

N° d'ordre : D

THESE
présentée

devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes

en vue de l'obtention du

DOCTORAT

spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

par **M. Shushen CHI**

Intitulé : **Synthesis and Properties of Porphyrins Decorated with Accepting Groups**

Directeur de Thèse : **Christine PAUL-ROTH**

Date, heure et lieu de soutenance : **12.2.2026, 10h00 à l'INSA de Rennes**

Membres du jury (nom, prénom, titre et établissement de rattachement, fonction)

Gilles LEMERCIER : Professeur Université de Reims Champagne Ardennes/Rapporteur

Duncan CARMICHAEL : Chargé de Recherche CNRS (HDR) à l'École Polytechnique Paris/Rapporteur

Olivier MONGIN : Professeur à l'Université de Rennes/Co-encadrant

Christine PAUL-ROTH : Maître de Conférences (HDR) à l'INSA de Rennes/ Directrice de thèse

Membre Invité

Frédéric PAUL : Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Rennes/Examinateur

RESUME DE LA THESE

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la conception, à la synthèse et aux propriétés photophysiques de plusieurs séries de porphyrines, plus précisément des mésotetrafluorénylporphyrines (TFP) avec des bras fluorényles π -étendus, reliées par des ponts éthynyles ou vinyliques. Ces études portent sur des séries de porphyrines décorées, aux extrémités des quatre antennes, avec différents groupes électroattracteurs, (EWGs : -CHO, -NO₂, -SO₂CF₃, -Py, -Py*) de force variable. Ce travail met en évidence l'influence des modifications structurales sur les propriétés optiques linéaires (LO) et non linéaires (NLO), avec une attention particulière portée à la luminescence, à l'absorption à deux photons (2PA) et à la formation d'oxygène singulet.

Le premier chapitre présente les bases générales de la chimie des porphyrines. Il décrit leur structure, leurs méthodes de synthèse et leurs propriétés photophysiques, notamment leurs applications en thérapie photodynamique biphotonique (2P PDT). Les travaux antérieurs réalisés dans notre groupe sont également discutés, et de nouvelles conceptions moléculaires sont proposées sur la base de ces résultats.

Les chapitres 2 à 4 portent sur les porphyrines TFP, où les fluorényles sont liés le pont éthynyle, et dans lesquelles le caractère électronique des groupes terminaux a été modifié selon leurs constantes de Hammett, en introduisant des EWGs de force croissante. Pour chacun de ces substituants, des architectures π -étendues de *petite*, *moyenne* et *grande* taille ont été synthétisées à l'aide de liaisons alkyne, une structure prolongée supplémentaire a été préparée pour la dernière série (-SO₂CF₃). Les études optiques comparatives montrent que les EWGs les plus forts favorisent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) plus efficace ainsi qu'un transfert d'énergie (ET) de l'antenne vers le cœur, conduisant également à une forte augmentation de l'absorption à deux photons.

Le chapitre 5 porte sur la synthèse et l'étude d'une série de porphyrine TFP fonctionnalisées par le groupe 4-pyridyl (4-Py), dont la solubilité dans l'eau pourra être modifiée par simple méthylation. De plus, le groupe 4-Py est relié par un pont éthynyle, ce qui permet de moduler les effets électroniques sans perturber directement le système π -conjugué. Après méthylation, le substituant pyridinium obtenu (4-Py*) présente un caractère attracteur plus marqué, entraînant une amélioration des performances photo-physiques, notamment une 2PA plus élevée. Ces molécules, avec une solubilité aqueuse modulable, présentent un fort potentiel pour des applications en 2P PDT.

Enfin, le dernier chapitre décrit la synthèse et la caractérisation d'une série de fluorénylporphyrines, où les fluorényles sont pontés par un motif éthylénique et des complexes de Zn (II) correspondant. Ces porphyrines, avec des doubles liaisons, intègrent les mêmes groupes terminaux attracteurs d'électrons EWGs : -CHO, -Py, -NO₂, -SO₂CF₃. Les études optiques montrent que, pour les porphyrines libres, malgré une rigidité plus faible que celle des analogues éthynyles, ces systèmes vinyliques conservent un transfert d'énergie efficace et une forte production d'oxygène singulet, et présentent une section efficace 2PA plus élevée, attribuée à une polarisabilité accrue. Pour les complexes de Zn (II), la symétrie moléculaire la coordination métallique modifie et la distribution électronique, offrant un levier supplémentaire pour ajuster les propriétés optiques. Les tendances observées en 2PA suivent celles des porphyrines libres correspondantes.