17)°		C1	C2	C3	177.7(2)°
C2	C3	C4	178.7(2)°		C3	C4	C5	118.32(18)°
C3	C4	C26	120.12(16)°		C5	C4	C26	121.44(17)°
C4	C5	C6	179.2(2)°		C5	C6	C7	179.1(2)°
C6	C7	C8	119.33(18)°		C6	C7	C30	122.46(18)°
C8	C7	C30	118.14(17)°		C7	C8	C9	175.1(2)°
C8	C9	C10	178.5(2)°		C9	C10	C11	118.59(17)°
C9	C10	C34	120.56(18)°		C11	C10	C34	120.84(18)°
C10	C11	C12	178.3(2)°		C11	C12	C13	177.3(2)°
C12	C13	C14	118.20(19)°		C12	C13	C41	121.29(17)°
C14	C13	C41	120.50(18)°		C13	C14	C15	178.9(2)°
C14	C15	C16	177.0(2)°		C15	C16	C17	119.46(18)°
C15	C16	C47	119.90(18)°		C17	C16	C47	120.58(17)°
C16	C17	C18	175.8(2)°		C1	C18	C17	179.0(2)°
C1	C19	C20	120.26(17)°		C1	C19	C24	120.73(17)°
C20	C19	C24	119.00(17)°		C19	C20	C21	120.62(18)°
C19	C20	H201	119.736°		C21	C20	H201	119.642°
C20	C21	C22	119.92(18)°		C20	C21	H211	121.866°
C22	C21	H211	118.207°		C21	C22	C23	120.09(18)°
C21	C22	C25	121.01(19)°		C23	C22	C25	118.89(19)°
C22	C23	C24	119.50(19)°		C22	C23	H231	118.120°
C24	C23	H231	122.374°		C19	C24	C23	120.88(18)°
C19	C24	H241	117.714°		C23	C24	H241	121.399°
F1	C25	F2	104.4(2)°		F1	C25	F3	105.55(19)°
F2	C25	F3	108.3(2)°		F1	C25	C22	112.52(19)°

F2	C25	C22	112.46(18)°		F3	C25	C22	113.0(2)°
C4	C26	C27	110.53(16)°		C4	C26	C28	107.36(15)°
C27	C26	C28	109.60(16)°		C4	C26	C29	110.45(15)°
C27	C26	C29	109.11(16)°		C28	C26	C29	109.77(17)°
C26	C27	H271	108.393°		C26	C27	H272	110.175°
H271	C27	H272	112.021°		C26	C27	H273	108.222°
H271	C27	H273	108.292°		H272	C27	H273	109.640°
C26	C28	H281	106.719°		C26	C28	H282	109.339°
H281	C28	H282	113.085°		C26	C28	H283	107.793°
H281	C28	H283	111.158°		H282	C28	H283	108.597°
C26	C29	H293	106.966°		C26	C29	H292	109.559°
H293	C29	H292	110.160°		C26	C29	H291	111.571°
H293	C29	H291	109.495°		H292	C29	H291	109.071°
C7	C30	C31	110.72(16)°		C7	C30	C32	107.65(16)°
C31	C30	C32	109.36(19)°		C7	C30	C33	109.03(18)°
C31	C30	C33	109.54(17)°		C32	C30	C33	110.53(18)°
C30	C31	H311	107.443°		C30	C31	H312	111.009°
H311	C31	H312	109.471°		C30	C31	H313	108.856°
H311	C31	H313	109.757°		H312	C31	H313	110.254°
C30	C32	H321	110.597°		C30	C32	H322	108.334°
H321	C32	H322	106.287°		C30	C32	H323	110.558°
H321	C32	H323	110.235°		H322	C32	H323	110.730°
C30	C33	H333	108.112°		C30	C33	H332	109.239°
H333	C33	H332	110.111°		C30	C33	H331	108.009°
H333	C33	H331	110.139°		H332	C33	H331	111.150°
C10	C34	C35	120.70(19)°		C10	C34	C39	120.66(19)°
C35	C34	C39	118.63(19)°		C34	C35	C36	120.3(2)°
C34	C35	H351	118.181°		C36	C35	H351	121.483°
C35	C36	C37	120.0(2)°		C35	C36	H361	120.176°
C37	C36	H361	119.865°		C36	C37	C38	120.0(2)°
C36	C37	C40	125.1(4)°		C38	C37	C40	114.9(4)°
C36	C37	C400	107.8(6)°		C38	C37	C400	131.9(6)°
C40	C37	C400	18.7(7)°		C37	C38	C39	120.0(2)°
C37	C38	H381	117.830°		C39	C38	H381	122.103°
C34	C39	C38	121.0(2)°		C34	C39	H391	118.402°
C38	C39	H391	120.618°		C13	C41	C42	121.11(19)°
C13	C41	C46	120.51(18)°		C42	C41	C46	118.3(2)°
C41	C42	C43	120.9(2)°		C41	C42	H421	119.554°

C43	C42	H421	119.591°		C42	C43	C44	120.7(2)°
C42	C43	H431	120.277°		C44	C43	H431	118.987°
C43	C44	C45	119.3(2)°		C43	C44	H441	119.628°
C45	C44	H441	121.056°		C44	C45	C46	119.9(2)°
C44	C45	H451	120.354°		C46	C45	H451	119.691°
C41	C46	C45	120.8(2)°		C41	C46	H461	120.587°
C45	C46	H461	118.621°		C16	C47	C48	120.88(18)°
C16	C47	C52	120.91(19)°		C48	C47	C52	118.20(19)°
C47	C48	C49	120.7(2)°		C47	C48	H481	118.792°
C49	C48	H481	120.552°		C48	C49	C50	119.9(2)°
C48	C49	H491	119.697°		C50	C49	H491	120.387°
C49	C50	C51	120.1(2)°		C49	C50	H501	118.828°
C51	C50	H501	121.017°		C50	C51	C52	120.1(2)°
C50	C51	H511	119.387°		C52	C51	H511	120.489°
C47	C52	C51	121.0(2)°		C47	C52	H521	119.966°
C51	C52	H521	119.064°		C40	F6	F50	47.3(4)°
C40	F5	C400	22.4(8)°		C40	F5	F60	75.0(5)°
C400	F5	F60	55.0(9)°		C40	F5	F50	61.1(7)°
C400	F5	F50	83.5(10)°		F60	F5	F50	130.4(9)°
F4	F40	C40	88.9(14)°		F4	F40	C400	67.9(14)°
C40	F40	C400	21.8(8)°		F40	F4	C40	66.4(12)°
F40	F4	C400	87.8(14)°		C40	F4	C400	22.3(8)°
F40	F4	F60	138.6(15)°		C40	F4	F60	73.0(5)°
C400	F4	F60	53.2(10)°		C37	C40	F6	116.1(6)°
C37	C40	F5	109.0(6)°		F6	C40	F5	104.1(6)°
C37	C40	F40	112.0(7)°		F6	C40	F40	81.9(7)°
F5	C40	F40	130.3(8)°		C37	C40	F4	110.3(5)°
F6	C40	F4	104.1(7)°		F5	C40	F4	113.1(7)°
F40	C40	F4	24.8(5)°		C37	C40	C400	74(3)°
F6	C40	C400	170(4)°		F5	C40	C400	71(3)°
F40	C40	C400	94(3)°		F4	C40	C400	71(3)°
C37	C40	F50	119.1(8)°		F6	C40	F50	72.4(6)°
F5	C40	F50	32.2(5)°		F40	C40	F50	128.7(9)°
F4	C40	F50	126.4(8)°		C400	C40	F50	103(4)°
C37	C400	F5	116.8(15)°		C37	C400	F40	108.0(15)°
F5	C400	F40	124.3(14)°		C37	C400	F4	118.6(16)°
F5	C400	F4	123.8(17)°		F40	C400	F4	24.3(6)°
C37	C400	C40	87(4)°		F5	C400	C40	87(3)°

F40	C400	C40	64(3)°		F4	C400	C40	87(3)°
C37	C400	F60	126.4(10)°		F5	C400	F60	76.2(13)°
F40	C400	F60	102.7(15)°		F4	C400	F60	79.3(12)°
C40	C400	F60	146(4)°		C37	C400	F50	110.2(13)°
F5	C400	F50	30.9(6)°		F40	C400	F50	104.0(11)°
F4	C400	F50	115.8(13)°		C40	C400	F50	56(3)°
F60	C400	F50	103.4(16)°		F5	F60	F4	84.5(3)°
F5	F60	C400	48.9(8)°		F4	F60	C400	47.5(9)°
F6	F50	F5	145.6(10)°		F6	F50	C40	60.3(6)°
F5	F50	C40	86.7(8)°		F6	F50	C400	81.1(9)°
F5	F50	C400	65.6(10)°		C40	F50	C400	21.0(10)°

1) OPV and AFM measurements for the use of **1ap** as acceptor/donor material (Figure S1)

Solutions ratio (1:0.8 w/w) was prepared in chloroform or chlorobenzene with a concentration of 20-25 mg/mL. The used device architecture was glass/ITO/PEDOT:PSS/P₃HT:Acceptor or donor:PC₇₁BM or P₃HT:PC₇₁BM:**1ap** /PFN/ FM (ITO = indium tin oxide, PEDOT = poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PSS = poly(styrenesulfonate), P₃HT = poly(3-hexylthiophene), PC₇₁BM = [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric-acid-methylester, PFN = [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene), FM = Field's Metal). Typical film thicknesses for PEDOT:PSS/active film/PFN are 40/100/8 nm. Glass/ITO substrates were cleaned in subsequent acetone, ethanol and isopropyl alcohol ultrasonic baths and then dried followed by 15 minutes of UV ozone treatment. PEDOT:PSS was spin-coated on the ITO substrate at 4500 rpm for 1 minute. Substrates were annealed at 80 °C for 20 min. The active layer solutions were spin coated onto PEDOT:PSS-coated substrates (1500 rpm for 1 minute) in air and annealed at 80 °C for 10 minutes.

Subsequently, a thin film of PFN as cathode interlayer was also deposited and annealed. The active area was delimited by a mask with Scotch tape and finally Field's metal pellets were melted on a hotplate at 90°C. The melted eutectic alloy was deposited drop-casting on the top of the delimited active layer. The active area was 0.07 cm². Film morphology was analyzed by optical microscopy and atomic force microscopy (AFM), from this latter technique, film thickness and the root-mean-square (rms) roughness was determined.

Figure S1a shows the representative J-V plots of the fabricated OPVs. Those based on P₃HT:PC₇₁BM as active layer (black square symbols) present the best PV performance with a photo-conversion efficiency (PCE) of ~ 2.5 %, which is an average typical value for this system. Ternary OPVs with the addition of 10 % of **1ap** (with respect to PC₇₁BM) onto the active layer (filled orange triangles) shows

a PCE of 1.2 %. The other two systems (P₃HT:**1ap** and **1ap**:PC₇₁BM, i.e., **1ap** as acceptor or donor, respectively) presented almost null PV performance.

The poor PV performance of **1ap** could be attributed to insufficient solubility of **1ap**, as can be seen from Figure S1b where film homogeneity deposited by spin coating from a solution ("wet method") is definitely bad. It also could be because when mixing with P₃HT and deposited, a partial separation of the chemical components occurs, contributing to the poor quality of the films: from AFM (Figure S1c), the roughness is *ca* 7 nm, while typical values should be less than 2 nm in the case of the system P₃HT:PC₇₁BM (Figure S1d).

Another important issue that must be considered for compounds intended to be useful as OPV donors or acceptors is the hole or electron mobility values, respectively; at this stage, these values are unknown for **1ap**.

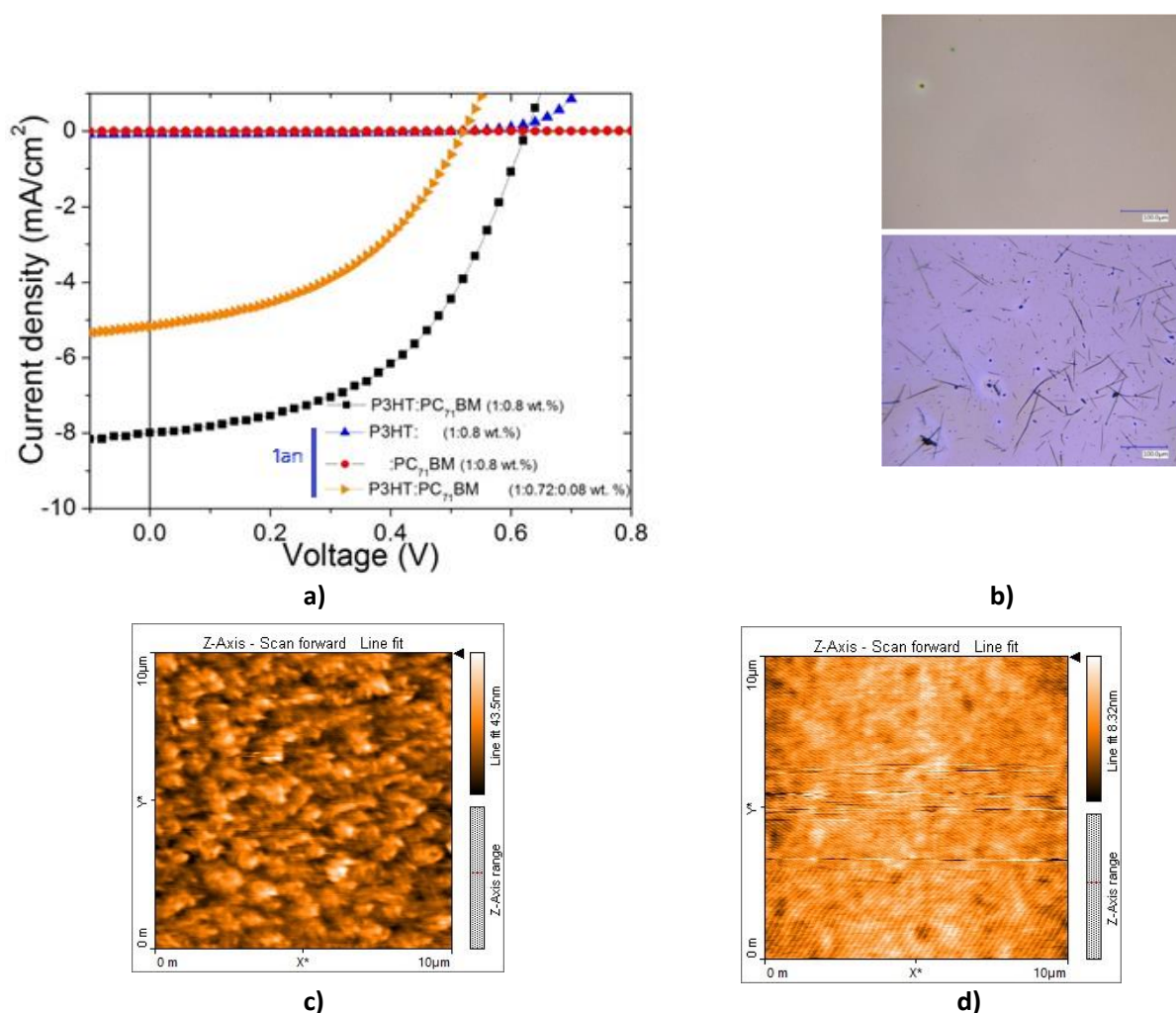


Figure S1. a) J-V plots of tested OPVs based on **1ap**. b) Optical microscopy view of thin films based on P₃HT:PC₇₁BM (*top*) and P₃HT:**1ap** (*bottom*), scale bar = 100 μm. c) AFM image of a P₃HT:**1ap** film with a roughness rms ~ 7 nm. d) AFM image of P₃HT:PC₇₁BM film with a roughness rms ~ 1 nm.

2) DFT calculations of 1h, 1ad, 1ao, 1ap

a. Computational methods

Static DFT calculations have been performed at the GGA level with the program Firefly v. 8.1.1,^{1,2} using the B3PW91 functional of Becke, Perdew and Wang with the 6-31G(d,p) basis set for H, C, and F^{3,4}.

The geometry optimizations were carried out without symmetry constraint, and the characterization of the equilibrium stationary points being performed by analytical frequency calculations.

Molecular orbitals were edited using the interface program MacMolPlt, v. 7.7⁵.

b. Cartesian coordinates of 1h in the equilibrium geometry ($E = -2074.7006624856$ au).

	Z	x	Y	Z
C	6	3.429172	1.995504	0.056385
C	6	2.242429	2.701169	0.073695
C	6	1.185088	3.339868	0.046679
C	6	0.000923	4.049642	0.002651
C	6	-1.183595	3.340451	0.046617
C	6	-2.241149	2.702097	0.073404
C	6	-3.428183	1.996920	0.055969
C	6	-3.393130	0.618510	0.014467
C	6	-3.393404	-0.617096	-0.014863
C	6	-3.429164	-1.995489	-0.056359
C	6	-2.242464	-2.701227	-0.073651
C	6	-1.185142	-3.339958	-0.046607
C	6	-0.000929	-4.049654	-0.002566
C	6	1.183542	-3.340386	-0.046526
C	6	2.241084	-2.702010	-0.073304
C	6	3.428164	-1.996911	-0.055863
C	6	3.393199	-0.618499	-0.014361
C	6	3.393492	0.617107	0.014963
C	6	4.728332	2.705968	0.068050
C	6	4.819755	4.017945	0.556241
C	6	6.040063	4.684029	0.568673
C	6	7.190037	4.053411	0.094244
C	6	7.109375	2.747942	-0.390211
C	6	5.891272	2.077671	-0.402823
C	6	0.001286	5.524920	-0.101683
C	6	-1.205205	6.239238	-0.159663
C	6	-1.202973	7.625613	-0.255618
C	6	0.002052	8.326532	-0.300190
C	6	1.206692	7.624965	-0.255414
C	6	1.208165	6.238593	-0.159451
C	6	-4.726987	2.708024	0.067896
C	6	-5.890330	2.080536	-0.403063
C	6	-7.108074	2.751473	-0.389975
C	6	-7.187966	4.056779	0.095042
C	6	-6.037583	4.686591	0.569542
C	6	-4.817637	4.019854	0.556624
C	6	-4.728368	-2.705870	-0.068172
C	6	-4.819841	-4.017802	-0.556477
C	6	-6.040193	-4.683805	-0.569051
C	6	-7.190159	-4.053150	-0.094654
C	6	-7.109448	-2.747724	0.389911
C	6	-5.891302	-2.077534	0.402665
C	6	-0.001189	-5.524935	0.101723
C	6	1.205356	-6.239164	0.159698
C	6	1.203227	-7.625543	0.255610
C	6	-0.001744	-8.326554	0.300143
C	6	-1.206437	-7.625078	0.255371
C	6	-1.208014	-6.238702	0.159450

Annexes

C	6	4.726920	-2.708103	-0.067760
C	6	5.890298	-2.080691	0.403214
C	6	7.107996	-2.751713	0.390158
C	6	7.187805	-4.057031	-0.094839
C	6	6.037387	-4.686770	-0.569349
C	6	4.817487	-4.019948	-0.556463
H	1	3.929504	4.499927	0.949081
H	1	6.095201	5.696749	0.958018
H	1	8.142665	4.575138	0.103403
H	1	7.998833	2.250976	-0.767219
H	1	5.827050	1.066847	-0.794359
H	1	-2.144674	5.695979	-0.142555
H	1	-2.146933	8.161423	-0.300743
H	1	0.002348	9.410002	-0.376713
H	1	2.150945	8.160274	-0.300363
H	1	2.147339	5.694834	-0.142164
H	1	-5.826704	1.069828	-0.795002
H	1	-7.997858	2.255143	-0.767054
H	1	-8.140321	4.578999	0.104573
H	1	-6.092121	5.699168	0.959340
H	1	-3.927071	4.501191	0.949535
H	1	-3.929595	-4.499808	-0.949295
H	1	-6.095369	-5.696488	-0.958483
H	1	-8.142821	-4.574813	-0.103924
H	1	-7.998900	-2.250730	0.766894
H	1	-5.827042	-1.066745	0.794284
H	1	2.144784	-5.695833	0.142617
H	1	2.147228	-8.161282	0.300732
H	1	-0.001960	-9.410027	0.376632
H	1	-2.150650	-8.160459	0.300289
H	1	-2.147229	-5.695014	0.142168
H	1	5.826736	-1.069973	0.795139
H	1	7.997807	-2.255441	0.767246
H	1	8.140124	-4.579318	-0.104345
H	1	6.091860	-5.699358	-0.959128
H	1	3.926893	-4.501231	-0.949378

c. Cartesian coordinates of 1ad in the equilibrium geometry (E = -1927.1744544336 au)

Z	x	Y	Z	
C	6	-1.960574	-3.955374	-0.098596
C	6	-0.587156	-3.910832	-0.087804
C	6	0.653375	-3.895560	-0.061408
C	6	2.024360	-3.864867	-0.013556
C	6	2.668154	-2.647390	0.003869
C	6	3.282678	-1.573354	0.031085
C	6	3.976183	-0.382118	0.075531
C	6	3.273581	0.807155	0.046581
C	6	2.658762	1.877255	-0.007453
C	6	1.968096	3.072302	-0.071252
C	6	0.589171	3.030796	-0.022947
C	6	-0.645380	2.990233	0.019548
C	6	-2.024598	2.957743	0.032783
C	6	-2.674772	1.740021	0.025805
C	6	-3.283266	0.664903	0.028731
C	6	-3.992442	-0.520861	0.015099
C	6	-3.296934	-1.709844	-0.051347
C	6	-2.665021	-2.774240	-0.083412
C	6	-2.676255	-5.323755	-0.097312
C	6	-4.195930	-5.149774	-0.165157
C	6	-2.304310	-6.068772	1.196609
C	6	-2.204031	-6.131353	-1.318100
C	6	2.868429	-5.158169	-0.001808
C	6	1.980345	-6.391773	0.182511
C	6	3.883948	-5.088379	1.150766
C	6	3.611260	-5.261276	-1.346527
C	6	5.455769	-0.374125	0.149269

Annexes

C	6	6.199845	-1.499915	-0.233386
C	6	7.588123	-1.489043	-0.161002
C	6	8.260115	-0.356116	0.297570
C	6	7.529298	0.766362	0.685889
C	6	6.140796	0.758815	0.613530
C	6	2.686606	4.359954	-0.190848
C	6	4.087053	4.393946	-0.272685
C	6	4.760742	5.604589	-0.382706
C	6	4.051170	6.804752	-0.418609
C	6	2.658245	6.780900	-0.351000
C	6	1.981416	5.572134	-0.240634
C	6	-2.805236	4.216546	0.045611
C	6	-2.239909	5.402281	0.537808
C	6	-2.973790	6.583174	0.550727
C	6	-4.283824	6.602197	0.072495
C	6	-4.854962	5.427792	-0.417206
C	6	-4.124755	4.244455	-0.430456
C	6	-5.472113	-0.502345	0.076104
C	6	-6.158448	0.667077	0.437866
C	6	-7.547459	0.682282	0.494689
C	6	-8.277555	-0.467005	0.192660
C	6	-7.603886	-1.634682	-0.165113
C	6	-6.215104	-1.654083	-0.222082
H	1	-4.679616	-6.131918	-0.150310
H	1	-4.573790	-4.573100	0.684329
H	1	-4.496604	-4.640973	-1.086629
H	1	-2.778128	-7.056619	1.213112
H	1	-1.222195	-6.207451	1.273568
H	1	-2.639581	-5.514467	2.078926
H	1	-2.677932	-7.119132	-1.322975
H	1	-1.119860	-6.273214	-1.302695
H	1	-2.465729	-5.622498	-2.251323
H	1	2.600941	-7.293766	0.193060
H	1	1.429166	-6.349350	1.126942
H	1	1.255770	-6.491130	-0.630761
H	1	4.510856	-5.986758	1.152750
H	1	4.536570	-4.216110	1.056630
H	1	3.375750	-5.025463	2.118250
H	1	4.240505	-6.158230	-1.363571
H	1	4.252940	-4.390703	-1.512050
H	1	2.905933	-5.322830	-2.181340
H	1	5.678759	-2.378120	-0.601872
H	1	8.148519	-2.367416	-0.468803
H	1	9.344771	-0.349269	0.354577
H	1	8.042603	1.649671	1.055452
H	1	5.572029	1.624075	0.940297
H	1	4.641614	3.460956	-0.264084
H	1	5.845259	5.610668	-0.446432
H	1	4.578760	7.750130	-0.506465
H	1	2.094960	7.709088	-0.389014
H	1	0.896723	5.556517	-0.204899
H	1	-1.228835	5.382011	0.933489
H	1	-2.524057	7.490690	0.943737
H	1	-4.855846	7.525512	0.082248
H	1	-5.872245	5.434654	-0.798523
H	1	-4.563951	3.334763	-0.828968
H	1	-5.592487	1.558858	0.689322
H	1	-8.062050	1.594645	0.783010
H	1	-9.362748	-0.453518	0.238057
H	1	-8.163209	-2.534855	-0.404351
H	1	-5.692420	-2.561312	-0.507071

d. Cartesian coordinates of 1ao in the equilibrium geometry (E = -2748.5308334179 au)

	Z	x	y	z
C	6.0	3.4380425378	1.9955421798	0.0668357404
C	6.0	2.2493409105	2.6979828222	0.0852714320
C	6.0	1.1897446425	3.3327844401	0.0582859724
C	6.0	0.0032758840	4.0383309657	0.0156866216
C	6.0	-1.1832356281	3.3328199664	0.0600377394
C	6.0	-2.2435453818	2.6991510837	0.0863312745
C	6.0	-3.4321741439	1.9966255369	0.0657129637
C	6.0	-3.3969907805	0.6184818010	0.0198622017
C	6.0	-3.3974624527	-0.6168637281	-0.0152119005
C	6.0	-3.4338024203	-1.9949193805	-0.0636694199
C	6.0	-2.2458210949	-2.6983406690	-0.0883198853
C	6.0	-1.1862155337	-3.3332840458	-0.0654548764
C	6.0	0.0004938086	-4.0383435706	-0.0209853905
C	6.0	1.1866538648	-3.3317892443	-0.0557003093
C	6.0	2.2465397485	-2.6972917722	-0.0753952009
C	6.0	3.4361395461	-1.9965630661	-0.0519314063
C	6.0	3.4027876456	-0.6182726659	-0.0067359349
C	6.0	3.4031208545	0.6171919391	0.0246301512
C	6.0	4.7352827349	2.7088592712	0.0753249490
C	6.0	4.8255975560	4.0197814579	0.5667683388
C	6.0	6.0435201328	4.6901344291	0.5712645082
C	6.0	7.1915150736	4.0644469485	0.0855009894
C	6.0	7.1121165221	2.7593275385	-0.4002652707
C	6.0	5.8965419413	2.0846385513	-0.4048519691
C	6.0	0.0026040829	5.5134361105	-0.0885984306
C	6.0	-1.2043084186	6.2281172427	-0.1314143981
C	6.0	-1.2068175035	7.6125074222	-0.2214074573
C	6.0	-0.0005849888	8.3128248550	-0.2740111642
C	6.0	1.2070699267	7.6139447809	-0.2458385790
C	6.0	1.2076996001	6.2291650334	-0.1551867862
C	6.0	-4.7298916153	2.7089541793	0.0748882586
C	6.0	-5.8894661274	2.0867776971	-0.4121159701
C	6.0	-7.1055343033	2.7605960579	-0.4070709301
C	6.0	-7.1871634542	4.0627460174	0.0862294763
C	6.0	-6.0410110126	4.6864056740	0.5788734061
C	6.0	-4.8226229713	4.0168893078	0.5736852289
C	6.0	-4.7319738338	-2.7062669919	-0.0733887301
C	6.0	-4.8243699318	-4.0145451284	-0.5712706995
C	6.0	-6.0429171302	-4.6834955138	-0.5787765438
C	6.0	-7.1899685406	-4.0587102784	-0.0896407186
C	6.0	-7.1086516920	-2.7563639803	0.4031623382
C	6.0	-5.8921803739	-2.0831778261	0.4109688749
C	6.0	0.0012118113	-5.5136708900	0.0796742740
C	6.0	1.2062905502	-6.2263149218	0.1710365500
C	6.0	1.2073052916	-7.6111011557	0.2649728495
C	6.0	0.0013107311	-8.3127113267	0.2699242978
C	6.0	-1.2055212152	-7.6154709264	0.1892263550
C	6.0	-1.2046754542	-6.2314733037	0.0972657078
C	6.0	4.7322236047	-2.7116524861	-0.0633198022
C	6.0	5.8969366188	-2.0883323815	0.4096834898
C	6.0	7.1120958481	-2.7637492595	0.3967893776
C	6.0	7.1874567967	-4.0689030383	-0.0895465193
C	6.0	6.0356092605	-4.6945480720	-0.5661054592
C	6.0	4.8183302107	-4.0233212120	-0.5536147977
H	1.0	3.9371925942	4.4971719838	0.9691635019
H	1.0	6.0988107125	5.7017494875	0.9633106673
H	1.0	8.1420152452	4.5899125240	0.0869933918
H	1.0	8.0004753939	2.2665917317	-0.7850899204
H	1.0	5.8328093116	1.0747078730	-0.7986281508
H	1.0	-2.1442767904	5.6871084048	-0.1023989912
H	1.0	-2.1467493650	8.1537835698	-0.2467815396
H	1.0	2.1457286565	8.1560952395	-0.2909892225
H	1.0	2.1487322948	5.6891758590	-0.1450823132
H	1.0	-5.8240782662	1.0790899858	-0.8114780212
H	1.0	-7.9923886696	2.2696436255	-0.7974022032
H	1.0	-8.1381121564	4.5874924482	0.0882528793

H	1.0	-6.0981259296	5.6955786211	0.9766992690
H	1.0	-3.9356359040	4.4923754939	0.9815847386
H	1.0	-3.9366662481	-4.4903409402	-0.9769730142
H	1.0	-6.0993729182	-5.6930895564	-0.9756731004
H	1.0	-8.1412495579	-4.5827642319	-0.0939822314
H	1.0	-7.9962603831	-2.2645768533	0.7907954474
H	1.0	-5.8271641014	-1.0754008918	0.8099248474
H	1.0	2.1459571690	-5.6839918037	0.1798582191
H	1.0	2.1459649515	-8.1506991423	0.3321654030
H	1.0	-2.1445863869	-8.1590741373	0.1950420124
H	1.0	-2.1450458838	-5.6928246101	0.0475672995
H	1.0	5.8367042807	-1.0781394788	0.8034710040
H	1.0	8.0034555726	-2.2713906822	0.7750071493
H	1.0	8.1379243205	-4.5944428902	-0.0987446846
H	1.0	6.0872677749	-5.7064704935	-0.9576852616
H	1.0	3.9267115568	-4.5003772489	-0.9493956754
C	6.0	-0.0060802601	9.8071002733	-0.4277352681
F	9.0	-1.0763608817	10.3667801742	0.1700617712
F	9.0	1.0964011986	10.3700949239	0.1039978941
F	9.0	-0.0468171522	10.1738261600	-1.7257201124
C	6.0	-0.0085312795	-9.8062822023	0.4291497403
F	9.0	-1.0278357814	-10.3727614126	-0.2467362682
F	9.0	1.1333841851	-10.3672967207	-0.0131654579
F	9.0	-0.1494190369	-10.1674015573	1.7219813842

e. Cartesian coordinates of 1ap in the equilibrium geometry (E = -2601.0048503716 au)

	Z	x	y	z
C	6.0	-1.9616443441	-3.9615413907	-0.1003993615
C	6.0	-0.5884660799	-3.9150877333	-0.0887110379
C	6.0	0.6518753773	-3.8983563423	-0.0610191472
C	6.0	2.0226199750	-3.8687447910	-0.0119732745
C	6.0	2.6666201571	-2.6512760605	-0.0041397031
C	6.0	3.2805541879	-1.5768759794	0.0152859015
C	6.0	3.9701637708	-0.3834645731	0.0541233896
C	6.0	3.2696883305	0.8067864035	0.0179754090
C	6.0	2.6582676446	1.8784527819	-0.0381027928
C	6.0	1.9706515488	3.0756974291	-0.0967987221
C	6.0	0.5921457146	3.0333946348	-0.0502701854
C	6.0	-0.6422778672	2.9902572241	-0.0093266206
C	6.0	-2.0209089519	2.9559315449	0.0028052646
C	6.0	-2.6687714418	1.7371918973	-0.0049826851
C	6.0	-3.2769369888	0.6621804590	0.0028668353
C	6.0	-3.9865521320	-0.5230883750	-0.0020107593
C	6.0	-3.2967824311	-1.7153951486	-0.0627425527
C	6.0	-2.6654409098	-2.7800749454	-0.0907133877
C	6.0	-2.6772350761	-5.3299134965	-0.1007909960
C	6.0	-4.1975040425	-5.1537013939	-0.1357170127
C	6.0	-2.2794173206	-6.0916331393	1.1753852471
C	6.0	-2.2276167199	-6.1198680930	-1.3419159995
C	6.0	2.8652729425	-5.1621786644	0.0153915783
C	6.0	1.9744078559	-6.3942749651	0.1962899611
C	6.0	3.8659721058	-5.0868895948	1.1807731113
C	6.0	3.6245089584	-5.2714803215	-1.3196118594
C	6.0	5.4488284357	-0.3731957806	0.1326995212
C	6.0	6.1962585589	-1.5055580702	-0.2216187238
C	6.0	7.5828524770	-1.4922897811	-0.1512566402
C	6.0	8.2499539593	-0.3440885798	0.2764850418
C	6.0	7.5181021003	0.7882440772	0.6389757981
C	6.0	6.1325552283	0.7725075220	0.5681219887
C	6.0	2.6913795307	4.3625557688	-0.2040726178
C	6.0	4.0900778392	4.3925789536	-0.3117696063
C	6.0	4.7668738905	5.6023690431	-0.4087892155
C	6.0	4.0613830784	6.8053826150	-0.4053436110
C	6.0	2.6698898805	6.7858373735	-0.3104938662
C	6.0	1.9899753947	5.5777765442	-0.2133913754
C	6.0	-2.8048507117	4.2123456865	0.0207753981
C	6.0	-2.2531809228	5.3894308528	0.5473762372
C	6.0	-2.9921333216	6.5670505832	0.5691758087
C	6.0	-4.2923046326	6.5907574696	0.0649008511

Annexes

C 6.0 -4.8489076918 5.4251593325 -0.4612045549
C 6.0 -4.1140473117 4.2449120990 -0.4826124065
C 6.0 -5.4653619700 -0.4993407766 0.0643707805
C 6.0 -6.1483061090 0.6830565562 0.3880034889
C 6.0 -7.5346786506 0.7073118061 0.4492654327
C 6.0 -8.2672480448 -0.4510481773 0.1860520428
C 6.0 -7.5998893010 -1.6342666703 -0.1351302374
C 6.0 -6.2136058716 -1.6571637427 -0.1944884627
H 1.0 -4.6823609619 -6.1351494853 -0.1325797083
H 1.0 -4.5576191375 -4.5958474997 0.7340169731
H 1.0 -4.5150427120 -4.6254598488 -1.0404513110
H 1.0 -2.7592486102 -7.0763665819 1.1907067169
H 1.0 -1.1968947183 -6.2384194829 1.2252572303
H 1.0 -2.5909259924 -5.5462720681 2.0718238845
H 1.0 -2.6930451740 -7.1115482214 -1.3463988072
H 1.0 -1.1421246917 -6.2525657155 -1.3535309249
H 1.0 -2.5156770837 -5.6033198418 -2.2630315734
H 1.0 2.5941798332 -7.2964535264 0.2136677956
H 1.0 1.4173203374 -6.3489498122 1.1370528407
H 1.0 1.2554553166 -6.4955410495 -0.6217607400
H 1.0 4.4886497239 -5.9878508183 1.1972623370
H 1.0 4.5240819058 -4.2185017166 1.0893225610
H 1.0 3.3458739460 -5.0144892386 2.1411415015
H 1.0 4.2580707282 -6.1651889299 -1.3217370289
H 1.0 4.2641315719 -4.3990617816 -1.4840306242
H 1.0 2.9301113971 -5.3425666489 -2.1627635616
H 1.0 5.6804375582 -2.3942287759 -0.5704438920
H 1.0 8.1511366117 -2.3696118915 -0.4410846362
H 1.0 8.0350067882 1.6806472745 0.9766262673
H 1.0 5.5642051180 1.6465257581 0.8695469176
H 1.0 4.6405810766 3.4575733727 -0.3353850260
H 1.0 5.8497904182 5.6057475759 -0.4936257696
H 1.0 4.5914544135 7.7501476021 -0.4832639640
H 1.0 2.1106242904 7.7170952852 -0.3158756960
H 1.0 0.9062930388 5.5654336992 -0.1548500503
H 1.0 -1.2507841893 5.3641066811 0.9641708838
H 1.0 -2.5549413305 7.4678111423 0.9906346381
H 1.0 -4.8688848696 7.5110090295 0.0835346027
H 1.0 -5.8576942189 5.4367808236 -0.8639275881
H 1.0 -4.5407106836 3.3425346726 -0.9103451528
H 1.0 -5.5818505824 1.5834304170 0.6027944323
H 1.0 -8.0513823202 1.6277742534 0.7001237416
H 1.0 -8.1677142716 -2.5337470053 -0.3491081008
H 1.0 -5.6973198532 -2.5751383046 -0.4537124512
C 6.0 9.7462224067 -0.3357085777 0.4070928836
C 6.0 -9.7640894017 -0.4408236840 0.3078403090
F 9.0 -10.1635904163 -0.7598494410 1.5571327311
F 9.0 -10.3407636166 -1.3295079789 -0.5250160251
F 9.0 -10.2821188555 0.7713798336 0.0291353489
F 9.0 10.3275869233 -1.2541284828 -0.3880274120
F 9.0 10.2670317150 0.8658734269 0.0876169928
F 9.0 10.1358884748 -0.6047265098 1.6709867818

Annexes

f. Electrostatic multipole moments of 1h, 1ad, 1ao, 1ap in the equilibrium geometry

i. ELECTROSTATIC MOMENTS OF 1h

```
POINT 1      X      Y      Z (BOHR)
      CHARGE 0.000000  0.000000
              0.000002  0.00 (A.U.)

DX      DY      DZ      /D/ (DEBYE)
0.000047 -0.000013 -0.000142  0.000150

QXX      QYY      QZZ      QXY      QXZ      QYZ
(BUCKINGHAMS) 43.384777  34.332174 -77.716951 -
0.004264      0.000258  11.099412

OXXX      OXXY      OXXZ      OXYX      OYYY      OYYZ
-0.023692  0.001091 -0.009765  0.026031  0.001791 -0.011172
OXXZ      OYZZ      OZZZ      OXYZ (X10**34 ESU-CM**3)
-0.002339 -0.002882  0.020936 -0.033863
```

ii. ELECTROSTATIC MOMENTS OF 1ad

```
POINT 1      X      Y      Z (BOHR) CHARGE
      -0.004057  0.144920  0.000894  0.00 (A.U.)

DX      DY      DZ      /D/ (DEBYE)
0.067968 -0.934847  0.030681  0.937817

QXX      QYY      QZZ      QXY      QXZ      QYZ
(BUCKINGHAMS) 29.258070  32.342569 -61.600639 -
2.319368      2.546403      7.191957

OXXX      OXXY      OXXZ      OXYX      OYYY      OYYZ
32.352282  25.492547 -13.659198 -24.824991  72.014803  8.243984
OXXZ      OYZZ      OZZZ      OXYZ (X10**34 ESU-CM**3)
-7.527290 -97.507351  5.415214  10.238518
```

iii. ELECTROSTATIC MOMENTS OF 1ao

```
POINT 1      X      Y      Z (BOHR) CHARGE
      -0.001527  0.000130  0.000931  0.00 (A.U.)

DX      DY      DZ      /D/ (DEBYE)
0.020992  0.002445 -0.012491  0.024549
```

Annexes

QXX QYY QZZ QXY QXZ QYZ
(BUCKINGHAMS) 105.135016 -69.485618 -35.649398 -
0.177788 0.205776 21.585313

OXXX OXXY OXXZ OXYX OYYY OYYZ
-5.660842 0.753333 -1.610824 7.423130 -1.001772 -0.308562
OXZZ OYZZ OZZZ OXYZ (X10**34 ESU-CM**3)
-1.762287 0.248438 1.919386 -6.675134

iv. ELECTROSTATIC MOMENTS OF 1ap

POINT 1 X Y Z (BOHR) CHARGE
-0.005960 -0.009021 0.118213 0.00 (A.U.)

DX DY DZ /D/ (DEBYE)
0.095476 -0.648162 -0.429406 0.783339

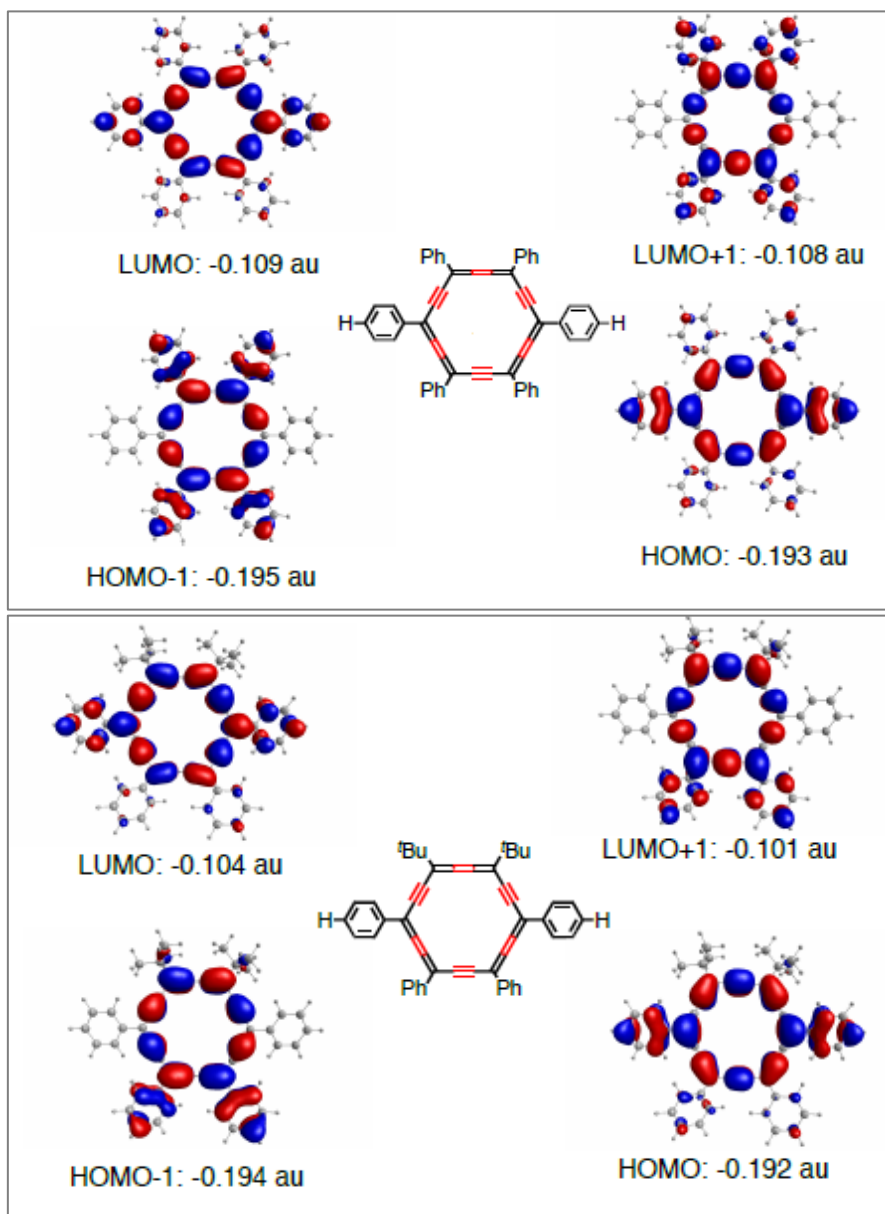
QXX QYY QZZ QXY QXZ QYZ (BUCKINGHAMS)
-72.954986 91.457307 -18.502321 -3.195012 1.714553 7.860057

OXXX OXXY OXXZ OXYX OYYY OYYZ
40.569544 111.531358 -137.935170 -27.799244 19.634802 40.656817
OXZZ OYZZ OZZZ OXYZ (X10**34 ESU-CM**3)
-12.770299 -131.166160 97.278353 9.919173

Annexes

g. Near-frontier molecular orbitals of 1h, 1ad, 1ao, 1ap in the equilibrium geometry (Figure S2)

- Nonfluorinated (*p*-H) 1h, 1ad (1)



Annexes

- Fluorinated (p -CF₃) 1ap, 1ao (2)

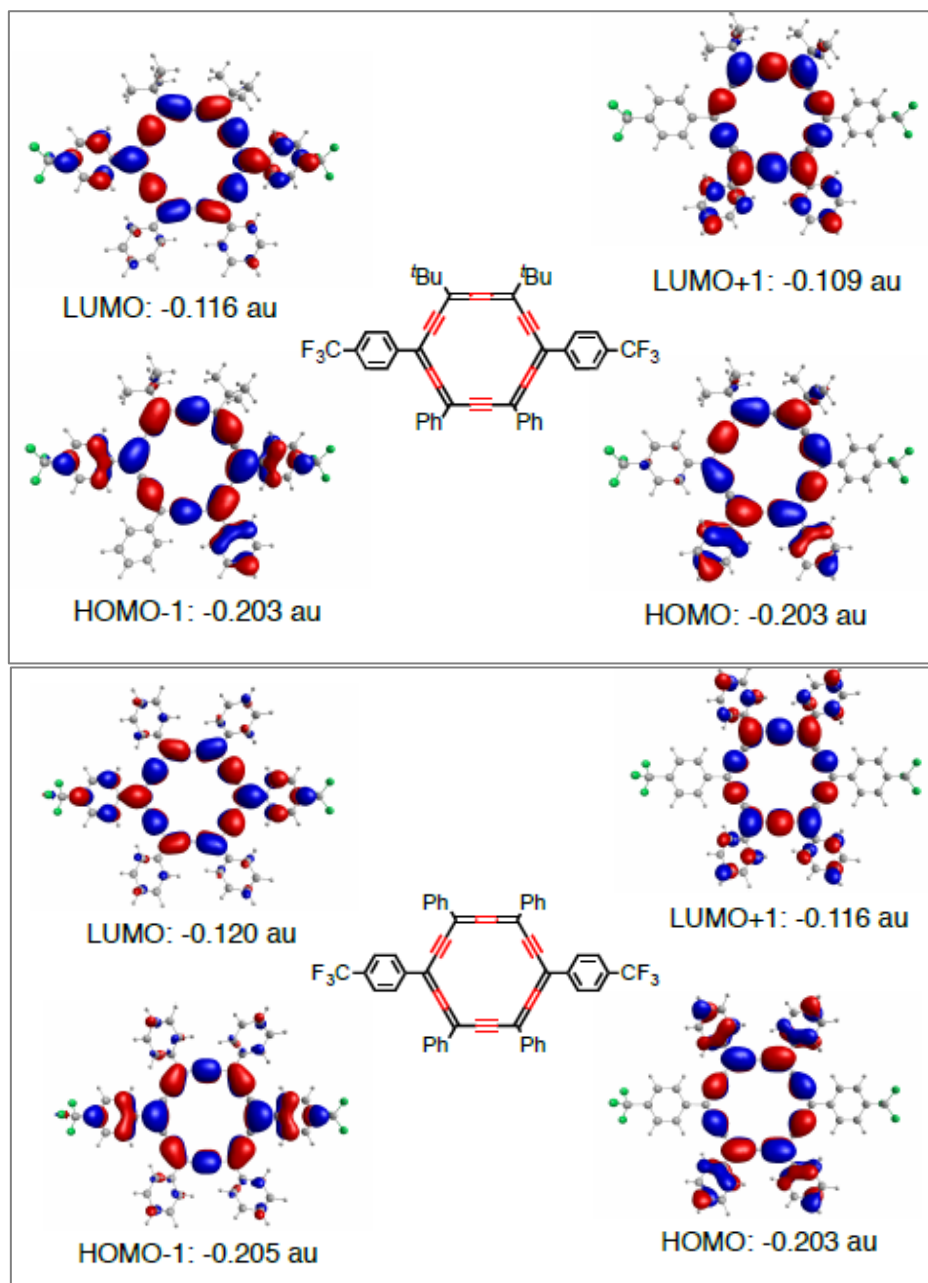


Figure S2. Two highest occupied (HOMO) and two lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals with corresponding eigenvalues in Ha. Level of calculation B3PW91/6-31G(d,p). Isodensity contour value = 0.02 au.

Annexes

3) Crystallographic data and refinement parameters for 1aq

$a = 10.5485(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 67.442(4)^\circ$

$b = 13.104(2) \text{ \AA}$ $\beta = 78.753(5)^\circ$

$c = 14.837(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 72.739(5)^\circ$

Volume	1801.0(3) \AA^3	Crystal Class	triclinic
Space group	P -1	Z =	1
Formula	$\text{C}_{86} \text{H}_{93} \text{Cl}_1 \text{S}_2$	M_r	1226.27
Cell determined from	3902 reflections	Cell θ range =	2 - 24°
Temperature	100K		
Shape	stick		
Colour	dark red	Size	0.02 × 0.02 × 0.15 mm
D_x	1.13	F000	658.000
M	0.155 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{\min}	0.96	T_{\max}	1.0

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	ϕ and ω scans
Reflections measured	28271
Independent reflections	7357
Rint	0.0813
θ_{\max}	26.4033
h =	-13 → 13
k =	-16 → 14
l =	-18 → 18

a) Refinement

$\Delta\rho_{\min} =$	-0.59 e \AA^{-3}
$\Delta\rho_{\max} =$	0.34 e \AA^{-3}
Reflections used	3402
Cutoff: $I >$	$3.00\sigma(I)$
Parameters refined	406

Annexes

S =	1.11
R-factor	0.058
weighted R-factor	0.063
Δ/σ_{\max}	0.0002
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1} =$	1.15 .21 0.691

b) Parameters

Label	X	y	z	U _{iso/equiv}	Occupancy
C1	1.1798(3)	0.0361(3)	0.3823(3)	0.0300	1.0000
C2	1.2596(3)	0.1132(3)	0.3510(3)	0.0274	1.0000
C3	1.3224(3)	0.1863(3)	0.3165(2)	0.0259	1.0000
C4	1.3907(4)	0.2708(3)	0.2723(3)	0.0305	1.0000
C5	1.5050(4)	0.2627(3)	0.3098(3)	0.0312	1.0000
C6	1.3935(4)	-0.2542(3)	0.6569(3)	0.0302	1.0000
C7	1.2813(3)	-0.2438(3)	0.6165(3)	0.0295	1.0000
C8	1.2437(3)	-0.1479(3)	0.5341(3)	0.0295	1.0000
C9	1.2110(3)	-0.0631(3)	0.4632(3)	0.0302	1.0000
C10	1.0683(4)	0.0649(3)	0.3258(3)	0.0348	1.0000
C11	0.9808(4)	0.0097(3)	0.3320(3)	0.0351	1.0000
C12	0.8767(3)	0.0460(3)	0.2672(3)	0.0316	1.0000
C13	0.7657(3)	0.0049(3)	0.2794(3)	0.0292	1.0000
C14	0.6918(3)	0.0619(3)	0.1945(3)	0.0285	1.0000
C15	0.7438(4)	0.1449(3)	0.1249(3)	0.0317	1.0000
C16	0.7223(4)	-0.0817(3)	0.3711(3)	0.0347	1.0000
C17	0.7528(5)	-0.2032(3)	0.3706(3)	0.0462	1.0000
C18	0.6992(5)	-0.2812(3)	0.4673(3)	0.0446	1.0000
C19	0.7216(5)	-0.4034(4)	0.4758(3)	0.0491	1.0000
C20	0.6557(5)	-0.4726(4)	0.5722(3)	0.0490	1.0000
C21	0.6664(5)	-0.5949(4)	0.5856(3)	0.0473	1.0000
C22	0.5912(5)	-0.6543(4)	0.6803(3)	0.0496	1.0000

Annexes

C23	0.5986(5)	-0.7769(4)	0.6962(4)	0.0619	1.0000
C24	0.5695(4)	0.0304(3)	0.1847(3)	0.0340	1.0000
C25	0.4953(4)	0.1112(3)	0.0950(3)	0.0339	1.0000
C26	0.3772(4)	0.0724(3)	0.0864(3)	0.0365	1.0000
C27	0.2978(3)	0.1527(3)	-0.0001(3)	0.0334	1.0000
C28	0.1888(3)	0.1071(3)	-0.0142(3)	0.0332	1.0000
C29	0.0949(3)	0.1927(3)	-0.0892(3)	0.0322	1.0000
C30	-0.0088(4)	0.1431(3)	-0.1061(3)	0.0382	1.0000
C31	-0.1083(4)	0.2286(4)	-0.1765(4)	0.0552	1.0000
C32	1.3416(4)	0.3686(3)	0.1838(3)	0.0338	1.0000
C33	1.2388(4)	0.3689(4)	0.1381(3)	0.0431	1.0000
C34	1.1972(5)	0.4584(4)	0.0533(3)	0.0553	1.0000
C35	1.2568(6)	0.5474(4)	0.0139(4)	0.0656	1.0000
C36	1.3579(6)	0.5490(4)	0.0589(4)	0.0714	1.0000
C37	1.3990(5)	0.4602(4)	0.1437(3)	0.0539	1.0000
C38	1.2027(4)	-0.3307(3)	0.6596(3)	0.0334	1.0000
C39	1.2441(5)	-0.4293(4)	0.7383(3)	0.0469	1.0000
C40	1.1723(5)	-0.5112(4)	0.7771(3)	0.0538	1.0000
C41	1.0549(4)	-0.4955(4)	0.7388(3)	0.0486	1.0000
C42	1.0126(4)	-0.3982(4)	0.6624(4)	0.0537	1.0000
C43	1.0847(4)	-0.3163(3)	0.6219(3)	0.0421	1.0000
S1	0.88496(10)	0.15659(8)	0.15683(7)	0.0341	1.0000
Cl1	1.0153(3)	-0.1465(2)	0.3987(2)	0.0713	0.5000
H101	1.0567(4)	0.1364(3)	0.2768(3)	0.0422	1.0000
H151	0.7073(4)	0.1926(3)	0.0659(3)	0.0393	1.0000
H161	0.7653(4)	-0.0846(3)	0.4245(3)	0.0443	1.0000
H162	0.6262(4)	-0.0570(3)	0.3821(3)	0.0435	1.0000
H171	0.8508(5)	-0.2311(3)	0.3614(3)	0.0553	1.0000
H172	0.7116(5)	-0.2018(3)	0.3166(3)	0.0561	1.0000
H181	0.7414(5)	-0.2807(3)	0.5201(3)	0.0562	1.0000
H182	0.6020(5)	-0.2499(3)	0.4763(3)	0.0561	1.0000
H191	0.8201(5)	-0.4377(4)	0.4751(3)	0.0612	1.0000
H192	0.6879(5)	-0.4074(4)	0.4204(3)	0.0624	1.0000
H201	0.6979(5)	-0.4736(4)	0.6264(3)	0.0612	1.0000

Annexes

H202	0.5601(5)	-0.4335(4)	0.5772(3)	0.0612	1.0000
H211	0.7622(5)	-0.6367(4)	0.5878(3)	0.0576	1.0000
H212	0.6314(5)	-0.5963(4)	0.5302(3)	0.0581	1.0000
H221	0.6262(5)	-0.6521(4)	0.7357(3)	0.0620	1.0000
H222	0.4967(5)	-0.6127(4)	0.6777(3)	0.0622	1.0000
H231	0.5470(5)	-0.8108(4)	0.7575(4)	0.0980	1.0000
H232	0.6933(5)	-0.8189(4)	0.6982(4)	0.0982	1.0000
H233	0.5614(5)	-0.7784(4)	0.6415(4)	0.0981	1.0000
H241	0.5092(4)	0.0279(3)	0.2432(3)	0.0415	1.0000
H242	0.5977(4)	-0.0453(3)	0.1809(3)	0.0421	1.0000
H251	0.4626(4)	0.1874(3)	0.0998(3)	0.0420	1.0000
H252	0.5578(4)	0.1150(3)	0.0364(3)	0.0414	1.0000
H261	0.3169(4)	0.0655(3)	0.1454(3)	0.0448	1.0000
H262	0.4108(4)	-0.0025(3)	0.0799(3)	0.0449	1.0000
H271	0.2564(3)	0.2248(3)	0.0100(3)	0.0407	1.0000
H272	0.3577(3)	0.1650(3)	-0.0592(3)	0.0409	1.0000
H281	0.1367(3)	0.0819(3)	0.0481(3)	0.0407	1.0000
H282	0.2322(3)	0.0411(3)	-0.0341(3)	0.0408	1.0000
H291	0.0466(3)	0.2559(3)	-0.0657(3)	0.0389	1.0000
H292	0.1472(3)	0.2224(3)	-0.1506(3)	0.0387	1.0000
H301	-0.0570(4)	0.1095(3)	-0.0422(3)	0.0469	1.0000
H302	0.0398(4)	0.0821(3)	-0.1321(3)	0.0470	1.0000
H311	-0.1724(4)	0.1894(4)	-0.1806(4)	0.0838	1.0000
H312	-0.1556(4)	0.2899(4)	-0.1512(4)	0.0838	1.0000
H313	-0.0624(4)	0.2597(4)	-0.2413(4)	0.0841	1.0000
H331	1.1965(4)	0.3096(4)	0.1647(3)	0.0524	1.0000
H341	1.1281(5)	0.4562(4)	0.0244(3)	0.0687	1.0000
H351	1.2284(6)	0.6063(4)	-0.0427(4)	0.0799	1.0000
H361	1.3991(6)	0.6096(4)	0.0321(4)	0.0889	1.0000
H371	1.4671(5)	0.4622(4)	0.1738(3)	0.0651	1.0000
H391	1.3224(5)	-0.4407(4)	0.7634(3)	0.0570	1.0000
H401	1.2026(5)	-0.5769(4)	0.8283(3)	0.0648	1.0000
H411	1.0048(4)	-0.5503(4)	0.7665(3)	0.0599	1.0000
H421	0.9338(4)	-0.3865(4)	0.6373(4)	0.0659	1.0000

Annexes

H431	1.0560(4)	-0.2519(3)	0.5687(3)	0.0508	1.0000
H111	0.9856(4)	-0.0614(3)	0.3841(3)	0.0428	0.5000

c) Thermal Parameters

Label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.0246(19)	0.039(2)	0.038(2)	-0.0256(18)	-0.0057(16)	-0.0051(16)
C2	0.0249(18)	0.0313(19)	0.0272(19)	-0.0119(16)	-0.0125(15)	0.0004(16)
C3	0.0229(17)	0.0300(19)	0.0268(19)	-0.0143(16)	-0.0110(15)	0.0023(16)
C4	0.032(2)	0.034(2)	0.029(2)	-0.0163(17)	-0.0034(16)	-0.0077(17)
C5	0.036(2)	0.031(2)	0.030(2)	-0.0134(17)	0.0020(17)	-0.0132(17)
C6	0.033(2)	0.0292(19)	0.032(2)	-0.0134(17)	-0.0003(16)	-0.0103(16)
C7	0.031(2)	0.033(2)	0.030(2)	-0.0168(18)	0.0013(16)	-0.0108(16)
C8	0.0241(19)	0.038(2)	0.036(2)	-0.021(2)	-0.0003(17)	-0.0125(16)
C9	0.0255(19)	0.041(2)	0.036(2)	-0.022(2)	-0.0021(16)	-0.0148(17)
C10	0.031(2)	0.036(2)	0.045(2)	-0.0188(18)	-0.0141(18)	-0.0062(17)
C11	0.030(2)	0.041(2)	0.036(2)	-0.0140(18)	-0.0135(17)	-0.0039(17)
C12	0.029(2)	0.041(2)	0.032(2)	-0.0199(18)	-0.0050(16)	-0.0078(17)
C13	0.0261(19)	0.0311(19)	0.035(2)	-0.0194(17)	-0.0057(16)	-0.0016(15)
C14	0.0216(18)	0.033(2)	0.034(2)	-0.0188(17)	-0.0060(16)	0.0004(15)
C15	0.031(2)	0.032(2)	0.036(2)	-0.0129(18)	-0.0154(17)	-0.0044(17)
C16	0.035(2)	0.040(2)	0.033(2)	-0.0173(18)	0.0010(17)	-0.0106(17)
C17	0.061(3)	0.038(2)	0.036(2)	-0.012(2)	0.005(2)	-0.014(2)
C18	0.060(3)	0.043(2)	0.034(2)	-0.0122(19)	-0.004(2)	-0.019(2)
C19	0.070(3)	0.044(3)	0.034(2)	-0.014(2)	-0.002(2)	-0.017(2)
C20	0.061(3)	0.050(3)	0.041(2)	-0.018(2)	-0.005(2)	-0.018(2)
C21	0.055(3)	0.048(3)	0.044(3)	-0.022(2)	-0.007(2)	-0.011(2)
C22	0.062(3)	0.041(2)	0.047(3)	-0.011(2)	-0.016(2)	-0.014(2)
C23	0.074(3)	0.058(3)	0.066(3)	-0.022(3)	-0.008(3)	-0.034(3)
C24	0.029(2)	0.043(2)	0.041(2)	-0.0215(19)	-0.0040(17)	-0.0149(17)
C25	0.0273(19)	0.041(2)	0.041(2)	-0.0222(19)	-0.0075(16)	-0.0066(16)
C26	0.0280(19)	0.046(2)	0.045(2)	-0.027(2)	-0.0075(17)	-0.0054(17)
C27	0.0267(19)	0.037(2)	0.045(2)	-0.0207(19)	-0.0099(17)	-0.0062(16)
C28	0.0236(19)	0.042(2)	0.040(2)	-0.0202(18)	-0.0035(16)	-0.0077(16)

Annexes

C29	0.0250(19)	0.042(2)	0.036(2)	-0.0190(18)	-0.0049(16)	-0.0086(16)
C30	0.029(2)	0.049(2)	0.046(2)	-0.023(2)	-0.0118(18)	-0.0078(18)
C31	0.046(3)	0.069(3)	0.061(3)	-0.024(3)	-0.022(2)	-0.016(2)
C32	0.036(2)	0.032(2)	0.034(2)	-0.0175(18)	-0.0057(17)	-0.0005(17)
C33	0.047(2)	0.043(2)	0.036(2)	-0.012(2)	-0.0148(19)	-0.0032(19)
C34	0.061(3)	0.053(3)	0.052(3)	-0.021(2)	-0.028(2)	0.004(2)
C35	0.086(4)	0.043(3)	0.053(3)	-0.006(2)	-0.024(3)	0.002(3)
C36	0.086(4)	0.047(3)	0.072(4)	0.001(3)	-0.023(3)	-0.020(3)
C37	0.062(3)	0.041(3)	0.055(3)	-0.005(2)	-0.021(2)	-0.013(2)
C38	0.033(2)	0.035(2)	0.040(2)	-0.0229(19)	0.0051(17)	-0.0108(17)
C39	0.059(3)	0.049(3)	0.042(2)	-0.011(2)	-0.011(2)	-0.029(2)
C40	0.077(3)	0.046(3)	0.041(3)	-0.003(2)	-0.007(2)	-0.034(2)
C41	0.045(3)	0.044(3)	0.064(3)	-0.023(2)	0.008(2)	-0.024(2)
C42	0.037(2)	0.045(3)	0.084(4)	-0.023(3)	-0.009(2)	-0.014(2)
C43	0.032(2)	0.035(2)	0.061(3)	-0.016(2)	-0.007(2)	-0.0096(18)
S1	0.0350(5)	0.0350(5)	0.0380(6)	-0.0101(4)	-0.0128(4)	-0.0143(4)
Cl1	0.0830(18)	0.0482(14)	0.092(2)	-0.0129(14)	-0.0463(15)	-0.0202(13)

d) Distances

C1	C2	1.392(5)Å		C1	C9	1.393(5)Å
C1	C10	1.452(5)Å		C2	C3	1.219(5)Å
C3	C4	1.381(5)Å		C4	C5	1.384(5)Å
C4	C32	1.488(5)Å		C5	C6 2_856	1.224(5)Å
C6	C7	1.377(5)Å		C7	C8	1.395(5)Å
C7	C38	1.479(5)Å		C8	C9	1.215(5)Å
C10	C11	1.302(5)Å		C10	H101	0.930Å
C11	C12	1.451(5)Å		C11	Cl1	1.856(5)Å
C11	H111	0.950Å		C12	C13	1.383(5)Å
C12	S1	1.729(4)Å		C13	C14	1.438(5)Å
C13	C16	1.493(5)Å		C14	C15	1.349(5)Å
C14	C24	1.514(5)Å		C15	S1	1.712(3)Å

Annexes

C15	H151	0.935Å		C16	C17	1.531(5)Å
C16	H161	0.971Å		C16	H162	0.969Å
C17	C18	1.524(6)Å		C17	H171	0.991Å
C17	H172	0.976Å		C18	C19	1.506(6)Å
C18	H181	0.977Å		C18	H182	0.988Å
C19	C20	1.530(6)Å		C19	H191	1.002Å
C19	H192	0.981Å		C20	C21	1.509(6)Å
C20	H201	0.987Å		C20	H202	0.989Å
C21	C22	1.517(6)Å		C21	H211	0.996Å
C21	H212	0.974Å		C22	C23	1.511(6)Å
C22	H221	0.978Å		C22	H222	0.984Å
C23	H231	0.980Å		C23	H232	0.988Å
C23	H233	0.977Å		C24	C25	1.530(5)Å
C24	H241	0.967Å		C24	H242	0.968Å
C25	C26	1.521(5)Å		C25	H251	0.979Å
C25	H252	0.979Å		C26	C27	1.523(5)Å
C26	H261	0.968Å		C26	H262	0.975Å
C27	C28	1.523(5)Å		C27	H271	0.972Å
C27	H272	0.965Å		C28	C29	1.514(5)Å
C28	H281	0.969Å		C28	H282	0.976Å
C29	C30	1.528(5)Å		C29	H291	0.985Å
C29	H292	0.973Å		C30	C31	1.510(6)Å
C30	H301	0.987Å		C30	H302	0.984Å
C31	H311	0.985Å		C31	H312	0.978Å
C31	H313	0.980Å		C32	C33	1.385(5)Å
C32	C37	1.380(6)Å		C33	C34	1.389(6)Å
C33	H331	0.928Å		C34	C35	1.366(7)Å
C34	H341	0.927Å		C35	C36	1.373(7)Å
C35	H351	0.925Å		C36	C37	1.384(6)Å
C36	H361	0.933Å		C37	H371	0.928Å
C38	C39	1.389(6)Å		C38	C43	1.396(5)Å
C39	C40	1.377(6)Å		C39	H391	0.920Å
C40	C41	1.390(6)Å		C40	H401	0.923Å
C41	C42	1.364(6)Å		C41	H411	0.938Å

Annexes

C42	C43	1.379(6)Å		C42	H421	0.925Å
C43	H431	0.926Å		Cl1	H111	1.012Å

e) Angles

C2	C1	C9	119.5(3)°		C2	C1	C10	116.5(3)°
C9	C1	C10	124.0(3)°		C1	C2	C3	174.1(4)°
C2	C3	C4	176.6(3)°		C3	C4	C5	119.6(3)°
C3	C4	C32	119.6(3)°		C5	C4	C32	120.8(3)°
C4	C5	C6 2_856	179.3(4)°		C5 2_856	C6	C7	178.2(4)°
C6	C7	C8	117.7(3)°		C6	C7	C38	121.1(3)°
C8	C7	C38	121.2(3)°		C7	C8	C9	178.8(4)°
C1	C9	C8	176.7(3)°		C1	C10	C11	131.8(4)°
C1	C10	H101	113.852°		C11	C10	H101	114.358°
C10	C11	C12	126.4(4)°		C10	C11	Cl1	119.8(3)°
C12	C11	Cl1	110.7(3)°		C10	C11	H111	116.796°
C12	C11	H111	116.785°					
C11	C12	C13	129.6(3)°		C11	C12	S1	118.8(3)°
C13	C12	S1	111.6(3)°		C12	C13	C14	111.2(3)°
C12	C13	C16	124.7(3)°		C14	C13	C16	124.0(3)°
C13	C14	C15	112.9(3)°		C13	C14	C24	123.0(3)°
C15	C14	C24	124.0(3)°		C14	C15	S1	112.6(3)°
C14	C15	H151	124.836°		S1	C15	H151	122.558°
C13	C16	C17	116.4(3)°		C13	C16	H161	108.116°
C17	C16	H161	107.668°		C13	C16	H162	107.331°
C17	C16	H162	106.481°		H161	C16	H162	110.832°
C16	C17	C18	110.7(3)°		C16	C17	H171	107.938°
C18	C17	H171	109.448°		C16	C17	H172	108.841°
C18	C17	H172	109.806°		H171	C17	H172	110.125°
C17	C18	C19	115.9(4)°		C17	C18	H181	108.132°

4) Linear and nonlinear spectroscopic characterization for 1a_q and 22

Spectra of linear absorption, emission, excitation and lifetime were obtained with the use of a FS5 fluorometer from Edinburgh Instruments. The σ_{2PA} was obtained by Z-scan method with 80 fs (800 nm) laser pulses delivered by a Ti:Sa amplifier (Libra HE from Coherent) at 1 KHz. At the position $Z=0$ the beam waist was 20 μm . THF solutions were tested at the concentration of 8.43×10^{-2} M in a 1 mm quartz cell. For wavelengths other than 800 nm in the range 650 to 950 nm, Z-scan method was implemented with an optical parametric amplifier (TOPAs, from Light Conversion). The nonlinear coefficient β was calculated from the equation ⁶

$$T(z) = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \beta \frac{I_0 L_{\text{eff}}}{1+(z/Z_0)^2} \quad (1)$$

Where I_0 is the peak intensity, L_{eff} the effective length of the sample with $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$, where L the sample thickness and α_0 the absorption coefficient, Z the sample position and $Z_0 = (\pi \omega_0^2 / \lambda)$ the Rayleigh range. To determine ω_0 the knife edge method was used. The Z-scan apparatus was calibrated with traces in the close aperture scheme using CS_2 as standard nonlinear refractive material with $n_2 = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ ⁷. Finally, $\sigma_{2PA} = \frac{\hbar \omega}{N} \beta$, where $\hbar \omega$ is the photon energy and N the density of molecules in the solution.

Two-photon excited fluorescence (TPEF) was implemented with 140 fs pulses from a Ti:Sa oscillator (Chameleon ultra, from Coherent) in the range 680-1080 nm. THF solutions were tested at a concentration of 8.43×10^{-5} M. Laser beam was focused in the frontal face of a 1 cm quartz cell with a 35 mm focal length lens. TPEF signal was detected in the perpendicular direction to the excitation with a hand-held spectrometer (Ocean optics, 2000+) and using a low pass filter to block the excitation. The σ_{2PA} value was obtained using the equation ⁸:

$$\sigma_{TPA} = \sigma_R \frac{F_S C_R \Phi_R \eta_R}{F_R C_R \Phi_S \eta_S} \quad (2)$$

Annexes

Where, F is the integrated area of the emission, C is the molar concentration (mol. L⁻¹), Φ is the fluorescence QY, and η is the refraction index of the solvent, the subscript S and R denotes sample and reference, respectively. The Rhodamine 6G at a concentration of 1×10^{-5} M was used as reference for calibration.

- **Optical Limiting**

For optical limiting measurements, the same laser source as the Z-scan experiments was used at 800 nm. The setup consists in a laser beam hitting a 1mm quartz cell with **1aq** at a concentration of 8.43×10^{-2} M in THF, before and after the sample a S120C photodiode from Thorlabs was used to measure the transmittance from a range of 0.1 to 250 μ W.

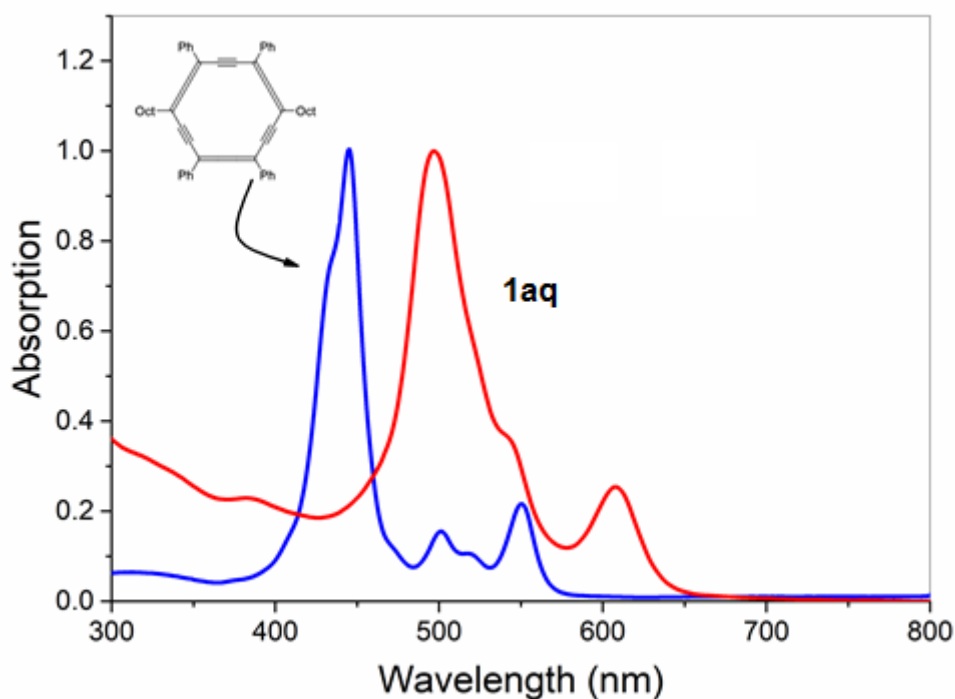


Fig. S3. Spectra of absorption for **1aq** and unsubstituted *carbo*-benzene in THF solutions.

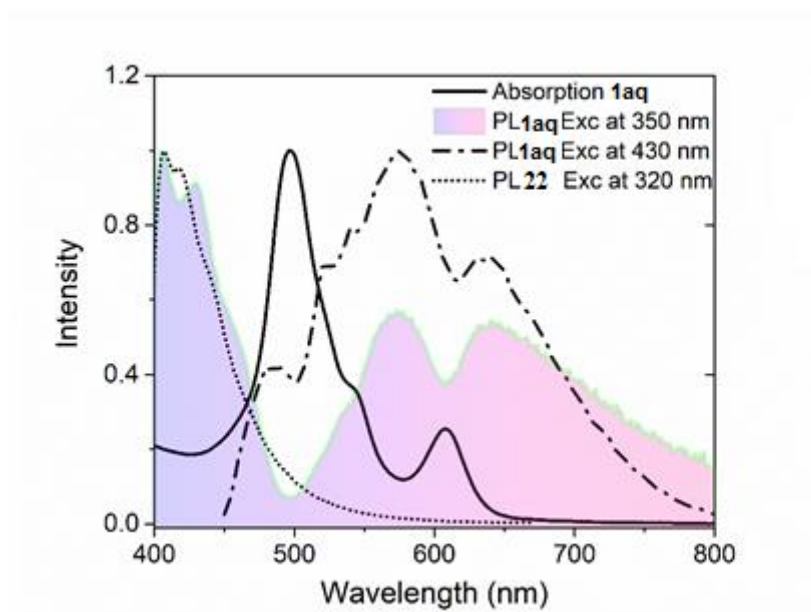


Fig S4. Spectra of absorption and emission for **22** and **1aq** in THF solution under different excitation wavelengths.

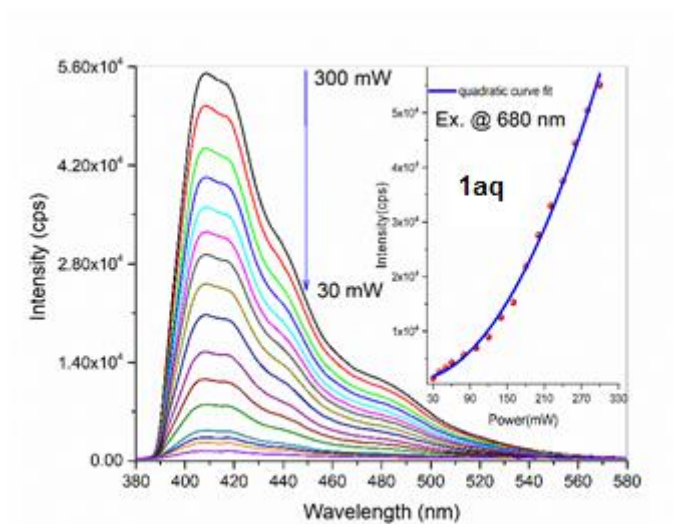


Fig. S5. TPEF signal for **1aq** as a function of power excitation (concentration 8.43×10^{-5} mol in THF). The quadratic behavior of the 2PA phenomenon was confirmed taking the spectrum of fluorescence at different intensities and making a quadratic fit as seen in the inset.

Annexes

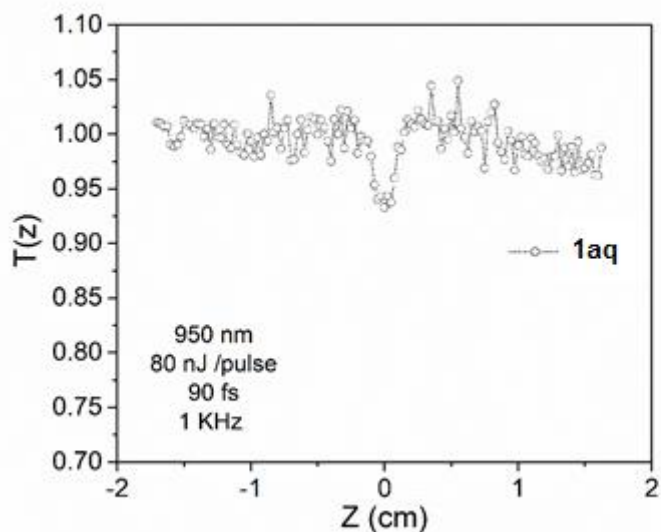


Fig. S6. Z-scan trace for **1aq** (concentration 8.43×10^{-5} mol in THF) at the excitation infrared-wavelength of 950nm.

5) Crystal Data for 41a

$a = 6.4805(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 99.740(3)^\circ$

$b = 7.8492(7) \text{ \AA}$ $\beta = 101.143(3)^\circ$

$c = 14.9000(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 91.131(3)^\circ$

Volume $731.83(11) \text{ \AA}^3$

Crystal Class triclinic

Space group P -1

Z = 1

Formula $\text{C}_{30} \text{H}_{38} \text{Br}_2 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{S}_2$

M_r 682.58

Cell determined from 9889 reflections

Cell θ range = 3 - 31°

Temperature 120K

Shape plate

Colour red

Size $0.05 \times 0.05 \times 0.18 \text{ mm}$

D_x 1.55

F000 350.000

μ 2.943 mm^{-1}

Absorption correction multi-scan

T_{\min} 0.71

T_{\max} 0.86

a) Data Collection

Diffractometer multi-scan

Scan type ϕ and ω scans

Annexes

Reflections measured 27768
Independent reflections 4487
R_{int} 0.0431
 θ_{\max} 30.5990
h = -9 → 9
k = -11 → 11
l = -21 → 21

b) Refinement

$\Delta\rho_{\min}$ = -0.32 e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\max}$ = 0.94 e Å⁻³
Reflections used 3050
Cutoff: I > -3.00σ(I)
Parameters refined 172
S = 0.99
R-factor 0.029
weighted R-factor 0.067
 Δ/σ_{\max} 0.0005
Refinement on F²
w = $1/[\sigma^2(F_{\text{obs}}^2) + (0.030 \times P)^2 + 1.005 \times P + 0.000 + 0.000 \times \sin\theta]$,
P = $0.333 \times \max(F_{\text{obs}}^2, 0) + 0.667 \times F_{\text{calc}}^2$

c) Parameters

Label	x	y	z	U _{iso/equiv}	Occupancy
C1	0.5507(3)	0.3185(3)	0.05845(13)	0.0155	1.0000
C2	0.5751(3)	0.4365(2)	0.00407(13)	0.0138	1.0000
C3	0.3085(3)	0.5315(2)	0.06889(13)	0.0135	1.0000
C4	0.1422(3)	0.6329(3)	0.09776(14)	0.0151	1.0000
C5	0.0755(3)	0.7809(3)	0.06419(15)	0.0215	1.0000
C6	-0.0875(4)	0.8585(3)	0.10348(16)	0.0230	1.0000
C7	-0.1432(3)	0.7709(3)	0.16674(14)	0.0180	1.0000
C8	0.3079(3)	0.2925(3)	0.16760(15)	0.0191	1.0000
C9	0.3928(4)	0.3774(3)	0.27101(16)	0.0245	1.0000
C10	0.2654(4)	0.3006(3)	0.33326(16)	0.0259	1.0000
C11	0.3031(4)	0.1129(3)	0.34330(17)	0.0272	1.0000

Annexes

C12	0.1805(4)	0.0486(3)	0.41023(18)	0.0305	1.0000
C13	0.2262(5)	-0.1365(3)	0.42245(19)	0.0358	1.0000
C14	0.6299(4)	0.3657(3)	0.29967(16)	0.0255	1.0000
C15	0.7171(4)	0.4636(4)	0.39596(18)	0.0345	1.0000
Br1	0.34646(3)	0.82943(3)	.238206(15)	0.0238	1.0000
S1	0.00201(8)	0.59167(7)	0.17912(4)	0.0180	1.0000
N1	0.3848(3)	0.3849(2)	0.10206(11)	0.0146	1.0000
O1	0.6410(2)	0.18985(19)	0.07699(11)	0.0219	1.0000
H51	0.1345(3)	0.8240(3)	0.02031(15)	0.0251	1.0000
H61	-0.1578(4)	0.9585(3)	0.08938(16)	0.0250	1.0000
H81	0.3460(3)	0.1731(3)	0.15709(15)	0.0226	1.0000
H82	0.1518(3)	0.2847(3)	0.15393(15)	0.0213	1.0000
H91	0.3718(4)	0.5041(3)	0.28089(16)	0.0259	1.0000
H102	0.3019(4)	0.3745(3)	0.39598(16)	0.0296	1.0000
H101	0.1143(4)	0.3069(3)	0.31045(16)	0.0289	1.0000
H112	0.4511(4)	0.1008(3)	0.36645(17)	0.0308	1.0000
H111	0.2529(4)	0.0369(3)	0.28078(17)	0.0333	1.0000
H121	0.2187(4)	0.1251(3)	0.46860(18)	0.0354	1.0000
H122	0.0272(4)	0.0523(3)	0.38775(18)	0.0361	1.0000
H132	0.1440(5)	-0.1697(3)	0.46342(19)	0.0527	1.0000
H133	0.3729(5)	-0.1491(3)	0.44755(19)	0.0517	1.0000
H131	0.1920(5)	-0.2157(3)	0.36243(19)	0.0527	1.0000
H142	0.7010(4)	0.4115(3)	0.25385(16)	0.0291	1.0000
H141	0.6634(4)	0.2418(3)	0.29668(16)	0.0286	1.0000
H152	0.8697(4)	0.4565(4)	0.41009(18)	0.0500	1.0000
H151	0.6896(4)	0.5871(4)	0.40226(18)	0.0493	1.0000
H153	0.6616(4)	0.4139(4)	0.44328(18)	0.0488	1.0000

d) Thermal Parameters

Label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.0174(9)	0.0165(9)	0.0134(9)	0.0031(7)	0.0042(7)	0.0056(7)
C2	0.0159(9)	0.0132(9)	0.0131(9)	0.0036(7)	0.0029(7)	0.0064(8)
C3	0.0144(9)	0.0132(9)	0.0125(9)	0.0027(7)	0.0007(7)	0.0050(7)
C4	0.0154(9)	0.0169(9)	0.0140(9)	0.0035(7)	0.0044(7)	0.0051(7)

Annexes

C5	0.0233(11)	0.0216(10)	0.0244(11)	0.0102(8)	0.0105(9)	0.0096(8)
C6	0.0239(11)	0.0191(10)	0.0297(12)	0.0091(9)	0.0094(9)	0.0114(8)
C7	0.0148(9)	0.0181(10)	0.0204(10)	-0.0010(8)	0.0048(8)	0.0061(7)
C8	0.0231(10)	0.0174(10)	0.0227(10)	0.0108(8)	0.0121(8)	0.0085(8)
C9	0.0240(11)	0.0317(12)	0.0237(11)	0.0146(9)	0.0098(9)	0.0098(9)
C10	0.0264(11)	0.0311(12)	0.0227(11)	0.0068(9)	0.0090(9)	0.0073(9)
C11	0.0250(11)	0.0285(12)	0.0314(12)	0.0063(10)	0.0123(10)	0.0053(9)
C12	0.0297(12)	0.0324(13)	0.0318(13)	0.0047(10)	0.0131(10)	-0.0015(10)
C13	0.0415(15)	0.0342(14)	0.0346(14)	0.0132(11)	0.0095(11)	-0.0050(11)
C14	0.0260(11)	0.0276(12)	0.0255(11)	0.0092(9)	0.0071(9)	0.0045(9)
C15	0.0381(14)	0.0353(14)	0.0299(13)	0.0050(11)	0.0070(11)	0.0018(11)
Br1	0.01975(12)	0.02505(13)	0.02827(13)	0.00120(8)	0.01168(8)	0.00687(8)
S1	0.0182(2)	0.0192(2)	0.0201(2)	0.00744(19)	0.00845(19)	0.00790(19)
N1	0.0172(8)	0.0152(8)	0.0141(8)	0.0063(6)	0.0056(6)	0.0074(6)
O1	0.0278(8)	0.0197(7)	0.0244(8)	0.0121(6)	0.0118(6)	0.0146(6)

e) Distances

C1	C2	1.447(3)Å		C1	N1	1.424(2)Å
C1	O1	1.222(2)Å		C2	C2 2_665	1.414(4)Å
C2	C3 2_665	1.386(3)Å		C3	C4	1.442(3)Å
C3	N1	1.390(2)Å		C4	C5	1.385(3)Å
C4	S1	1.734(2)Å		C5	C6	1.405(3)Å
C5	H51	0.924Å		C6	C7	1.354(3)Å
C6	H61	0.949Å		C7	Br1	1.865(2)Å
C7	S1	1.710(2)Å		C8	C9	1.559(3)Å
C8	N1	1.463(2)Å		C8	H81	0.968Å
C8	H82	0.991Å		C9	C10	1.540(3)Å
C9	C14	1.523(3)Å		C9	H91	0.996Å
C10	C11	1.525(3)Å		C10	H102	0.996Å
C10	H101	0.978Å		C11	C12	1.530(3)Å
C11	H112	0.967Å		C11	H111	1.008Å
C12	C13	1.523(4)Å		C12	H121	0.955Å

Annexes

C12	H122	0.988Å		C13	H132	0.948Å
C13	H133	0.965Å		C13	H131	0.982Å
C14	C15	1.505(3)Å		C14	H142	1.003Å
C14	H141	0.996Å		C15	H152	0.975Å
C15	H151	0.981Å		C15	H153	0.982Å

f) Angles

C2	C1	N1	104.26(16)°		C2	C1	O1	133.31(18)°
N1	C1	O1	122.42(18)°		C1	C2	C2_2_665	108.0(2)°
C1	C2	C3_2_665	142.62(18)°		C2_2_665	C2	C3_2_665	109.4(2)°
C2_2_665	C3	C4	126.42(18)°		C2_2_665	C3	N1	107.15(16)°
C4	C3	N1	126.42(18)°		C3	C4	C5	124.17(18)°
C3	C4	S1	125.98(15)°		C5	C4	S1	109.84(15)°
C4	C5	C6	113.73(19)°		C4	C5	H51	122.522°
C6	C5	H51	123.743°		C5	C6	C7	111.89(19)°
C5	C6	H61	127.445°		C7	C6	H61	120.656°
C6	C7	Br1	126.81(16)°		C6	C7	S1	113.01(15)°
Br1	C7	S1	120.16(12)°		C9	C8	N1	112.81(17)°
C9	C8	H81	110.087°		N1	C8	H81	109.468°
C9	C8	H82	110.249°		N1	C8	H82	109.776°
H81	C8	H82	104.087°		C8	C9	C10	109.21(19)°
C8	C9	C14	112.15(18)°		C10	C9	C14	113.88(18)°
C8	C9	H91	110.942°		C10	C9	H91	106.251°
C14	C9	H91	104.155°		C9	C10	C11	116.04(19)°
C9	C10	H102	106.856°		C11	C10	H102	108.675°
C9	C10	H101	110.669°		C11	C10	H101	106.877°
H102	C10	H101	107.415°		C10	C11	C12	113.10(19)°
C10	C11	H112	109.759°		C12	C11	H112	107.629°
C10	C11	H111	108.581°		C12	C11	H111	106.613°
H112	C11	H111	111.140°		C11	C12	C13	112.5(2)°
C11	C12	H121	107.421°		C13	C12	H121	110.129°
C11	C12	H122	110.843°		C13	C12	H122	107.610°
H121	C12	H122	108.266°		C12	C13	H132	108.568°
C12	C13	H133	112.460°		H132	C13	H133	108.845°

Annexes

C12	C13	H131	110.752°		H132	C13	H131	109.762°
H133	C13	H131	106.411°		C9	C14	C15	112.6(2)°
C9	C14	H142	109.144°		C15	C14	H142	109.581°
C9	C14	H141	109.224°		C15	C14	H141	109.277°
H142	C14	H141	106.815°		C14	C15	H152	109.603°
C14	C15	H151	112.405°		H152	C15	H151	106.639°
C14	C15	H153	111.584°		H152	C15	H153	106.870°
H151	C15	H153	109.472°		C4	S1	C7	91.52(10)°
C1	N1	C3	111.21(16)°		C1	N1	C8	119.97(16)°
C3	N1	C8	128.69(16)°					

Références bibliographiques

- (1) A. A. Granovsky. Firefly Version 8 [Http://Classic.Chem.Msu.Su:Gran:Firefly:Index.Html](http://Classic.Chem.Msu.Su:Gran:Firefly:Index.Html)) Which Is Partially Based on the GAMESS (US) Source Code;
- (2) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14* (11), 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>.
- (3) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54* (2), 724–728. <https://doi.org/10.1063/1.1674902>.
- (4) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. III. The 3-21+G Basis Set for First-Row Elements, Li–F. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4* (3), 294–301. <https://doi.org/10.1002/jcc.540040303>.
- (5) Bode, B. M.; Gordon, M. S. Macmolplt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Mol. Graph. Model.* **1998**, *16* (3), 133–138. [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00002-9).
- (6) Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.-H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, *26* (4), 760–769. <https://doi.org/10.1109/3.53394>.
- (7) Ganeev, R. A.; Ryasnyansky, A. I.; Baba, M.; Suzuki, M.; Ishizawa, N.; Turu, M.; Sakakibara, S.; Kuroda, H. Nonlinear Refraction in CS₂. *Appl. Phys. B* **2004**, *78* (3–4), 433–438. <https://doi.org/10.1007/s00340-003-1389-y>.
- (8) Chen, C. H.; McCann, M. P. Measurements of Two-Photon Absorption Cross Sections of Common Blue Dyes. *Opt. Commun.* **1987**, *63* (5), 335–338. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(87\)90187-8](https://doi.org/10.1016/0030-4018(87)90187-8).

Résumé

Le manuscrit traite de la conception, la synthèse et l'étude des propriétés optiques d'absorption à un et deux photons d'une série de chromophores organiques à systèmes π -conjugués étendus de la famille des *carbo*-mères, en s'appuyant sur des résultats préliminaires obtenus par l'équipe avec des *carbo*-benzènes quadripolaires à substituants fluorényles. Le phénomène d'absorption à deux photons (A2P) présentant une large gamme d'applications dans divers domaines tels que la photothérapie dynamique, le stockage de données, la microfabrication ou la limitation optique, il a fait l'objet de nombreuses études qui ont permis de définir des relations structure-propriétés (RSP) pour l'élaboration de systèmes efficaces, pour lesquelles des dérivés *carbo*-benzéniques répondent à plusieurs critères *a priori*.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse concerne essentiellement la synthèse et la caractérisation de *carbo*-benzènes dipolaires, quadripolaires et octupolaires fonctionnels. L'étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires des cibles "*carbo*-chromophores" isolées, réalisée en collaboration avec Gabriel Ramos-Ortiz, CIO, Mexique, est également présentée.

Le premier chapitre, bibliographique, est divisé en deux parties. La première présente l'état de l'art en optique non linéaire, en particulier du 3^{ème} ordre pour l'absorption à deux photons (A2P). Les applications de l'A2P, les techniques de mesures de section efficace et les RSP pour la conception de chromophores efficaces y sont détaillées. La deuxième partie dresse un état de l'art sur les molécules *carbo*-mères en détaillant leur synthèse et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre décrit des résultats de préparation et d'étude de *carbo*-benzènes quadripolaires. Il est divisé en trois parties. La première décrit la préparation de *carbo*-benzènes à substituants trifluorotolyle ainsi que l'étude de leurs propriétés d'absorption à un photon, de solubilité, d'accepteur d'électrons (par voltammétrie) et d'auto-assemblage sur surface (par imagerie STM). La deuxième partie présente la synthèse et l'étude comparative des propriétés d'absorption à un et deux photons de bis-dialkylthiényléthynyl-*carbo*-benzènes et de leur molécule parente à cœur simplement benzénique, les propriétés optiques ayant été étudiées en collaboration avec Gabriel Ramos-Ortiz. La troisième partie envisage des chromophores à cœur dicétopyrrolopyrrole, un motif chromophore classique en A2P, en vue de la synthèse de dérivés à deux substituants *carbo*-benzéniques.

Le troisième chapitre se concentre sur la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse de *carbo*-benzènes octupolaires faisant intervenir une stratégie de macrocyclisation inédite de type [6+6+6], l'objectif restant l'étude des propriétés d'A2P des cibles. Trois *carbo*-benzènes, à trois substituants fluorényléthynyle ou dialkylthiényléthynyle ont ainsi été préparés et caractérisés.

Le quatrième chapitre aborde le défi de la synthèse de *carbo*-benzènes dipolaires portant des substituants donneurs (de type 4-alkoxy- ou 4-amino-phényles) et accepteurs (de type 4-nitro ou 4-cyano-phényles) en positions *para*. Les différentes stratégies de synthèse envisagées et les résultats obtenus sont détaillés.

Abstract

The manuscript deals with the design, synthesis and study of optical properties of one- and two-photon absorption in a series of organic chromophores with extended π -conjugated systems of the *carbo*-mers family, based on preliminary results obtained by the group for quadrupolar *carbo*-benzenes with fluorenyl substituents. The phenomenon of two-photon absorption (A2P) presenting a wide range of applications in various fields such as dynamic phototherapy, data storage, microfabrication or optical limitation, it has been the subject of numerous investigations which have allowed the establishment of structure-property relationships (SPRs) for the development of efficient systems, for which *carbo*-benzene derivatives meet several criteria *a priori*.

Within the framework of this thesis, the work mainly concerns the synthesis and characterization of dipolar, quadrupolar and octupolar functional *carbo*-benzenes. The study of linear and non-linear optical properties of the isolated "*carbo*-chromophore" targets, performed in collaboration with Gabriel Ramos-Ortiz, CIO, Mexico, is also presented.

The first chapter, bibliographical in nature, is divided into two parts. The first one presents the state of the art in nonlinear optics, in particular at the 3rd order for two photon absorption (A2P). The applications of A2P, techniques of cross-section measurement, and RSPs for the design of efficient chromophores are detailed. The second part provides a state of the art on *carbo*-meric molecules by giving an overview of their synthesis and properties.

The second chapter describes results on the preparation and study of quadrupolar *carbo*-benzenes. It is divided into three parts. The first one describes the preparation of trifluorotolyl-substituted *carbo*-benzenes as well as the study of their properties of one-photon absorption, solubility, electro-chemical reductibility (by voltammetry) and self-assembly on surface (by STM imaging). The second part presents the synthesis and comparative study of one- and two-photon absorption properties of bis-dialkylthienylethynyl-*carbo*-benzenes and their parent molecule with a simple benzene core, the optical properties having been studied in collaboration with Gabriel Ramos-Ortiz. The third part envisages chromophores with a diketopyrrolopyrrole core, a classical chromophoric unit in A2P, aiming at the ultimate synthesis of derivatives with two *carbo*-benzene substituents.

The third chapter focuses on the development of a new route for the synthesis of octupolar *carbo*-benzenes based on a novel macrocyclization strategy of the [6 + 6 + 6] type, the objective remaining to study of A2P properties of the targets. Three *carbo*-benzenes, with three fluorenylethynyl or dialkylthienylethynyl substituents were thus prepared and characterized.

The fourth chapter addresses the challenge of the synthesis of dipolar *carbo*-benzenes carrying donor substituents (of 4-alkoxy- or 4-amino-phenyl type) and acceptor (of 4-nitro or 4-cyano-phenyl type) in *para* positions. The different synthesis strategies that have been envisaged and the obtained results are detailed.