

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
DE STRASBOURG

par

Régis REIN

Multi-Porphyrines Cofaciales :
De l'élaboration de Pincés Bis-Porphyriniques à Cavité
Ajustable pour la Reconnaissance Moléculaire à la Conception de
Fils Moléculaires Rigides pour le Transfert d'Excitons.

Soutenue le 21 octobre 2005 devant la commission d'examen :

R. CHAUVIN	Rapporteur externe
W. HOSSEINI	Rapporteur interne
E. ROSE	Rapporteur externe
N. SOLLADIE	Directeur de thèse
R. WELTER	Examineur

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
DE STRASBOURG

par

Régis REIN

Multi-Porphyrines Cofaciales :
De l'élaboration de Pincés Bis-Porphyriniques à Cavité
Ajustable pour la Reconnaissance Moléculaire à la Conception de
Fils Moléculaires Rigides pour le Transfert d'Excitons.

Soutenue le 21 octobre 2005 devant la commission d'examen :

R. CHAUVIN	Rapporteur externe
W. HOSSEINI	Rapporteur interne
E. ROSE	Rapporteur externe
N. SOLLADIE	Directeur de thèse
R. WELTER	Examineur

REMERCIEMENTS

Je remercie le Professeur Maurice Gross qui m'a accueilli dans son laboratoire pendant la première année de ma thèse.

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe de Synthèse de Systèmes Porphyriniques sous la direction du Dr. Nathalie Solladié. Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus chaleureux pour l'énorme confiance qu'elle m'a accordée en m'attribuant ce sujet de thèse, pour sa droiture, sa combativité, sa complicité, sa disposition, son enthousiasme, son aide, son véritable soutien, ses précieux conseils et surtout pour sa patience à me former à la recherche ainsi que ses nombreuses qualités professionnelles et humaines qui m'ont permis de réaliser ces travaux de thèse dans une atmosphère des plus agréables. Je tiens également à lui exprimer ma plus profonde reconnaissance pour m'avoir permis de m'épanouir au sein de son groupe et sans qui je ne serais pas là.

Je remercie très sincèrement M. Rémy Chauvin, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, M. W. Hosseini, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, M. Eric Rose, Directeur de Recherche à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, M. Richard Welter, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie le Dr. Jean-François Nierengarten qui m'a beaucoup guidé par ses conseils, ses encouragements et pour ses nombreuses qualités.

Je remercie le Dr. Lucia Flamigni, Barbara Ventura et Anna Maria Talarico qui ont réalisé les études de photo-physiques du dimère rigide de porphyrines cofaciales à cavité ajustable.

Je remercie M. Raymond Hueber et plus particulièrement Haiko Herschbach pour la caractérisation de la pince et des trimères par spectrométrie de masse FAB.

Je remercie l'équipe du service commun de RMN de l'institut de Chimie de Strasbourg, M. Maurice Coppe, Dr. Roland Graff et M. Jean-Daniel Sauer.

Je remercie également l'équipe du Magasin de Chimie de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, et particulièrement Gilles, qui m'ont souvent dépanné et par conséquent m'ont permis de travailler dans des conditions optimales.

J'exprime mes profonds remerciements à chacun des étudiants du groupe de Nathalie grâce auxquels il règne, au sein du laboratoire, une ambiance très chaleureuse et joviale et sans qui je n'aurai pas pu mener à bien ce travail. Ils m'ont beaucoup soutenu et aidé surtout dans les moments les plus difficiles, Nicolas Aubert, Souhaila Bouatra, Frédérique Brégier, Majdi Lahd Geagea, Nabil Merimeche, Sonja Merkas, Chloe Sooambar, Vincent Troiani, Maxence Urbani et Mathieu Walther. Je remercie de même, François Cardinali pour son soutien et son amitié.

Je remercie David Martel, chargé de recherche au C. N. R. S., pour son aide et ses conseils ainsi que pour son amitié, sa joie de vivre.

Je remercie Bernard Metz pour son soutien et sa bonne humeur, avec qui je n'ai partagé, malheureusement, que peu de temps.

J'adresse aussi mes remerciements à un étudiant stagiaire d'IUT avec qui j'ai pu partager la réalisation de quelques synthèses, Younes El Kamas, qui m'a aidé à synthétiser de nombreux précurseurs.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé depuis mon arrivée à Strasbourg ainsi que mes amis d'ici et d'ailleurs, Mathieu Bazelaire, Sébastien Beugnot, Olivier Guillembet, Joëlle Kraemer, Jean-François Schatz et Gilbert Schmitt.

Je remercie mon père et ma mère, Denis et Marie-Madeleine, qui ont toujours été présents pour moi, ainsi que mon petit frère Pascal pour son soutien et son énorme complicité. Merci à tous !

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I - Description du système photosynthétique naturel	1
1 - La photosynthèse	1
A - Les antennes collectrices de l'énergie lumineuse	2
a) Description des antennes collectrices	2
b) Description du processus de collecte de l'énergie lumineuse	3
c) Effet d'Antenne	4
B - Le Centre Réactionnel, CR	4
a) Structure du CR de la bactérie <i>Rhodospseudomonas Viridis</i>	4
b) Séparation photoinduite des charges dans le CR	6
c) Phénomènes biologiques induits par ce transfert d'électron	7
2 - Rappel général sur les mécanismes de transfert d'énergie et d'électron	8
A - Le transfert d'électron de type réducteur ou oxydant	9
B - Le transfert d'énergie de type Förster ou Dexter	10
II – Dimères de porphyrines cofaciales.	11
III – Objectifs de la thèse	16
<u>CHAPITRE I :</u>	23
<u>Synthèse et caractérisation d'un dimère rigide de porphyrines cofaciales à cavité ajustable</u>	
I - Stratégie de synthèse.	23
II - Synthèse de l'espaceur anthracénique central.	26
1 – Obtention du 1,8-dichloroanthracène 1 .	27
2 – Formation du 1,8-di-(triméthylsilyléthynyl)-anthracène 2 .	27
A – Préparation du magnésien	27
B – Obtention du dérivé anthracénique protégé 2	28

3 – Obtention du 1,8-diéthynylantracène 3 .	28
4 – Formation du 1,8-dibromoéthynylantracène 4 .	29
III – Synthèse des porphyrines.	29
1 – Méthodes de synthèse des porphyrines.	29
A – Synthèse des porphyrines selon la méthode d'Adler et Longo.	29
B – Synthèse des porphyrines selon la méthode de J. S. Lindsey.	30
a) Synthèse d'une tétraphénylporphyrine.	30
b) Obtention d'une porphyrine de type A ₃ B.	32
2 – Synthèse de la porphyrine A ₃ B métallée au zinc 15 .	34
A – Préparation d'un aldéhyde de départ le 3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzaldéhyde 13 .	34
B – Synthèse et caractérisation de la porphyrine A ₃ B base-libre 14 .	38
a) Synthèse de la porphyrine A ₃ B base-libre 14 .	38
b) Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.	39
c) Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.	41
C - Obtention de la porphyrine de Zn (II) 15 .	43
a) Métallation de la porphyrine base libre 14 .	43
b) Caractérisation de 15 par spectroscopie RMN du proton.	44
c) Caractérisation de 15 par spectroscopie UV-visible.	45
IV – Synthèse et caractérisation des « bras » porphyriniques <u>17</u> de la pince.	46
1 - Préparation du dérivé anthracénique.	46
A – Obtention du 1,5-dichloroanthracène 7 .	47
B – Formation du 1,5-di-(triéthylsilyléthynyl)-anthracène 8 .	47
C – Obtention du 1-éthynyl -5-triéthylsilyléthynyl-anthracène 9 .	48
2 - Synthèse du « bras » de la pince.	49
A – Obtention du dérivé porphyrinique protégé 16 .	50
B – Formation du « bras » 17 par déprotection de 16 .	52
3 – Caractérisation du « bras » porphyrinique 17 .	53
A – Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.	53
B – Caractérisation par spectroscopie d'absorption électronique.	53

V – Synthèse et caractérisation du dimère rigide à porphyrines cofaciales à cavité ajustable <u>19</u>.	55
1 – Assemblage des deux synthons 4 et 17 .	55
2 – Isolement et purification du dimère 19 .	56
A – Isolement de 19 par chromatographie sur colonne de silice.	56
B – Isolement de 19 par chromatographie sur colonne d'alumine.	57
C – Isolement de 19 par chromatographie par perméation de gel (GPC).	57
3 – Caractérisation de la pince 19 et de l'homodimère 18 .	59
A – Caractérisation de l'homodimère 18 par spectroscopie.	59
a) Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.	59
b) Caractérisation par spectroscopie RMN du proton 2D COSY	60
B – Caractérisation de la pince 19 .	61
a) Caractérisation de la pince 19 par spectroscopie RMN.	62
b) Caractérisation par spectrométrie de masse FAB.	65
c) Caractérisation de la pince 19 par spectroscopie UV-visible.	65
<u>CHAPITRE II :</u>	69
<u>Études physico-chimiques de la pince rigide bis-porphyrinique cofaciale à cavité ajustable <u>19</u>.</u>	
I – Synthèse de ligands bidetates servant aux études physico-chimiques.	69
1 – Synthèse et caractérisation de la porphyrine 21 <i>via</i> le dipyrrométhane 20 .	69
A – Synthèse du dipyrrométhane (DPM) 20 .	70
B – Synthèse et caractérisation de la 5,15-(4-pyridine)-10,20-(3,5)-di- <i>tert</i> -butylbenzaldéhyde-porphyrine 21 .	71
a) Synthèse	71
b) Caractérisation de la porphyrine de type A ₂ B ₂ - <i>trans</i> 21 .	72
2 – Synthèse de la 5,10-(4-pyridine)-15,20-(phényl)-porphyrine 22 par la méthode d'Alder-Longo.	74

II – Caractéristiques spectroscopiques de la pince <u>19</u> et des composés modèles.	75
1 – Analyses des différents composés et résultats.	75
2 – Interprétation des résultats.	77
III – Etudes des complexations des bases bidentates de tailles variées par la pince <u>19</u>.	78
1 – Titration par spectroscopie UV-visible et calcul de constantes d’association.	78
A – Méthode des ajouts dosés.	79
B – Association du dimère 19 avec la pyrazine.	80
C – Association du dimère 19 avec le DABCO.	87
D – Association de la pince 19 avec la 4,4’-bipyridine.	92
2 – Etudes théoriques de Modélisation Moléculaire.	99
3 – Interprétation des résultats concernant les études de complexation.	100
IV – Etudes photophysiques du dimère <u>19</u>.	101
1 – Etudes préliminaires réalisées par fluorimétrie à l’état stationnaire.	101
2 – Etudes photophysiques concernant la pince 19 .	103
A – Etude de fluorescence sur la pince 19 .	103
B – Etudes de complexation.	105
C – Transfert d’énergie photo-induit dans les complexes.	108
<u>CHAPITRE III :</u>	111
<u>Vers l’élaboration de fils moléculaires rigides.</u>	
I – Stratégie de synthèse.	112
II – Synthèse de l’espaceur anthracénique.	113
1 – Formation du 1,8-di-(triéthylsilyléthynyl)-anthracène 5 .	114
A – Préparation du magnésien.	114
B – Obtention du dérivé anthracénique 5 .	114
2 - Obtention du 1-éthynyl -8-triéthylsilyléthynyl-anthracène 6 .	115

III - Synthèse et caractérisation des « bras » porphyriniques <u>26</u> et <u>28</u>.	116
1 – Synthèse du bras porphyrinique 27 porteur d'une porphyrine base-libre.	116
A – Synthèse du « bras » pophyrinique 26 protégé.	117
B – Obtention du « bras » 26 par déprotection de 26 .	118
C – Caractérisation des deux bras 26 et 27 obtenus.	118
2 – Synthèse du bras 29 dont la porphyrine est métallée au Zn(II).	119
A – Métallation du bras porphyrinique base-libre 26 .	119
B – Déprotection de 28 et formation du bras métallé déprotégé 29 .	120
C – Caractérisation des deux bras 28 et 29 obtenus.	120
IV – Synthèse et caractérisation des porphyrines centrales.	122
1 - Synthèse et caractérisation de la porphyrine A_2B_2 - <i>trans</i> base-libre 24 .	123
A - Synthèse du mésityle-dipyrrométhane 23 .	123
B - Synthèse et caractérisation de la porphyrine 24 .	123
2 - Synthèse et caractérisation de la porphyrine A_2B_2 de Zn (II) 25 .	125
V – Synthèse et caractérisation des trois trimères <u>30</u>, <u>31</u> et <u>32</u>.	127
1 - Synthèse et caractérisation du trimère 30 .	127
A – Synthèse du dimère 30 .	127
B – Caractérisation des composés 30 et 34 par spectroscopie RMN du proton.	129
C – Caractérisation des composés 30 et 34 par spectroscopie UV-Visible.	133
2 - Synthèse et caractérisation du trimère 31 .	138
A – Synthèse du dimère 31 .	138
B – Caractérisation des composés 31 et 34 par spectroscopie RMN du proton.	139
C – Caractérisation des composés 31 et 34 par spectroscopie UV-Visible.	140

3 - Synthèse et caractérisation du trimère 32 .	143
A – Synthèse du dimère 32 .	143
B – Caractérisation des composés 32 et 33 par spectroscopie RMN du proton.	144
C – Caractérisation des composés 32 et 33 par spectroscopie UV-Visible.	145
<u>CONCLUSION</u>	151
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	155
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	189

INTRODUCTION

I – Description du système photosynthétique.

La photosynthèse est réalisée par les plantes et les bactéries photosynthétiques qui peuvent capter l'énergie solaire grâce aux antennes collectrices. Elles sont constituées de pigments chlorophylliens capables d'absorber l'énergie photonique et d'acheminer cette énergie par des groupes de pigments vers le centre réactionnel (CR) dans la membrane cellulaire, où cette énergie est transformée en énergie chimique utilisée par les cellules pour se développer.^[1-2]

1 – La photosynthèse.

La photosynthèse est un processus biologique essentiel qui permet au monde végétal et à certaines bactéries de se développer. C'est le moyen par lequel la nature convertit l'énergie lumineuse en énergie chimique utilisable par les cellules, à travers une suite de réactions complexes. La grande spécificité de ce processus est sa faculté à collecter l'énergie lumineuse pour la convertir en énergie chimique, et de pouvoir stocker cette énergie le temps nécessaire au déroulement de réactions chimiques essentielles.

La photosynthèse se produit dans les plantes vertes ainsi que dans les algues et les bactéries photosynthétiques par une suite de réactions. L'étape la plus importante est la séparation photoinduite des charges, réalisée dans des complexes transmembranaires de types protéines-pigments appelés centres réactionnels (CR).

H. Michel et coll. ont réussi en 1982 à cristalliser la première protéine transmembranaire provenant de la bactérie pourpre photosynthétique *Rhodospseudomonas viridis*.^[3-4] Sa structure fut résolue à l'échelle de l'atome par cristallographie aux rayons X par Deisenhofer et coll. en 1984.^[5-6] L'ensemble de ce travail a valu le prix Nobel à ses auteurs en 1988. L'étude des bactéries photosynthétiques est importante pour la compréhension des processus mis en jeu au sein du CR.

Cependant, avant que l'énergie ne soit transférée au CR, une caractéristique remarquable de la photosynthèse est la façon dont la lumière est captée par les pigments chlorophylliens des antennes collectrices.

A - Les antennes collectrices d'énergie lumineuse.

a) Description des antennes collectrices.

Une fois que l'architecture moléculaire de l'appareil photosynthétique a été découverte et comprise, les différents mécanismes complexes qui se déroulent lors de la photosynthèse ont été révélés et mieux compris. La structure atomique du complexe bactérien récoltant la lumière, le LH2, a été décrite par McDermott et collaborateurs.^[7] Cette découverte constitue une étape importante complétant la structure du CR établie par H. Michel et coll.^[3-4]

Tous les organismes photosynthétiques disposent de pigments chlorophylliens qui composent les antennes collectrices d'énergie photonique. Ces antennes sont en général localisées à l'intérieur de la membrane photosynthétique, près du CR. La structure décrite par McDermott fait état de systèmes où les antennes collectrices sont constituées d'un grand nombre de pigments maintenus en place par des complexes polypeptidiques.^[8] A l'intérieur de ces complexes, les pigments sont proches les uns des autres et sont orientés parallèlement. Ces pigments peuvent être des caroténoïdes ou des chlorophylles.^[9] Ces molécules absorbent la lumière dans une très large gamme spectrale, dans l'UV et de 400 nm (caroténoïdes) à 1000 nm (bactériochlorophylles). La plupart des bactéries photosynthétiques possèdent deux complexes polypeptidiques au moins, chacun possédant des propriétés biochimiques ou spectroscopiques distinctes. L'énergie photonique va passer par plusieurs complexes ou collecteurs de lumière (LH). Le complexe LH2 est le premier de ces complexes, c'est l'antenne extérieure responsable de la collecte de l'énergie lumineuse avant que celle-ci ne soit transférée à sa destination finale en passant à travers un deuxième complexe, l'antenne intérieure LH1. Le complexe LH1 est situé au voisinage immédiat du CR auquel l'énergie lumineuse est finalement transférée, comme le montre la Figure 1.

La structure de l'antenne intérieure, LH1, a été établie par cristallographie aux rayons X.^[10] La résolution du complexe LH1 montre que ce complexe est construit avec le même type d'unité moléculaire que le complexe LH2. Toutefois, le LH1 est beaucoup plus grand que le LH2, puisque le complexe LH1 accueille le CR.

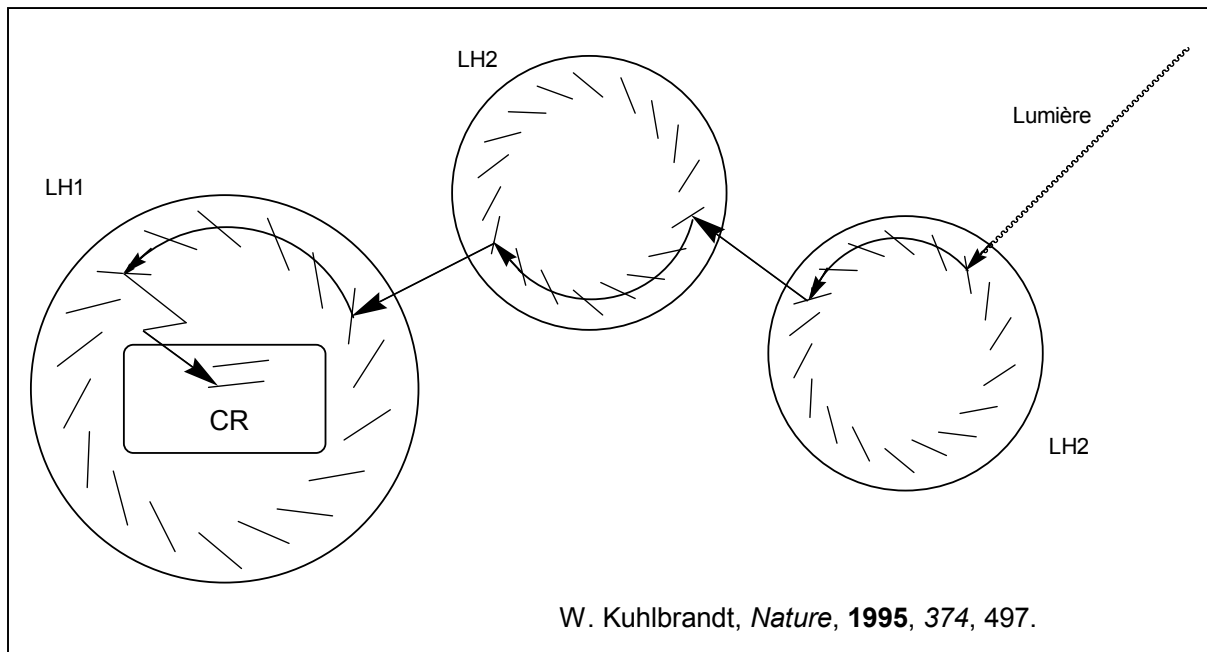


Figure 1. Schéma des complexes LH2 et LH1 récoltant l'énergie lumineuse avant de la transférer au centre réactionnel (CR).

b) Description schématique du processus de collecte de l'énergie lumineuse.

Un état excité se forme lorsque les pigments chlorophylliens de l'antenne extérieure LH2 captent un photon. Cet état excité se propage très rapidement, d'un pigment à l'autre à l'intérieur du complexe LH2. Ceci est possible grâce à l'orientation et à l'espacement favorable des pigments. Les complexes LH2 et LH1 étant très proches l'un de l'autre, l'état excité peut facilement franchir la courte distance qui sépare ces deux complexes, et ainsi se propager de la même façon d'un pigment à l'autre à l'intérieur du complexe LH1. Étant donné que le complexe LH1 absorbe à une longueur d'onde plus faible en énergie que le complexe LH2, ce système permet une canalisation de l'énergie collectée et ce jusqu'au centre réactionnel. C'est ainsi que l'énergie contenue dans un photon est acheminée très rapidement (en moins d'une picoseconde) et avec un minimum de perte d'énergie depuis l'endroit où elle est collectée jusqu'à l'endroit où elle est utilisée au sein du CR (Figure 1).

c) *Effet d'Antenne.*

Plus les collecteurs d'énergie photonique LH1 et LH2 compteront de pigments chlorophylliens, meilleure sera la collecte de l'énergie photonique. Des centaines de pigments absorbent ainsi l'énergie photonique dans une très large gamme spectrale pour ensuite la transférer vers un Centre Réactionnel accepteur d'énergie. C'est *l'effet d'antenne*.

L'architecture moléculaire joue un rôle important pour que tous les mécanismes de la photosynthèse se déroulent de la meilleure façon. L'efficacité et la rapidité de ce processus sont dues à l'espacement et à l'orientation favorable des pigments à l'intérieur des complexes. Ainsi, l'architecture moléculaire des antennes collectrices du système photosynthétique est élaborée de façon à favoriser la capture des photons et la canalisation de leur énergie jusqu'au CR.^[8]

C'est ensuite au cœur de la membrane cellulaire que l'énergie lumineuse est transformée en énergie chimique utilisable par les cellules à travers une séquence de réactions de transfert d'électrons.

B - Le Centre Réactionnel, CR.

a) Structure du CR de la bactérie *Rhodospseudomonas viridis*.

Le CR de la bactérie pourpre photosynthétique *Rhodospseudomonas viridis* est représenté Figure 2.^[3] Il est constitué de quatre sous-unités protéiques nommées selon leur poids moléculaire. On distingue ainsi la protéine H (Heavy), la protéine M (Medium), la protéine L (Light) et le cytochrome C.^[4] Les sous-unités protéiques M et L forment le cœur du complexe.^[3-4] Elles sont constituées :

- d'un dimère de bactériochlorophylles (BC_p) appelé paire spéciale (P)
- de deux bactériochlorophylles accessoires (BC_A)
- de deux bactériophéophytines (BP)
- d'un atome de fer non hémique ayant probablement un rôle structural
- de deux quinones, la ménaquinone Q_A et l'ubiquinone Q_B

Alors que la paire spéciale P joue le rôle de donneur d'électron après excitation par l'énergie lumineuse, la BP de la protéine L ainsi que les deux quinones servent d'accepteurs d'électron. Le rôle de la BC_A, quant à lui, est toujours controversé.

Le cytochrome C comporte quatre groupements hémiques et est en contact avec les sous-unités L et M au niveau de la P du côté de la surface périplasmique. La majeure partie de la protéine H, par contre, entre en contact avec les protéines L et M du côté de la face cytoplasmique. La longueur totale du CR est de 130 Å.

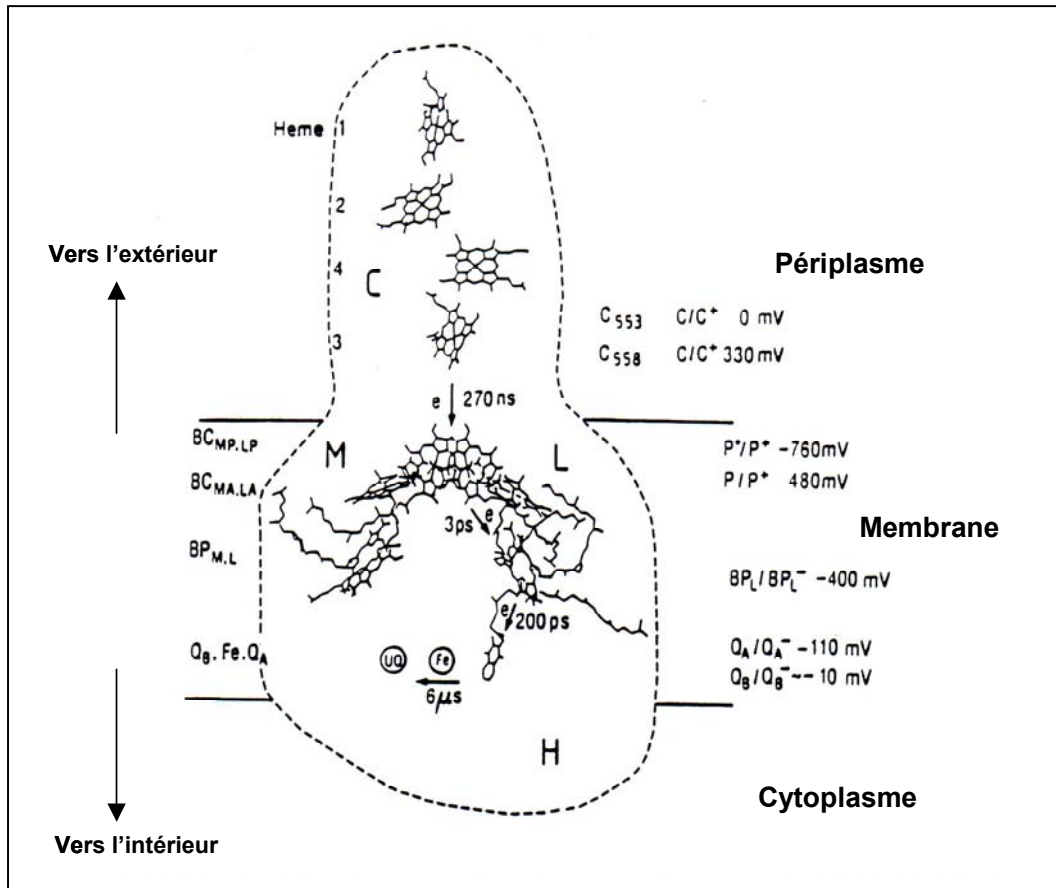


Figure 2. Centre Réactionnel de la bactérie *Rhodospseudomonas viridis*.^[3]

b) Séparation photoinduite des charges dans le CR.

L'énergie photonique est captée par les pigments chlorophylliens des antennes collectrices de lumière. Cette énergie va ensuite migrer de pigments en pigments à grande vitesse, de l'ordre de la picoseconde, jusqu'au CR. Dans le CR, cette énergie photonique est

piégée par P qui passe alors dans son état excité. C'est alors que peut s'engager le processus du transfert d'électron.

La P à l'état excité transfère un électron vers la bactériophéophytine le long de la protéine L (BPL) en 3 ps. L'électron migre ensuite en 200 ps vers le ménaquinone Q_A qui est donc réduite à son tour (Figure 3).^[11-12] La force motrice de ce transfert d'électron est le gradient de potentiel existant entre la P à l'état excité singulet et l'accepteur Q_A (Figure 2).^[3]

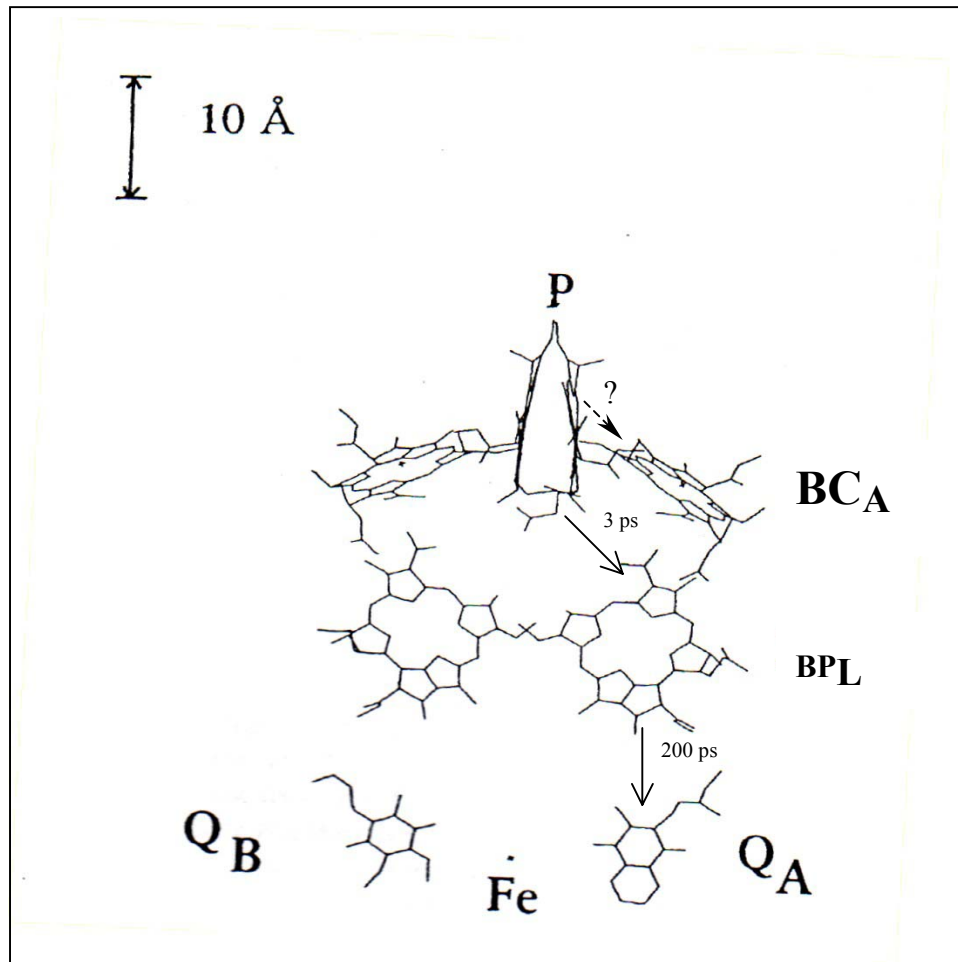


Figure 3. Représentation schématique des composants du CR de la bactérie photosynthétique *Rhodospseudomonas viridis*.^[11]

A cet instant du processus de photosynthèse, P est oxydée et Q_A est réduite, l'électron a traversé la majeure partie de la membrane et l'énergie lumineuse a ainsi été convertie en une différence de potentiel de 590mV (entre le donneur d'électron oxydé P et l'accepteur d'électron réduit Q_A). Ensuite en 270 ns, la P (oxydée) est réduite par le cytochrome et la quinone Q_A (réduite) oxydée en 6 μ s par Q_B. On peut donc considérer que la charge +

localisée sur la P migre vers le cytochrome alors que la charge – représentée par l'électron migre en direction opposée vers l'ubiquinone Q_B . Une fois réalisé, ce processus de *séparation des charges*, l'électron se situe donc sur la quinone Q_B qui de ce fait se trouve sous sa forme réduite.

c) Phénomènes biologiques induits par ce transfert d'électron.

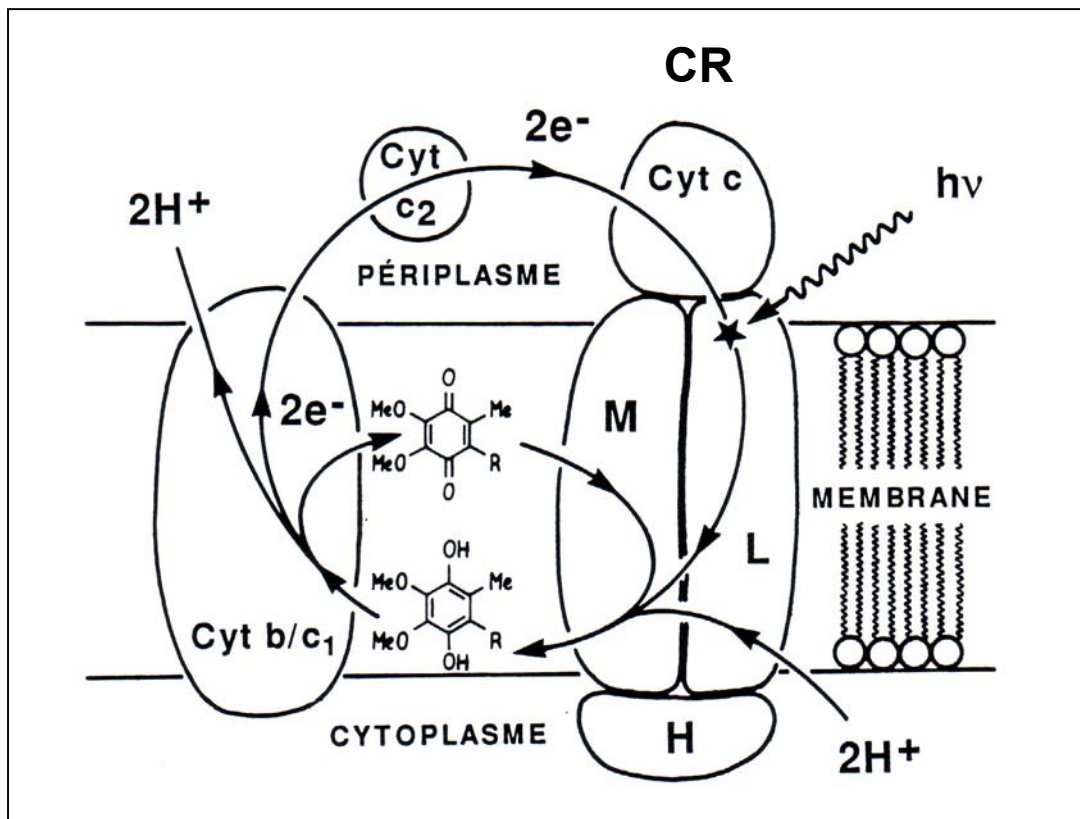


Figure 4. Schéma de la membrane cellulaire d'une bactérie photosynthétique.^{[4] [13]}

Lorsqu'un deuxième photon initie un second transfert d'électron de la P vers l'ubiquinone Q_B , celle-ci, doublement réduite, prend donc deux protons du cytoplasme, Figure 4.^[4] L'hydroquinone quitte alors le CR et migre vers le cytochrome b/c₁. L'oxydation de l'hydroquinone permet alors la libération de deux protons dans le périplasma et de deux électrons qui rejoignent le CR par l'intermédiaire d'un cytochrome soluble du périplasma (c₂). L'ubiquinone régénérée Q_B rejoint elle aussi le CR. L'excitation photonique du CR génère donc un flux cyclique d'électrons couplé au développement d'un gradient de protons à travers la membrane. Ce gradient représente une énergie chimique, en fait une force

thermodynamique qui sera utilisée par l'ATP-synthase lors de la synthèse d'adénosine triphosphate (ATP) à partir d'adénosine diphosphate (ADP) et de phosphate inorganique.^[13]

Donc, le centre réactionnel est l'emplacement où se déroule le cœur du processus de la photosynthèse. C'est en effet à l'intérieur du CR qu'ont lieu les processus biologiques de transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique nécessaire à la croissance des plantes et des bactéries photosynthétiques. Mais la première étape de ce processus reste la capture de l'énergie photonique par les pigments chlorophylliens des antennes collectrices.

2 – Rappel général sur les mécanismes de transfert d'énergie et d'électron.

Le transfert d'électron impliquant un chromophore sensibilisant peut être réducteur ou oxydant comme représenté Figure 5.^[14] Le transfert d'énergie peut être de type Dexter ou de type Förster (Figure 6).^[15-16-17]

A - Le transfert d'électron de type réducteur ou oxydant.

Un chromophore photosensibilisant P est excité par la lumière, il passe de son état fondamental à son état excité P*, par déplacement d'un électron d'une orbitale pleine vers une orbitale vide d'énergie plus élevée. Cela implique que dans son état excité la molécule est à la fois un meilleur agent oxydant et un meilleur agent réducteur que ce qu'elle était dans son état fondamental.

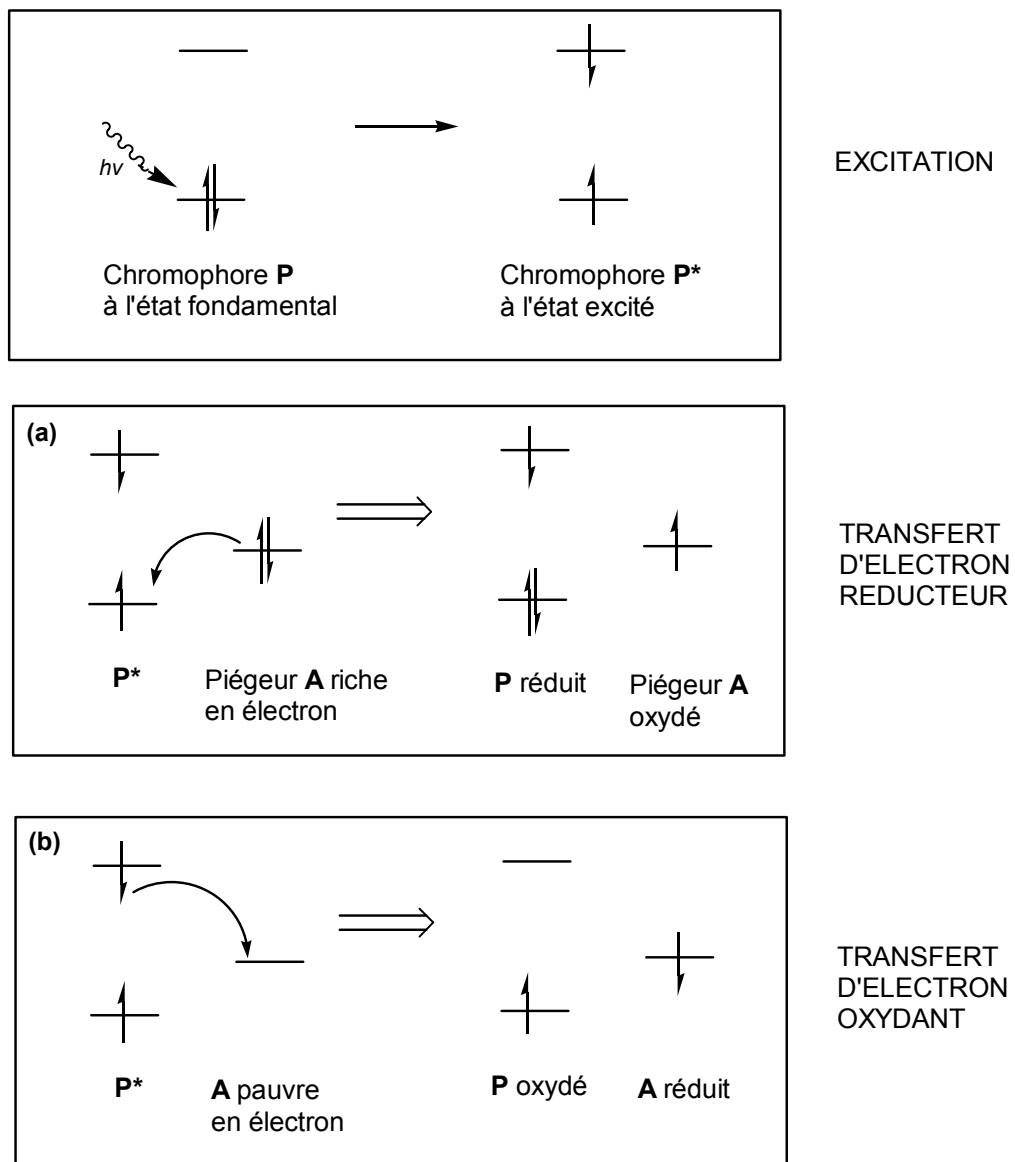


Figure 5. Piégeage de l'état excité d'un chromophore photosensibilisant P* par transfert d'électron réducteur ou oxydant.^[14]

Il y a donc deux types de transfert d'électron à partir de P*. Le premier est un transfert d'électron dit réducteur, représenté **Figure 5 cas (a)** : lorsque le chromophore P est excité en P*, ce dernier peut accepter un électron de la part d'un piègeur riche en électrons. Dans ce premier cas, P* agit comme un agent oxydant, il est alors réduit, d'où l'appellation de transfert d'électron réducteur. Dans le second cas le transfert d'électron est dit oxydant, représenté **Figure 5 cas (b)** : dans ce cas l'électron se trouvant sur l'orbitale la plus haute en énergie du chromophore excité P* peut être transféré vers un piègeur A pauvre en électrons.

Le chromophore P^* joue alors le rôle d'agent réducteur et il est lui-même oxydé d'où l'appellation de transfert d'électron oxydant.

Le type de transfert d'électron qui se produit dépend donc de la nature de l'espèce A qui interagit avec le chromophore P^* .

B - Le transfert d'énergie de type Förster ou Dexter.

Lorsque le transfert d'état excité se réalise par transfert d'énergie, celui-ci n'induit pas un transfert d'électron, en bilan global, et il ne conduit donc pas, en bilan net, à une oxydation ou à une réduction comme le transfert d'électron.^[18] Il existe deux types de transfert d'énergie, le premier est dit de type Dexter (Figure 6, cas a) et le second est dit de type Förster (Figure 6, cas b).

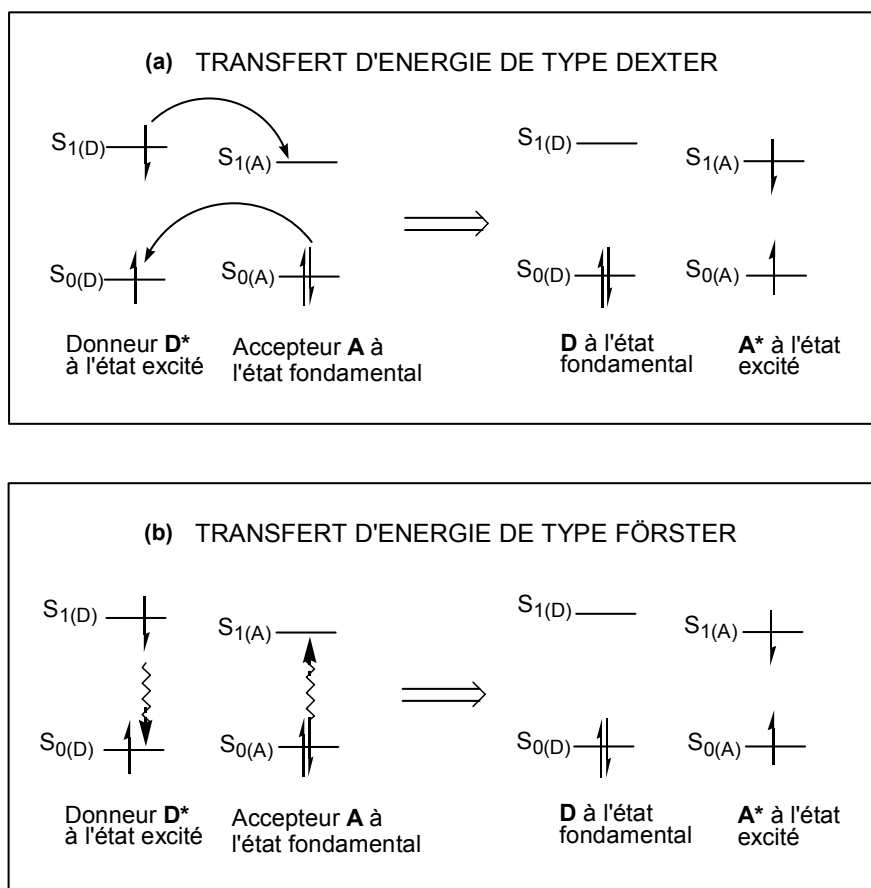


Figure 6. Piégeage de l'état excité d'un chromophore donneur D^* par un chromophore accepteur A par transfert d'énergie de type (a) Dexter ou (b) Förster.^[15-16-17]

Le transfert d'énergie se produit ici de façon à ce que le chromophore D* retourne à son état fondamental D alors que simultanément le piègeur accepteur A passe dans son état excité A*.

Dans le cas d'un transfert d'énergie de type Dexter, un échange d'électron se produit à partir de l'état $S_{1(D)}$ de D* vers l'état $S_{1(A)}$ de A et un échange simultané d'électron se produit à partir de l'état $S_{0(A)}$ de A vers l'état $S_{0(D)}$ de D*. Ce double échange d'électrons nécessite un recouvrement très fort des orbitales D-A, c'est-à-dire que D* et A doivent être en contact très proche. Ce mécanisme fonctionne donc à courte distance ($< 10 \text{ \AA}$), ou par collision.^[15,17]

A l'inverse, dans le cas du transfert d'énergie de type Förster, celui-ci ne nécessite pas d'échange d'électrons et il s'agit dans ce cas d'une interaction dipôle-dipôle à travers l'espace, selon un mécanisme coulombien. L'état excité du dipôle oscillant D* crée alors un champ électrostatique qui produit l'activation de A en A* lorsque D* se désactive. Ici, le recouvrement des orbitales D-A n'est pas nécessaire, ce qui permet aux deux chromophores d'être séparés par des distances relativement grandes, de 10 à 100 \AA .^[15-16]

Afin de pouvoir étudier les interactions entre chromophores et piègeurs et parvenir ainsi à modéliser les systèmes photosynthétiques naturels, il faut réaliser la synthèse de molécules présentant des propriétés physiques et photochimiques identifiées et appropriées. De nombreux groupes de recherche de par le monde s'intéressent donc à l'élaboration de systèmes multi-porphyriniques

II – Dimères de porphyrines cofaciales.

Des dimères de porphyrines sont utilisés depuis de nombreuses années pour des applications variées.

Ainsi, C.K.Chang en 1977 et J.P. Collman en 1979 ont synthétisé les premières porphyrines co-faciales.^[19-21] Elles sont reliées entre elles grâce à des ponts en position *méso* et ont pour application la réduction de O_2 sur électrodes de graphite.^[22] Depuis, de nombreuses autres bis-porphyrines cofaciales ont été synthétisées pour des applications diverses.

C. K. Chang synthétise en 1983 une bis-porphyrine cofaciale à espaceur rigide anthracénique présentant une activité pour la réduction électrocatalytique du dioxygène sur électrode de graphite.^[23] En 1984, il étoffe son travail en démontrant le même type

d'activité catalytique pour une biphenylenediporphyrin.^[24] Les deux molécules sont représentées **Figure 7**.

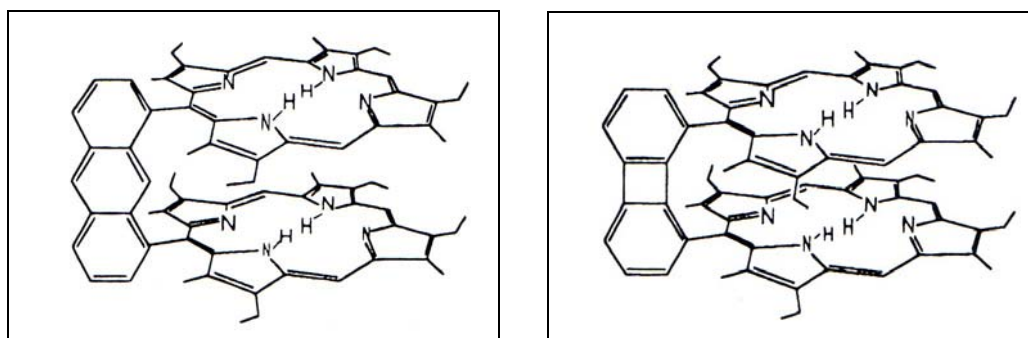


Figure 7 : Travaux de C. K. Chang et Collman.^[19-24]

J. K. M. Sanders publie en 1990 une bis-porphyrine cofaciale pour laquelle la position parallèle des deux porphyrines entre elles est assurée par deux jonctions flexibles de type diester positionnées en trans sur chaque porphyrine. Il démontre la formation d'un complexe hôte/récepteur par complexation d'une molécule de DABCO au sein de la cavité bis-porphyrinique. (**Figure 8**)^[25]

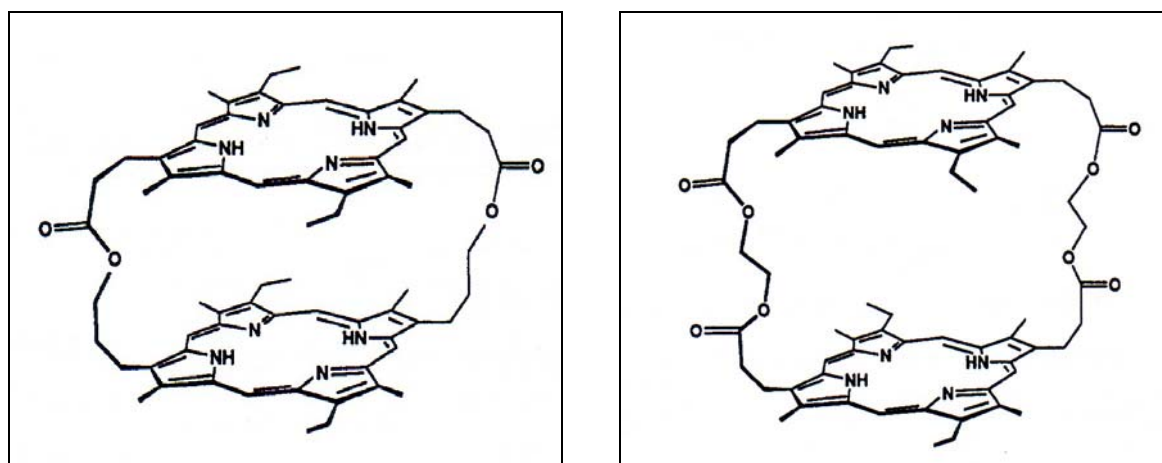


Figure 8 : Travaux de K. M. Sanders.^[25]

En 1994, H. A. Staab et T. Carell synthétise un dimère de porphyrines cofaciales où les deux chromophores sont maintenus par deux espaceurs rigides anthracéniques (**Figure 9**)^[26].

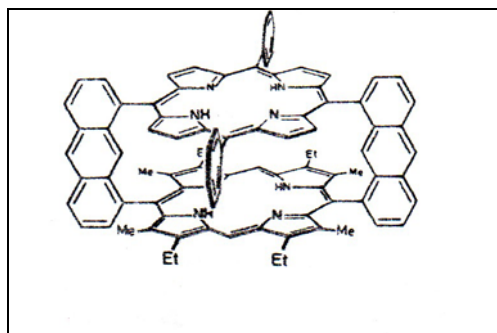


Figure 9 : Cage bis-porphyrinique cofaciale à espaceur anthracénique.^[26]

En 1992, J. P. Collman et coll. publient la caractérisation de complexes superoxo de dimère de porphyrines cofaciales de Co(II).^[27] En 2002, D. G. Nocera étudie l'oxydation catalytique aérobie de bis-porphyrines de Fe(II) à espaceurs xanthène et dibenzofurane (**Figure 10**).^[28]

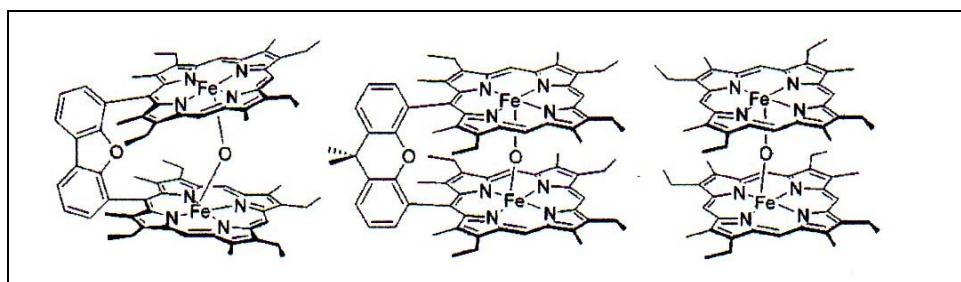


Figure 10 : Oxydation catalytique aérobie de bis-porphyrines de Fe(II) à espaceurs xanthène et dibenzofurane.^[28]

En 2000, H. J. Schneider publie un nouveau type de complexe supramoléculaire bis-porphyrinique. Un espaceur *o*-dioxyméthylphényl relie deux porphyrines pour former une bis-porphyrine cofaciale capable de complexer par interactions de type π -stacking différents nucléosides.^[29]

M. J. Therien quant à lui publie en 2000 une façon élégante de synthétiser des bis-porphyrines cofaciales à partir de bis-porphyrines linéaires à espaceur acétylénique par réaction de cycloaddition avec le 1,6-heptadiyne (**Figure 11**).^[30]

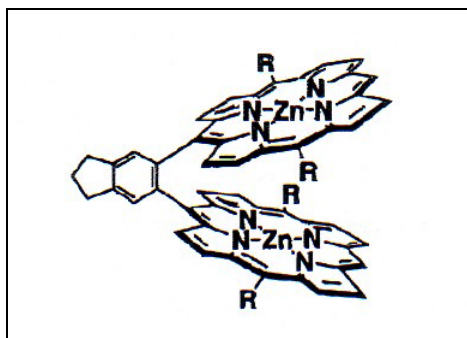


Figure 11 : Travaux de M. J. Therien.^[30]

Y. Kuroda utilise quatre réseaux de liaisons hydrogène entre deux porphyrines substituées par quatre fonctions acide carboxylique pour former un nouveau dimère de porphyrines cofaciales.^[31] Toujours à la même époque, C. A. Reed et P. Boyd^[32] ainsi que T. Aida^[33] s'intéressent aux dimères de porphyrines cofaciales pour la complexation de C₆₀ (**Figure 12**).

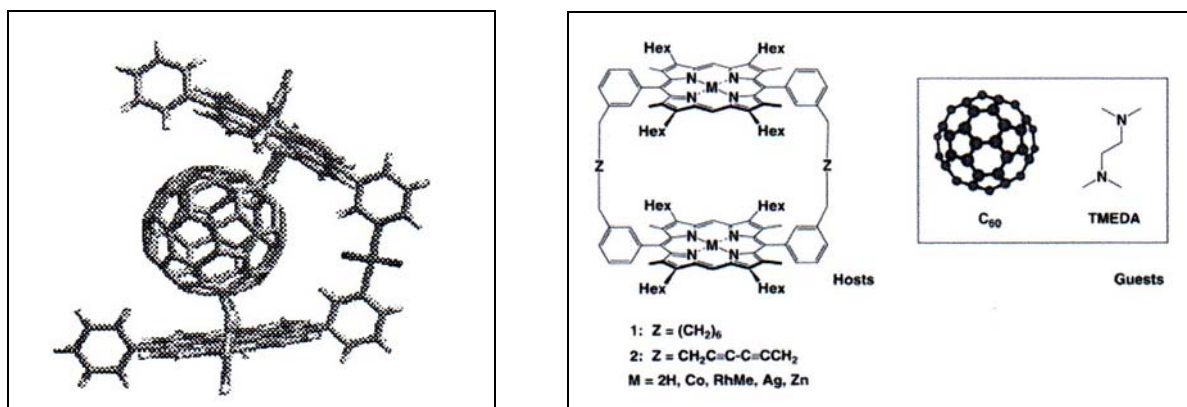


Figure 12 : Travaux de C. A. Reed et P. Boyd^[32] (à gauche) et travaux de t. Aida^[33] (à droite).

Si les premiers tirent partie de la complexation de deux substituants pyridine des porphyrines sur du Pd(II) pour fabriquer leur dimère, T. Aida préfère la voie covalente en reliant les deux chromophores par deux jonctions situées en *trans* sur chaque porphyrine. L. Flamigni et M. R. Johnston étudient un transfert d'électron photo-induit au sein d'un complexe supramoléculaire formé d'un récepteur bis-porphyrinique et d'un hôte naphthalène diimide (**Figure 13**).^[34]

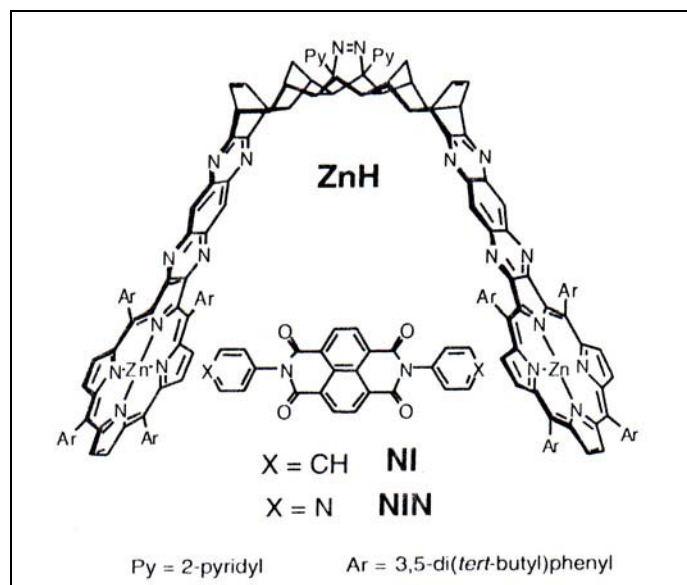


Figure 13 : Structure d'une bis porphyrine ZnH et des hôtes NIN et NI.^[34]

V. Borovkov s'intéresse quant à lui à la chirogénèse supramoléculaire grâce à un dimère de porphyrines à espaceur bis-méthylène auquel la configuration absolue de l'hôte énantiopur accueilli impose un caractère chiral.^[35] N. Berova utilise un dimère de porphyrines cofaciales comportant un espaceur souple afin de déterminer la configuration absolue d'hôtes complexés.^[36]

Au laboratoire, un dimère de porphyrines cofaciales à espaceur anthracénique a été synthétisé (**Figure 14**).^[37]

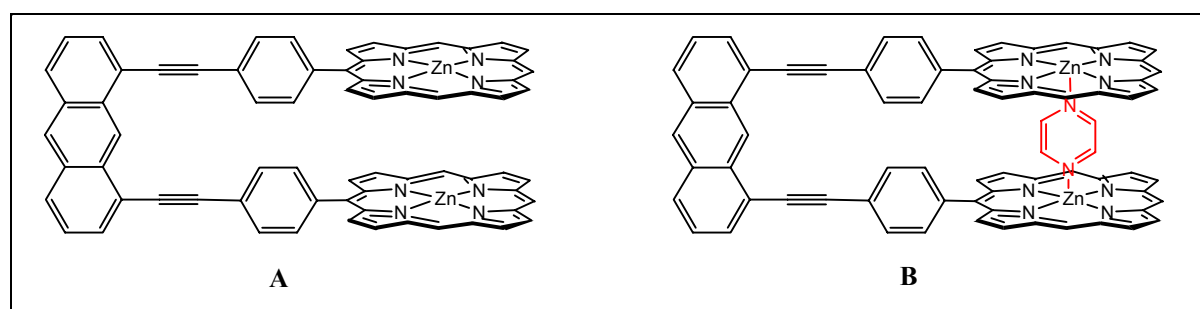


Figure 14 : Dimère de porphyrines cofaciale à espaceur anthracénique.^[37]

L'utilisation d'un espaceur de type diéthynylantracène permet la synthèse de cette pince avec un excellent rendement de 63% pour deux réactions de couplage de Sonogashira. Après excitation sélective de l'anthracène à 267 nm, un transfert d'énergie photo-induit

intramoléculaire a lieu depuis l'entité anthracène vers les porphyrines. Ce transfert, partiel dans le cas d'un dimère de porphyrines base-libre, est total lorsque le dimère est métallé au Zn(II). D'autre part, le comportement de cette petite pince en tant que récepteur d'hôtes de type base de Lewis bidentate a été mis en évidence. Il a été montré qu'un complexe hôte/récepteur 1/1 se forme par insertion de bases bidentates, tels que la pyrazine et le DABCO, dans la cavité du dimère de porphyrines **1**. Cette insertion se fait avec une constante d'association supérieure d'un ordre de grandeur par rapport à la constante d'association des mêmes bases avec une monoporphyrine de référence. L'accroissement important de stabilité observé lors de cette complexation est attribué à la préorganisation de cette bis-porphyrine cofaciale. La petite taille de ce dimère n'a pas permis la complexation d'hôtes photo-actifs susceptibles d'agir en tant qu'accepteur d'énergie collectée par la partie anthracénique de la molécule.

III – Objectifs de la thèse.

La première partie de mon travail de thèse a par conséquent consisté en la synthèse d'un nouveau dimère de porphyrines cofaciales de cavité ajustable, représenté **Figure 15**.^[38,39,40]

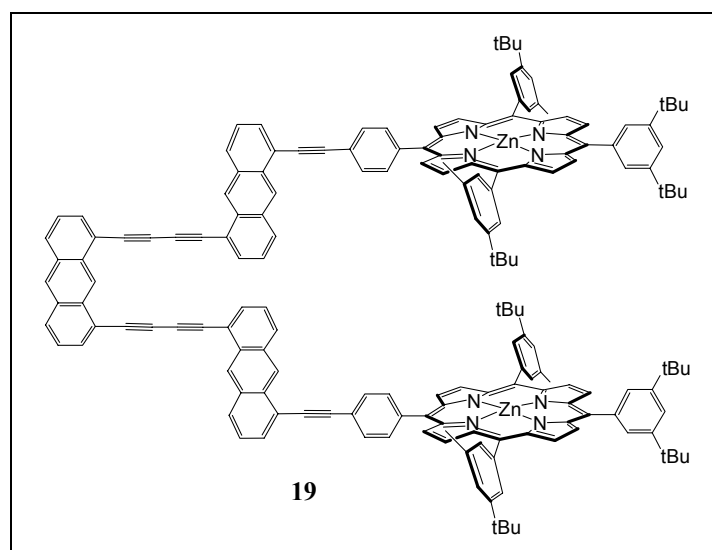


Figure 15 : Dimère de porphyrines cofaciale à espaceur tris-anthracénique.

Cette pince étendue est constituée de deux porphyrines reliées entre elles par un espaceur tris-anthracénique. La présence de jonctions acétyleniques permet une libre rotation de long de

ces triples liaisons tout en maintenant une orientation cofaciale des porphyrines entre elles, constituant une cavité ajustable susceptible d'accueillir des hôtes de tailles variées. L'ajustement de la cavité a été démontré à travers la complexation de bases de Lewis bidentates de tailles variées comme le DABCO, la pyrazine, la 4,4'-bipyridine et plusieurs dipyridyl-porphyrines. La distance centre à centre entre les deux porphyrines de Zn (II) varie donc de 5 Å à 20 Å. (**Figure 16**) Lorsque l'hôte complexé est photo-actif comme c'est le cas pour les dipyridyl-porphyrine, un transfert d'énergie photo-induit a lieu au sein du complexe supramoléculaire, depuis l'antracène du récepteur vers l'hôte porphyrinique recueilli. Ceci constitue un premier pas vers l'élaboration de systèmes supramoléculaires collecteurs d'énergie photonique plus sophistiqués.

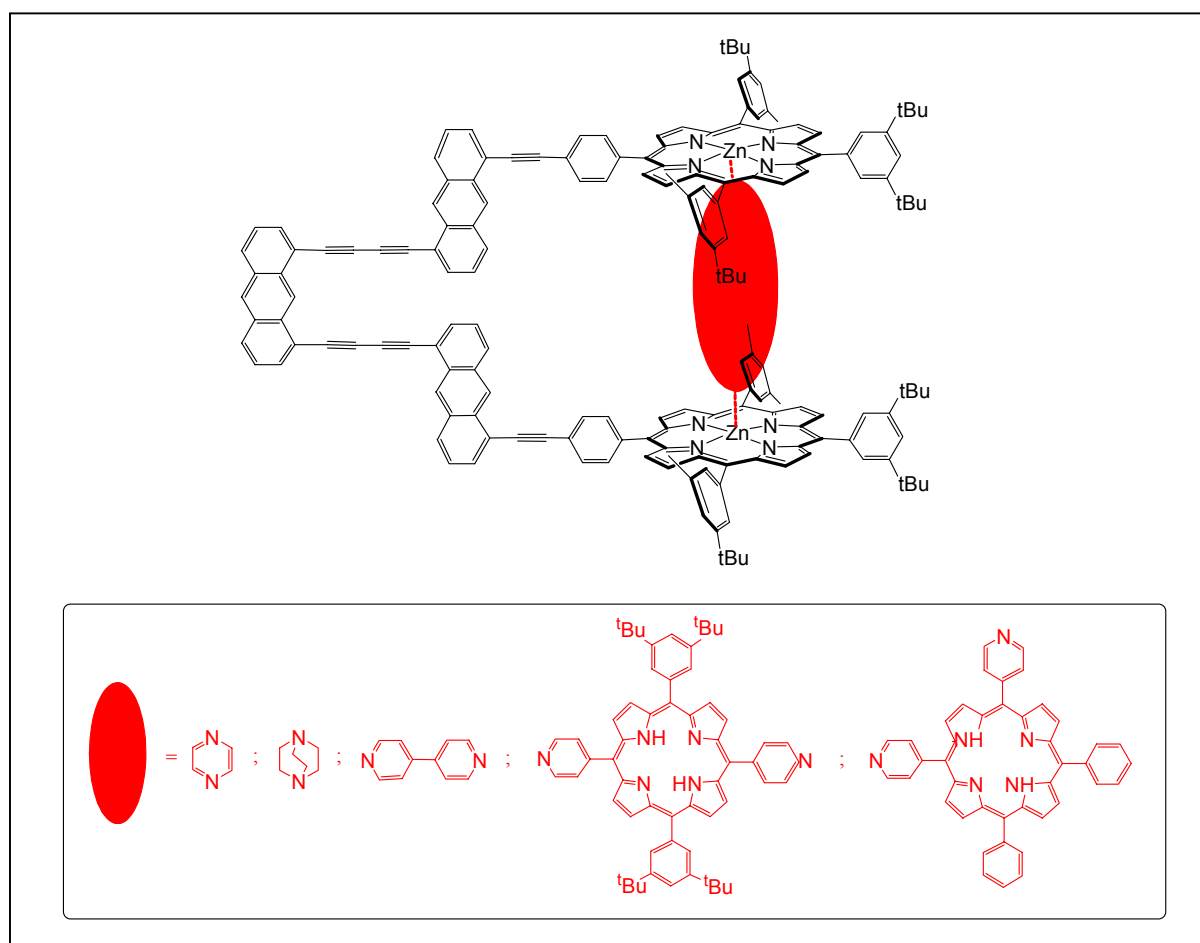


Figure 16 : Complexations prévues pour le dimère **19** en vue de vérifier l'ajustement de la cavité.

D'autre part, il avait été montré au laboratoire que l'insertion d'une base bidentate aromatique, i.e. pyrazine, générerait un couplage électronique entre les deux porphyrines de la

petite pince bis-porphyrinique **A**. Nous disposons ainsi d'un moyen de moduler les propriétés photo-physiques du dimère sans toucher à sa structure covalente mais par simples interactions de type hôte/récepteur. Nous avons donc envisagé pour la deuxième partie de ma thèse de synthétiser des fils moléculaires comportant des porphyrines maintenues parallèlement les unes aux autres par des espaceurs rigides de type diéthynylantracène. En effet, un des axes de recherche du laboratoire consiste en l'étude de la migration d'un état excité le long d'une chaîne de chromophores dans le but de modéliser les antennes collectrices d'énergie lumineuse du système photosynthétique. En effet, les chlorophylles des pigments collecteurs de photons sont orientées en cercle, parallèlement les unes aux autres, au sein de complexes polypeptidiques les maintenant en place. Réussir à organiser des porphyrines selon un modèle semblable au système naturel pourrait permettre de savoir si l'orientation des chlorophylles au sein des complexes collecteurs joue un rôle prépondérant dans l'efficacité de la nature à réaliser un transfert d'énergie rapide et avec un minimum de perte.

Ainsi en 1990, K. Maruyama a synthétisé un trimère et un pentamère de porphyrines pour lesquels les porphyrines étaient maintenues parallèlement les unes aux autres par des espaceurs anthracéniques. Il a démontré l'existence d'un couplage excitonique entre les chromophores (**Figure 17**).^[41]

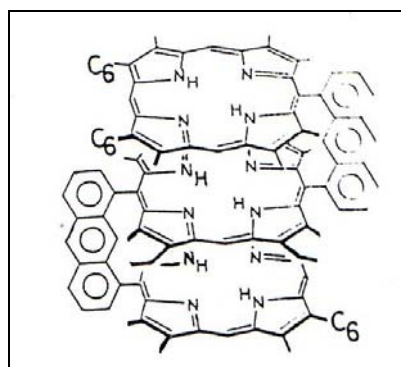


Figure 17 : Trimère à espaceur anthracénique synthétisé par K. Maruyama.^[41]

En 2001, S. Yagi et T. Takagishi ont obtenu un trimères de porphyrines de Zn (II) reliées entre elles par la diarylurée. La présence de groupements encombrants en position para des phényles de la diarylurée (par rapport à la porphyrine) oblige les chromophores à adopter une conformation en vis-à-vis et bloque la multi-porphyrines en position cofaciale.^[42]

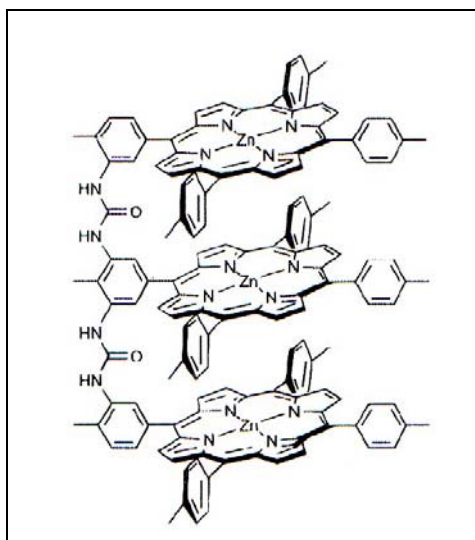


Figure 18 : Trimère de S. Yagi et T. Takagishi à espaceur diaryluréé. ^[42]

Au laboratoire, des hélices multiporphyriniques à squelette polypeptidique, notamment un octa-peptide^[43] et un hexadéca-peptide, ont été synthétisés afin de tenter de tirer parti de la capacité des α -polypeptides à établir une structure secondaire telle que les hélices- α pour organiser des chromophores dans l'espace. (**Figure 19**)

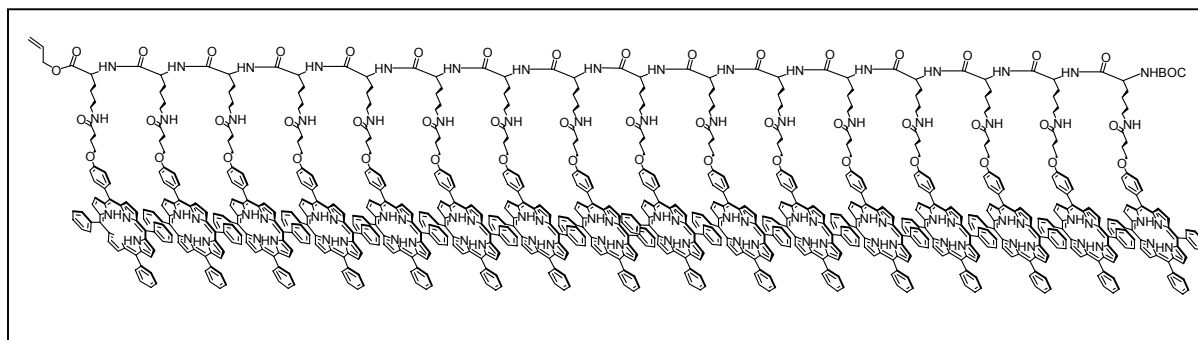


Figure 19 : Hexadécamère à squelette polypeptidique.

La synthèse d'un nouvel amino-acide dérivé de la L-lysine et fonctionnalisé par une porphyrine a été développée, puis une séquence itérative d'oligomérisation a été mise au point. Des études conformationnelles réalisées en VCD (Dichroïsme Circulaire Vibrational) ont montré que l'octapeptide adoptait une conformation en hélice droite de type 3_{10} . La conformation hélicoïdale observée démontre la validité du concept envisagé et favorise, en raison du chevauchement des porphyrines entre elles qu'elle impose, l'apparition d'un couplage excitonique entre les chromophores capable d'induire la migration d'un état excité.^[44] L'utilisation de la synthèse peptidique pour fabriquer des fils moléculaires à porphyrines pendantes s'est avérée fructueuses et permet d'obtenir assez rapidement de bons

modèles des antennes collectrices de lumière du système photosynthétique. Des études photophysiques ont montré la possibilité de générer des complexes supramoléculaires entre l'octapeptide de Zn (II) et la pyridylnaphtalénediimide ou du C₆₀. Le premier complexe est le siège d'un transfert d'électron photo-induit des porphyrines vers la base coordonnée (**Figure 20**), ^[45] et le second complexe permet quant à lui d'élaborer des cellules photovoltaïques (**Figure 21**). ^[46]

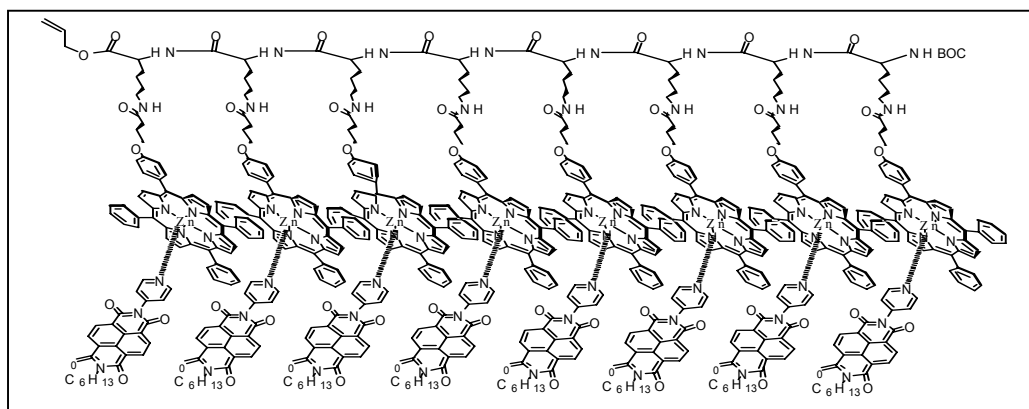


Figure 20 : Complexe supramoléculaire entre l'octapeptide de Zn (II) et la pyridylnaphtalénediimide. ^[45]

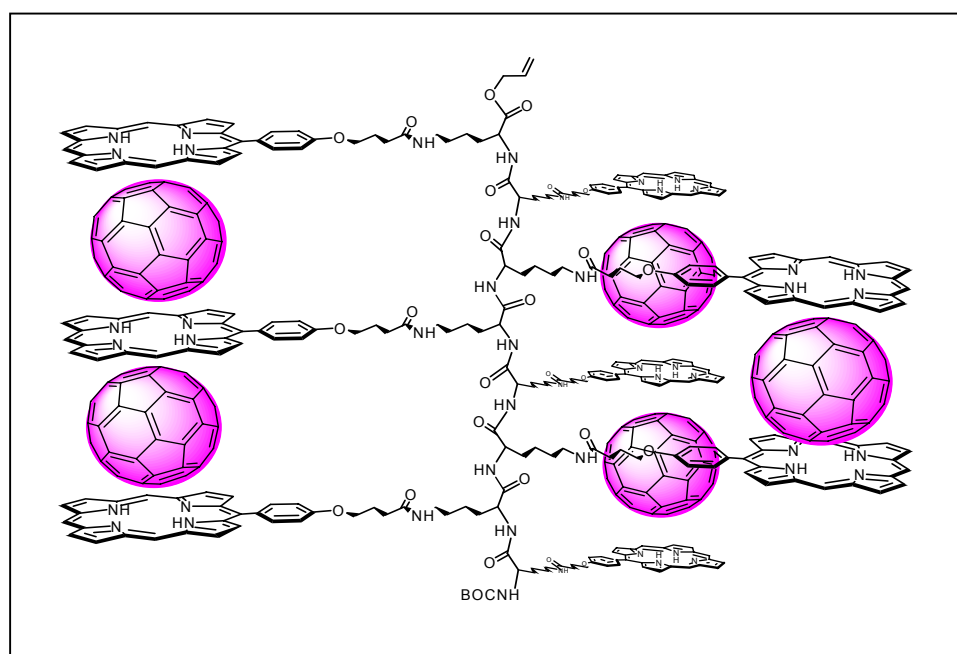


Figure 21 : Complexe supramoléculaire entre l'octapeptide de Zn (II) et le C₆₀. ^[46]

La deuxième partie de ma thèse a donc consisté à synthétiser trois trimères de porphyrines cofaciales à espaceurs de type diéthynylantracène (**Figure 22**).

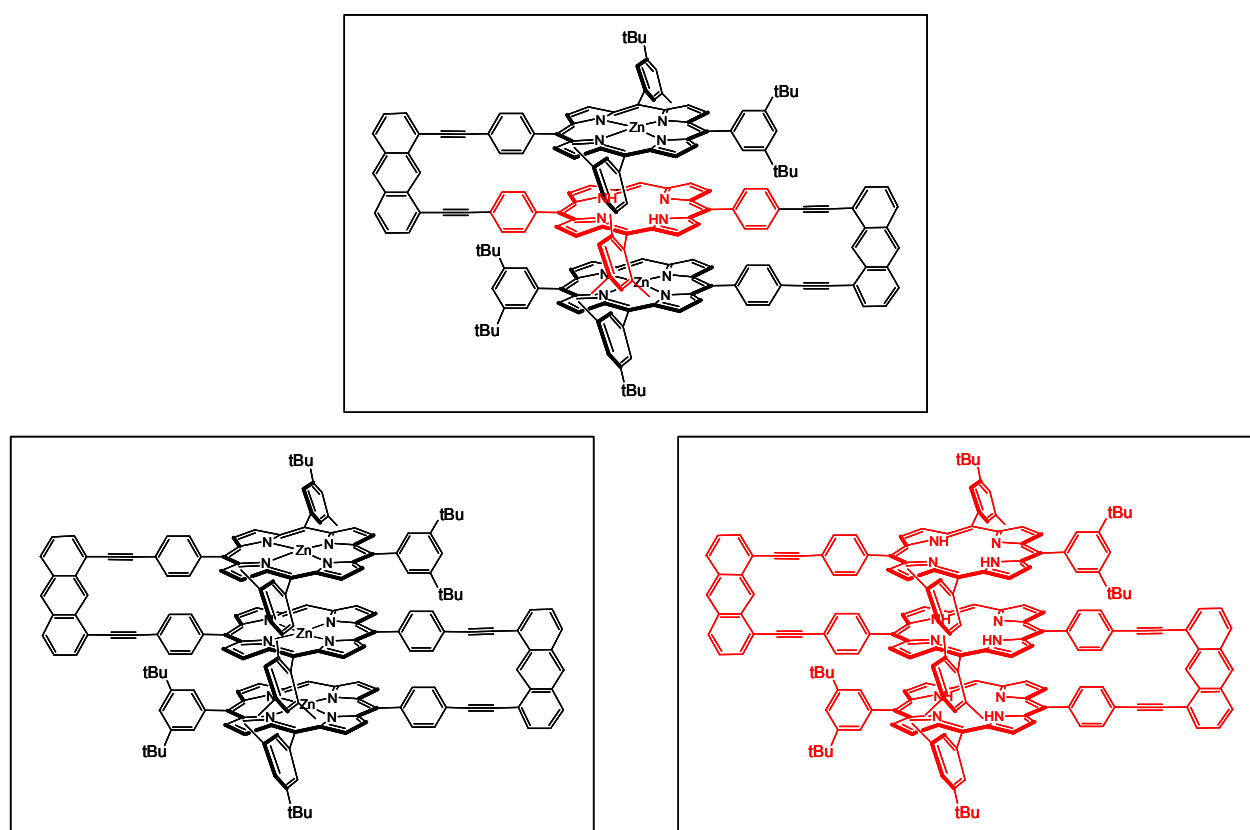


Figure 22 : Série de trimères à espaceur diéthynylantracène.

La présence de diéthynylacétylène a permis d'optimiser la synthèse par rapport aux systèmes déjà décrits par K. Maruyama.^[41] Les deux homo-trimères base libre et de Zn (II) devraient permettre la formation de complexes d'intercalation en tirant partie des interactions π pouvant s'établir entre les porphyrines et un hôte aromatique. Leur étude serait donc complémentaire de celle des peptides à porphyrines pendantes où seule entrait en jeu la coordination axiale au cation inséré dans les macrocycles porphyriniques. Enfin le trimère comptant deux porphyrines de Zn (II) entourant une porphyrine base libre devrait être le siège d'un transfert d'énergie photo-induit après irradiation à 267 nm ou 420 nm.

CHAPITRE I

Synthèse et caractérisation d'un dimère rigide de porphyrines cofaciales à cavité ajustable.

I. Stratégie de synthèse.

Dans les systèmes photosynthétiques naturels, l'énergie contenue dans chaque photon est acheminée en un minimum de temps avec un minimum de perte depuis l'endroit où elle est collectée jusqu'au point où elle est nécessaire. Cette extraordinaire efficacité est attribuée à l'organisation spatiale préférentielle des chlorophylles constituant les pigments collecteurs d'énergie lumineuse, qui sont maintenus parallèlement les uns aux autres par des polypeptides. Des efforts sans cesse croissants sont réalisés afin de comprendre cette remarquable efficacité, et de nombreux systèmes multi-porphyriniques susceptibles d'être de bons modèles du système naturel ont été synthétisés. Une des approches possibles pour l'élaboration de telles édifices consiste à provoquer l'orientation parallèle des chromophores par l'utilisation d'un espaceur rigide. Dans le but d'identifier les meilleurs espaceurs pour la construction de fils moléculaires électro- et photo-actifs, une bis-porphyrine cofaciale a tout d'abord été synthétisée au laboratoire. Les travaux réalisés jusqu'ici montrent que l'insertion d'une base bidendate à l'intérieur de la cavité d'un dimère de porphyrines de Zn (II) génère, grâce à des interactions de type hôte-récepteur, un couplage entre les deux chromophores.

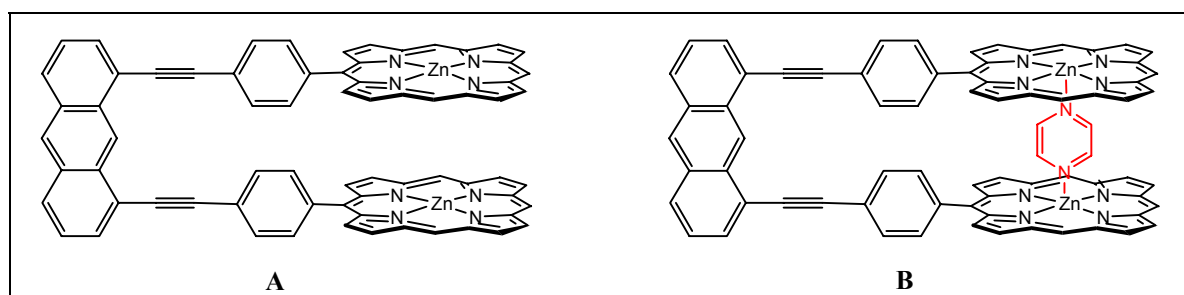


Figure I.1 : Dimère de porphyrines cofaciales, libre et en présence d'un hôte pyrazine.

Tout d'abord, un transfert d'énergie vers les porphyrines terminales a été observé après excitation sélective de l'espaceur anthracénique. D'autre part, il a été montré qu'un complexe hôte / récepteur 1/1 se forme par insertion d'une base bidentate dans la cavité du dimère. L'accroissement important de stabilité observé lors de cette complexation (par comparaison avec la complexation de la même base par une monoporphyrine de référence) est attribué à la préorganisation de cette bis-porphyrine cofaciale. Des études électrochimiques ont de plus montré qu'il est possible de modifier le comportement physico-chimique du dimère **A** par interactions de type hôte / récepteur, notamment par insertion d'une molécule de pyrazine à l'intérieur de la cavité de la pince bis-porphyrinique **A**, et de générer ainsi un couplage électronique entre les deux chromophores.

Ces études physico-chimiques montrent que de telles molécules se présentent comme de bons candidats susceptibles de capter l'énergie photonique et d'amorcer la migration de l'état excité généré. De plus, la capacité de ces pinces porphyriniques à complexer une molécule bidentate, ainsi que la possibilité d'observer une modulation de leurs propriétés spectroscopiques et électrochimiques, grâce à des interactions de type hôte / récepteur, ouvrent la voie vers l'élaboration d'architectures moléculaires plus sophistiquées par complexation d'hôtes électro- ou photo-actifs par exemple.

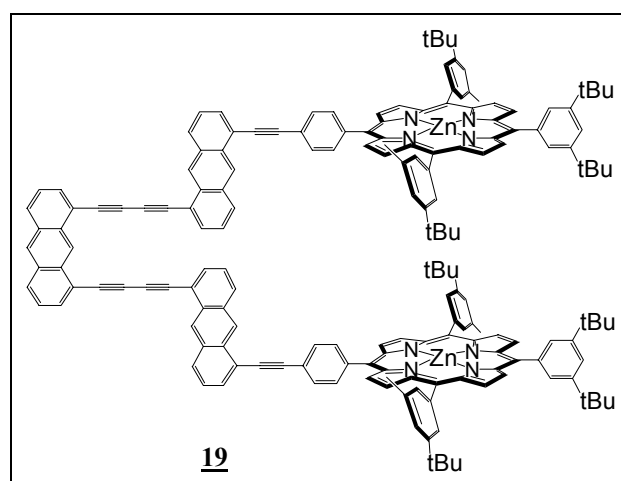


Figure I.2 : Dimère de porphyrines cofaciales à cavité ajustable.

La pince étendue **19**, représentée **Figure I.2**, est constituée de deux porphyrines reliées entre elles par un espaceur tris-anthracénique et présente l'avantage de constituer une cavité ajustable susceptible d'accueillir des hôtes de tailles variées, tout en maintenant une

orientation cofaciale des porphyrines nécessaire à l'observation de propriétés du type de celles mises en évidence pour le dimère précédent **A**.

La stratégie de synthèse repose sur le couplage de trois synthons : d'une part, l'espaceur central, et d'autre part deux bras porphyriniques issus de l'assemblage entre une porphyrine A₃B métallée au zinc et un dérivé anthracénique.

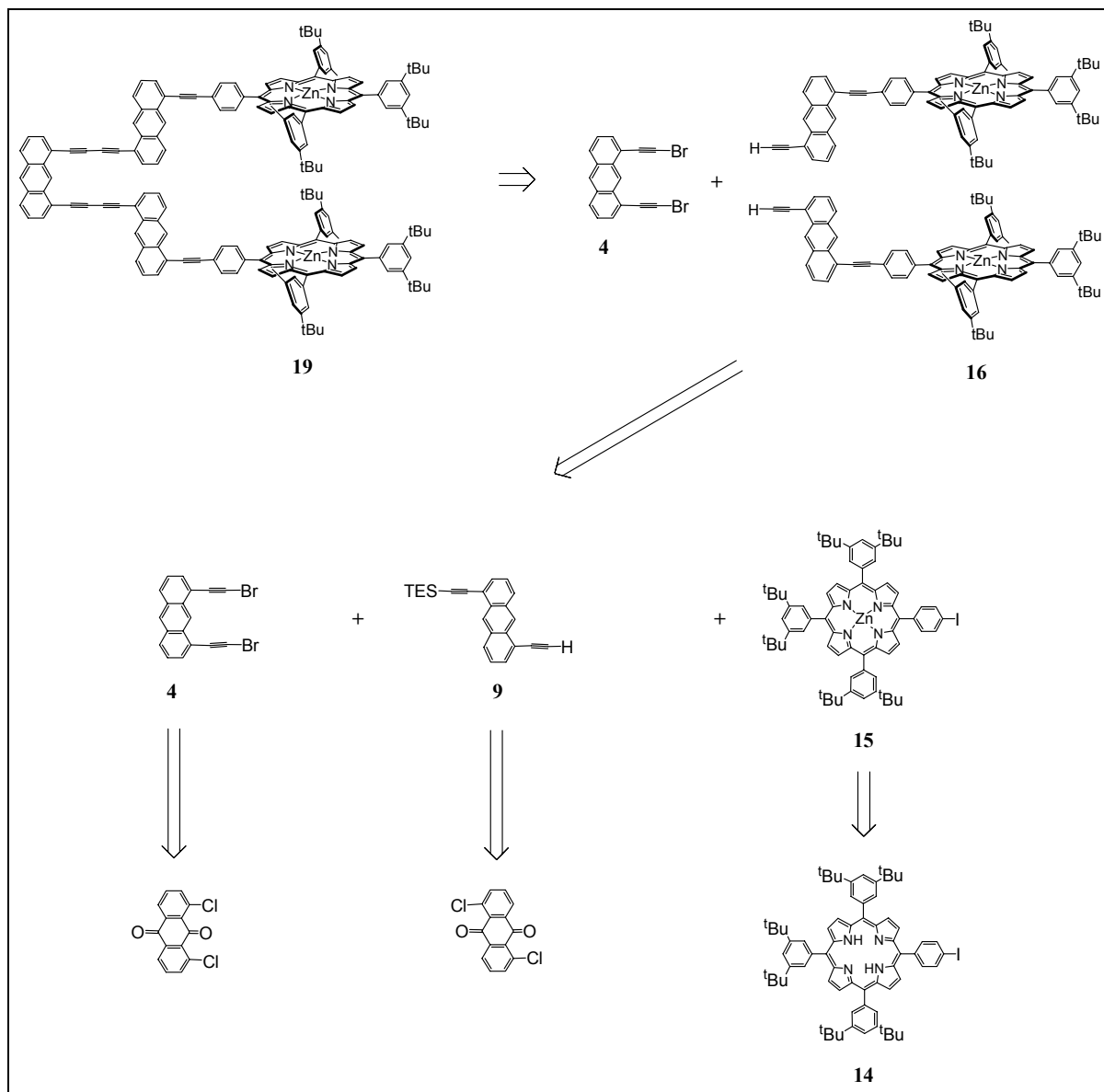


Figure I.3 : Schéma rétrosynthétique pour la synthèse du dimère **19**.

L'espaceur anthracénique central provient de la 1,8-dichloroanthraquinone commerciale, l'autre dérivé anthracénique est synthétisé en trois étapes à partir de la

1,5-dichloroanthraquinone commerciale et enfin la porphyrine est formée selon la méthode de synthèse des porphyrines de Jonathan S. Lindsey.

Des fonctions acétyléniques greffées sur les parties anthracéniques ont été choisies dans le but de pouvoir assembler les différents synthons par couplage de Sonogashira.

Cette voie de synthèse semble être le chemin présentant les produits intermédiaires les plus stables, en comparaison à la voie qui consiste à coupler les anthracènes entre eux, puis à greffer les porphyrines A₃B sur le tris-anthracène formé.

II . Synthèse de l'espaceur anthracénique central.

La synthèse de l'espaceur anthracénique consiste à modifier les fonctions de départ de la 1,8-dichloroanthraquinone. En effet, il s'agit de remplacer les deux chlores par deux fonctions acétyléniques puis de les halogéner en vue d'assembler l'espaceur central **4** et deux « bras » de la pince **16** en utilisant les conditions classiques d'hétérocouplage. Le produit dibromé est obtenu en 4 étapes à partir du produit commercial, la 1,8-dichloroanthraquinone.

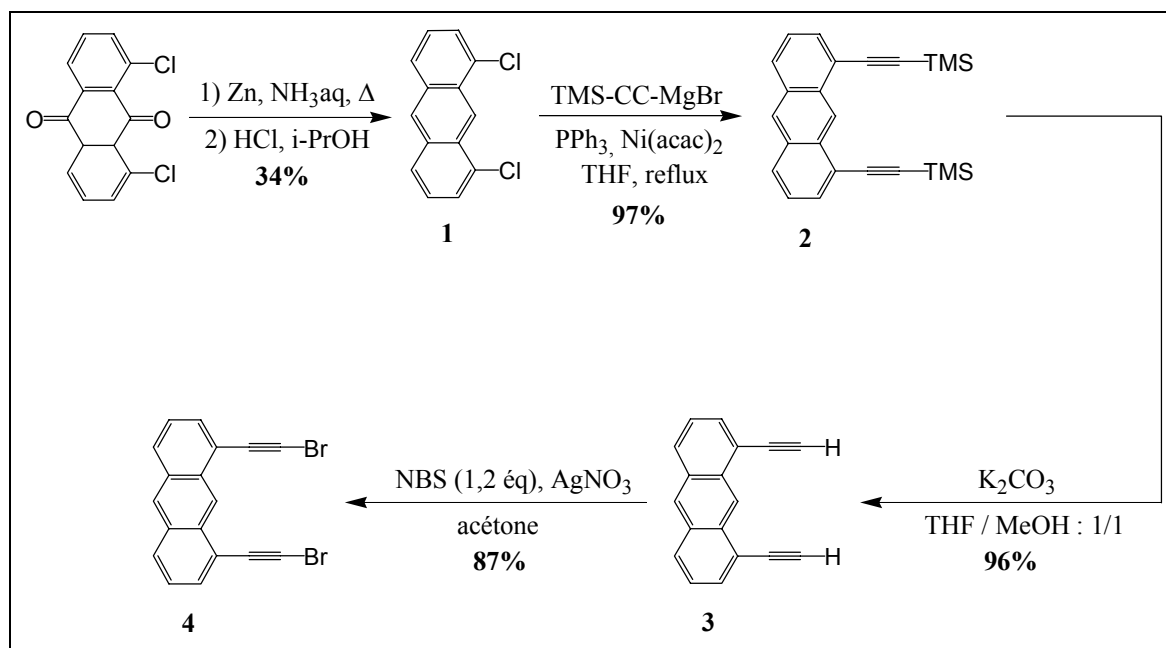


Figure I.4 : Synthèse en quatre étapes de l'espaceur central **4**.

1 - Obtention du 1,8-dichloroanthracène 1.

Le 1,8-dichloroanthracène **1** est obtenu après réduction des deux fonctions cétones de la 1,8-dichloroanthraquinone commerciale, à l'aide de poudre de zinc dans une solution d'ammoniaque.^[47] Le solide obtenu est ensuite traité avec de l'acide chlorhydrique à 36% dans de l'isopropanol. Cette opération nécessite un chauffage à reflux durant 3 heures. Après refroidissement, un précipité blanc d'oxyde de zinc (ZnO) apparaît.

Trois lavages à l'aide d'une solution de NaHCO₃ sont effectués dans le but de neutraliser l'acide contenu dans la solution. Des prises de pH sur la phase aqueuse sont effectuées après chaque lavage tant que le pH de la phase aqueuse reste acide ou neutre. Une fois le pH devenu basique, la solution est lavée à l'eau à trois reprises. Après évaporation du solvant, une séparation par chromatographie sur colonne de silice est pratiquée. Compte-tenu de la difficulté de solubilisation du brut de réaction, un dépôt solide est effectué. L'éluant utilisé est un mélange hexane / dichlorométhane (50/50).

Après deux chromatographies sur colonne, le produit **1** est isolé puis caractérisé par spectroscopie RMN du proton. Le 1,8-dichloroanthracène **1** est obtenu avec un rendement de 34% puis est mis en réaction pour la deuxième étape.

2 - Formation du 1,8-di(triméthylsilyléthynyl)-anthracène 2.

La deuxième étape de la synthèse de l'espaceur se fait en deux temps. Elle consiste à remplacer les deux chlores du 1,8-dichloroanthracène **1** par deux fonctions éthynyl par le biais d'un composé organomagnésien.^[48] Les organomagnésiens sont des réactifs carbanioniques très utiles et couramment utilisés. La préparation et l'utilisation de ce type de composés nécessitent un travail dans des conditions anhydres et sous atmosphère inerte. C'est pourquoi, il est absolument impératif de flamber le matériel afin d'éliminer toute trace d'eau dans le montage.

A - Préparation du magnésien.

Le magnésien est obtenu par addition du bromure d'éthylmagnésium sur du triméthylsilylacétylène dans du THF fraîchement distillé sur sodium. La réaction se passe à 0°C et après 45 minutes le réactif est prêt pour être ajouté au composé **1**.

B – Obtention du dérivé anthracénique protégé 2.

Le magnésien est ajouté à une solution contenant le composé **1** dissous dans du THF distillé sur sodium en présence de quantités catalytiques de triphénylphosphine (PPh₃) et de nickelacétylacétonate Ni(acac)₂. Le mélange est porté à reflux et l'évolution de la réaction est suivie par plaques de chromatographie sur couche mince (CCM).

Après trois jours, la réaction est terminée, le solvant est évaporé et le résidu jaune à l'aspect de fromage fondu est dissous dans le dichlorométhane dans le but de subir trois lavages au NH₄Cl saturé. Après évaporation du solvant, le solide jaune est purifié sur colonne de silice et le produit **2** désiré est obtenu avec un rendement de 97%.

Ce type de réaction est quantitative et donne de bons rendements. Il s'agit ici d'une réaction de substitution aromatique nucléophile et plus particulièrement d'un couplage carbone-carbone au moyen d'un métal de transition.

3 - Formation du 1,8-diéthynylantracène 3.

Le dérivé anthracénique **2** est mis en réaction dans un mélange THF / méthanol (50/50) en présence de carbonate de potassium. Il faut utiliser un excès de K₂CO₃, à savoir dans le cas présent, 8 équivalents. Le rôle du THF dans cette manipulation, est de dissoudre **2** et le méthanol sert à ajuster la réactivité. Deux fonctions silylées sont à déprotéger, ce qui offre la possibilité de forcer sur la réactivité et permet, ainsi, d'obtenir le meilleur rendement possible pour l'obtention de **3** en peu de temps.

Par conséquent, un mélange THF / méthanol (50/50) est choisi.

Cette manipulation se fait sous atmosphère contrôlée et à température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi par CCM de silice dans le but d'obtenir le meilleur rendement possible et de pouvoir gérer les conditions de réaction. Ainsi nous pouvons aisément obtenir un seul produit. Cette réaction, une fois terminée, nécessite des lavages avec une solution de NH₄Cl saturé et avec de l'eau distillée.

Le produit jaune obtenu est purifié sur une colonne de chromatographie de silice puis est caractérisé par spectroscopie RMN du proton. Le diéthynylantracène **3** est obtenu avec un rendement de 96%.

4 – Formation du 1,8-dibromoéthynylantracène 4.

Le diéthynylantracène **3** est mis en réaction dans de l'acétone en présence de 1,2 équivalents de *N*-bromosuccinimide (NBS) par fonction et de quantités catalytiques de nitrate d'argent (AgNO₃) (0,06 éq. par fonction). Cette manipulation se déroule sous argon, à température ambiante et dure trois heures.^[49]

Une fois la réaction terminée la solution est lavée par une solution de Na₂S₂O₃ puis à l'eau, et le produit **4** est isolé sur colonne de silice avec un rendement de 87%.

L'espaceur central **4** est obtenu en quatre étapes à partir de la 1,8-dichloroanthraquinone commerciale. Le premier synthon est prêt pour l'assemblage avec les « bras » porphyriniques **16** constitués d'une porphyrine A₃B Zn (II) **15** et d'un dérivé anthracénique **9**.

III – Synthèse de porphyrines.

1 - Méthodes de synthèse des porphyrines.

Les deux principales méthodes de synthèse de porphyrines sont toutes deux fondées sur la condensation entre un aldéhyde et le pyrrole. La plus ancienne méthode de synthèse de porphyrines a été mise au point par Adler et Longo en 1967,^[50] tandis que l'autre méthode plus récente, datant de 1986, a été élaborée par J.S. Lindsey.^[51-52]

A – Synthèse des porphyrines selon la méthode d'Adler et Longo.^[50]

Adler et Longo ont établi que le rendement de la condensation entre le pyrrole et un benzaldéhyde, en vue d'obtenir une porphyrine substituée en position méso par des groupements aryles, dépend de la température, de l'acidité du milieu, de la présence de dioxygène, du solvant et enfin de la concentration initiale des réactifs. Ainsi, la méthode d'Adler-Longo consiste à chauffer à reflux (141°C) pendant une demi-heure et sous atmosphère libre, permettant une oxydation de l'intermédiaire porphyrinogène par l'air, un mélange équimolaire de pyrrole et de benzaldéhyde dans de l'acide propionique. (**Figure I.5**)

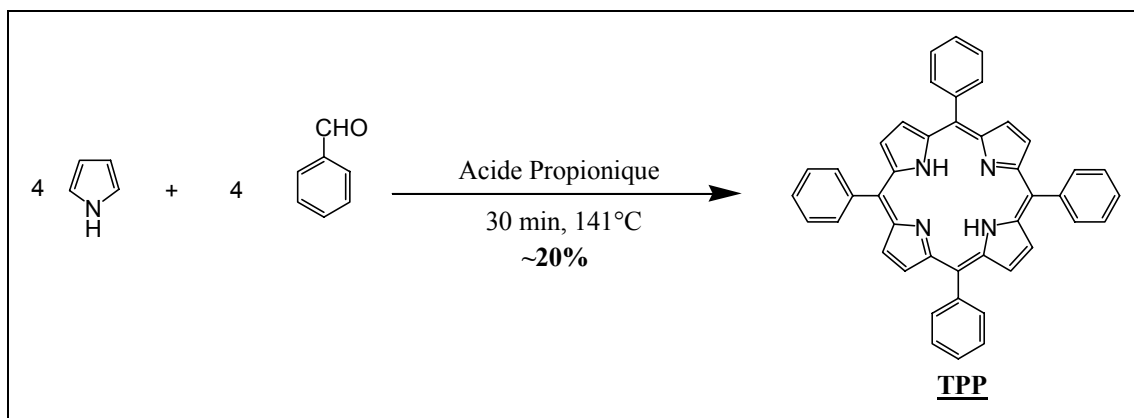


Figure I.5 : Synthèse d'une tétraphénylporphyrine selon la méthode d'Adler et Longo.

La méso-tétraphénylporphyrine (TPP) est rapidement obtenue avec un rendement d'environ 20%. Cependant, cette méthode présente de nombreux inconvénients : elle ne s'applique pas aux benzaldéhydes portant des groupes sensibles ou ionisables et pose des problèmes de purification pour les porphyrines qui ne cristallisent ou ne précipitent pas dans l'acide propionique. En général, le rendement de la réaction est non reproductible.

B - Synthèse des porphyrines selon la méthode de J. S. Lindsey.

a) Synthèse d'une tétraphénylporphyrine.

La méthode de J. S. Lindsey est une voie de synthèse complémentaire à celle d'Adler et Longo. J. S. Lindsey a établi une méthode alternative qui permet l'obtention de petites quantités de TPP à partir de benzaldéhydes sensibles, dans des conditions douces. Cette méthode permet d'éviter les problèmes de purification et donne de bons rendements.^[51, 52] La condensation entre le pyrrole et l'aldéhyde se fait dans le dichlorométhane ou le chloroforme sous atmosphère contrôlée, en présence d'un catalyseur acide, à température ambiante. Elle conduit à la formation de tétrapyrrométhane, qui peut se cycliser en porphyrinogène et se polymériser pour former des polypyrrométhanes. La cyclisation en porphyrinogène est thermodynamiquement favorisée dans les conditions expérimentales décrites par J.S. Lindsey. La réaction est réversible et atteint rapidement un équilibre entre le porphyrinogène et les polypyrrométhanes. Les produits de réactions sont irréversiblement oxydés, ce qui a pour conséquence d'oxyder les polypyrrométhanes en polypyrrométhènes et le porphyrinogène en porphyrine.

Les conditions de Lindsey sont des conditions douces nécessitant l'emploi d'un catalyseur acide.^[53] Celui-ci peut être $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, employé à la concentration $3,3 \cdot 10^{-3}$ M, ou l'acide trifluoroacétique, TFA, à la concentration 10^{-2} M. Cependant, l'emploi du TFA augmente le rendement d'obtention de dipyrrolylméthènes qui se forment au cours de cette réaction comme le montre la **Figure I.6**.

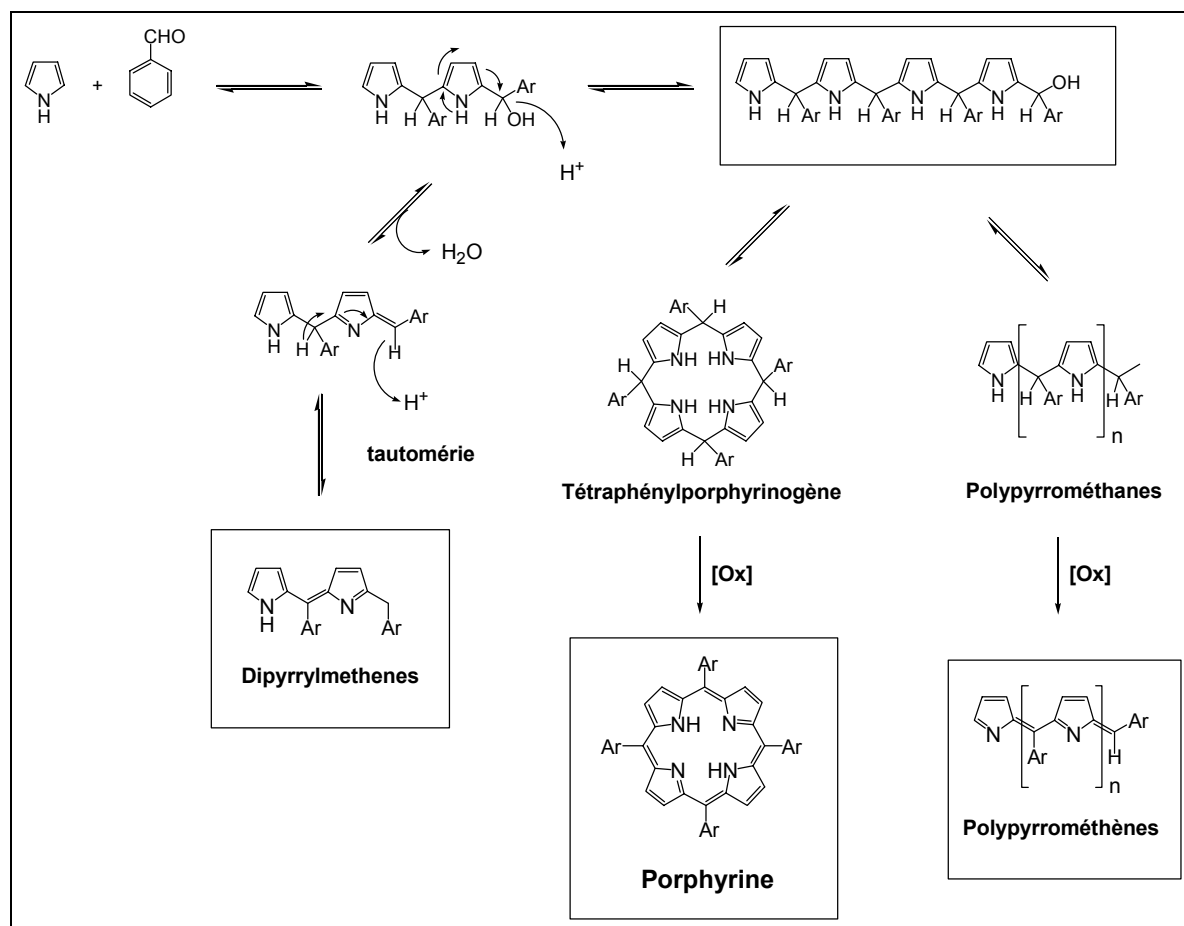


Figure I.6 : Mécanisme de formation d'une porphyrine : condensation entre un aldéhyde et le pyrrole.^[53]

Les concentrations initiales optimales en aldéhyde et en pyrrole sont 10^{-2} M. Les réactions de cyclisation et de polymérisation sont en compétition et l'emploi de concentrations 10^{-2} M donne un rendement maximal de formation de porphyrines (40 à 50%). Au contraire, pour des concentrations 10^{-1} M ou 10^{-3} M, le rendement chute autour de 10 à 15%. La réaction de formation du porphyrinogène est réversible et l'équilibre est atteint au bout d'une heure. La réaction s'effectuant sous atmosphère contrôlée, l'intermédiaire porphyrinogène ne peut donc pas être oxydé par l'oxygène de l'air. Un oxydant est ajouté au

bout d'une heure pour convertir le porphyrinogène en porphyrine de façon irréversible. Plusieurs types d'oxydants peuvent être utilisés. La tétrachloro-*p*-benzoquinone ou le *p*-chloranil nécessite un chauffage à reflux d'environ une heure, alors que l'oxydation par la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) se fait instantanément à température ambiante. Il est intéressant de noter que le *p*-chloranil donne de meilleurs rendements, alors que la DDQ, agissant instantanément, s'avère utile pour le suivi de la réaction de condensation lors du prélèvement d'échantillons en cours d'expérience. Cette oxydation permet d'obtenir la porphyrine voulue ainsi que des produits de polymérisation, les polypyrrrométhènes. Ces produits résultent de l'oxydation des polypyrrrométhanes formés lors de la première étape de condensation entre l'aldéhyde et le pyrrole, comme le montre le schéma de réaction **Figure I.6**.

La méthode de J. S. Lindsey permet l'emploi de benzaldéhydes sensibles car elle se fait dans des conditions douces, ce qui n'est pas le cas pour la méthode d'Adler et Longo. Elle permet d'obtenir rapidement plusieurs centaines de milligrammes de porphyrine. La synthèse de porphyrines encombrées nécessite quelques précautions, notamment l'utilisation de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ et non de TFA en tant que catalyseur acide.^[53] L'emploi de CHCl_3 comme solvant de réaction est sans doute la condition essentielle à la bonne marche de ces réactions. D'après J. S. Lindsey, la présence d'éthanol dans le chloroforme est nécessaire à la formation de porphyrines encombrées comme la tétramésitylporphyrine. En effet, le complexe formé entre le mésitaldéhyde et BF_3 est plus stable que celui formé avec un simple benzaldéhyde, et nécessite la présence d'éthanol afin d'être déplacé.

b) Obtention d'une porphyrine de type A_3B .

La méthode de Lindsey est utilisée pour synthétiser des porphyrines symétriques de type A_4 , mais aussi des porphyrines de plus basse symétrie de type A_3B , par condensation mixte entre le pyrrole et deux benzaldéhydes différents. Si la condensation est réalisée entre deux aldéhydes différents A et B et le pyrrole, un mélange statistique de six porphyrines différentes est obtenu.^[54] Les six possibilités sont les porphyrines A_4 , A_3B , A_2B_2 *trans*, A_2B_2 *cis*, B_3A et B_4 comme indiqué **Figure I.7**.

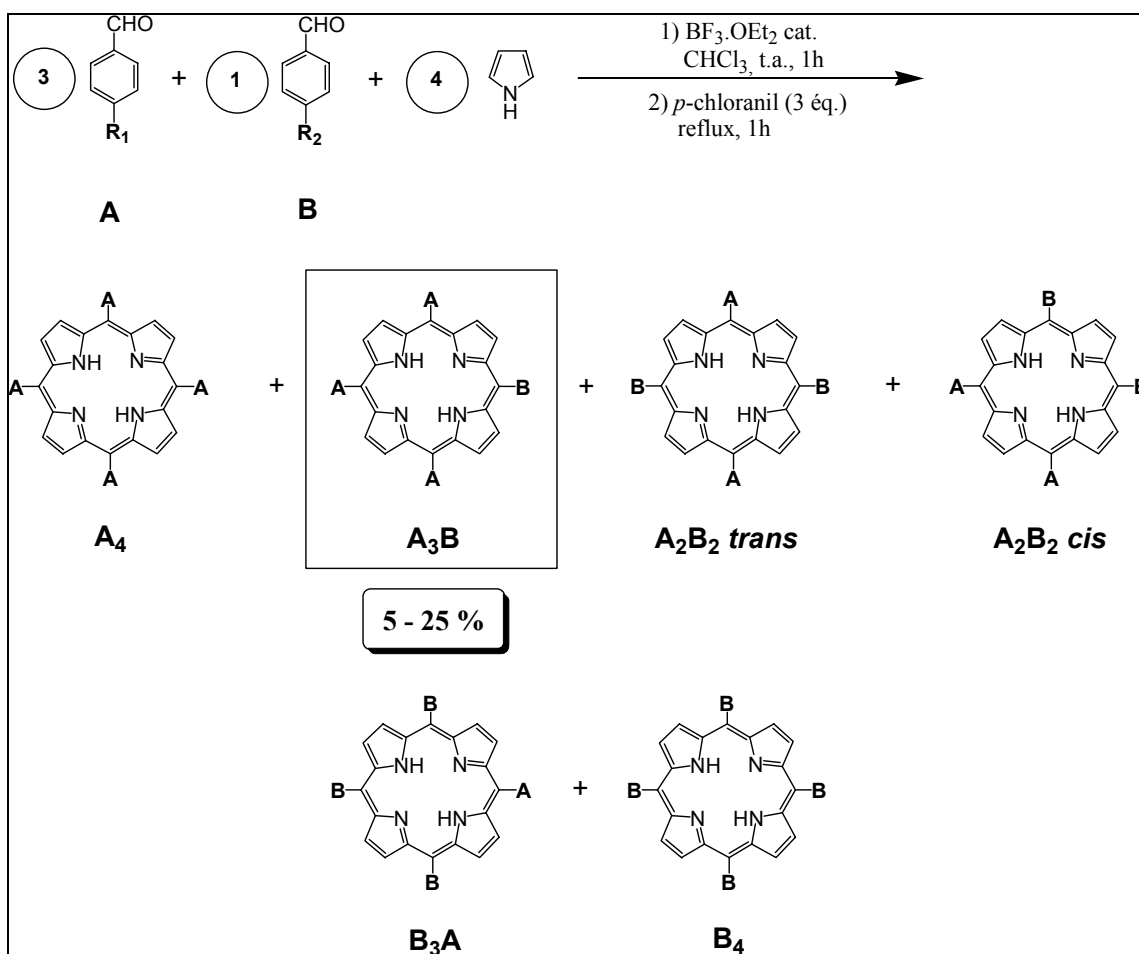


Figure I.7 : Synthèse d'une porphyrine A_3B .

Pour optimiser le rendement de synthèse de la porphyrine de type A_3B , les conditions décrites **Figure I.7** sont optimisées. Ainsi, 3 équivalents de l'aldéhyde A et un équivalent de l'aldéhyde B sont condensés avec 4 équivalents de pyrrole dans le chloroforme à température ambiante pendant une heure. Les tétraphénylporphyrinogènes sont alors oxydés. La porphyrine A_3B est obtenue avec un rendement de 5 à 25%, selon la réactivité des aldéhydes A et B mis en réaction.

C'est la méthode de synthèse de porphyrines J. S. Lindsey qui a été utilisée pour synthétiser les porphyrines nécessaires à la construction du dimère **19** et des trimères **29**, **30** et **31**.

2 – Synthèse de la porphyrine A₃B de Zn (II).

Pour synthétiser la porphyrine A₃B base libre **14**, il faut disposer des deux aldéhydes de départ, à savoir le *p*-iodobenzaldéhyde commercial et le 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde dont la synthèse se fait en trois étapes à partir du toluène.

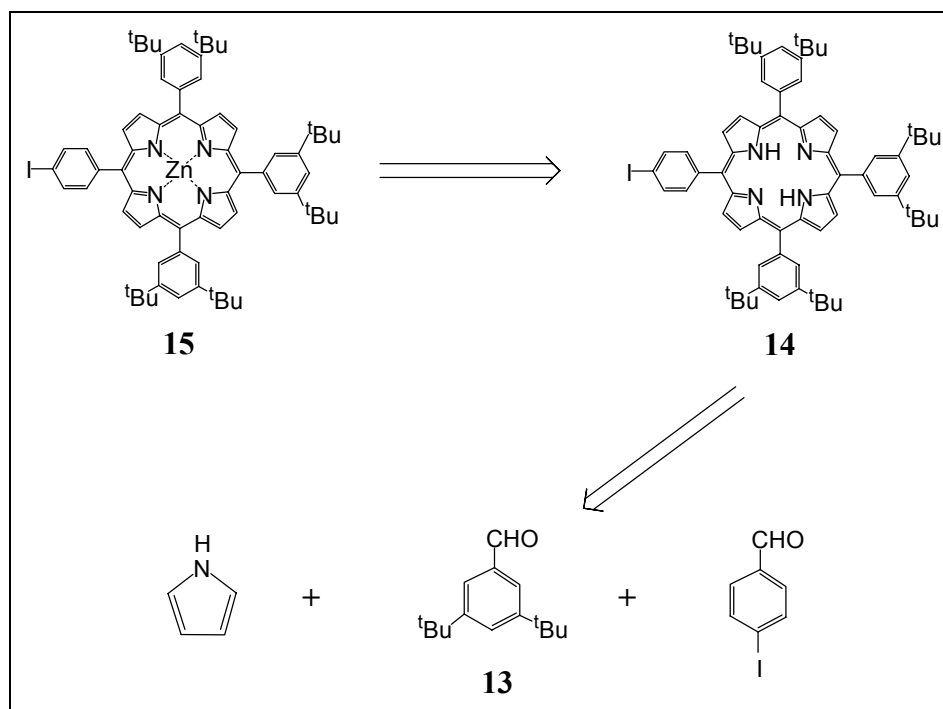


Figure I.8 : Schéma rétrosynthétique de la porphyrine A₃B métallée **15**.

A – Préparation d'un aldéhyde de départ : le 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde **13**.

Les conditions de synthèse de l'aldéhyde **13** à partir du toluène sont représentées par la **Figure I.9**.^[55, 56, 57]

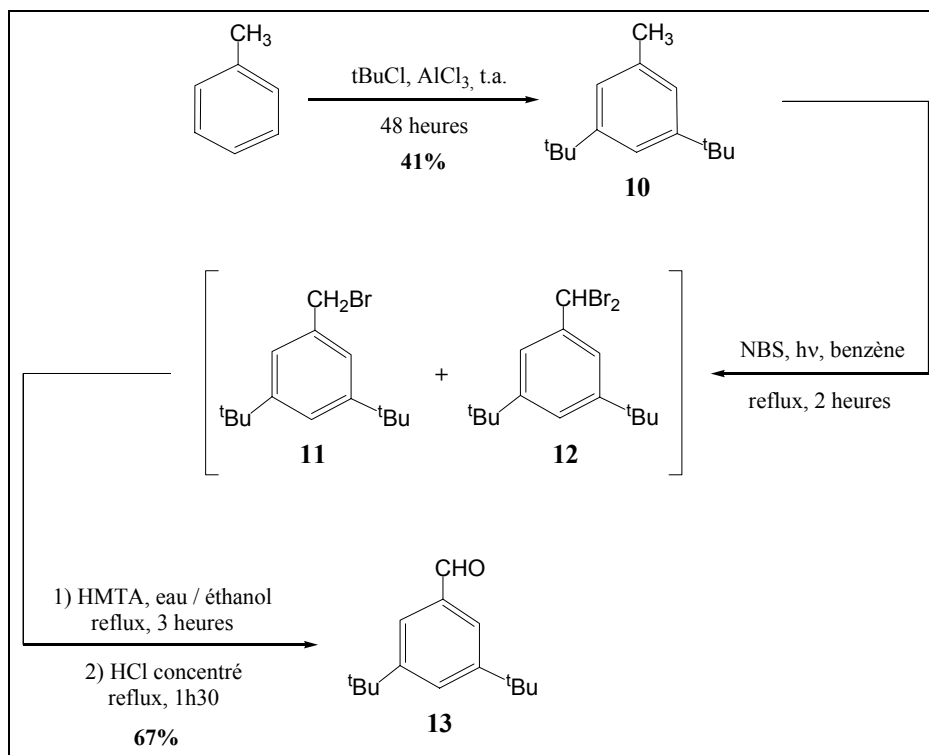


Figure I.9 : Synthèse du 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde **13**.

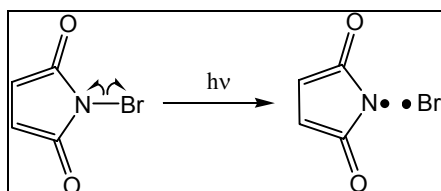
a) Synthèse du 3,5-di-*tert*-butyl-toluène 10.

Cette étape est une réaction de substitution électrophile aromatique. La réaction s'effectue dans le toluène qui est à la fois réactif et solvant, en présence de 4% du catalyseur acide de Lewis, le chlorure d'aluminium (AlCl₃) et de 1,9 équivalents de chlorure de *tert*-butyle (tBuCl). L'ajout de catalyseur AlCl₃ est exothermique, il est donc réalisé par petites quantités tout au long de la réaction, pour éviter que celle-ci ne s'emballe. La réaction de substitution peut se faire en position *ortho*, *mé*ta ou *para* du toluène. Toutefois, le produit disubstitué en position *mé*ta, c'est à dire le produit **10** souhaité, est majoritairement obtenu. A l'arrêt de la réaction, différents lavages sont effectués dans le but d'éliminer le catalyseur et les sels restants. Les produits de réaction sont ensuite séparés par distillation sous vide. Les différentes fractions de distillations recueillies sont analysées par spectroscopie RMN du proton, afin de déterminer laquelle des quatre fractions isolées correspond au produit **10** désiré. Les trois autres fractions incolores, elles aussi, contiennent d'autres produits d'alkylation en position *ortho* et *para*. Le produit **10**, composé intermédiaire dans la synthèse du 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde **13**, est isolé avec un rendement de 41%.

b) Formation d'un mélange de 1-bromométhyl-3,5-di-*tert*-butylbenzène 11 et de 1-dibromométhyl-3,5-di-*tert*-butylbenzène 12.

La deuxième étape de la synthèse est une réaction de bromation radicalaire. La bromation du produit **10** par la *N*-bromosuccinimide (NBS) est réalisée sous irradiation, à reflux dans le benzène, en présence de 1,5 équivalents de NBS.

L'irradiation avec un projecteur permet l'initiation de la réaction et a pour conséquence la rupture homolytique de la liaison azote – brome de la NBS.



La première étape de propagation met en évidence un échange entre un hydrogène du groupement méthyle du produit **10**, et le radical brome issu de la phase d'initiation. Cette phase génère deux composés radicalaires ($\phi\text{-CH}_2^\bullet$ et NS^\bullet) et du HBr.

La seconde phase de propagation consiste en un échange rapide et ionique entre le brome de la NBS - introduite en excès - et l'hydrogène de HBr conduisant ainsi à la formation de dibrome et de NHS. Cette phase est visible expérimentalement puisque le milieu passe de l'incolore à l'orange foncé. Ce changement de couleur témoigne de la libération de Br_2 .

Le dibrome va ensuite subir une rupture homolytique, conséquence directe de l'irradiation du mélange réactionnel par les photons. Les électrons des radicaux Br^\bullet et $\phi\text{-CH}_2^\bullet$ vont se mettre en commun pour former le produit monobromé **11**.

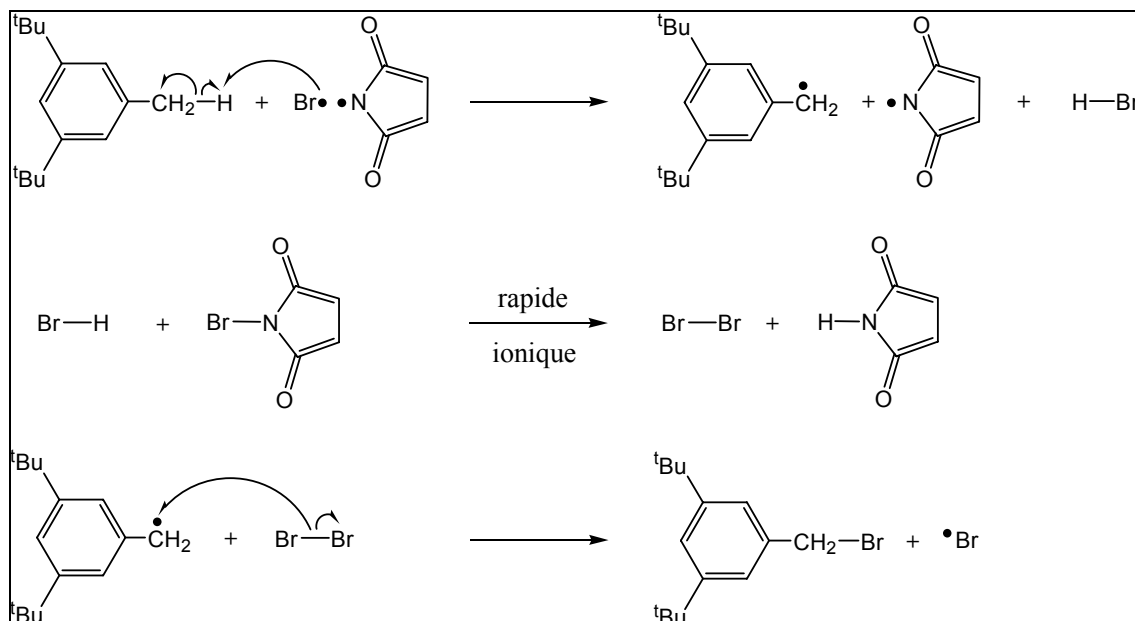


Figure I.10 : Mécanisme de bromation allylique du di-tert-butyl toluène **10**.

Les radicaux bromés restants vont ensuite réagir, selon le même schéma, avec une partie du produit monobromé **11** formé pour conduire à **12**.

La fin de la réaction est constatée par une décoloration du mélange qui passe de l'orange à l'incolore, avec un précipité blanc correspondant à la NHS formée. Cette décoloration confirme la disparition de brome en solution.

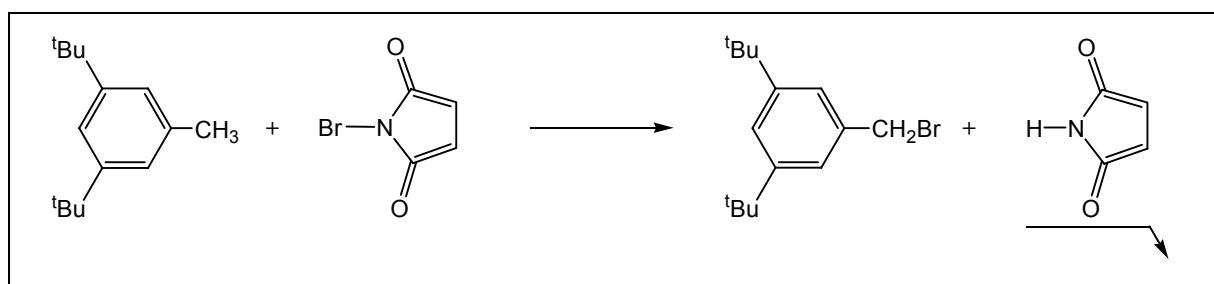


Figure I.11 : Bilan réactionnel : somme des phases de propagation.

Les produits **11** et **12** sont obtenus sous forme de mélange qui fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie RMN du proton. Cette opération permet de confirmer que les deux composés **11** et **12** sont bien obtenus sous forme de mélange et permet d'estimer la proportion de chacun d'entre eux dans le mélange. L'analyse du spectre RMN du proton permet d'affirmer la présence de 38% de produit monobromé **11** et 62% de produit

dibromé **12**. On considère que l'on a 100% de produits de réaction, le dérivé tribromé ne pouvant être obtenu puisque seulement 1,5 équivalents de NBS sont utilisés.

Le mélange des produits **11** et **12** est directement mis en réaction pour la troisième étape.

c) Formation du 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde **13**.

La réaction consiste à obtenir l'aldéhyde **13** à partir de deux dérivés bromés. Ici, deux réactions propres à chaque dérivé interviennent. D'abord, pour le dérivé **11**, il s'agit d'une réaction de Sommelet qui permet d'obtenir l'aldéhyde **13**.^[56-57] Le composé **12** quant à lui subit une simple hydrolyse et conduit également à la formation du produit désiré.

Concrètement, les deux dérivés **11** et **12** sont dissous dans un mélange de solvants eau / éthanol en présence de 2,8 équivalents d'hexaméthylènetétramine (HTMA). Ce mélange est chauffé à reflux pendant 3 heures puis, à l'aide d'une ampoule à brome, une solution d'acide concentré est ajoutée au milieu réactionnel au goutte à goutte. La majeure partie de l'aldéhyde **13** est isolée par recristallisation et le reste est purifié sur colonne de silice. Le di-*tert*-butylbenzaldéhyde est isolé avec 67% de rendement puis est ensuite caractérisé par spectroscopie RMN du proton.

B – Synthèse et caractérisation de la porphyrine A₃B base libre **14**.

a) Synthèse de la porphyrine A₃B base libre **14**.

La synthèse de la porphyrine A₃B base-libre **14** selon la méthode de Lindsey consiste en la condensation mixte entre deux aldéhydes et le pyrrole. Les conditions de réaction sont optimisées de façon à favoriser l'obtention de la porphyrine A₃B. Pour cela, trois équivalents de *p*-iodobenzaldéhyde commercial et un équivalent de 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde **13** sont mis en réaction en présence de quatre équivalents de pyrrole comme le montre la **Figure I.12**.^[51-54]

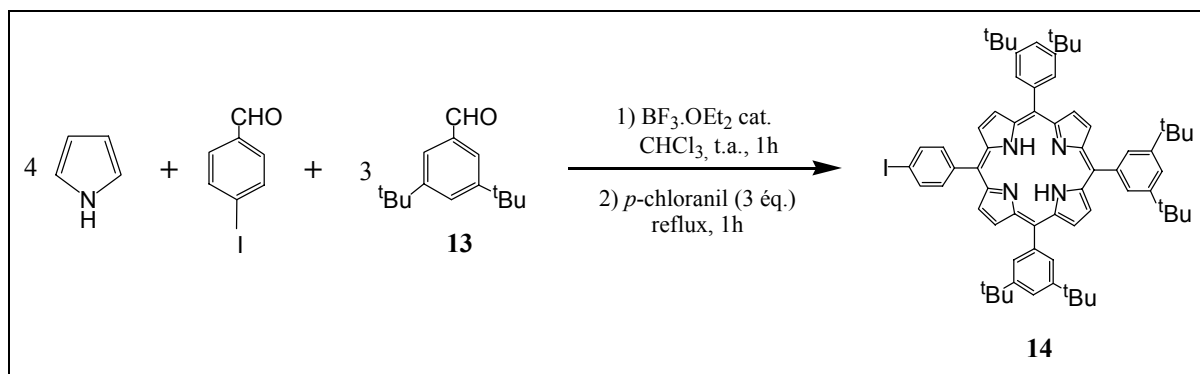


Figure I.12 : Synthèse de la porphyrine **14** à partir des aldéhydes de départ selon la méthode de Lindsey.

La réaction se déroule dans le chloroforme à température ambiante et est catalysée par l'acide $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ en concentration $3,3 \cdot 10^{-3}$ M. La concentration totale en aldéhydes doit être de 10^{-2} M, de même que celle en pyrrole. Cette condensation est réversible et l'équilibre est atteint au bout d'une heure. A ce stade, le porphyrinogène est formé, il est ensuite oxydé de façon irréversible par trois équivalents de *p*-chloranil en chauffant à reflux pendant une heure. Après la neutralisation du catalyseur acide par NEt_3 et l'évaporation du chloroforme, la porphyrine **14** est isolée des autres produits de réaction par purification sur colonne de silice.

Au cours de cette réaction, la porphyrine de type A_4 est majoritairement isolée tandis que les porphyrines A_2B_2 *cis* et A_2B_2 *trans* sont également isolées mais en quantités plus faibles. Les porphyrines AB_3 et B_4 ne se forment pas suffisamment pour qu'une isolation en soit possible. Quant à la porphyrine **14** désirée, elle est isolée avec un rendement de 10% puis caractérisée par spectroscopie RMN du proton et par spectroscopie d'absorption électronique.

b) Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.

Les porphyrines ont des spectres très caractéristiques en spectroscopie RMN du proton. En effet, les porphyrines sont des dérivés tétra-pyrroliques cycliques et aromatiques. Leur squelette est formé de quatre cycles pyrroliques reliés par des ponts méthènes. L'édifice comporte 22 électrons π dont 18 participent à l'aromaticité du cycle. Deux des quatre atomes d'azote sont porteurs d'un hydrogène. Il apparaît les positions *méso* et les positions α et β (**Figure I.13**).

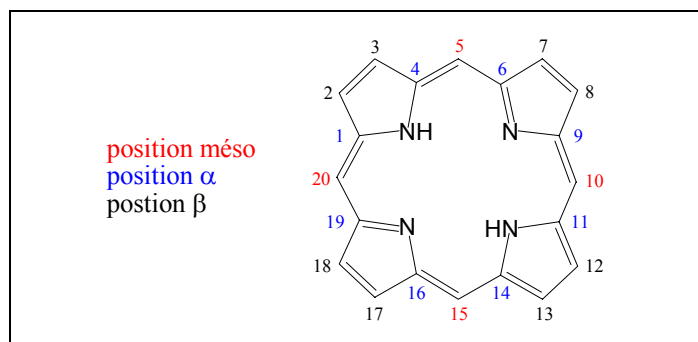


Figure I.13 : Squelette et nomenclature du noyau porphyrinique. ^[58]

En raison de la structure aromatique du noyau porphyrinique, les protons de cœur sont inclus dans un très fort cône de blindage. C'est pourquoi, le signal qui en résulte est fortement blindé et se situe vers $-3,00$ ppm. A l'inverse, les protons qui sont situés sur les atomes de carbone situés en positions β et mésos, sont à l'extérieur du cône de blindage et par conséquent leurs signaux sont fortement déblindés et se situent au-delà de $7,00$ ppm.

Ainsi l'enregistrement du spectre RMN ^1H de la porphyrine base-libre **14**, représenté par la **Figure I.14**, en permet l'identification des protons caractéristiques.

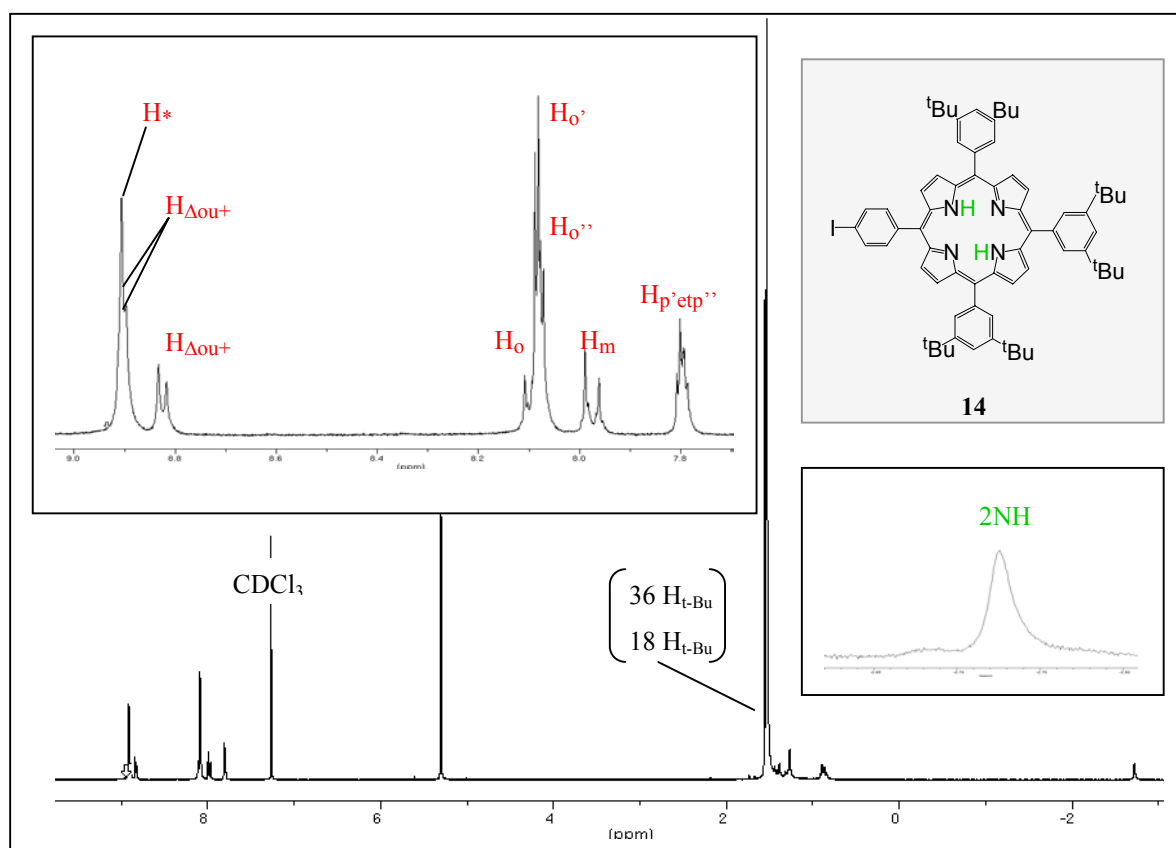


Figure I.14 : Spectre de la porphyrine de type A_3B base-libre **14**.

La zone comprise entre 7,0 et 9,0 ppm concerne les protons aromatiques de la porphyrine. Les protons *ortho*, *mé*ta et *para* des phényls sont visibles, ainsi que les protons β -pyrroliques qui étant situés à l'extérieur du cône de blindage, sont fortement déblindés. Les signaux compris entre 1,00 et 2,00 ppm correspondent aux protons des groupements *tert*-butyles. Aussi, les protons des NH du cœur porphyrinique, étant eux situés à l'intérieur du cône de blindage, leur signal est très blindé et se retrouve à $-2,72$ ppm. La présence du signal des deux protons NH est caractéristique de la porphyrine base libre.

c) Caractérisation par spectroscopie UV-visible.

Les porphyrines sont des chromophores dont les bandes d'absorption caractéristiques sont situées dans le visible ou le proche UV. Ces bandes d'absorption, attribuées à des transitions π - π^* , sont de deux types - nomenclature de Platt - :^[59]

- *la bande de Soret ou bande B(0,0)* : elle est localisée entre 380 et 420 nm. C'est une bande très intense qui correspond à une transition permise de l'état fondamental vers le deuxième état excité singulet. Le coefficient d'extinction molaire ϵ pour cette transition est de l'ordre de $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- *Les bandes Q* : elles sont situées dans le visible, entre 500 et 700 nm. Ce sont elles qui sont responsables de la coloration intense des ces composés. Leur ϵ , de l'ordre de $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, sont moins importants que celui de la bande de Soret. Ces bandes sont dues à des transitions de l'état fondamental vers le premier état excité singulet. Pour une porphyrine base libre (symétrie D_{2h}), ces transitions polarisées sont au nombre de quatre. De ce fait, les porphyrines base-libre présentent quatre bandes Q caractéristiques. Dans une porphyrine métallée (symétrie D_{4h}), ces transitions dipolaires dans les directions x et y sont équivalentes car les composantes μ_x et μ_y du moment dipolaire sont identiques. Il y a donc un seul type de transition Q. Cependant, on peut observer deux bandes d'absorption distinctes correspondant aux harmoniques vibrationnelles Q(0,0) et Q(1,0). C'est pour cette raison que les porphyrines métallées ne présentent que deux bandes Q caractéristiques.

La loi de Beer-Lambert est exprimée par la relation : $A = \epsilon \cdot l \cdot C$, où « A » est l'intensité d'absorbance ou densité optique (D.O.), « ϵ » est le coefficient d'extinction molaire mesuré en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, « l » est la longueur de la cuve en cm et « C » est la concentration de l'espèce en

solution exprimée en mol.L⁻¹. Cette loi possède un domaine de validité compris entre 0,1 et 1 pour l'intensité d'absorbance et en dehors de ce domaine, l'erreur commise est très importante. La longueur de la cuve « l » et le coefficient d'extinction molaire « ε » de l'espèce étant constant, seule la concentration de la solution étudiée permet de se trouver dans le domaine de validité.

Ainsi, un spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **14** a été réalisé dans du dichlorométhane à température ambiante. Deux mesures à deux concentrations différentes sont réalisées. La première mesure à concentration plus élevée permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que la D.O. des bandes Q de l'espèce analysée soit comprise entre 0,1 et 1. La deuxième mesure réalisée à une concentration plus faible permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que l'intensité d'absorbance de la bande de Soret soit comprise entre 0,1 et 1.

Les spectres d'absorption enregistrés pour la porphyrine base-libre **14** sont représentés par la **Figure I.15**.

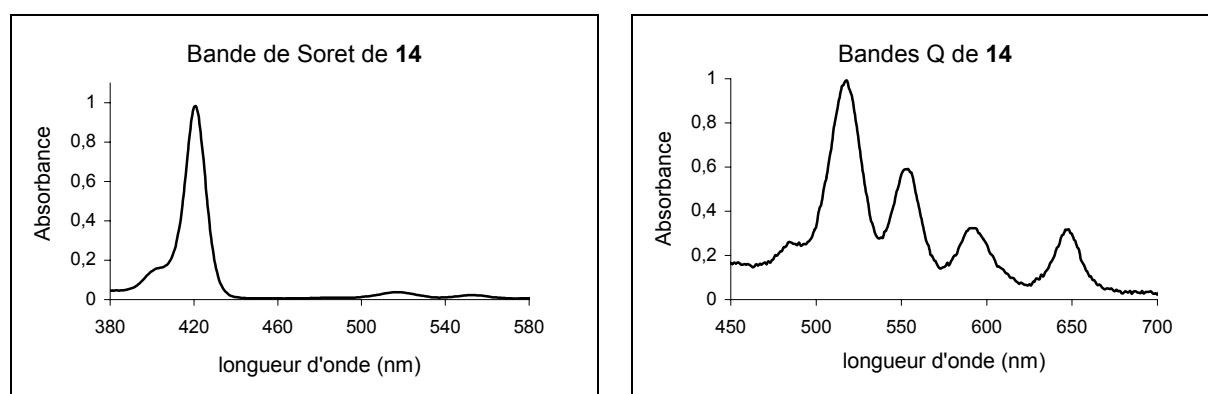


Figure I.15 : Spectre UV-visible de la porphyrine **14**.

- a) Bande de Soret à 421 nm ($\epsilon = 443.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- b) Agrandissement des bandes Q à 517 ($\epsilon = 14.700 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 553 ($\epsilon = 7.800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 592 ($\epsilon = 3.500 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 648 nm ($\epsilon = 5.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

L'enregistrement du spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **14** montre bien la présence d'une bande de Soret à 421 nm ($\epsilon = 443.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), et de quatre bandes Q caractéristiques d'une porphyrine base libre qui sont situées à 517 nm ($\epsilon = 14.700 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), à 553 nm ($\epsilon = 7.800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), à 592 nm ($\epsilon = 3.500 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 648 nm ($\epsilon = 5.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

C- Obtention de la porphyrine de Zn(II) **15**.

a) Métallation au zinc de la porphyrine base-libre **14**.

La méthode de métallation, représentée **Figure I.16**, consiste à chauffer à reflux, dans du chloroforme, la porphyrine base-libre **14** en présence de 2 équivalents de diacétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).^[20]

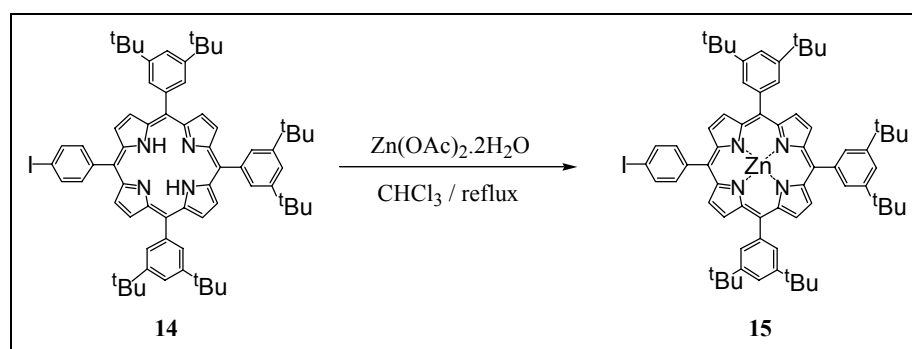


Figure I.16 : Métallation de la porphyrine base libre **14**.

L'évolution de la réaction est suivie par plaques d'alumine de chromatographie sur couche mince (CCM). Le suivi par CCM permet de savoir si la métallation est totale ou non, car la porphyrine base-libre et la porphyrine métallée correspondante ont des rétentions frontales très différentes (0,77 et 0,32 respectivement dans un mélange hexane / dichlorométhane (70/30)). La réaction est arrêtée lorsque le produit de départ a entièrement disparu dans la solution. Le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane et la solution est lavée à l'eau dans le but d'éliminer le restant de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Après évaporation de la phase organique, le brut est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine. Le rendement de la métallation est de 85% et le produit **15** obtenu est caractérisé par spectroscopies RMN du proton et spectroscopie UV-visible.

b) Caractérisation de la porphyrine de Zn(II) 15 par spectroscopie RMN du proton.

Le spectre RMN du proton de la porphyrine de Zn(II) **15** montre la disparition du signal à $-2,72$ ppm, ce qui constitue une preuve évidente de la présence du métal coordonné au cœur de la porphyrine.

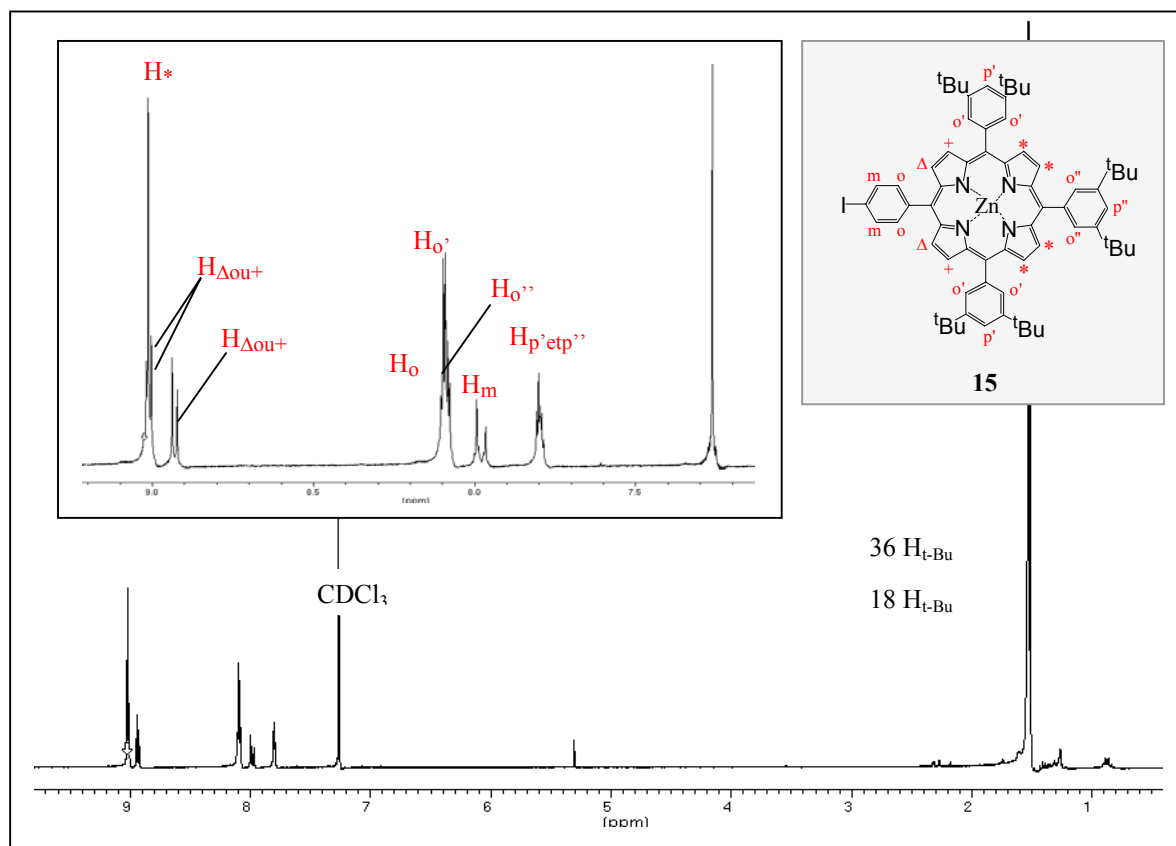


Figure I.17 : Spectre de la porphyrine de type A₃B base-libre **15**.

Le spectre RMN du proton de la porphyrine **15** (**Figure I.17**) correspond à un profil type d'une porphyrine A₃B métallée au zinc, à savoir un singulet et un système AB situés vers 9 ppm correspondant aux protons β -pyrroliques du squelette porphyrinique.

c) Caractérisation de la porphyrine de Zn(II) 15 par spectroscopie UV-visible.

Deux mesures à deux concentrations différentes sont réalisées à température ambiante, dans du dichlorométhane. La solution plus concentrée permet de visualiser les bandes Q et la moins concentrée la bande de Soret de la porphyrine **15**.

L'enregistrement du spectre des bandes Q montre une large différence dans la mesure où deux bandes (celle à 517 nm et celle à 648 nm) ont disparues. Ceci constitue la preuve que la porphyrine étudiée est bien métallée et qu'elle a changé de groupe de symétrie.

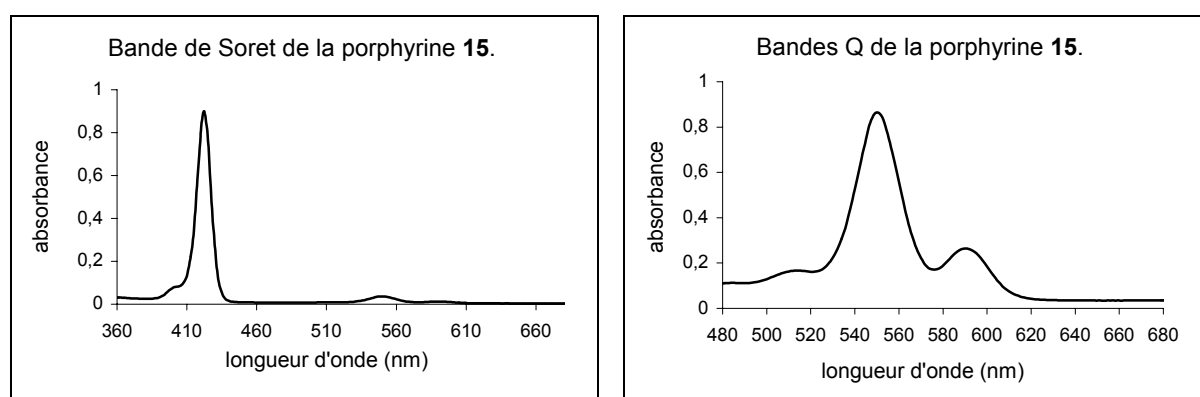


Figure I.18 : Spectres UV-visible de la porphyrine de Zn (II) **15**.

L'enregistrement du spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **15** montre bien la présence d'une bande de Soret à 423 nm ($\epsilon = 376.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et de deux bandes Q caractéristiques d'une porphyrine métallée au zinc qui sont situées à 551 nm ($\epsilon = 16.900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et à 592 nm ($\epsilon = 5.100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La porphyrine est prête à être assemblée au dérivé anthracénique et constituer ainsi, un bras de la pince.

IV – Synthèse et caractérisation des bras porphyriniques 17.

Le bras du dimère étendu provient du couplage de Sonogashira entre une porphyrine métallée et un dérivé anthracénique issu du produit commercial : la 1,5-dichloroantraquinone.

1 – Préparation du dérivé anthracénique.

Le dérivé anthracénique est préparé en trois étapes à partir de la 1,5-dichloroantraquinone commerciale comme le montre la **Figure I.19**.

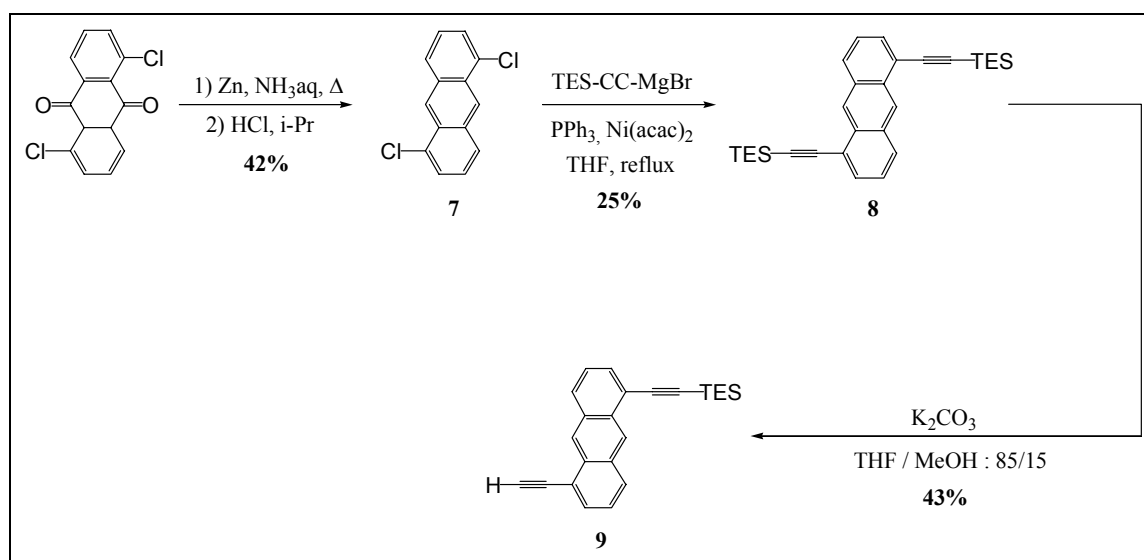


Figure I.19 : Synthèse en trois étapes du dérivé anthracénique avant couplage sur une porphyrine.

La première étape de cette synthèse consiste à réduire les deux fonctions cétone du produit de départ. Ensuite, la deuxième manipulation permet de remplacer les atomes de chlores par des dérivés éthylyliques protégés. Pour finir, il s'agit de déprotéger sélectivement un des deux groupes silylés dans le but d'obtenir un dérivé anthracénique monoprotégé.

A – Obtention du 1,5-dichloroanthracène 7.

La réaction, comme pour l'espaceur anthracénique central consiste à réduire les deux fonctions cétone du produit commercial de départ, la 1,5-dichloroanthraquinone. Cette réduction se déroule par chauffage à reflux de la 1,5-dichloroanthraquinone en présence de poudre de zinc dans une solution d'ammoniaque.^[47] Cette opération dure 30 minutes et après refroidissement à température ambiante, le solide gris jaune est dissous dans l'eau. Un solide gris reste insoluble, il est filtré puis rincé à l'aide de dichlorométhane. La phase organique est alors évaporée et le résidu jaune est dissous dans de l'isopropanol. Cette dissolution est difficile, une agitation efficace est nécessaire. Une fois la solution limpide, de l'acide chlorhydrique à 36% est ajouté et le mélange est porté à reflux durant trois heures. L'évolution de la réaction est suivie par plaques de silice de CCM. A la fin du reflux un précipité blanc de ZnO apparaît.

La solution est lavée à l'aide d'une solution aqueuse de NaHCO₃ afin de neutraliser l'acide présent en solution. Le pH de la phase aqueuse est contrôlé et dès qu'il est basique (vers pH = 9) la phase organique est lavée à l'eau. Une fois le solvant évaporé, le produit est déposé sur une colonne de silice pas trop haute afin d'éviter de perdre du produit par dégradation. Compte tenu de la difficulté de solubilisation du brut dans les solvants classiques utilisés, un dépôt solide sur colonne est effectué. Après deux colonnes de ce type, le produit **7** est obtenu avec un rendement de 42% et est caractérisé par spectroscopie RMN du proton. **7** est mis en réaction pour l'étape suivante.

B – Formation du 1,5-di-(triéthylsilyl)-éthynyl-anthracène 8.

Cette réaction se déroule en deux étapes : la première est la formation du magnésien et la deuxième est l'addition de ce dernier sur le 1,5-dichloroanthracène **7**.^[48]

a) Préparation du magnésien.

Pour cette préparation, la verrerie doit être flambée dans le but d'éviter toute trace d'eau. En effet, ce type de réaction doit se passer dans les conditions anhydres, d'où la nécessité de distiller le THF sur sodium. Le rôle du solvant pour la préparation d'organomagnésien est très important puisque les solvants de type « éther » sont

généralement utilisés. Le THF, comme l'éther, possède des doublets libres permettant d'assurer la formation et la stabilité de ce type de composés.

Le magnésien est formé à 0°C, sous argon, dans du THF anhydre par addition de bromure d'éthylmagnésium sur du triéthylsilylacétylène. Après 45 minutes, le magnésien est prêt pour être ajouté à 7.

b) Formation du 1,5-di-(triéthylsilyl)anthracène 8.

Pendant la préparation du magnésien, le 1,5-dichloroanthracène est mis en solution dans du THF sec en présence de quantités catalytiques de Ni(acac)₂ et de PPh₃. Le magnésien est ensuite ajouté sous argon, et le mélange est porté à reflux pendant 3 jours. L'évolution de la réaction est suivie par plaques de CCM de silice, et le reflux est arrêté quand les produits de départ ont disparus. Toutefois, il y a apparition d'un produit majoritaire (**8**) et de deux autres produits de réaction en petites quantités. Ce type de réaction oblige à faire un lavage au NH₄Cl saturé puis à l'eau. Le solvant évaporé, le résidu jaune est purifié par chromatographie sur colonne de silice et le produit **8** est isolé avec un rendement de 25%. **8** est alors caractérisé par spectroscopie RMN du proton. Le spectre montre l'apparition de nouveaux pics : un triplet à 1,19 ppm intégrant pour 18 protons et un quadruplet à 0,81 ppm intégrant pour 12 protons, correspondant aux protons des deux fonction silylées.

Pour cette manipulation le groupe protecteur choisi est le triéthylsilyl et non le triméthylsilyl comme pour l'espaceur central. Le choix de ce groupe protecteur a été fait car il a été observé par le passé au laboratoire, que pour ce type de dérivé anthracénique et pour l'étape de monodéprotection de **8**, il était très difficile de séparer le produit diprotégé **9** du produit monoprotégé **8**.

C - Obtention du (1-éthynyl-5-triéthylsilyl)anthracène 9.

Cette étape consiste à déprotéger une seule des deux fonctions acétyléniques du composé anthracénique **8** en utilisant une base telle que K₂CO₃ dans un mélange THF / méthanol (85/15). Comme nous voulons déprotéger une seule fonction silylée de **8**, 4 équivalents de K₂CO₃ sont utilisés. Etant donné que la réaction est statistique, il est inévitable d'avoir trois produits de réaction. En effet, selon les statistiques, il va y avoir formation de produit entièrement déprotégé (25%), de produit monodéprotégé (50%, car il y a deux fonctions) et le produit non déprotégé (25%). La difficulté de cette étape réside dans le fait

qu'il faut surveiller la réaction pour pouvoir être le plus optimal possible puisqu'il s'agit d'arrêter la réaction quand le produit mono protégé est largement majoritaire par rapport aux deux autres. Afin que le rendement soit le meilleur possible, il est impératif de ne pas aller trop vite. C'est pourquoi, la proportion de méthanol dans le mélange de solvants est revue à la baisse puisque c'est ce dernier qui influe sur la réactivité de la réaction.

Ainsi, la réaction peut être arrêtée au bon moment. Le carbonate de potassium non dissous et filtré et rincé. Après la filtration, la solution est lavée avec une solution saturée de NH_4Cl puis à l'eau. Le solvant est évaporé et le résidu jaune est filtré sur colonne de chromatographie de silice. Malgré le clivage d'un groupe protecteur, la séparation du produit monoprotégé du produit diprotégé est très délicate compte-tenu de la polarité très proche de ces deux composés. Toutefois, après de nombreuses colonnes, le produit **9** est isolé avec 43% de rendement sachant que le rendement maximal pour le composé **9** ne peut être supérieur à 50%.

Le spectre RMN du proton montre que les pics correspondants aux groupes protecteurs sont toujours présents mais ne compte que pour la moitié des protons des groupes protecteurs du produit de départ **8**. Ceci signifie bien qu'il y a eu perte d'un groupement protecteur de la molécule **8**. De plus l'apparition d'un singulet aux environs de 3,6 ppm indique que le groupe protecteur a bien disparu et qu'il a été remplacé par un proton acétylénique comptant pour une intégration d'un proton.

Le (1-éthynyl-5-triéthylsilyl)-anthracène, obtenu en trois étapes à partir du produit commercial la 1,5-dichloroanthraquinone, est prêt pour être couplé à la porphyrine A_3B métallée au zinc **15** pour ainsi fabriquer les bras du dimère **17**.

2 - Synthèse du bras de la pince 17.

La synthèse du bras porphyrine repose sur le couplage de Sonogashira entre le dérivé anthracénique monoprotégé **9** et un équivalent de porphyrine A_3B iodo métallée au zinc (II) **15**. Une fois ce couplage effectué, il s'agit de déprotéger le bras comportant une fonction triéthylsilyle en acétylène libre afin de pouvoir y greffer l'espaceur central.

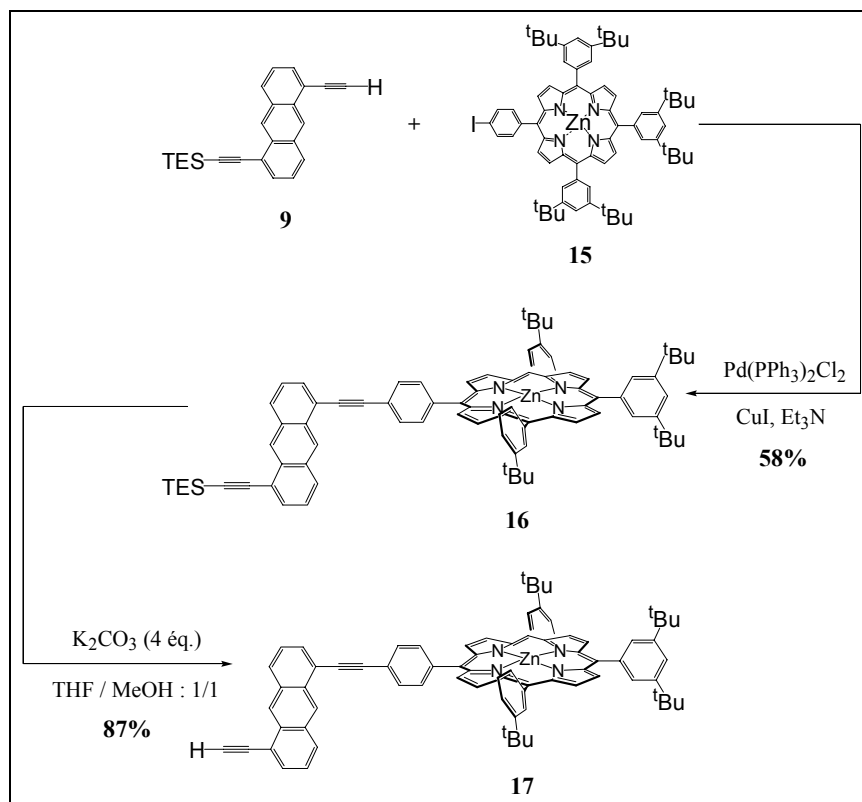


Figure I.20 : Synthèse du bras de la pince **17**.

A – Obtention du dérivé porphyrinique protégé **16**.

Le bras porphyrinique **16** est obtenu par couplage classique de Sonogashira.^[60] Cette réaction consiste à coupler un acétylène terminal avec un aromatique halogéné par catalyse homogène au palladium (0) en présence de cuivre (I). La réaction s'effectue dans des conditions douces, grâce au co-catalyseur CuI dans les solvants aminés et sous atmosphère contrôlée d'argon. La présence d'un solvant amine comme la triéthylamine (NEt₃) est indispensable et il est absolument nécessaire de la dégazer afin d'éviter l'oxygène dans le milieu réactionnel. En effet, l'oxygène favorise un couplage dit « d'homocouplage » entre deux acétylènes. Le mécanisme de la réaction est présenté **Figure I.21**.^[61]

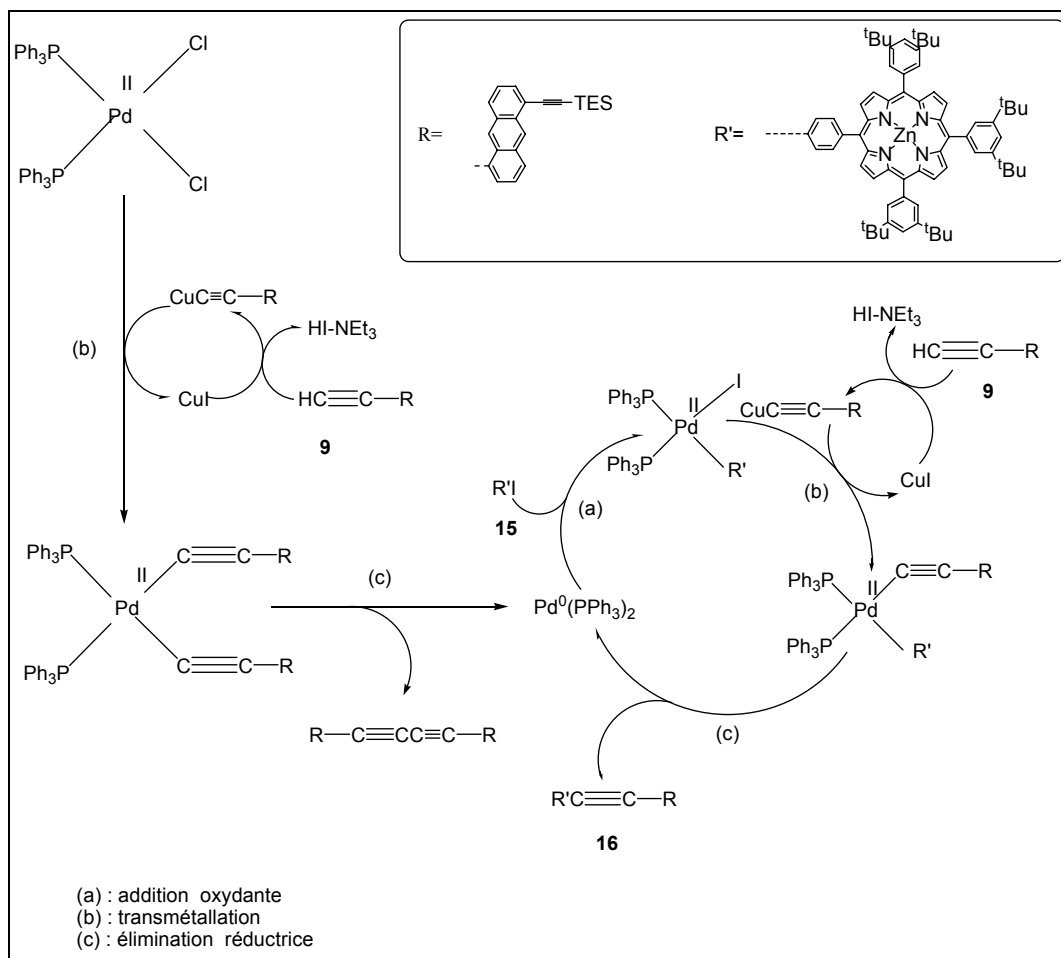


Figure I.21 : Mécanisme de la réaction de couplage de Sonogashira.

La réaction débute par la réduction *in situ* de $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$ qui est l'espèce active. Puis le dérivé acétylène terminal est déprotoné par le solvant NEt_3 , il s'ensuit que l'acétylure ainsi formé se fixe sur le Cu (I), obtenu après piégeage de HI par la NEt_3 . L'acétylure est ensuite transféré sur le palladium par transmétallation. Puis par élimination réductrice des deux acétylènes fixés sur le Pd (II), il y a alors formation du complexe actif désiré, $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$. Il se forme par conséquent un peu de produit d'homocouplage, d'où l'importance d'utiliser le complexe de Pd (II) en quantité catalytique. La réaction se poursuit par l'addition oxydante du réactif iodé, ici **15**, sur le complexe $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$. Puis, une transmétallation permet la fixation du groupe acétylène sur le palladium. Enfin, le cycle se termine par l'élimination réductrice du produit acétylénique désiré **16**. Lors de cette étape, l'espèce active $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$ est régénérée dans le milieu. C'est le cycle catalytique qui permet la formation du produit **16**.

En pratique, un équivalent de porphyrine **15** et un équivalent de dérivé anthracénique **9** sont placés sous argon dans un bicol. La triéthylamine dégazée est ajoutée au mélange en présence de quantités catalytiques de Pd(PPh₃)₂ (2,5% en mol) et d'iodure de cuivre (CuI) (5% en mol). Le début de la réaction est signalé par le changement du milieu réactionnel qui, de couleur initiale violette devient progressivement brun sale.

L'avancement de la réaction est suivi par plaques de CCM de silice. Après quelques heures de réaction, une nouvelle espèce porphyrinique apparaît ainsi qu'une nouvelle tache visible à la lampe Ultra-Violet. La réaction est alors laissée sous agitation et sous argon tant que les produits de départ sont encore présents dans le mélange. Une fois les produits de départ disparus, la réaction est arrêtée et la triéthylamine est évaporée. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane et la solution est lavée à l'aide de Na₂S₂O₃ à 0,35 M qui consiste à capter l'iode éventuellement libérée lors la réaction. Un deuxième lavage à l'EDTA dissodium 2% est effectué dans le but de complexer le cuivre et le palladium présents en solution. Le troisième lavage est pratiqué à l'aide d'une solution de NH₄Cl saturé qui permet de rétablir la neutralité de la solution. Enfin, afin d'éliminer les éventuels sels formés, un dernier lavage à l'eau est fait.

Le brut obtenu est purifié sur deux colonnes de chromatographie de silice et le produit **16** est isolé avec 58% de rendement puis caractérisé par spectroscopie RMN du proton.

Afin de pouvoir assembler les « bras » sur l'espaceur central, il faut déprotéger le dérivé porphyrinique **16**.

B – Formation du bras 17 par déprotection de 16.

La déprotection de **16** se fait dans les conditions classiques par le K₂CO₃ (4 éq.) dans un mélange THF / méthanol (1/1). La réaction, qui se déroule à température ambiante et sous argon, est contrôlée par plaques de CCM de silice.

Après deux heures, une nouvelle espèce porphyrinique apparaît, mais la réaction évolue lentement. 4 équivalents de K₂CO₃ sont alors ajoutés et quand le produit de départ a entièrement réagit, la réaction est arrêtée, le solvant évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane, puis lavé par une solution de NH₄Cl saturé et ensuite à l'eau.

Le brut est filtré sur colonne de chromatographie de silice et le bras déprotégé **17** est obtenu avec 87% de rendement. **17** est caractérisé par spectroscopie RMN du proton puis des mesures par spectroscopie d'absorption électronique sont réalisées.

3 – Caractérisation du bras porphyrinique 17.

A - Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.

Le spectre RMN du proton, du bras déprotégé **17** montre un profil quasi-identique au bras protégé à l'exception de la disparition du triplet intégrant pour 9 protons à 1,17 ppm et du quadruplet intégrant pour 6 protons à 0,81 ppm. Ces deux signaux correspondent respectivement aux protons de -CH₃ et de -CH₂ du groupe protecteur silylé.

Aussi, il est clair qu'à 3,6 ppm, un singulet intégrant pour un proton apparaît. Ce signal confirme la formation de l'acétylène.

Le spectre RMN du proton permet de confirmer que le groupement silylé a été remplacé par un hydrogène.

Des mesures par spectroscopie UV-visible sont effectuées afin de déterminer les caractéristiques intrinsèques des deux bras **16** et **17**.

B - Caractérisation par spectroscopie d'absorption électronique.

Il s'agit de calculer les coefficients d'extinctions molaires des deux espèces **16** et **17** par le biais de la loi de Beer-Lambert. En effet, cette loi indique que l'absorbance est proportionnelle à une valeur ϵ propre à chaque espèce. Le coefficient de proportionnalité n'est autre que la largeur de la cuve par la concentration de l'espèce en solution.

Le spectromètre va mesurer une absorbance pour un produit de concentration connue. Connaissant la largeur de la cuve, le coefficient d'extinction molaire est facilement déduit des mesures effectuées. Pour chaque espèce, il faut préparer deux solutions, d'une part une solution de l'ordre de 10⁻⁵ M pour les bandes Q et d'autre part, de l'ordre de 10⁻⁶ M pour la bande de Soret. Ces solutions sont préparées dans le dichlorométhane. Les spectres d'absorption UV-Visible sont enregistrés pour chacun des composés analysés et sont représentés sur la **Figure I.22**.

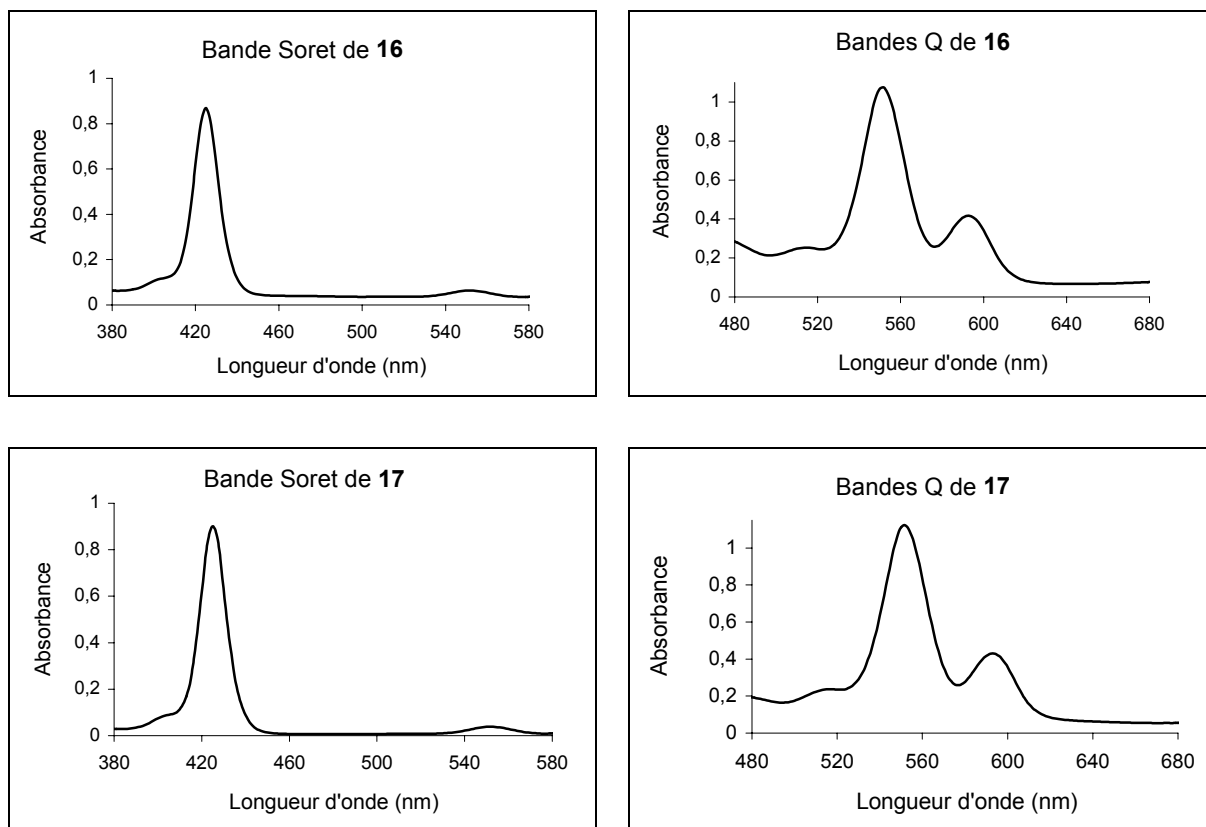


Figure I.22 : Spectres d'absorption de la bande de Soret et des bandes Q des composés **16** et **17** enregistrés à température ambiante dans le dichlorométhane.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Pour la porphyrine de Zn(II) **16** :

- la bande de Soret est située à 423 nm ($\epsilon = 273.000$) ;
- les deux bandes Q sont situées à 550 nm ($\epsilon = 6.900$) ;
589 nm ($\epsilon = 2.100$).

Pour la porphyrine de Zn(II) **17** :

- la bande de Soret est située à 423 nm ($\epsilon = 429.000$) ;
- les deux bandes Q sont situées à 552 nm ($\epsilon = 22.300$) ;

593 nm ($\epsilon = 8.500$).

Les coefficients d'extinction molaire sont quasi identiques pour les composés **16** et **17** en ce qui concerne les bandes Q. Les spectres UV-Visible montrent un profil similaire à la porphyrine A₃B iodo métallée à l'exception de l'apparition d'une bande vers 267 nm qui confirme que la partie anthracénique est bien accrochée à la porphyrine métallée.

Le bras **17** étant caractérisé, l'étape suivante peut être réalisée. Elle consiste à greffer deux bras **17** sur l'espaceur central **4**.

V - Synthèse et caractérisation du dimère rigide de porphyrines cofaciales à cavité ajustable 19.

1 - Assemblage des synthons 4 et 17.

La synthèse de la pince étendue, décrite par la figure, repose sur le couplage entre deux équivalents de **17** et un équivalent de **4**. Ce couplage est un assemblage entre un acétylène et un bromoacétylène. Cette synthèse a été effectuée par les conditions d'hétérocouplage décrites par Vasella et collaborateurs et qui permettent de limiter la fabrication du produit d'homocouplage.^[60] Ces conditions ont été choisies pour notre synthèse dans le but d'être le plus efficace possible pour la préparation du dimère étendu **19** et sont représentées par la **Figure I.23**.

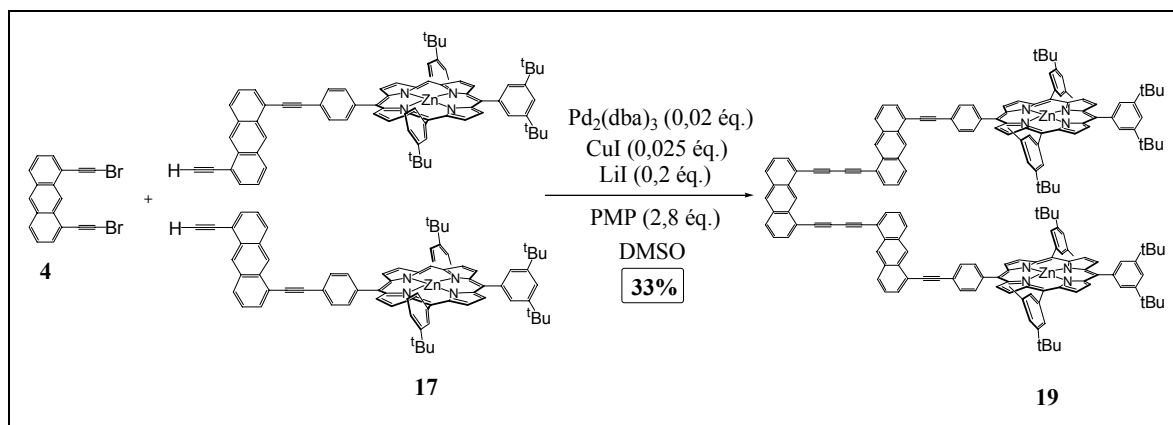


Figure I.23 : Assemblage des bras de la pince **17** sur l'espaceur central **4** selon les conditions d'hétérocouplage décrites par Vasella et collaborateurs.

La réaction se fait dans le DMSO en présence de 1,2,2,6,6-pentaméthylpiperidine (PMP) et de quantités catalytiques de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, CuI et LiI . Ces conditions sont des conditions d'hétérocouplage.^[60]

Lors d'une première tentative de couplage, le contrôle de la réaction est effectué par l'observation des plaques de CCM. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, les plaques de CCM indiquent qu'un produit plus polaire s'est formé, que **4** est totalement consommé mais qu'il reste du produit **17**. Un équivalent de **4** est alors ajouté afin de permettre à **17** de réagir entièrement, quitte à favoriser la formation du produit de monocouplage résultant de la réaction de **4** avec un seul équivalent de **17**. La plaque CCM montre que la réaction n'évolue plus. La réaction est arrêtée après trois jours, de l'eau est ajoutée à la solution ainsi que du dichlorométhane et un work-up est réalisé. Ce dernier consiste à faire un lavage au $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 0,35 M, à l'EDTA dissodium à 2% puis un lavage à l'eau. La phase organique est isolée et le solvant est évaporé. Un solide rouge aux reflets violacés est obtenu et la plaque CCM de silice indique que trois produits sont obtenus : l'un, rose, semble être le produit de départ **17** et les deux autres, rouges, moins polaires et de R_f très proches, sont supposés contenir le composé souhaité **19**.

2 – Isolement et purification du dimère **19**.

A – Isolement de **19** par chromatographie sur colonne de silice.

Le brut est déposé sur une colonne de silice dans le but d'être filtré. L'éluant utilisé est un mélange d'hexane et de dichlorométhane (70/30). Le premier produit sort aisément, il

s'agit du produit **17** de départ, non réagi. Par contre, il a été impossible de séparer les deux autres produits dont les polarités sont quasi-similaires. Une deuxième colonne de même éluant a été réalisée pour tenter de les séparer. Pendant l'élution et grâce aux plaques de silice, une légère dégradation est observée et vérifiée par plaque carrée CCM de silice. Une plaque d'alumine est alors réalisée (éluant : hexane / dichlorométhane : 60/40), les deux produits sont toujours aussi proches, mais la dégradation ne semble pas se produire. Une séparation sur colonne d'alumine est envisagée.

B – Isolement de 19 par chromatographie sur colonne d'alumine.

Le mélange correspondant aux composés **18** et **19** sont passés sur colonne d'alumine. Un peu de produit de départ **17** est isolé, mais le problème reste le même, **18** et **19** sont trop proches pour être séparés l'un de l'autre. Une autre solution est envisagée : une chromatographie par perméation de gel (GPC) peut être fructueuse.

C – Isolement de 19 par chromatographie par perméation de gel (GPC).

a) Technique de la GPC.

La GPC est une technique de chromatographie qui permet de séparer les molécules, non selon leur polarité, mais selon leur volume hydrodynamique qui dépend à la fois de la masse moléculaire et de la forme de la molécule. Il s'agit d'une séparation par exclusion de taille des molécules.

Le principe de cette technique est le suivant : le gel employé est constitué de microbilles neutres et poreuses de polymères de polystyrène (Styrene divinylbenzène copolymer beads). Les micropores de ces billes permettent au gel de retenir les molécules de petites tailles. Ainsi, quand un échantillon de produits à séparer est déposé sur la colonne GPC, les plus petites molécules sont retenues dans les pores, ce qui les freine sur la colonne. A l'inverse, les molécules de plus haute masse moléculaire, donc de plus grosses tailles, ne sont pas ou beaucoup moins retenues dans les pores et sortent donc plus vite. De ce fait, sur une colonne de GPC, les molécules de plus grosse taille sortent en premier de la colonne car elles ne sont peu ou pas retenues par les pores. Par contre, les molécules de plus petites tailles sont retenues dans les pores du gel de la colonne et sortent en dernier.

C'est une technique de chromatographie qui s'applique particulièrement bien à la purification de produits de réaction dont la masse est bien supérieure à celle des produits de départ.

b) Isolement de 19 par GPC.

Afin d'obtenir rapidement une indication sur la masse des produits rouge formés, c'est à dire s'il s'agit de produit de mono- ou de di-substitution, l'essai suivant est réalisé. Quelques milligrammes de **17** et des produits rouge formés sont dissous dans du toluène et le mélange est passé sur GPC. Deux bandes distinctes apparaissent, les produits rouges migrent ensemble en premier, ils sont donc plus lourds. Si la monoporphyrine, résultant d'une réaction de monosubstitution, s'était formée, il n'y aurait eu qu'une seule bande en raison des valeurs proches des masses moléculaires de ce produit et de la porphyrine de départ **17**. Ceci laisse supposer que les produits rouge obtenus contiennent bien la bis-porphyrine **19**.

Nous supposons à ce stade que le deuxième produit rouge peut être l'homodimère **18**.

Les deux produits rouges ayant des R_f très proches, la solution alors envisagée est de réaliser une plaque de chromatographie préparative d'alumine sur ce produit et de récupérer les deux taches séparément. La RMN ¹H montre que l'un de ces produits est bien la pince **19** alors que l'autre spectre est quasiment identique au spectre de la porphyrine de départ **17** à l'exception de la disparition du proton acétylénique à 3,6 ppm. Il s'agit de l'homodimère **18** et du dimère souhaité **19**.

La bis-porphyrine **19** est isolée avec 8% de rendement.

Dans le but d'améliorer le rendement de la réaction et d'estimer la proportion du produit d'homodimère par rapport au dimère **19** souhaité, un couplage est relancé une deuxième fois.

A la fin de la réaction, les plaques de CCM d'alumine (éluant : hexane / dichlorométhane : 70/30) indiquent la formation d'un produit de réaction moins polaire que l'espaceur central **4**, mais plus polaire que le bras de départ **17**. Il s'agit sans doute du produit de mono-substitution. D'autre part, deux autres produits de réaction de polarité proche, moins polaires que **17**, apparaissent.

Une séparation des produits est effectuée par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 70/30) . Les deux produits de Rf proches ne se séparent pas sur colonne. Afin de ne pas perdre trop de produit, car il est noté une nette dégradation sur support d'alumine et de silice, une séparation par plaques préparatives d'alumine est effectuée (éluant : hexane / dichlorométhane 60/40). Les deux produits sont alors séparés.

Le rendement de ce couplage est de 33% de dimère **19** et de 35% de l'homodimère **18**. Le produit final **19** est alors caractérisé par spectroscopie RMN du proton, spectroscopie UV-visible et spectrométrie de masse.

3) Caractérisation de la pince 19 et de l'homodimère 18.

A) Caractérisation de l'homodimère 18 par spectroscopie.

La caractérisation de **18** est réalisée à l'aide de plusieurs techniques. D'abord, un spectre RMN du proton est réalisé ; ensuite, un spectre RMN du proton 2D COSY est enregistré et enfin une mesure de la masse moléculaire par spectrométrie de masse est effectuée.

a) Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.

L'enregistrement du spectre RMN du produit **18** est réalisé à 300 MHz à température ambiante.

Le spectre RMN est représenté **Figure I.24** et indique un profil quasi similaire au bras porphyrinique de départ **17**, à l'exception de la disparition du singulet correspondant au signal du proton acétylénique à 3,6 ppm.

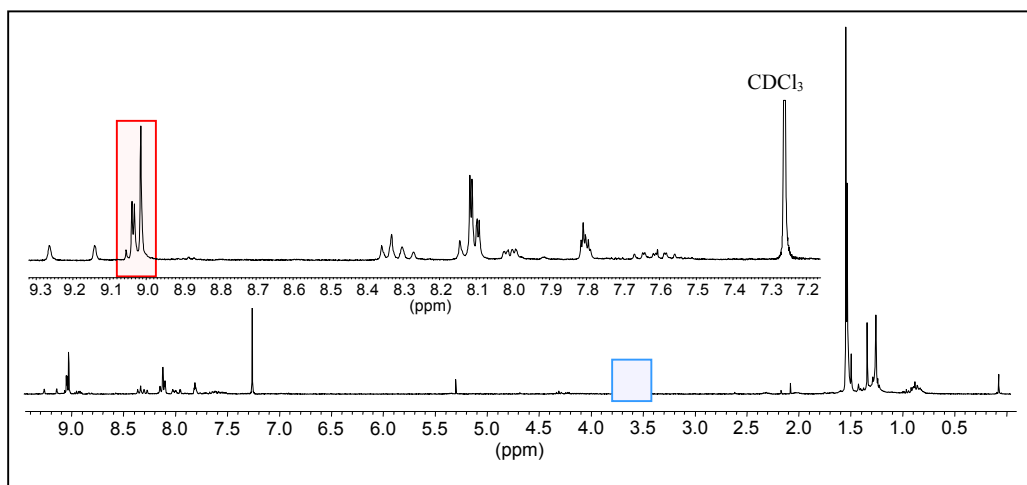


Figure I.24 : Spectre RMN du proton de l'homodimère de la pince **18**.

Le rouge correspond aux protons β -pyrroliques et le bleu met l'accent sur la disparition du singulet correspondant au proton acétylénique du produit de départ **17**.

Ce spectre montre un profil classique d'une porphyrine A_3B type. En effet, les signaux relatifs aux protons β -pyrroliques ont l'aspect habituellement observé à savoir un singulet et un système AB.

Ces deux éléments permettent d'affirmer que le produit étudié est composé du bras porphyrinique de départ **17** mais sans proton acétylénique. L'hypothèse la plus probable est que le produit étudié est l'homodimère **18**, conséquence directe des échanges H/Br ayant lieu durant la réaction.

Afin d'attribuer les protons, un spectre RMN du proton 2D COSY est tracé.

b) Caractérisation par spectroscopie RMN du proton 2D COSY.

Ce type de spectre met en évidence la corrélation proton - proton en deux dimensions, ce qui ouvre la possibilité à l'attribution de certains protons impossibles de déterminer en une dimension.

Ainsi, tous les protons ont pu être attribués à tous les massifs du spectre.

L'interprétation du spectre RMN du proton a permis d'attribuer les protons aux signaux et sont récapitulés **Figure I.25**.

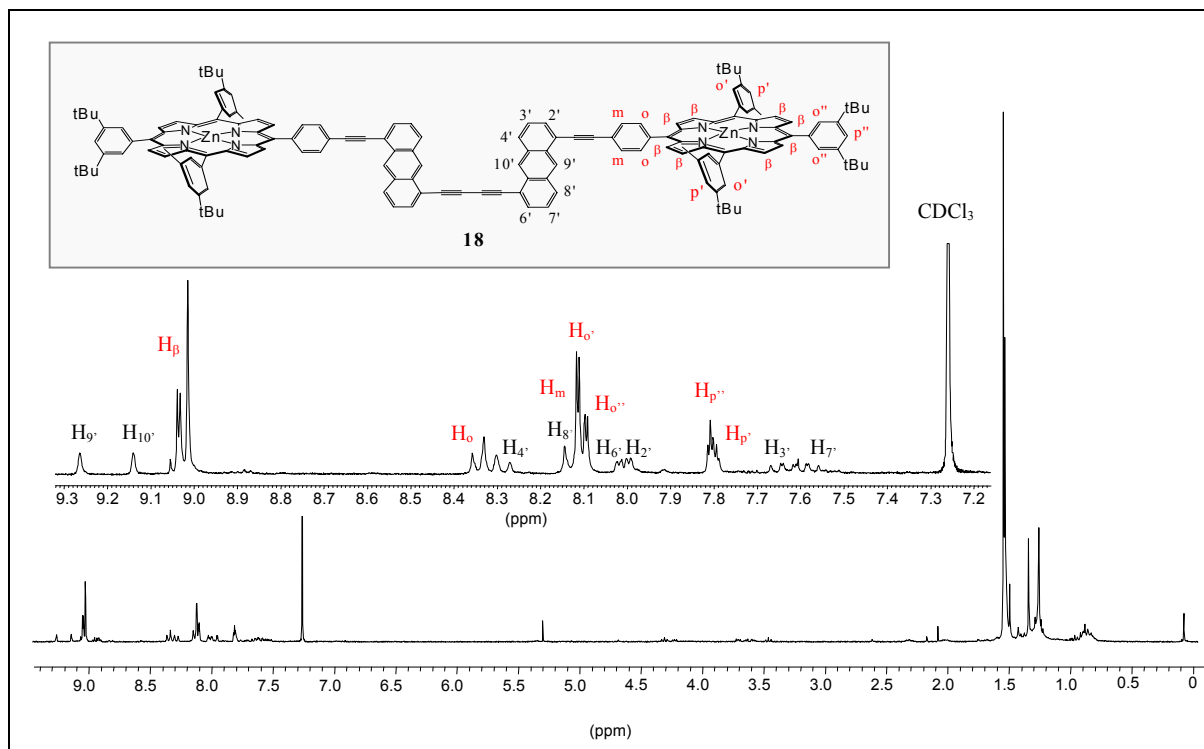


Figure I.25 : Spectre RMN du proton 1D avec attribution des protons aux pics.

Cette supposition est confirmée par une mesure de spectrométrie de masse FAB (Fast Atoms Bombardement). Cette technique permet de mettre en évidence la présence du pic de masse $[M^+]$. La formule brute de l'homodimère **18** est $C_{192}H_{166}N_8Zn_2$ pour une masse moléculaire calculée de 2476,0. Le spectre a permis de caractériser le dimère **18** par la présence du pic de masse $m/z = 2475,4 [M^+]$.

La spectroscopie RMN du proton et la spectrométrie de masse a permis de caractériser l'homodimère **18**. Les mêmes méthodes vont être utilisées pour le dimère de porphyrines cofaciales **19**.

B) Caractérisation de la pince 19.

La caractérisation du dimère **19** est effectuée de trois façons. Dans un premier temps, la spectroscopie RMN du proton 1D et 2D permettent d'attribuer des protons aux signaux et ainsi de valider l'hypothèse que le produit étudié est bien la pince **19**. Dans un deuxième temps, une mesure de spectrométrie de masse est enregistrée dans le but d'appuyer les résultats de la spectroscopie RMN du proton et de vérifier la masse moléculaire. Enfin, dans

un troisième temps, la spectroscopie d'absorption électronique est utilisée dans le but de mettre en évidence les propriétés spectroscopiques intrinsèques de la molécule.

a) Caractérisation de la pince 19 par spectroscopie RMN du proton.

- **Spectroscopie RMN 1D du proton.**

La spectroscopie RMN 1D du proton permet d'attribuer des protons à certains signaux et permet de vérifier le décompte du nombre de protons en pratique, mais ne permet pas d'attribuer tous les protons aux signaux.

Le spectre est effectué à 300 MHz, à température ambiante et dans le chloroforme deutéré. Le profil du tracé est largement différent que à celui de l'homodimère **18**. En effet, les signaux correspondant aux protons β -pyrroliques des porphyrines de la pince **19** semblent éclater en deux systèmes AB et non pas en un système AB et un singulet, comme c'est le cas pour les précurseurs porphyriniques et le produit **18**.

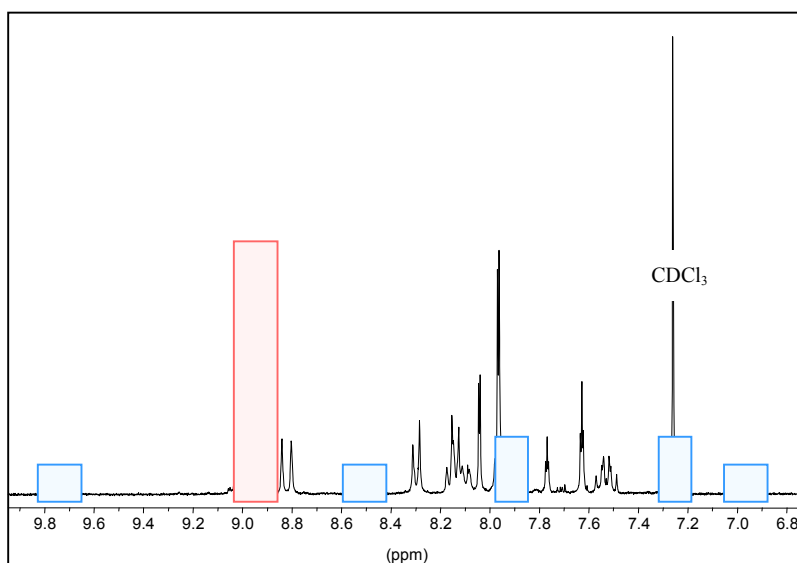


Figure I.26 : Spectre RMN du proton 1D de la pince **19** entre 7 et 10 ppm.

Les nouveaux signaux sont marqués en bleu et le signal des protons β -pyrroliques est encadré en rouge.

De plus, l'apparition de signaux de type anthracénique, dans la gamme 7-10 ppm, laisse supposer que la partie anthracénique centrale est bien présente sur la molécule. Ces signaux intègrent pour un proton tandis que d'autres signaux anthracéniques intègrent pour deux protons.

Ces deux indications permettent d'affirmer que le produit étudié est le dimère rigide de porphyrines cofaciales **19**. Toutefois, un spectre RMN 2D est réalisé pour appuyer cette hypothèse.

- **Caractérisation de la molécule par spectroscopie RMN du proton 2D COSY.**

Un spectre RMN du proton 2D est réalisé, à 500 MHz, dans du chloroforme deutéré et à température ambiante.

Le spectre permet l'attribution des protons sur le spectre RMN 1D. Grâce à la corrélation proton – proton, il est possible de placer les protons de la partie anthracénique centrale ainsi que les protons de la partie anthracénique des bras porphyriniques.

Les résultats de l'interprétation des spectres RMN 1D et 2D ont permis d'attribuer les protons aux signaux du spectres et sont représentés par la **Figure I.27**.

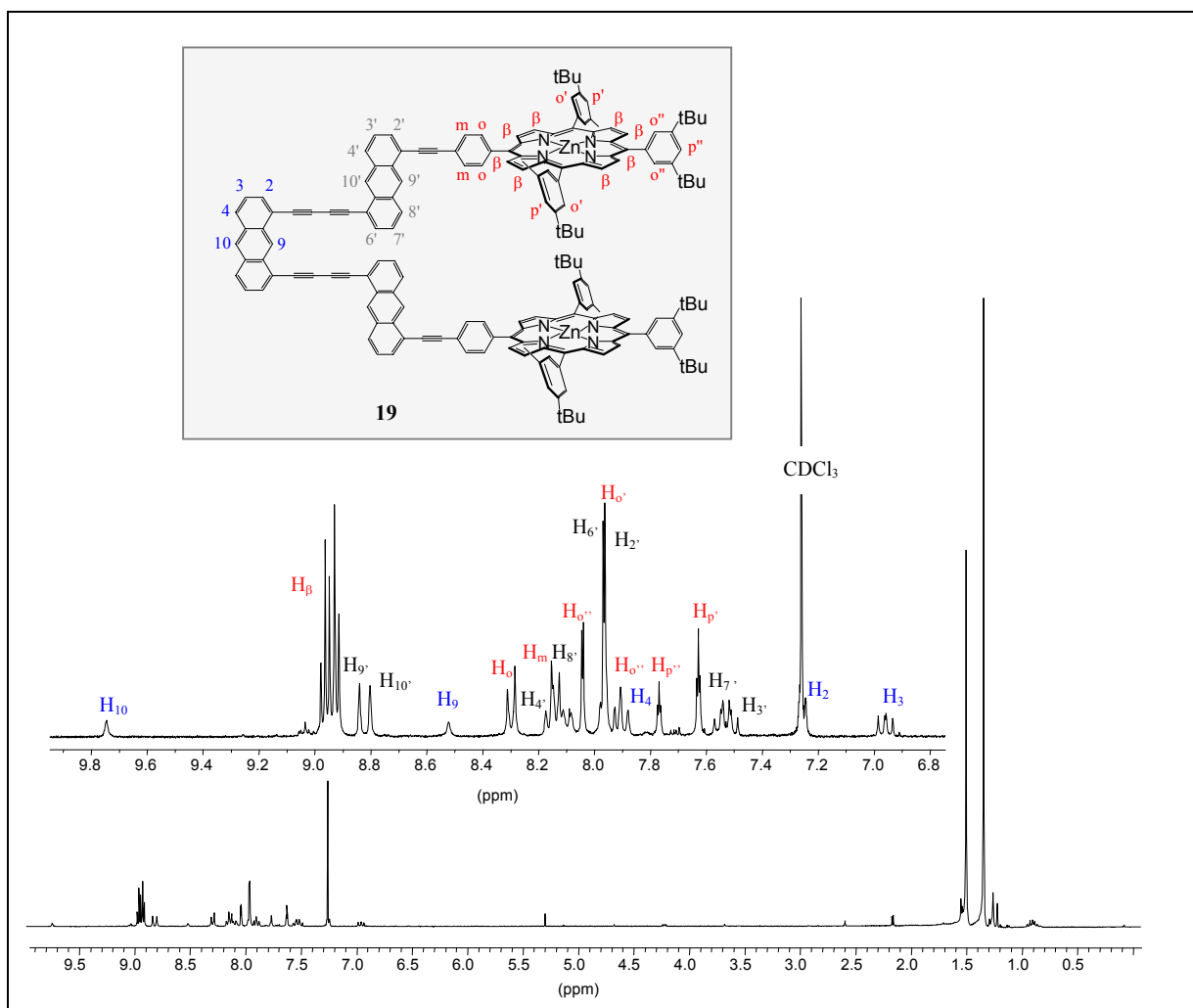


Figure I.27 : Spectre RMN 1D du proton de la pince **19** avec attribution des protons aux pics.

La spectroscopie RMN du proton a permis de caractériser le dimère **19** désiré. Cependant, une spectrométrie de masse FAB est réalisée afin de déterminer la masse molaire du composé présent dans l'échantillon.

b) Caractérisation par spectrométrie de masse FAB.

Un spectre de masse est effectué et représenté par la **Figure I.28**.

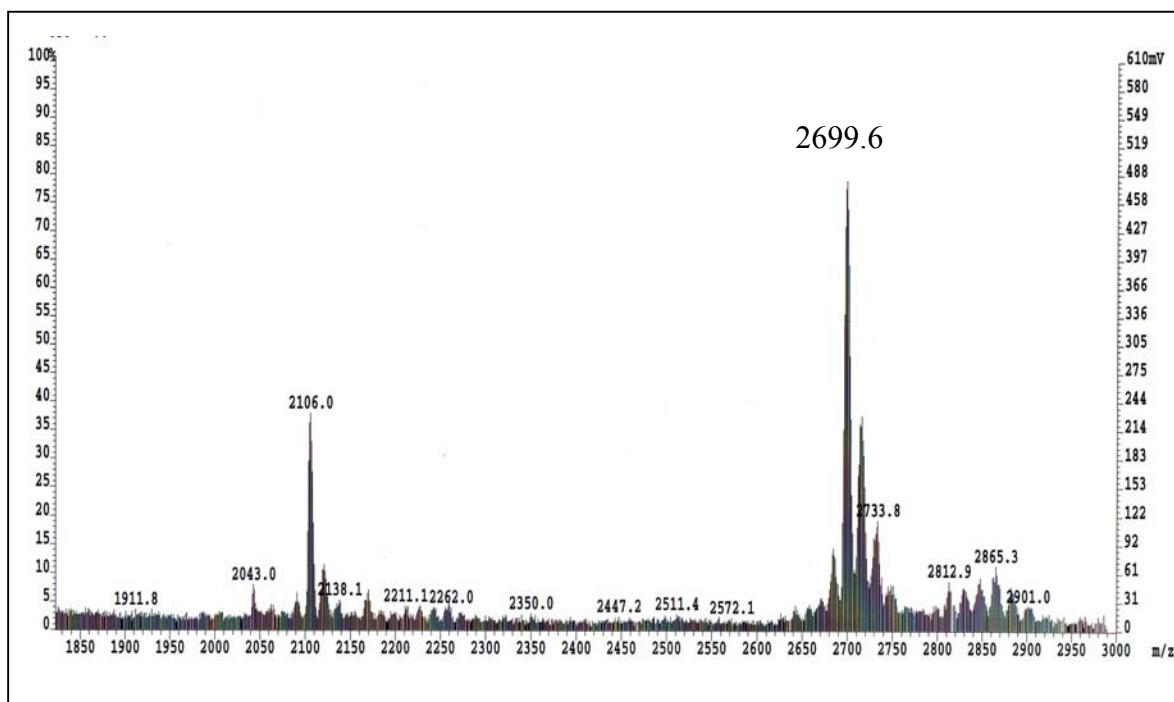


Figure I.28 : Spectre de masse FAB du dimère **19**.

Le spectre indique la présence d'un pic de masse $m/z = 2699,6 [M^+]$. La formule brute théorique du dimère est $C_{190}H_{174}N_8Zn_2$ pour une masse moléculaire de 2700,3. La mesure vient confirmer que le produit synthétisé est la pince rigide de porphyrines cofaciales **19**.

Des mesures de spectroscopie UV-visible sont réalisées sur la pince **19** afin d'en étudier ses propriétés spectrales.

c) Caractérisation de la pince **19** par spectroscopie d'absorption électronique.

La spectroscopie UV-visible permet de visualiser les bandes caractéristiques des porphyrines et donc du dimère. Ceci permet de vérifier la présence du métal dans la cavité porphyrinique et permet de calculer, en s'appuyant sur la loi de Beer-Lambert, le coefficient d'extinction molaire ϵ , intrinsèque à la molécule. Ce procédé est effectué pour chaque bande c'est à dire pour la bande de Soret et pour les deux bandes Q, et non quatre, puisque les porphyrines sont métallées au zinc.

Les mesures sont effectuées dans le dichlorométhane et à température ambiante. Deux solutions de pince **19** dans le dichlorométhane, de deux concentrations différentes - 10^{-5} M et 10^{-6} M - sont préparées. Il s'agit ensuite d'ajuster les solutions pour que l'absorbance maximale des bandes étudiées soit dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert, entre 0,1 et 1.

Les spectres des bandes Q et de la bande de Soret sont représentées par la **Figure I.29**.

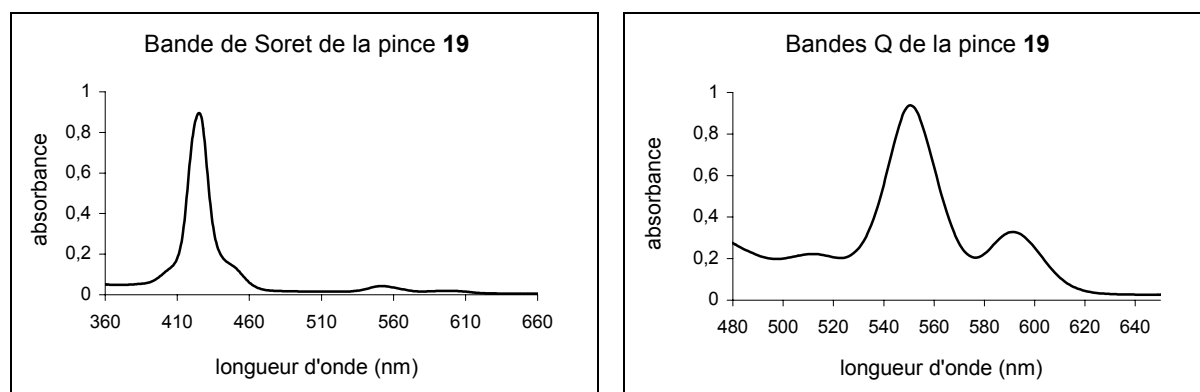


Figure I.29 : Spectres UV- visible mettant en évidence les bandes Q et la bande de Soret de la pince **19**.

De ces mesures le coefficient d'extinction molaire ϵ peut être aisément calculé pour chaque bande caractéristique de la pince **19**.

Ainsi, l'enregistrement du spectre d'absorption UV-visible de la pince **19** montre bien la présence d'une bande de Soret à 423 nm ($\epsilon = 505.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), et de deux bandes Q caractéristiques d'une porphyrine métallée au zinc qui sont situées à 552 nm ($\epsilon = 23.700 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 594 nm ($\epsilon = 10.900 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). De plus il apparaît une bande correspondant à la partie anthracénique du dimère à 265 nm ($\epsilon = 134.700 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Ces mesures spectroscopiques vont permettre d'effectuer des mesures préliminaires de fluorescence, ainsi que la capacité de la pince **19** à accueillir des hôtes, c'est à dire des bases bidentates de tailles variés.

Bilan du chapitre.

La bis-porphyrine cofaciale étendue **19** a été synthétisée par une voie de synthèse convergente fondée sur l'assemblage des deux « bras » de la pince par l'espaceur anthracénique central. Ce dernier, le 1,8-dibromoéthynylantracène **4**, est élaboré en 4 étapes

à partir des produits commerciaux, alors que chaque « bras » de la pince représenté par un dérivé du 1,5-diéthynylantracène fonctionnalisé par une porphyrine nécessite 8 étapes de synthèse. Finalement, ces trois synthons sont assemblés par réaction d'hétérocouplage au palladium avec 33% de rendement. La pince **19** a été caractérisée à l'aide de différentes spectroscopies.

Des études physicochimiques vont permettre de vérifier l'ajustement de la cavité de la pince par titration UV-visible et aussi d'étudier le transfert d'énergie entre la partie anthracénique et les porphyrines terminales du dimère **19**.

CHAPITRE II

Etudes physico-chimiques de la pince rigide bis-porphyrinique cofaciale à cavité ajustable 19.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés physicochimiques du dimère bis-porphyrinique **19**. Il s'agit également de mettre en évidence la capacité de la pince à pouvoir accueillir des ligands bidentates de tailles différentes et par conséquent, de vérifier l'ajustement de la cavité en fonction de l'hôte présenté.

Afin de vérifier les caractéristiques du dimère **19**, il est indispensable de posséder des ligands bidentates de tailles variées. C'est pourquoi, la synthèse de porphyrines contenant deux entités de type pyridine en position *méso* est envisagée, afin de pouvoir disposer hormis les ligands commerciaux tels le DABCO, la pyrazine ou la 4,4'-bipyridine, des ligands de taille importante - environ 15 Å -. Ce type de ligands, photoactifs, présentent l'avantage de pouvoir être utilisés pour la construction d'édifices supramoléculaires à propriétés originales.

I. Synthèse de ligands bidentates utilisés lors des études physico-chimiques.

Cette partie consiste essentiellement en la synthèse de ligands porphyriniques bidentates afin de posséder des complexants de taille importante. Une porphyrine de type A_2B_2 -*trans* et une de type A_2B_2 -*cis* sont synthétisées respectivement par la biais du dipyrrométhane, d'une part, et par la méthode d'Alder-Logo, d'autre part.

1 – Synthèse et caractérisation de la 5,15-bis-(3,5-di-*tert*-butylphényl)-10,20-bis-(pyridin-4-yl)-porphyrine 21 via le dipyrrométhane 20.

Une variante de la voie de synthèse développée par J. S. Lindsey concernant la synthèse de porphyrines par condensation mixte est choisie dans le but d'optimiser le rendement d'obtention de la porphyrine **21** désirée. La porphyrine A_2B_2 voulue est synthétisée à partir de dipyrrométhane.

Cette voie consiste, dans un premier temps, à faire l'assemblage de deux unités pyrroliques avec un aldéhyde. Dans un deuxième temps, deux équivalents de produits formés

sont condensés avec un autre aldéhyde pour former la porphyrine de type A_2B_2 -*trans*, comme le montre la **Figure II.1**.

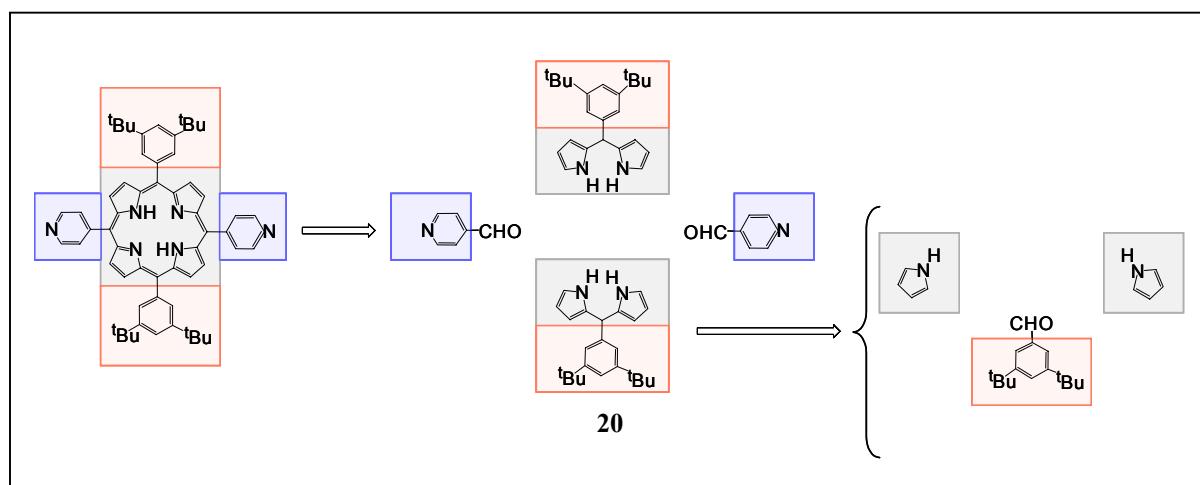


Figure II.1 : Schéma rétrosynthétique de la synthèse de la porphyrine A_2B_2 -*trans* **21**.

Le principe diffère de la méthode de synthèse mixte qui permet d'obtenir la même porphyrine par condensation statistique du pyrrole et des aldéhydes en une seule étape.

A – Synthèse du dipyrrométhane (DPM) **20**.

La formation du dipyrrométhane, représentée **Figure II.2** consiste à mettre en réaction du pyrrole et un aldéhyde en présence de quantités catalytiques de $BF_3 \cdot OEt_2$.^[62]

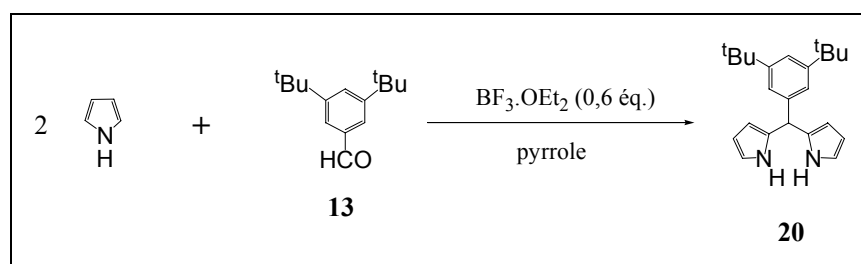


Figure II.2 : Synthèse du dipyrrométhane **20** à partir du pyrrole et du 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde **13**.

Le pyrrole, dans cette réaction, joue le double-rôle de réactif et de solvant puisque 40 équivalents y sont introduits contre un équivalent de 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde **13**. Le mélange est dégazé pendant 30 minutes puis 0,6 équivalent de catalyseur acide est introduit

provoquant instantanément un changement de couleur du mélange qui vire du jaune clair au jaune-brun. Après deux heures d'agitation sous atmosphère contrôlée, à température ambiante, la solution de couleur brun-verdâtre est dissoute dans du dichlorométhane puis lavée successivement avec une solution de soude à 0,1 M puis à l'eau distillée. La phase organique est isolée puis évaporée à température ambiante, sans chauffer, condition absolument nécessaire afin d'éviter la polymérisation du pyrrole.

Le brut obtenu est filtré puis purifié par chromatographie sur colonne de silice, et le DPM souhaité **20** est obtenu, sous forme de mousse brunâtre, avec un rendement de 70%. Toutefois, l'observation d'une dégradation rapide du composé **20** met en évidence son instabilité et par conséquent l'utilisation de ce dernier doit être rapide. C'est pourquoi, la synthèse de la porphyrine A_2B_2 -*trans* est rapidement lancée.

B – Synthèse et caractérisation de la 5,15-(4-pyridine)-10,20-(3,5)-di-*tert*-butylalzéaldéhyde porphyrine **21**.

a) Synthèse.

Les conditions de réaction de cette étape de la synthèse de porphyrines sont identiques à celle de la voie de synthèse mixte utilisée plus tôt. En effet, le DPM est mis en réaction avec le 4-pyridine-alzéaldéhyde dans du chloroforme dégazé en présence de catalyseur acide TFA.^[63] La réaction est décrite **Figure II.3**.

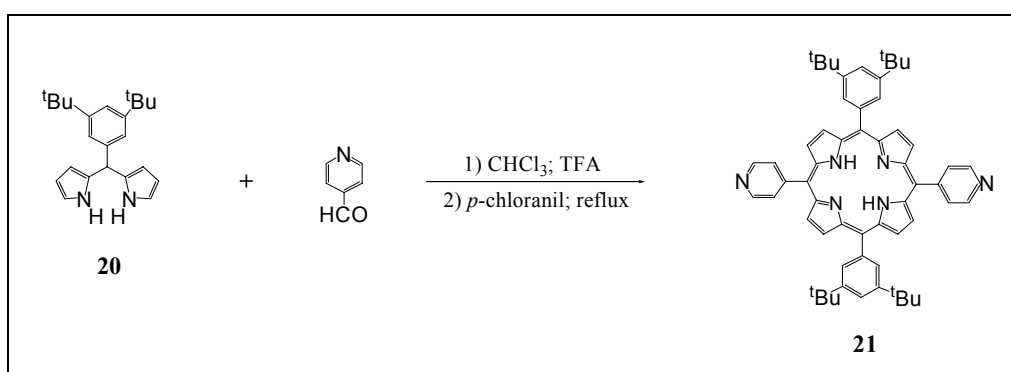


Figure II.3 : Synthèse de la porphyrine **21** à partir du DPM **20**.^[63]

Après ajout du TFA, le mélange passe du jaune-brun au brun foncé. L'oxydation du porphyrinogène se fait à reflux, à l'aide de 3 équivalents de *p*-chloranil. Grâce à un contrôle

de l'avancement de la réaction par plaques de CCM de silice, la réaction est arrêtée après une heure de reflux puis le milieu réactionnel est neutralisé par la triéthylamine et le solvant est évaporé. Le brut de couleur noir obtenu est filtré puis purifié sur colonnes de silice dont l'éluant est composé de dichlorométhane. Après trois séparations sur colonne de silice, la porphyrine **21** est obtenue avec 12% de rendement.

La porphyrine **21** est ensuite caractérisée par spectroscopies RMN du proton et UV visible.

b - Caractérisation de la porphyrine de type A_2B_2 -*trans* **21**.

- **Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.**

Le spectre a été enregistré à température ambiante dans du chloroforme deutéré. Le tracé indique la présence d'un système AB, entre 8,8 et 9 ppm, correspondant au signal des protons β -pyrroliques.

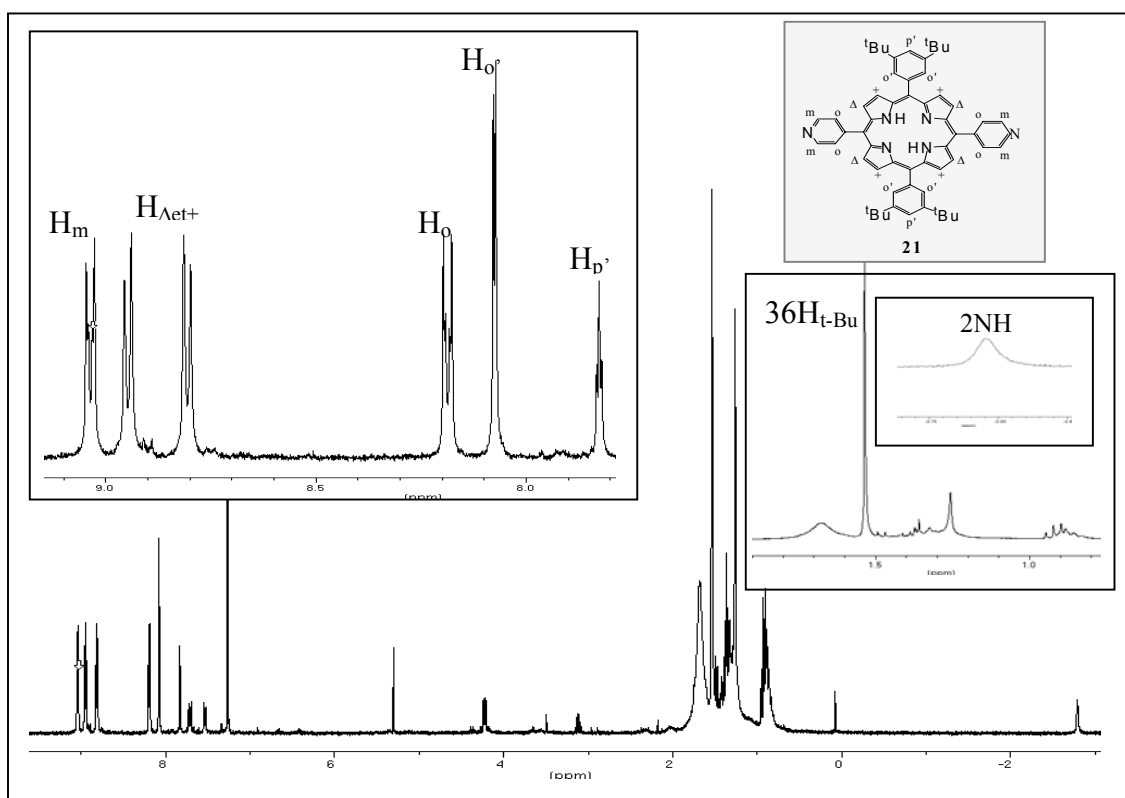


Figure II.4 : Spectre RMN de la porphyrine **21** base-libre.

Il apparaît également deux signaux, à 8,18 et 9,03 ppm, dont le profil suggère que le spectre est un système AB. Ces deux doublets, intégrant chacun pour quatre protons, correspondent au signal des protons H_o et H_m situés sur le cycle de la pyridine.

Chaque proton H_o couple avec deux protons H_m et chaque proton H_m couple avec deux protons H_o impliquant deux doublets dédoublés dont les deux constantes de couplage sont : un couplage de 4,4 Hz de type ³J et un couplage de 1,5 Hz de type ⁵J. La présence de l'atome d'azote dans l'environnement de ces protons influe sur leur déplacement chimique, il provoque un effet de déblindage sur H_o et H_m. H_m subit cet effet plus intensément puisqu'il est à proximité de l'azote provoquant un déblindage du signal. Par conséquent, les signaux situés à 8,18 et 9,03 ppm correspondent respectivement à H_o et H_m. La deuxième constante de couplage est un ⁵J de 1,5 Hz. Chaque proton H_o est chimiquement équivalent à l'autre proton H_o et chaque proton H_m est chimiquement équivalent à l'autre proton H_m. Toutefois, cette équivalence n'est que chimique, elle n'est pas magnétique, ce qui explique le «second ordre».

Aussi, le déplacement chimique négatif à - 2,79 ppm intégrant pour deux protons prouve la présence des deux atomes d'hydrogène présents dans le cœur porphyriniques.

- **Caractérisation par spectroscopie d'absorption électronique.**

Les mesures sont effectuées dans le dichlorométhane et à température ambiante. Deux solutions de porphyrine **21** dans le dichlorométhane et de deux concentrations différentes - 10⁻⁵ M et 10⁻⁶ M - sont préparées. Il s'agit ensuite d'ajuster les solutions pour que l'absorbance maximale des bandes étudiées soit dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert, entre 0,1 et 1. Les spectres des bandes Q et de la bande de Soret sont représentées **Figure II.5**.

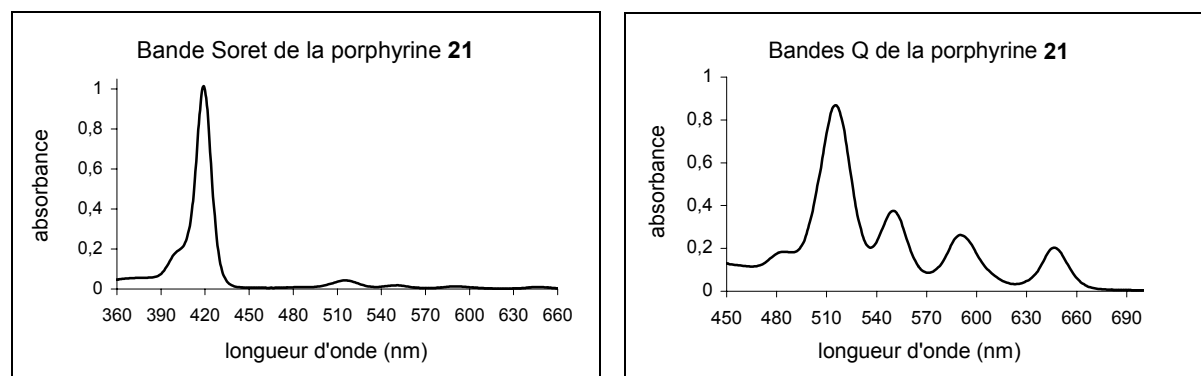


Figure II.5 : Spectres UV- visible mettant en évidence les bandes Q et la bande de Soret de la porphyrine **21**.

De ces mesures, le coefficient d'extinction molaire ϵ peut être aisément calculé pour chaque bande caractéristique de la porphyrine **21**. Ainsi, l'enregistrement du spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **21** montre bien la présence d'une bande de Soret à 419 nm ($\epsilon = 276.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), et de quatre bandes Q caractéristiques d'une porphyrine base-libre qui sont situées à 515 nm ($\epsilon = 10.200 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), à 550 nm ($\epsilon = 4.400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), à 590 nm ($\epsilon = 3.100 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 647 nm ($\epsilon = 2.400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

La porphyrine **21** une fois caractérisée est utilisée pour réaliser une titration avec la pince et calculer la constante d'association par spectroscopie UV-visible et par fluorimétrie.

2 – Synthèse et caractérisation de la 5,10-(4-pyridine)-15,20-(phényl)-porphyrine **22** par la méthode d'Alder-Longo.

La méthode d'Adler-Longo^[50] permet d'obtenir rapidement des porphyrines avec des rendements variables. En effet, le rendement de la réaction dépend de la température, de l'acidité du milieu, de la présence de dioxygène et de la concentration initiale des réactifs. Cette méthode présente deux inconvénients majeurs : d'une part elle est souvent non reproductible et d'autre part, elle ne s'applique pas pour les benzaldéhydes portant des groupes ionisables ou sensibles. Elle pose des problèmes de purification pour les porphyrines qui ne cristallisent pas ou ne précipitent pas dans l'acide propionique.

La méthode d'Adler-Longo consiste à mettre en réaction quatre équivalents de pyrrole et deux équivalents des deux aldéhydes dans l'acide propionique en chauffant à 141°C comme le représente la **Figure II.6**.

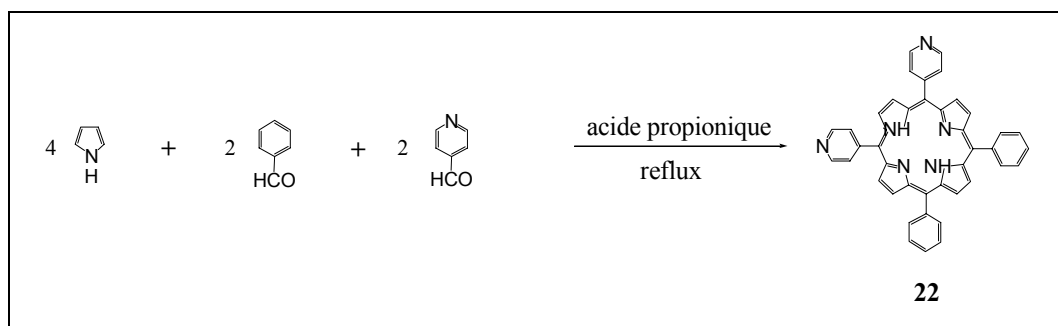


Figure II.6 : Synthèse de la porphyrine base-libre **22** par la méthode d'Alder-Longo. ^[50]

L'ajout du pyrrole dans le mélange des deux aldéhydes dans l'acide propionique provoque un changement radical de couleur puisque la solution passe du jaune au noir foncé. Après une heure de reflux à l'air libre, la solution est filtrée sur frité 4 puis les cristaux pourpres restants sont lavés avec du méthanol. Ces cristaux sont dissous dans un mélange chloroforme / éthanol (98/2) puis sont filtrés sur colonne de silice dans le même éluant. Après trois colonnes de ce type, la porphyrine-*cis* **22** est obtenue avec un rendement de 8%. Elle est ensuite caractérisée par spectroscopie RMN du proton et par spectroscopie UV-visible.

Les deux porphyrines de type A_2B_2 -*cis* et A_2B_2 -*trans*, synthétisées et caractérisées vont permettre des études de complexation entre la pince **19** et ces deux composés. Elles ont le rôle de ligands bidentates de taille importante, puisque la distance azote – azote des pyridines (en position méso) varie entre 11 et 16 Å selon le type de porphyrine A_2B_2 .

II – Caractéristiques spectroscopiques de la pince 19 et des composés modèles.

La pince **19** est constituée de deux bras porphyriniques **16** de type A_3B reliés par un espaceur anthracénique central.

Dans un premier temps, la pince **19** et le composé de référence **16** sont étudiés par spectroscopie UV-visible.

1 – Analyse des différents composés et résultats.

L'analyse par spectroscopie UV-visible de la pince **19** et du composé porphyrinique **16** permet d'obtenir le spectre d'absorption correspondant à chacun des composés.

La pince **19** est constituée de deux bras porphyriniques **16** de type A_3B . Ainsi, le spectre d'absorption électronique correspondant à **19** présente une superposition des bandes caractéristiques des porphyrines de Zn (II). Il s'agit, donc, d'enregistrer le spectre UV-visible correspondant à chacun des deux composés **16** et **19**, dont l'étude permettra de mieux comprendre le comportement des différents chromophores au sein de la pince **19**.

Ainsi, un spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **16** et de la pince **19** ont été réalisés dans du dichlorométhane à température ambiante. Pour chacun des composés, deux mesures à deux concentrations différentes sont effectuées. La première mesure à

concentration plus élevée permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que la D.O. des bandes Q de l'espèce analysée soit comprise entre 0,1 et 1. La deuxième mesure réalisée à une concentration plus faible permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que l'intensité d'absorbance de la bande de Soret soit comprise entre 0,1 et 1.

Les spectres d'absorption enregistrés pour les deux espèces **16** et **19** sont représentés par la **Figure II.7**.

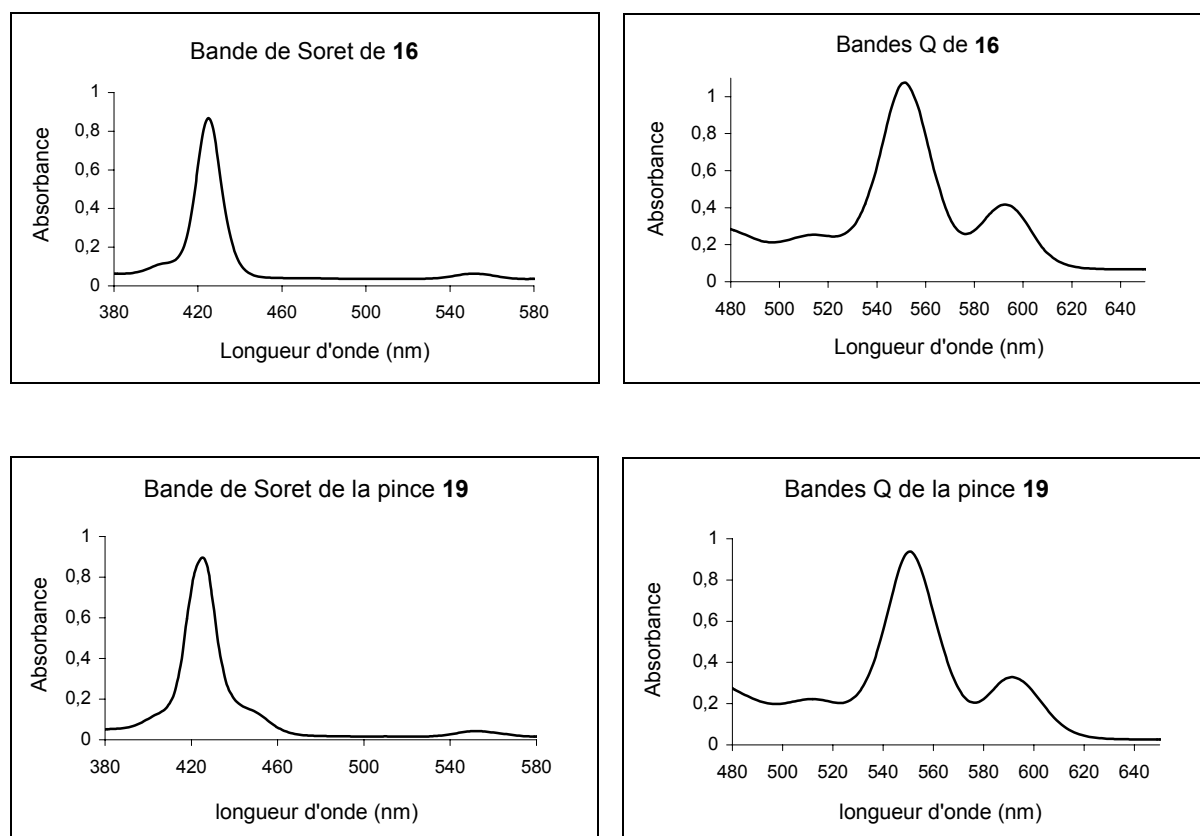


Figure II.7 : Spectres d'absorption des composés **16** et **19** enregistrés à température ambiante dans le dichlorométhane.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Pour la porphyrine de Zn(II) **16** :

- la bande de Soret est située à 423 nm ($\epsilon = 273.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- les deux bandes Q sont situées à 550 nm ($\epsilon = 6.900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

589 nm ($\epsilon = 2.100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Pour le dimère de Zn(II) **19** :

- la bande anthracénique est située à 267 nm ($\epsilon = 134.700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
 - la bande de Soret est située à 423 nm ($\epsilon = 505.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
 - les deux bandes Q sont situées à 552 nm ($\epsilon = 23.700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- 594 nm ($\epsilon = 10.900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

2 – Interprétation des résultats.

A partir des spectres d'absorption obtenus pour les deux composés **16** et **19**, les spectres représentant le coefficient d'extinction molaire (ϵ) en fonction de la longueur d'onde sont tracés. Une courbe théorique est calculée en additionnant deux fois le spectre du bras porphyrinique **16** avec le spectre du dérivé anthracénique. Ces courbes sont représentées par la **Figure II.8**.

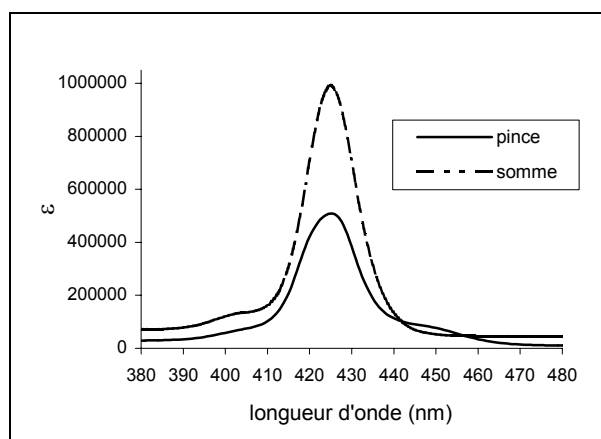


Figure II.8 : Superposition du spectre d'absorption de la pince **19** (en trait plein) et de deux fois le spectre d'absorption du composé **16** (en pointillés) pour la Bande de Soret.

Il apparaît évident que le spectre théorique ne correspond pas au spectre mesuré, l'intensité du spectre est plus faible pour la pince **19** que pour la pince théorique. La largeur à mi-hauteur de la pince **19** est plus grande, de 3 nm, que celle de la pince théorique.

Ces observations indiquent l'existence d'une interaction significative entre les chromophores au sein de la pince **19**.

Ainsi, ces études préliminaires d'absorption UV-visible permettent de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les différentes composantes présentes dans la pince **19**.

La coordination du dimère **19** avec des bases bidentates de tailles variées est ensuite étudiée par titration par spectroscopie UV-visible afin de vérifier l'ajustement de la cavité en fonction de la taille du ligand présenté.

II – Etudes des complexations de bases bidentates de tailles variées par la pince 19.

L'étude de la complexation de bases bidentates par le dimère **19** se fait expérimentalement par dosage et par détermination de la constante d'association. Ensuite, des études théoriques de modélisation moléculaire sont réalisées afin d'avoir une visualisation de la conformation de la molécule ainsi que des renseignements sur certaines distances.

1 – Titration par spectroscopie UV-visible et calcul de constantes d'association.

Trois bases bidentates commerciales sont utilisées pour une association avec le dimère **19**. Il s'agit de la pyrazine dont la taille est de 2,8 Å, du DABCO dont les 2,7 Å avoisinent la taille de la pyrazine mais dont la structure est plus volumineuse et dont l'association avec des porphyrines est plus forte que son cousin aromatique ($pK_a = 0,6$ pour la pyrazine et $pK_a = 8,7$ pour le DABCO). Enfin, le troisième produit commercial choisi est la 4,4'-bipyridine dont la distance azote – azote est d'environ 7,6 Å.

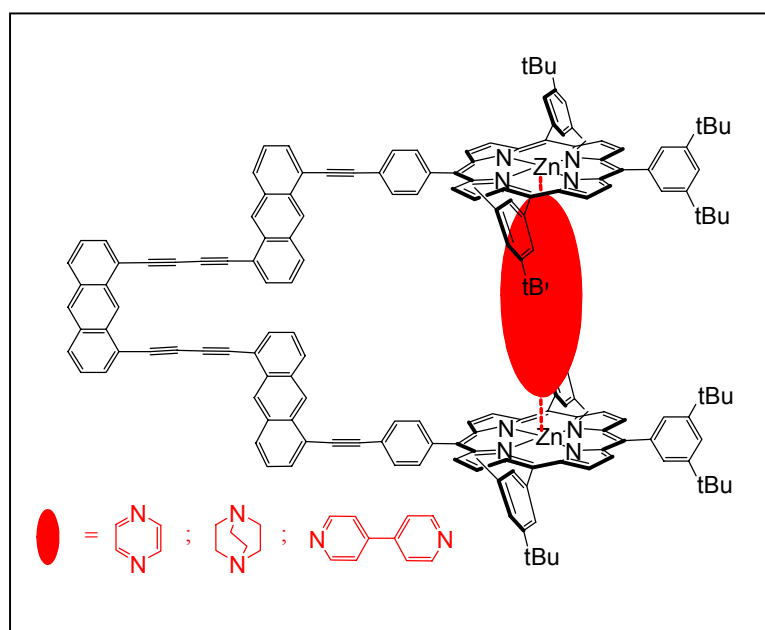


Figure II.9 : Complexations envisagées pour le dimère **19**.

Dans cette partie, les associations entre le dimère **19** et les deux porphyrines bidentates synthétisées ne sont pas décrites puisqu'elles font l'objet d'études photophysiques approfondies par fluorescence et seront décrites plus loin.

Les mesures spectroscopiques sont réalisées par la méthode des ajouts dosés dans le dichlorométhane et à température ambiante.

A – Méthode des ajouts dosés.

La méthode des ajouts dosés utilisée consiste à ajouter à une solution de pince **19** de concentration connue des quantités croissantes de petits volumes de bases (de l'ordre du micro-litre) afin de pouvoir négliger le volume de base ajouté à la solution. Le volume total de la cuve peut alors être considéré comme étant constant. Il s'agit donc de préparer des solutions adéquates de bases en fonction du nombre d'équivalents à ajouter à la solution.

Des solutions de bases de concentration 10^{-2} M ; 0,1 M et 0,2 M sont préparées et des solutions de dimère sont réalisées pour que l'absorbance des bandes étudiées soit comprise entre 0,9 et 1,1. Un volume précis de solution de pince **19** est inséré dans la cuve. Les volumes de base à ajouter sont calculés en fonction du nombre d'équivalents de base à

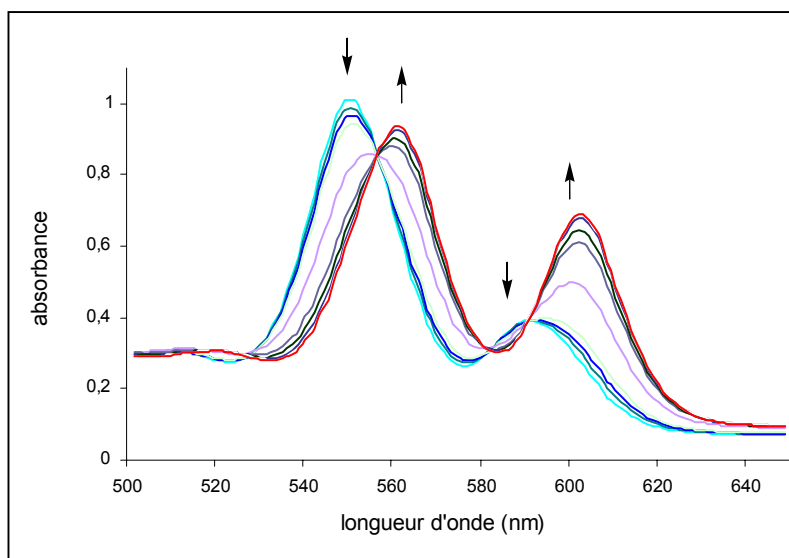
introduire dans la cuve et le choix du type de concentration se fait pour que le volume de base ajouté soit le plus petit possible avec le moins d'erreur possible.

En ce qui concerne les concentrations de dimère, elles sont de l'ordre de 10^{-5} M pour les bandes Q et de l'ordre de 10^{-6} M pour la bande de Soret.

Après chaque ajout, un spectre est enregistré et l'évolution de la titration est ainsi suivie par superposition des spectres.

B - Association du dimère 19 avec la pyrazine.

La pyrazine s'associe avec les porphyrines de Zn (II). Afin de calculer la constante d'association entre le dimère **19** et la pyrazine, la titration est suivie par spectroscopie UV-visible et les spectres de la complexation est représenté **Figure II.10**.



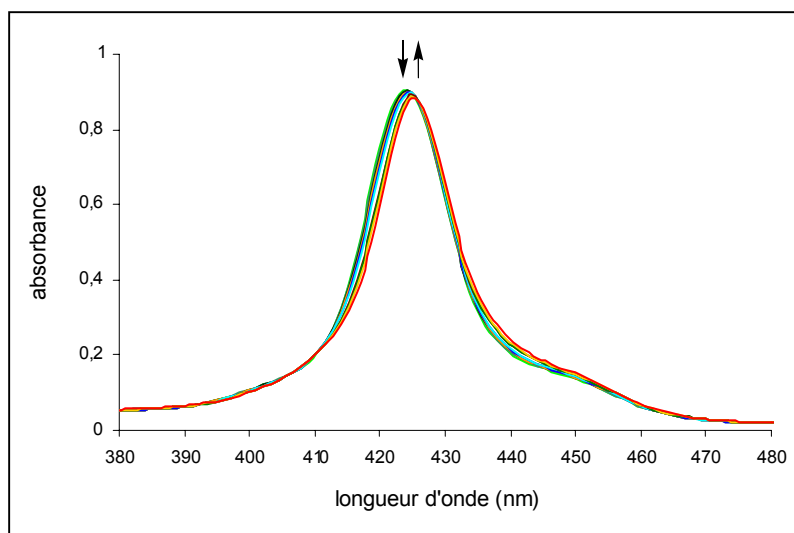


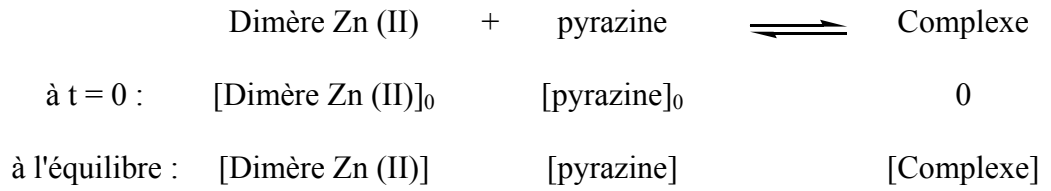
Figure II.10 : Evolution des bandes Q (page précédente) et de la bande de Soret (ci-dessus) des spectres d'absorption UV-visible du dimère **19** en présence de pyrazine.
 $r = [\text{pyrazine}]/\mathbf{19}$.
 Bandes Q : $r = 0 ; 0,8 ; 1 ; 1,6 ; 3 ; 6,5 ; 12,5 ; 25 ; 40$.
 Bande de Soret : $r = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 2$.

Au cours de la titration, des modifications spectrales sont observées, des déplacements de 11 nm vers le rouge des bandes Q et de 3 nm pour la bande de Soret sont constatés. Des bandes caractéristiques d'une nouvelle espèce porphyrinique apparaissent. La présence de points isobestiques témoignent d'un équilibre entre deux espèces bien définies en solution. Le changement de couleur de la solution, du rouge au vert, indique une coordination axiale de la pyrazine sur les porphyrines métallées.

Du fait du faible déplacement vers le rouge de la bande de Soret, l'étude s'est essentiellement déroulée sur l'observation des bandes Q. Toutefois la constante d'association est calculée pour les deux types de bandes.

La titration effectuée permet de calculer la constante d'association du dimère **19** avec la pyrazine par le biais de la méthode de Benesi – Hildebrand préconisée pour les associations faibles comme il est fréquent de rencontrer avec la pyrazine.^[64]

Equation :



$$\boxed{([\text{Dimère Zn (II)}]_0 \times [\text{pyrazine}]_0) / \Delta\text{Abs} = \frac{1}{qK_{\text{ass}}} + \frac{1}{q} ([\text{Dimère Zn (II)}]_0 + [\text{pyrazine}]_0)}$$

où : $[\text{Dimère Zn (II)}]_0$ = concentration du dimère **19** à $t = 0$.

$[\text{pyrazine}]_0$ = concentration de la pyrazine à $t = 0$.

$q = \epsilon_{\text{complexe}} - \epsilon_{\text{dimère Zn (II)}}$.

$\Delta\text{Abs} = A_{\text{exp}} - (\epsilon_{\text{dimère Zn (II)}} \times [\text{Dimère Zn (II)}]_0)$.

Le calcul de la constante d'association se fait à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'absorbance de la bande la plus intense du dimère à $t = 0$, en ce qui concerne les bandes Q, c'est à dire à 552 nm. Le calcul au niveau de la bande de Soret se fait de la même manière, excepté le fait qu'il n'y a qu'une seule bande à $t = 0$, à 426 nm.

La méthode de Benesi – Hildebrand consiste à obtenir une relation linéaire lorsque $([\text{Dimère Zn (II)}]_0 \times [\text{pyrazine}]_0) / \Delta\text{Abs}$ est tracé en fonction de $([\text{Dimère Zn (II)}]_0 + [\text{pyrazine}]_0)$.

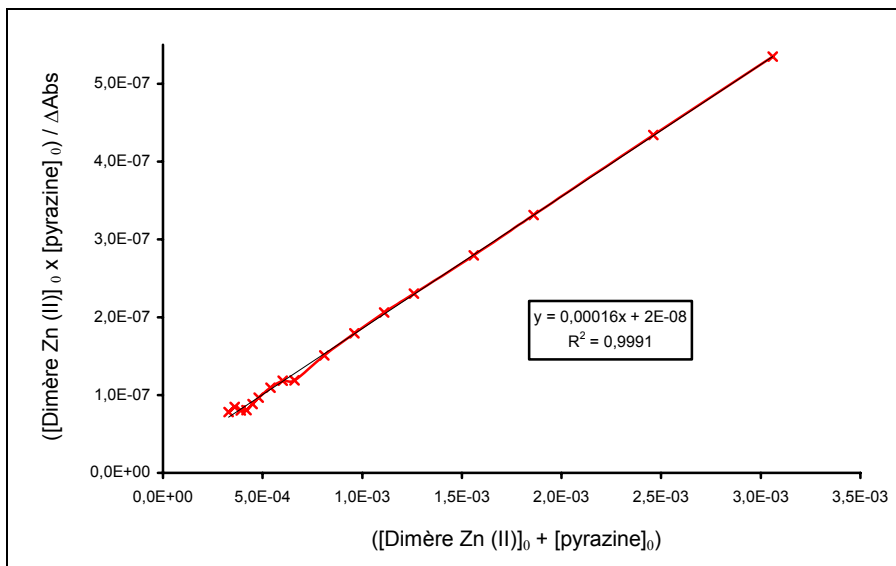


Figure II.... Méthode de Benesi – Hildebrand pour le calcul de la constante d'association entre la pince **19** et la pyrazine. ^[64]

La droite obtenue est définie par équation classique du premier degré à savoir $y = a.x + b$ où, dans la méthode utilisée, la pente de la droite a correspond à $(1 / q)$ et où l'ordonnée à l'origine b représente $1 / (q.Kass)$.

Le graphique permet aisément de déterminer q car $a = 1 / q = 1,6.10^{-4}$ d'où $q = 6250$. De là, connaissant q et b , $Kass$ est déduit de la relation suivante : $b = 1 / (q.Kass) = 2.10^{-8}$. $Kass$ vaut donc $1 / (q.b)$ c'est à dire $1 / (6250 \times 2.10^{-8})$ donc $Kass = 8000$.

La méthode de Benesi – Hildebrand a permis de déterminer la constante d'association entre le dimère **19** et la pyrazine.

En résumé :

$Kass = 8000$ et $\log Kass = 3,9$

Ce résultat est confirmé par le calcul de la constante d'association sur la bande de Soret puisque l'équation de la droite est $y = 4.10^{-5}.x + 5.10^{-9}$ avec un coefficient de régression linéaire $R^2 = 0,9937$. Selon le même principe, $Kass = 8000$ et $\log Kass = 3,9$.

Ensuite, une titration entre une porphyrine Zn (II) de référence et la pyrazine est réalisée selon les mêmes conditions et la même méthode afin d'en déterminer la constante d'association et de la comparer avec la constante d'association de la précédente titration.

Le monomère de référence utilisé est une porphyrine A₄, la 5, 10, 15, 20-tétra-(3,5-di-*tert*-butyl-phényl) porphyrine Zn (II), disponible au laboratoire et représentée **Figure II.12**.

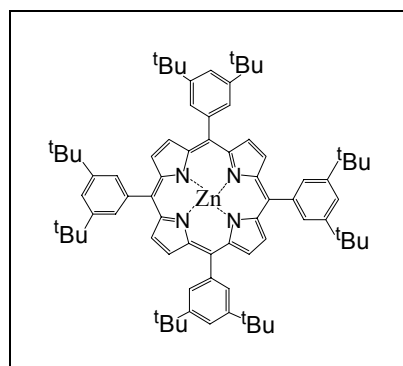


Figure II.12 : Monoporphyrine de Zn (II) - ou tdtbpor Zn (II) - servant de monomère de référence pour les études disponible au laboratoire.

La procédure est la même que précédemment et l'évolution du spectre de la titration entre le monomère et la pyrazine est représenté par la **Figure II.13**.

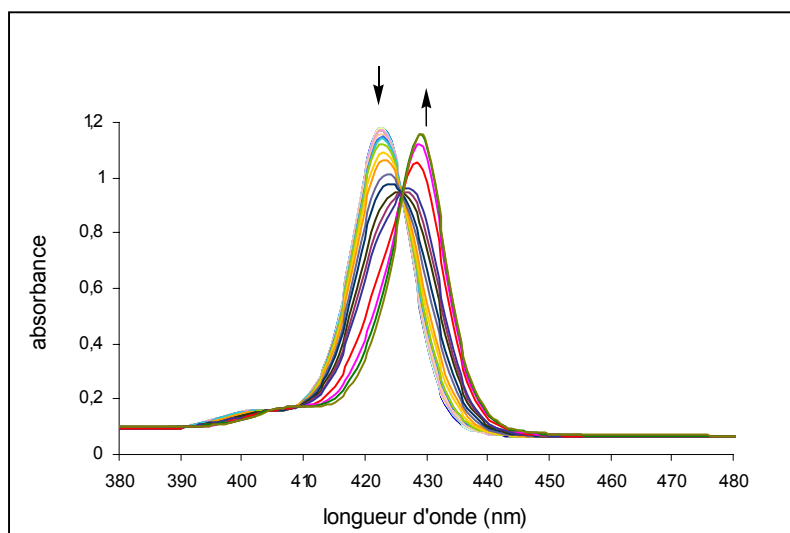
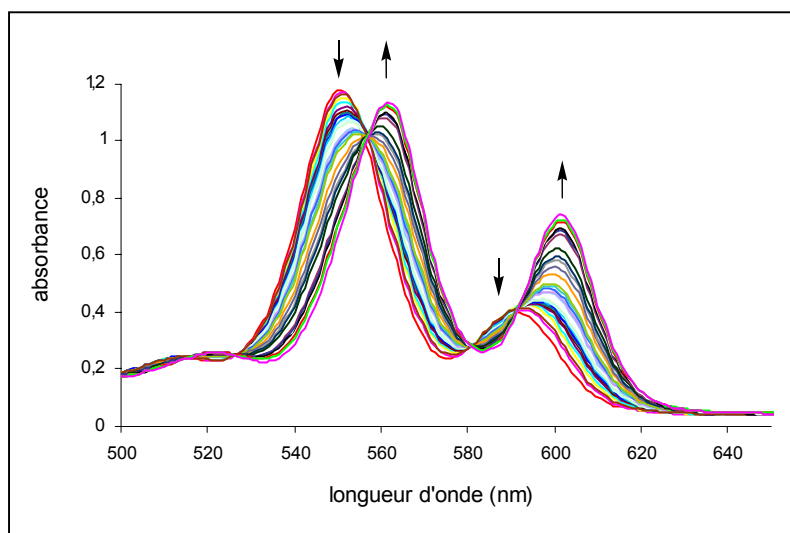


Figure II.13 : Evolution des bandes Q (en haut) et de la bande de Soret (en bas) des spectres d'absorption UV-visible du monomère en présence de pyrazine.
 $r = [\text{pyrazine}] / [\text{monomère}]$.

Bandes Q : $r = 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 12 ; 14 ; 16 ; 18 ; 20 ;$
 $30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 80 ; 100 ; 120 ; 140 ; 160 ; 200 ; 250 ;$
 $300 ; 600$.

Bande de Soret : $r = 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 6 ; 10 ; 15 ; 20 ; 40 ; 60 ; 80 ; 100 ; 150 ; 200 ; 300 ; 400 ; 600 ; 800 ; 1000 ; 2000 ; 5000 ; 10000 ; 20000$.

Un déplacement vers le rouge, de 12 nm pour les bandes Q et de 6 nm pour la bande de Soret est observé, de même que la présence de points isobestiques prouvant l'équilibre entre deux espèces porphyriniques bien définies.

La constante d'association est calculée par la méthode de Benesi – Hildebrand. $([\text{Monomère Zn (II)}]_0 \times [\text{pyrazine}]_0) / \Delta\text{Abs}$ est tracé en fonction de $([\text{Monomère Zn (II)}]_0 + [\text{pyrazine}]_0)$. L'équation de la droite obtenue pour l'étude des bandes Q est $y = 4.10^{-6}.x + 1.10^{-8}$ avec un coefficient de corrélation R^2 de **0,9986**. La constante d'association **Kass** calculée à 551 nm est de **400** et le **log Kass** est de **2,6**. En ce qui concerne la bande de Soret, l'équation de la droite est $y = 3.10^{-6}.x + 6.10^{-9}$ avec un coefficient de corrélation R^2 de **0,9998**. La constante d'association **Kass** calculée à 424 nm est de **500** et le **log Kass** est de **2,7**.

Les résultats obtenus concernant la constante d'association sont résumés dans le tableau suivant :

		Equation de la droite	R^2	Kass	Log Kass	Moyenne
Monomère + pyrazine	Bandes Q	$y = 4.10^{-6}.x + 1.10^{-8}$	0,9986	400	2,6	2,7
	Bande de Soret	$y = 3.10^{-6}.x + 6.10^{-9}$	0,9998	500	2,7	
Dimère <u>19</u> + pyrazine	Bandes Q	$y = 1,6.10^{-4}.x + 2.10^{-8}$	0,9991	8000	3,9	3,9
	Bande de Soret	$y = 4.10^{-5}.x + 5.10^{-9}$	0,9937	8000	3,9	

Le logarithme de la constante d'association Kass entre le dimère **19** et la pyrazine, dans le dichlorométhane, à température ambiante est de **3,9** tandis que le logarithme de la constante d'association entre le monomère de référence et la pyrazine est de **2,7**. Un ordre de grandeur est gagné dans le cas de l'association dimère **19** / pyrazine.

La variation de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents de pyrazine par porphyrine, pour les deux associations (bandes Q et bande de Soret), est tracée et représentée **Figure II.14**.

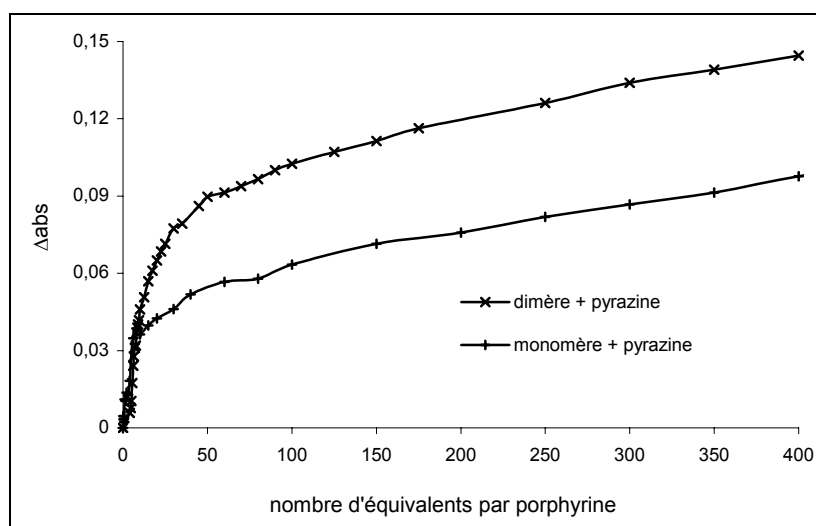
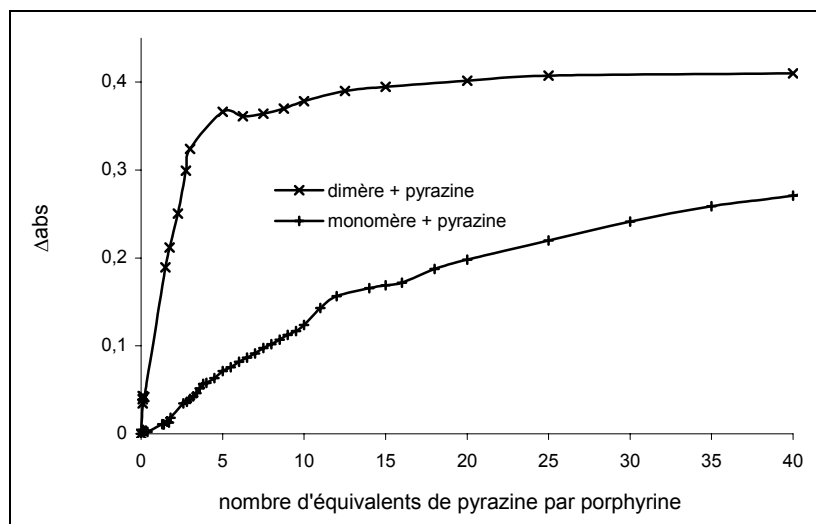


Figure II.14 : Variation de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents de pyrazine par porphyrine pour les bandes Q (en haut) et pour la bande de Soret (en bas).

Dans les deux cas, le plateau pour l'association dimère **19** / pyrazine est plus vite atteint que pour l'association monomère / pyrazine. Cette observation permet de dire que moins d'équivalents de pyrazine sont nécessaires pour atteindre la complexation totale de la pince **19**.

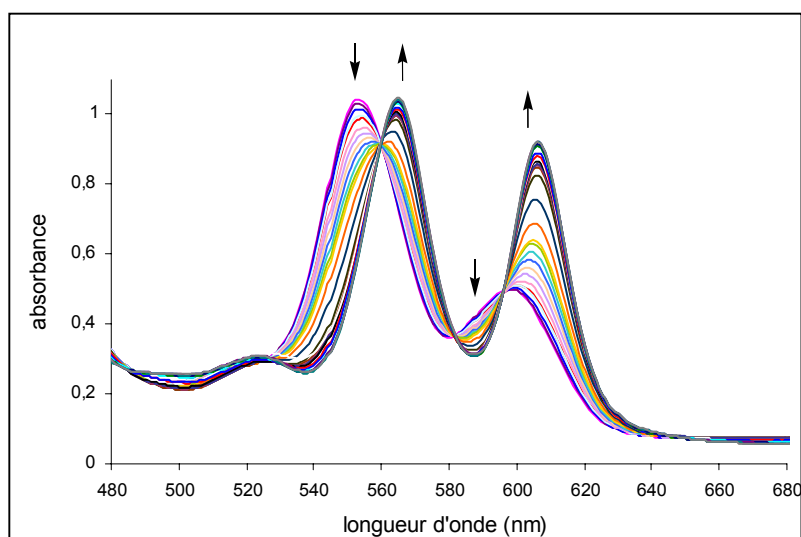
Cette titration a permis de mettre en avant que la complexation totale de la pince **19** est plus vite atteinte que pour l'association monomère / pyrazine. Un ordre de grandeur est gagné entre les logarithmes des constantes d'association **19** / pyrazine et

monomère / pyrazine, mettant en évidence que l'accroissement de stabilité du complexe **19** / pyrazine est dû à la préorganisation du dimère **19**.

C - Association du dimère **19** avec le DABCO.

Des études similaires sont réalisées avec le DABCO (1,4-diazodicyclo[2.2.2]octane). Le DABCO a une association forte avec les porphyrines de Zn (II). Les études portent sur le dimère **19** et le monomère de référence métallé au Zn (II). Les complexations sont réalisées selon la méthode des ajouts dosés et sont suivies par spectroscopie d'absorption électronique. Des solutions de dimère **19** et de DABCO dans le dichlorométhane sont préparées. Pour le dimère **19**, elles sont respectivement de l'ordre de 10^{-5} M et de 10^{-6} M pour les bandes Q et la bande de Soret. Trois solutions de DABCO dans du dichlorométhane sont réalisées à des concentrations de 10^{-2} M, 10^{-1} M et 1 M.

A chaque ajout de DABCO à la solution de dimère, un spectre est enregistré et les spectre UV-visible de la complexation de la pyrazine par le dimère de Zn (II) obtenu est représenté **Figure II.15**.



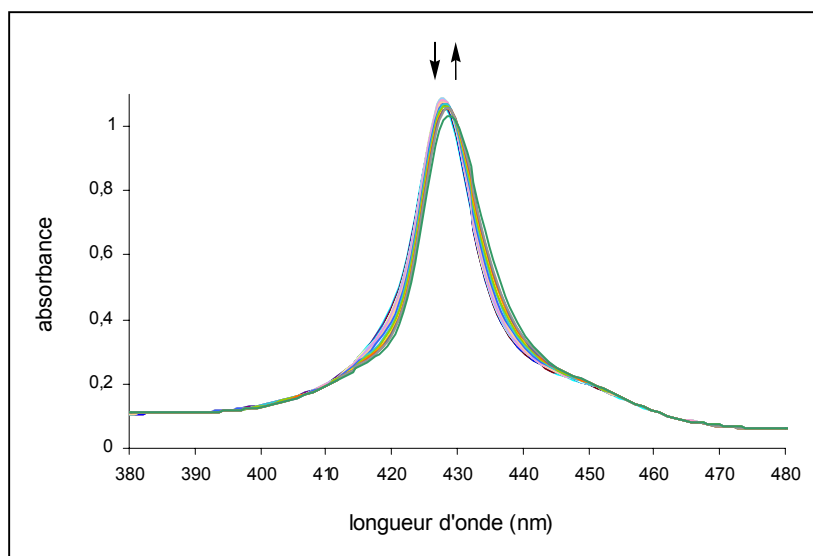


Figure II.15 : Evolution des bandes Q (page précédente) et de la bande de Soret (ci-dessus) des spectres d'absorption UV-visible du dimère **19** en présence de DABCO. $r = [\text{DABCO}] / [\text{dimère } \mathbf{19}]$.

Bandes Q : $r = 0 ; 0,001 ; 0,004 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,04 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08 ; 0,09 ; 0,1 ; 0,12 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,22 ; 0,24 ; 0,26 ; 0,28 ; 0,4 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 10 ; 50$.

Bande de Soret : $r = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,9 ; 0,11 ; 0,13 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 ; 10 ; 20 ; 40 ; 90 ; 190 ; 390 ; 890$.

Au cours de la titration, des modifications spectrales sont observées, des déplacements de 12 nm vers le rouge des bandes Q et de 1 nm pour la bande de Soret sont constatés. Des bandes caractéristiques d'une nouvelle espèce porphyrinique apparaissent. La présence de points isobestiques témoigne d'un équilibre entre deux espèces bien définies en solution. Le changement de couleur de la solution, du rouge au vert, indique une coordination axiale du DABCO sur les porphyrines métallées.

Du fait du faible déplacement vers le rouge de la bande de Soret, l'étude s'est essentiellement déroulée sur l'observation des bandes Q. Toutefois la constante d'association est calculée pour les deux types de bandes.

La méthode adaptée pour calculer la constante d'association entre le dimère **19** et le DABCO est la méthode des associations fortes.^[64] La constante d'association est déterminée selon la relation suivante:

$$K_{ass} = \frac{Fc}{[(1-Fc)(S-R*Fc)]}$$

Où :

Fc est la fraction molaire : $Fc = \Delta Abs / (A_{complexe} - A_0)$

ΔAbs est la variation d'absorbance : $\Delta Abs = A_{mesurée} - A_0$

A_0 est l'absorbance initiale du dimère avant le premier ajout de DABCO.

$A_{complexe}$ est l'absorbance du complexe

$A_{mesurée}$ est l'absorbance après chaque ajout de DABCO

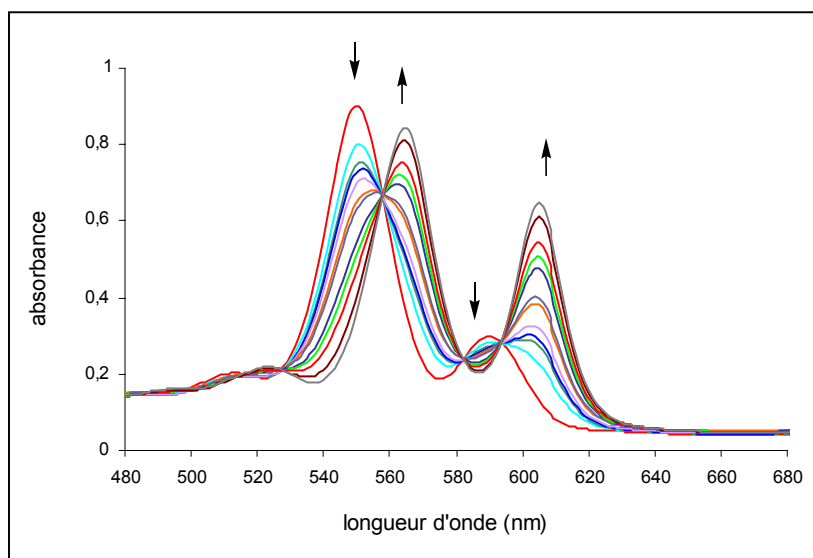
R est la concentration en dimère **19**

S est la concentration de l'hôte (DABCO).

En appliquant la relation, la constante d'association obtenue est **K_{ass} = 440.000** et **Log K_{ass} = 5,6** pour les bandes Q, à 552 nm. Pour la bande de Soret, **K_{ass} = 390.000** et **Log K_{ass} = 5,6**, à 426 nm.

Puis, une titration entre une porphyrine Zn (II) de référence et le DABCO est réalisée selon les mêmes conditions et la même méthode afin d'en déterminer la constante d'association et de la comparer avec la constante d'association de la précédente titration.

Le monomère de référence utilisé est la même porphyrine A₄ de Zn (II) et l'évolution du spectre de la titration entre le monomère et le DABCO est représenté **Figure II.16**.



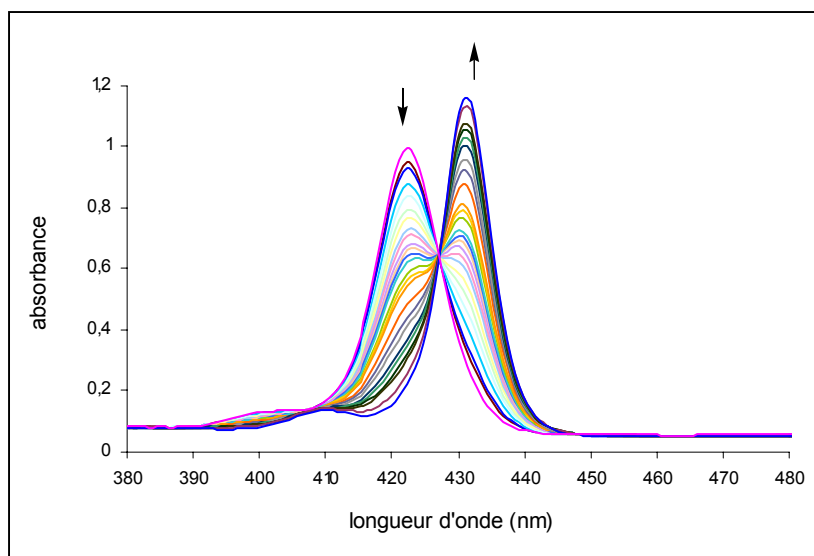


Figure II.16 : Evolution des bandes Q (page précédente) et de la bande de Soret (ci-dessus) des spectres d'absorption UV-visible du monomère en présence de DABCO.
 $r = [\text{DABCO}] / [\text{monomère}]$.

Bandes Q : $r = 0 ; 0,1 ; 0,5 ; 0,8 ; 1 ; 2 ; 3 ; 10 ; 15 ; 20 ; 30 ; 50$.

Bande de Soret : $r = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,9 ; 1,1 ; 1,3 ; 1,5 ; 1,7 ; 1,9 ; 2,1 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 10 ; 15 ; 20 ; 50 ; 4000 ; 20000$.

Un déplacement vers le rouge, de 14 nm pour les bandes Q et de 9 nm pour la bande de Soret est observé, de même que la présence de points isobestiques prouvant l'équilibre entre deux espèces porphyriniques.

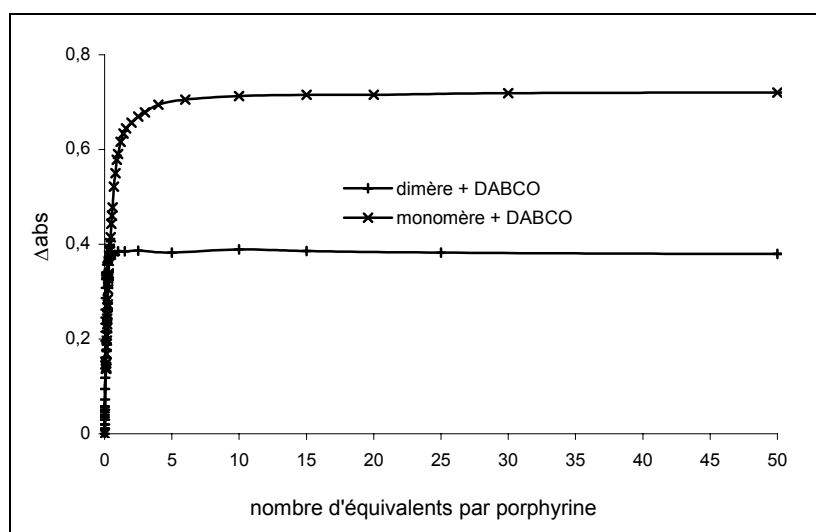
La constante d'association entre le monomère et le DABCO est déterminée en appliquant la même relation que précédemment. Pour les bandes Q, à 551 nm la constante d'association obtenue est **K_{ass} = 33.000** et **Log K_{ass} = 4,5** et pour la bande de Soret, à 422 nm **K_{ass} = 28.000** et **Log K_{ass} = 4,5**.

Les résultats obtenus concernant la constante d'association sont résumés dans le tableau suivant :

		Kass	Log Kass	Moyenne
Monomère + DABCO	Bandes Q	27000	4,4	4,4
	Bande de Soret	23000	4,3	
Dimère <u>19</u> + DABCO	Bandes Q	440000	5,6	5,6
	Bande de Soret	390000	5,6	

Le logarithme de la constante d'association Kass entre le dimère **19** et le DABCO est de **5,6** tandis que le logarithme de la constante d'association entre le monomère de référence et le DABCO est de **4,4**. Un ordre de grandeur est gagné dans le cas de l'association dimère **19** / DABCO. Ceci est dû à la préorganisation du dimère.

Pour les deux associations, la variation de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents de DABCO par porphyrine pour les bandes Q et pour la bande de Soret, est tracée et représentée **Figure II.17**.



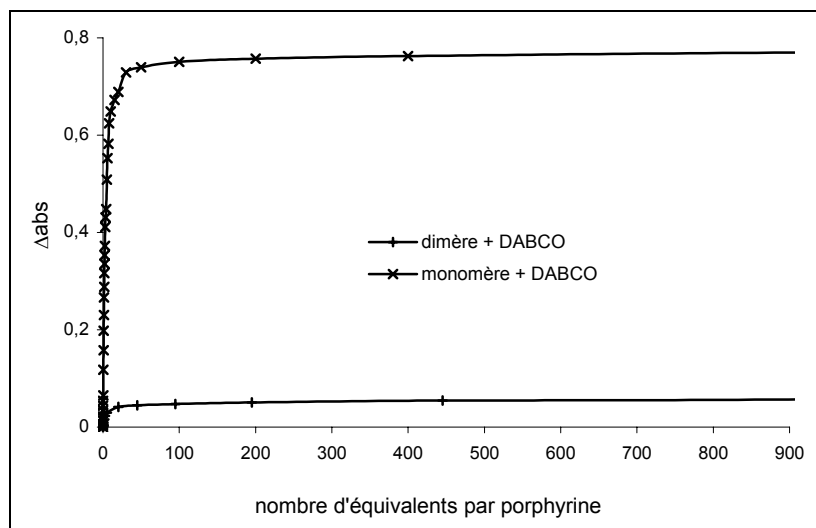


Figure II.17 : Variation de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents de DABCO par porphyrine pour les bandes Q (page précédente) et pour la bande de Soret (ci-dessus).

Dans les deux cas, le plateau pour l'association dimère **19** / DABCO est plus vite atteint que pour l'association monomère / DABCO. Cette observation permet de dire que moins d'équivalents de DABCO sont nécessaires pour atteindre la complexation totale de la pince **19**.

Cette titration a permis de mettre en avant que la complexation totale de la pince **19** est plus vite atteinte que pour l'association monomère / DABCO. Un ordre de grandeur est gagné entre les logarithmes des constantes d'association **19** / DABCO et monomère / DABCO, mettant en évidence que l'accroissement de stabilité du complexe **19** / DABCO est dû à la préorganisation du dimère **19**.

D - Association du dimère 19 avec la 4,4'-bipyridine.

Des études similaires sont réalisées avec la 4,4'-bipyridine dont l'association est de type forte avec les porphyrines de Zn (II). Les études portent sur le dimère **19** et le monomère de référence métallé au Zn (II). Les complexations sont réalisées selon la méthode des ajouts dosés et sont suivies par spectroscopie d'absorption électronique. Des solutions de dimère **19** et de 4,4'-bipyridine dans le dichlorométhane sont préparées. Pour le dimère **19**, elles sont

respectivement de l'ordre de 10^{-5} M et de 10^{-6} M pour les bandes Q et la bande de Soret. Trois solutions de 4,4'-bipyridine dans du dichlorométhane sont réalisées à des concentrations de 10^{-2} M, 10^{-1} M et 1 M.

A chaque ajout de 4,4'-bipyridine à la solution de dimère **19**, un spectre est enregistré et les spectres UV-visible de la complexation de la pyrazine par le dimère de Zn (II) obtenus sont représentés **Figure II.18**.

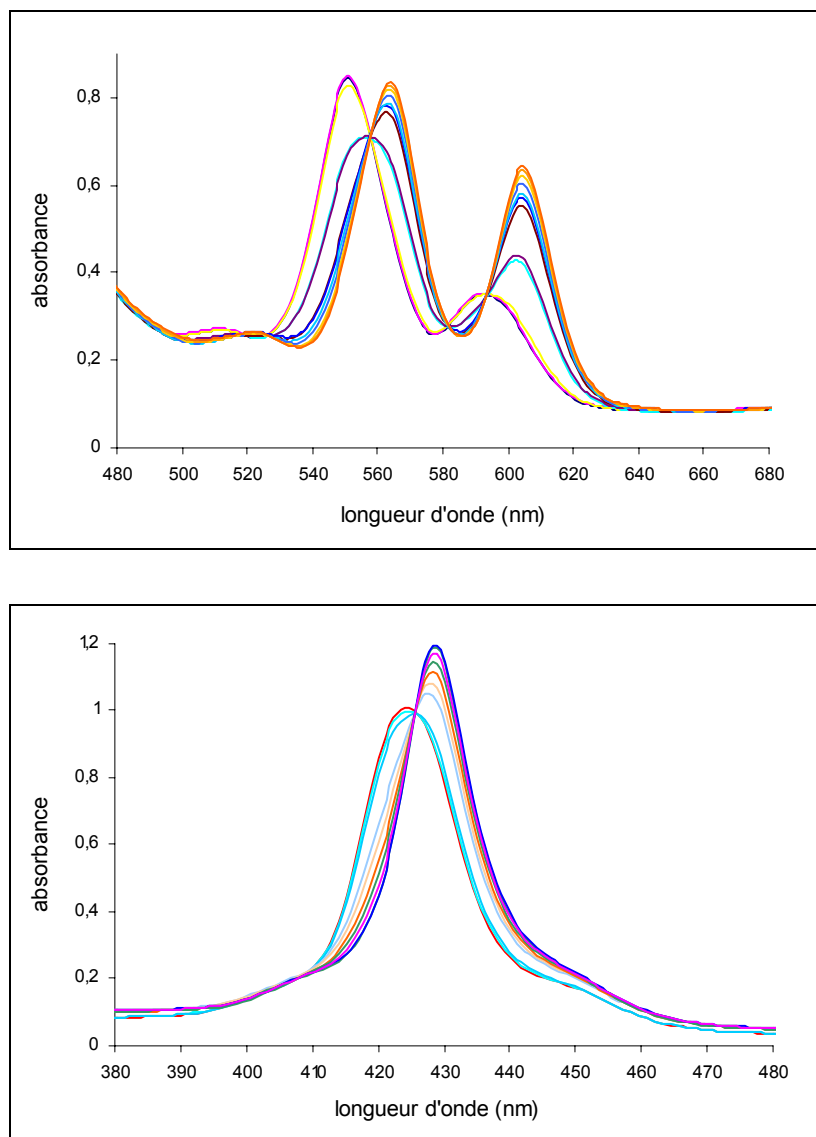


Figure II.18 : Evolution des bandes Q (en haut) et de la bande de Soret (en bas) des spectres d'absorption UV-visible du dimère **19** en présence de 4,4'-bipyridine.

$r = [4,4'\text{-dipyridyl}] / [\text{dimère } \mathbf{19}]$.

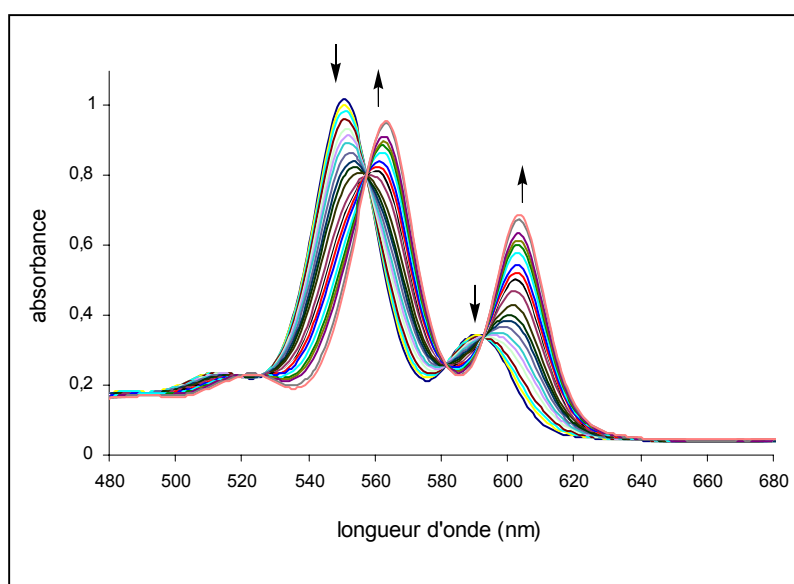
Bandes Q : $r = 0 ; 0,4 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,6 ; 2 ; 2,8 ; 3,2 ; 12 ; 18 ; 30 ; 50$.

Bande de Soret : $r = 0 ; 0,006 ; 0,016 ; 0,024 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,07 ; 0,16 ; 0,4 ; 1$.

Un déplacement vers le rouge, de 13 nm pour les bandes Q et de 4 nm pour la bande de Soret est observé, de même que la présence de points isobestiques prouvant l'équilibre entre deux espèces porphyriniques.

La constante d'association entre le dimère **19** et le 4,4'-bipyridine est déterminée en appliquant la relation pour les associations fortes. Pour les bandes Q, à 552 nm, la constante d'association obtenue est $K_{ass} = 40.000$ et $\text{Log } K_{ass} = 4,6$ et pour la bande de Soret, à 426 nm $K_{ass} = 32.000$ et $\text{Log } K_{ass} = 4,5$.

Une titration de la monoporphyryne de Zn (II) avec le 4,4'-bipyridine est effectuée dans le but de calculer la constante d'association et de la comparer avec l'association dimère **19** / 4,4'-bipyridine. L'évolution spectrale des bandes Q et de la bande de Soret est représentée par la **Figure II.19**.



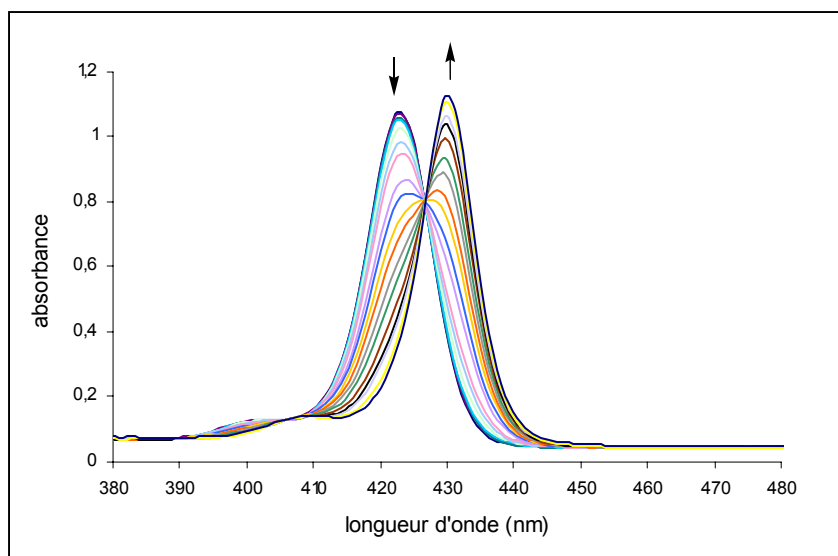


Figure II.19 : Evolution des bandes Q (page précédente) et de la bande de Soret (ci-dessus) des spectres d'absorption UV-visible du monomère en présence de 4,4'-bipyridine.

$$r = [4,4'\text{-bipyridine}] / [\text{monomère}].$$

Bandes Q : $r = 0 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 1 ; 1,4 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 ; 14 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 100 ; 400$.

Bande de Soret : $r = 0 ; 1 ; 2 ; 4 ; 10 ; 20 ; 30 ; 50 ; 70 ; 100 ; 140 ; 200 ; 300 ; 500 ; 800 ; 1000 ; 2000 ; 10000$.

La constante d'association est calculée par la méthode d'association forte.^[64] Pour les bandes Q, à 551 nm, la constante d'association obtenue est **K_{ass} = 4.000** et **Log K_{ass} = 3,6** et pour la bande de Soret, à 422 nm **K_{ass} = 3.900** et **Log K_{ass} = 3,6**. La valeur de cette constante étant faible pour être considérée comme forte, un calcul de la constante d'association par la méthode faible de Benesi – Hildebrand est effectué. Les droites obtenues sont tracées **Figure II.20**.

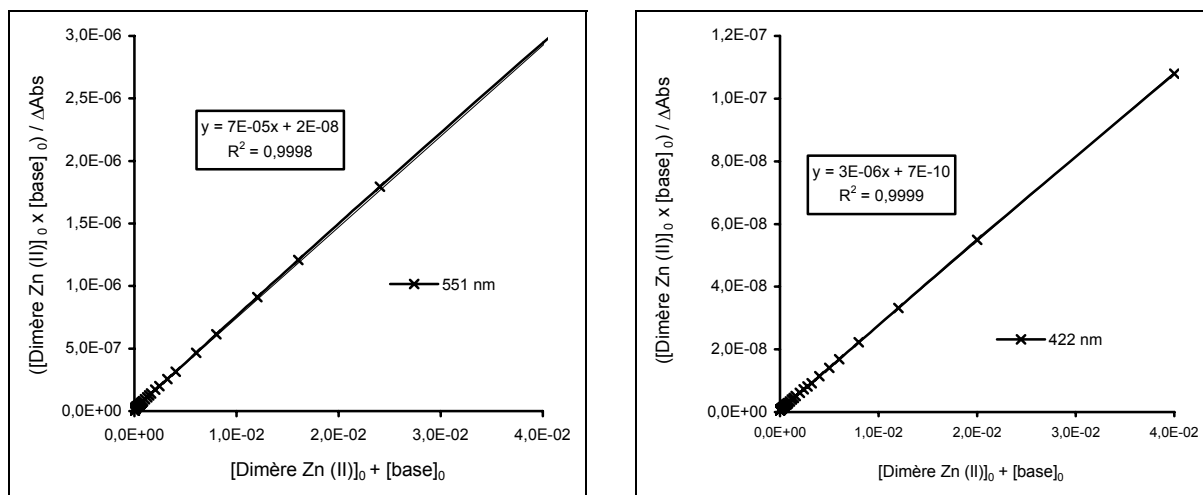


Figure II.20 : Méthode de Benesi – Hildebrand pour le calcul de la constante d’association au niveau des bandes Q (à gauche) et de la bande de Soret (à droite), entre la monoporphyrine de référence et le 4,4’-bipyridine.

La constante d’association obtenue pour les bandes Q est **Kass = 3500** et **Log Kass = 3,5** et pour la bande de Soret, à 422 nm **Kass = 4300** et **Log Kass = 3,6**.

Le tableau suivant résume les valeurs du logarithme de la constante d’association entre le monomère et le 4,4’-bipyridine selon les différentes méthodes.

		Méthode forte		Méthode faible		Moyenne	
		Kass	Log Kass	Kass	Log Kass	Kass	Log Kass
Monomère + 4,4’-bipyridyl	Bande de Soret	3900	3,59	4300	3,63	4100	3,6
	Bandes Q	4000	3,60	3500	3,54	3750	3,6

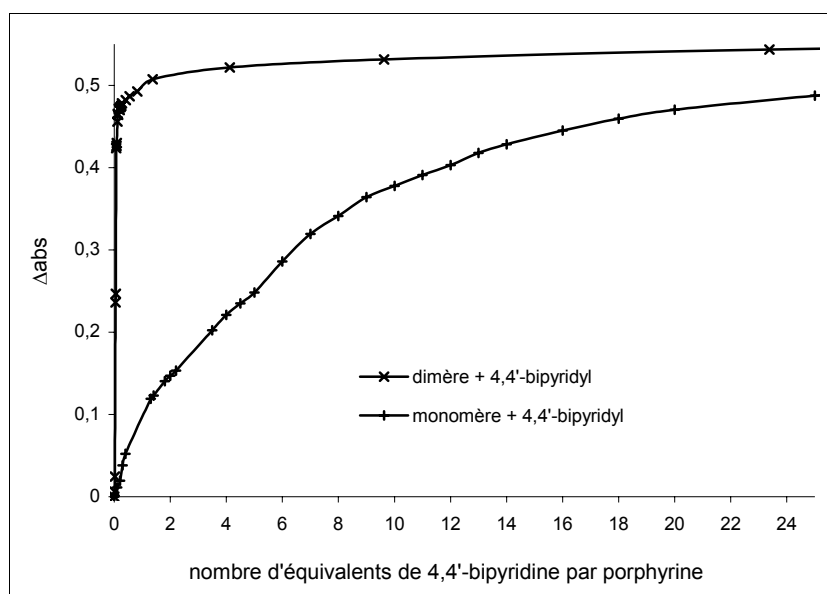
Quelque soit la méthode utilisée pour déterminer la constante d’association, la valeur de cette dernière n’évolue pas selon la méthode utilisée. La valeur du logarithme de la constante d’association est **Log Kass = 3,6** et la constante **Kass = 4000**.

Le tableau suivant résume les valeurs pour les deux associations : dimère **19** / 4,4’bipyridine et monomère / 4,4’-bipyridine.

		Kass	Log Kass	Moyenne
Monomère + 4,4'-bipyridyl	Bandes Q	3750	3,6	3,6
	Bande de Soret	4100	3,6	
Dimère <u>19</u> + 4,4'-bipyridyl	Bandes Q	40000	4,6	4,6
	Bande de Soret	32000	4,5	

Dans le cas de l'association dimère **19** / 4,4'-bipyridine, le logarithme de la constante d'association est de 4,6 contre 3,6 pour l'association monomère / 4,4'-bipyridine. L'ordre de grandeur gagné est attribué à la préorganisation du dimère.

La variation de l'absorbance pour les deux associations et pour les deux types de bandes sont représentées **Figure II.21**.



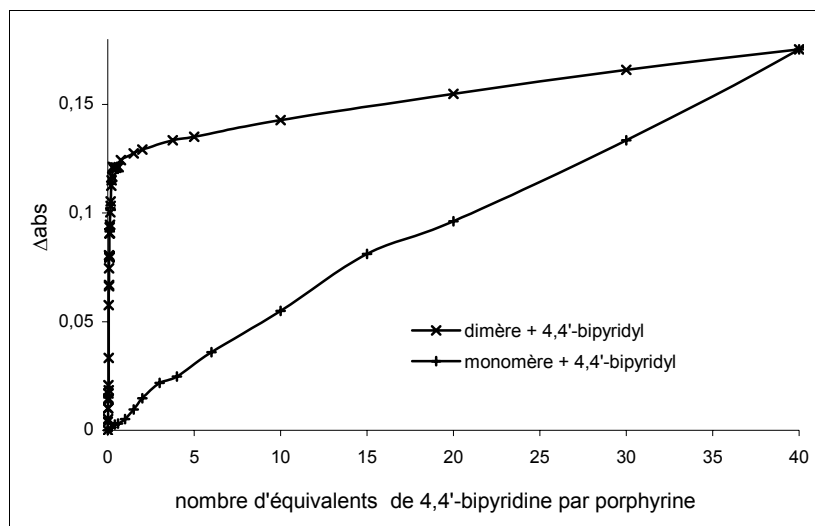


Figure II.21. Variation de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents de 4,4'-bipyridine par porphyrine pour les bandes Q (page précédente) et pour la bande de Soret (ci-dessus).

Dans les deux cas, le plateau pour l'association dimère **19** / 4,4'-bipyridine est plus vite atteint que pour l'association monomère / 4,4'-bipyridine. Cette observation permet de dire que moins d'équivalents de 4,4'-bipyridine sont nécessaires pour atteindre la complexation totale de la pince **19**.

Cette titration a permis de mettre en avant que la complexation totale de la pince **19** est plus vite atteinte que pour l'association monomère / 4,4'-bipyridine. Un ordre de grandeur est gagné entre les logarithmes des constantes d'association **19** / 4,4'-bipyridine et monomère / 4,4'-bipyridine, mettant en évidence que l'accroissement de stabilité du complexe **19** / 4,4'-bipyridine est dû à la préorganisation du dimère **19**.

Les titrations effectuées ont permis de mettre en évidence l'association du dimère **19** avec des bases bidentates commerciales de tailles variées, prouvant ainsi l'ajustement de la taille de la cavité en fonction de l'hôte accueilli. Des études théoriques de modélisations moléculaires, portant sur ces associations, ont ensuite été réalisées.

2 – Etude théorique de Modélisation Moléculaire sur les différentes complexations effectuées.

La modélisation moléculaire a été réalisée en utilisant le logiciel SPARTAN. Les calculs théoriques sont successivement effectués par Mécanique Moléculaire (MMFF) puis par calcul Semi-Empirique (PM3). La **Figure II.22** illustre les résultats théoriques obtenus.

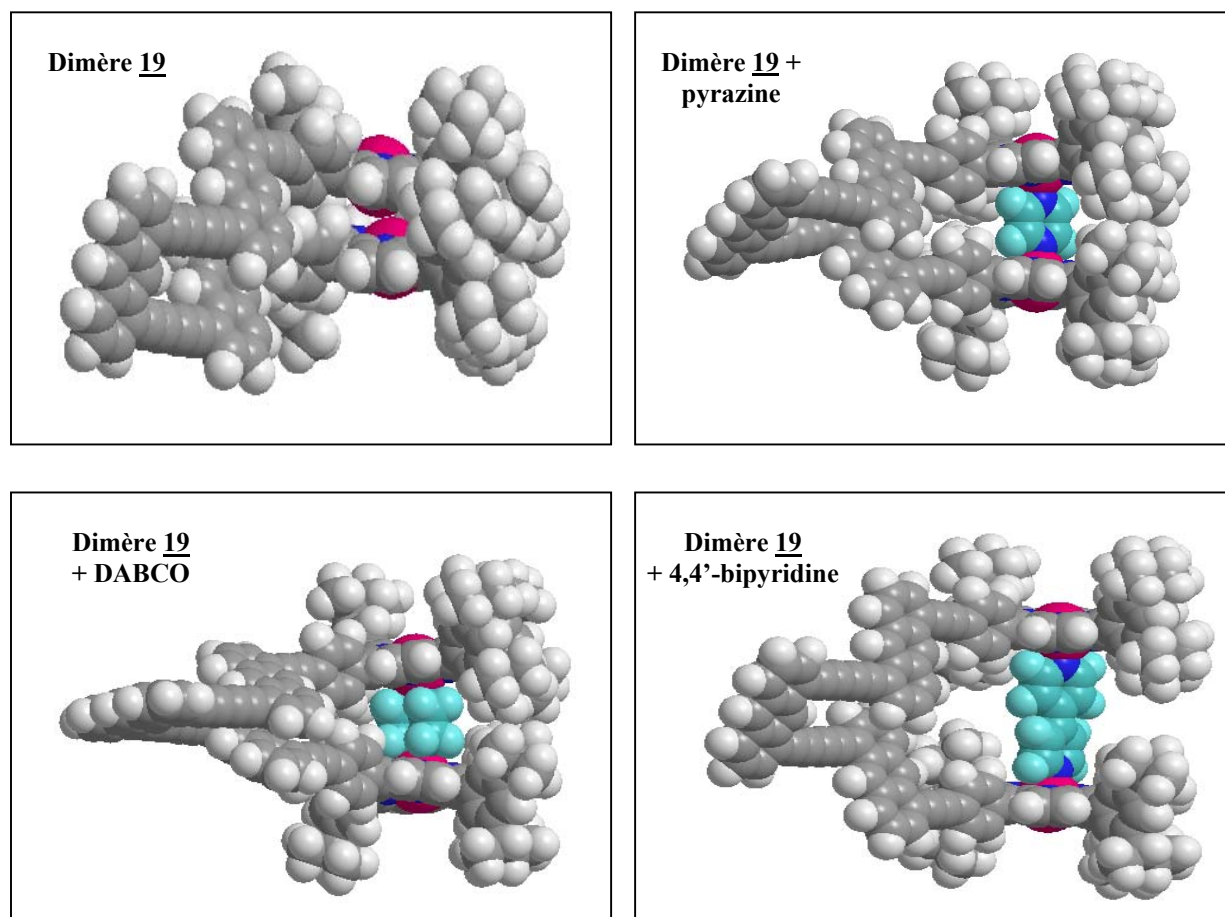


Figure II.22 : Images de Modélisation Moléculaire concernant les complexations étudiées.

Les images résultant des calculs théoriques indiquent la capacité du dimère à accueillir des hôtes de tailles variés. La taille de la cavité du dimère **19** à vide est de 4,5 Å. Les interactions de type π -stacking semblent gouverner et imposer une conformation écrasée à la molécule. Cette hypothèse est corroboré par le spectre RMN. En effet, la présence de deux systèmes AB pour les protons β -pyrroliques (au lieu d'un système AB et un singulet, profil type d'une porphyrine A₃B) constitue un profil RMN semblable à celui de la petite pince **A** décrite au Chapitre I. Les deux porphyrines de la pince **19** sont probablement maintenues dans

une conformation aplatie, similaire à la conformation de la petite pince **A**. Nous disposons ainsi d'une signature RMN indicatrice de la conformation de la pince **19**.

La pyrazine a une taille de 2,8 Å et peut être complexée par le dimère **19**. En effet, les mesures de modélisation indiquent que la taille de la cavité du dimère **19** après complexation de la pyrazine est de 7,4 Å.

Le DABCO a une taille quasi-similaire à la pyrazine, 2,7 Å. Après complexation la taille de la cavité, c'est à dire la distance entre les deux atomes de zinc du dimère **19**, est de 7,3 Å.

Pour la 4,4'-bipyridine, sa taille est trois fois plus grande (7,1 Å). La taille de la cavité du dimère **19** après complexation est de 11,6 Å.

Les calculs de Modélisation Moléculaire confirment donc la capacité du dimère **19** possède à accueillir des hôtes bidentates de tailles variées.

3 – Interprétations des résultats concernant les études de complexation.

Une série de complexations a été réalisée sur le dimère **19**. Des ligands bidentates commerciaux de tailles variées ont été utilisés dans le but de vérifier l'ajustement de la cavité en fonction de la taille de l'hôte présenté.

Les constantes d'associations ont été calculées pour les deux types de bandes du dimère **19** et la monoporphyrine de référence qui, par comparaison, peuvent donner des indications sur le comportement de la molécule. Les constantes d'association sont récapitulées dans le tableau suivant :

	PYRAZINE		DABCO		4,4'-BIPYRIDINE	
	Kass	Log Kass	Kass	Log Kass	Kass	Log Kass
DIMERE 19	8000	3,9	400000	5,6	40000	4,6
MONOMERE	500	2,6	25000	4,4	4000	3,6

Dans tous les cas, un ordre de grandeur est gagné pour l'association dimère **19** / ligand par rapport à l'association monomère de référence / ligand mettant en évidence un accroissement de la stabilité attribué à la préorganisation du dimère **19** pour les associations avec les trois ligands bidentates. Cette observation permet d'affirmer que le dimère **19** se comporte bien comme une pince capable d'accueillir des hôtes de tailles variées.

Dans cette partie, des complexations avec des produits commerciaux de taille allant de 2,7 Å à 7,1 Å ont été réalisées impliquant un ajustement de la cavité du dimère allant de 7,3 Å à 11,6 Å. Il est intéressant de voir si le dimère **19** est capable d'accueillir de gros ligands tels que des porphyrines. Etant donné que ces dernières sont également photo-actives des études de fluorimétrie ont été réalisées en collaboration avec le groupe du Dr. Lucia Flamigni du CNR de Bologne afin de visualiser un piégeage de l'émission de l'anthracène et des porphyrines de Zn (II).

IV- Etudes photophysiques du dimère 19.

D'abord, des études par fluorimétrie à l'état stationnaire ont été réalisées en collaboration avec le groupe du Dr. Lucia Flamigni du CNR de Bologne dans le but de vérifier si le dimère **19** possède des propriétés physicochimiques similaires à celles du petit dimère. Ensuite, des études de complexation par fluorométrie ont été effectuées afin d'étudier un éventuel transfert d'énergie de la partie anthracénique centrale vers les porphyrines de Zn (II) terminales, puis vers une porphyrine base-libre complexée.

1 – Etudes préliminaires réalisées par fluorométrie à l'état stationnaire.

Dans un premier temps, une étude du dimère **19** par fluorométrie à l'état stationnaire est réalisée. Dans un second temps, une étude de fluorimétrie est réalisée sur la complexation du dimère **19** avec la porphyrine de type A_2B_2 -*trans* **21** afin d'y mettre en évidence un piégeage de l'émission de l'anthracène et des porphyrines de Zn (II) par la porphyrine **21**.

Des mesures de fluorescence sont réalisées sur le dimère **19**, ainsi que sur les porphyrines 5,10,15,20-tétra-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrine de Zn (II) (tdtbbpor Zn) et 5,15-bis-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-10,20-di-pyridin-4-yl-porphyrine base-libre (A_2B_2 -*trans*).

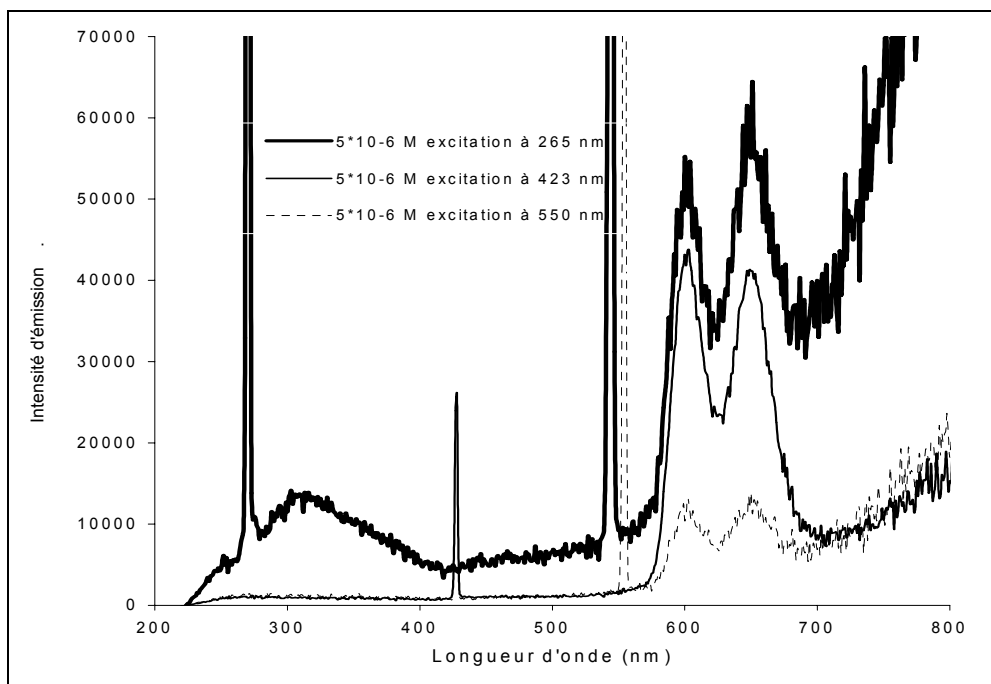


Figure II.23 : Spectres d'émission du dimère **19** après excitation à 265 nm (trait épais), 423 nm (trait fin) et 550 nm (pointillés). $[C] = 5 \cdot 10^{-6}$ M.

Les mesures sont faites à une concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ M. La pince **19** est excitée sélectivement à 265 nm, c'est à dire qu'une irradiation sélective dans la bande d'absorption de la partie anthracénique est réalisée. Les spectres d'émission enregistrés sont représentés **Figure II.23**.

Le spectre en bleu, enregistré pour une longueur d'onde d'excitation de 265 nm où seule la partie anthracénique absorbe, montre une bande d'émission de la partie anthracénique à 315 nm, ainsi que deux bandes de fluorescence à 598 nm et 649 nm correspondant aux deux porphyrines terminales métallées du dimère **19**.

Ces deux dernières bandes d'émission, correspondant aux porphyrines, montrent qu'il y a transfert d'énergie depuis l'anthracène vers les porphyrines.

Une irradiation dans la bande de Soret (423 nm) et dans les bandes Q (550 nm) provoque l'apparition de deux bandes d'émission à 598 nm et 649 nm. Ceci signifie qu'une excitation de la porphyrine provoque une émission de cette dernière et qu'aucun transfert d'énergie n'a lieu des porphyrines vers l'unité anthracénique. Ce type de transfert n'était pas attendu puisque le premier état excité singulet de l'anthracène est plus haut que le premier état excité singulet de la porphyrine. Les travaux déjà réalisés sur le dimère **A** ont permis d'argumenter cette hypothèse puisque le premier état excité singulet de l'anthracène est de 4,64 eV et que le premier état excité singulet du dimère **A** est de 2,09 eV. Etendre le système

conjugué anthracénique diminue certes le niveau d'énergie de l'état excité de cette partie, mais pas au point de le faire passer au-dessous du niveau de l'état excité des porphyrines.

Des études de fluorimétrie plus poussées vont être réalisées sur le dimère **19** ainsi que sur des complexations entre le dimère **19** et trois porphyrines de type A₂B₂ base-libre.

2 – Etudes photophysiques concernant la pince **19**.

Les études photo-physiques de **19** et de différents complexes avec des bases bidentates de tailles variées ont été réalisées en collaboration avec l'équipe du Dr Lucia Flamigni à Bologne. Des études ont notamment été réalisées sur le dimère étendu **19** et sur trois dipyrindyl porphyrines base-libre : les porphyrines **21** et **22** ainsi qu'une porphyrine base-libre **35** disponible au laboratoire. Les molécules qui font l'objet de ces études sont représentées **Figure II.24**.

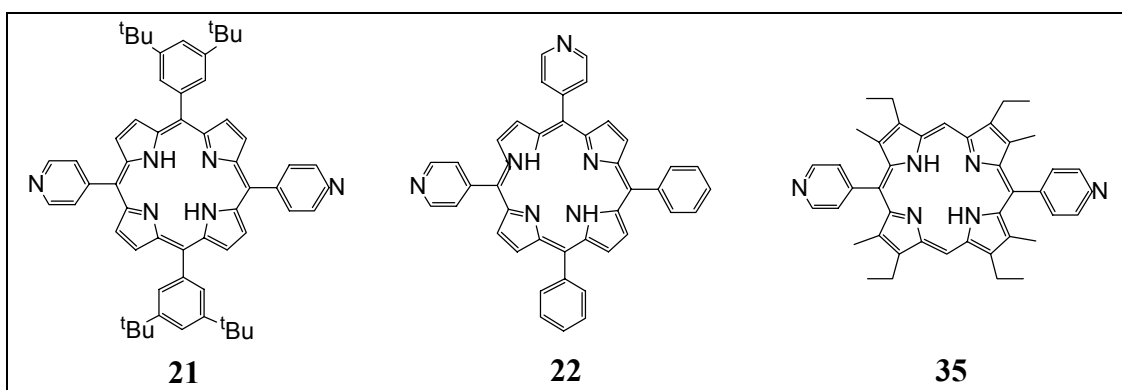


Figure II.24 : Hôtes porphyriniques utilisés pour les études photophysiques.

A – Etude de fluorescence sur la pince **19**.

Du point de vue physico-chimique, en première approximation, la pince **19** peut être considérée comme deux entités porphyriniques de Zn(II) (la 5,10,15,20-tétra-di-*tert*-butylphényl-porphyrine de Zn(II), **ZnP**) connectées à deux entités 1,5-di-triéthylsilyléthynyl-anthracène **8** elles-mêmes liées à une unité 1,8-diéthynyl-anthracène **3**.

Le spectre d'absorption de la pince étendue **19** est représenté **Figure II.25**. Il est comparé avec celui du modèle porphyrinique **ZnP** ainsi qu'avec le cumul de l'absorption de deux entités **8** et d'une entité **3**, lequel représente la contribution de l'absorbance de l'unité anthracénique. Deux conclusions peuvent être tirées du spectre d'absorption de **19**: a) le chromophore porphyrinique absorbe toute la lumière excepté vers 380 – 390 nm où l'unité anthracénique absorbe 50% de la lumière, b) le spectre d'absorption de **19** ne correspond pas à la superposition des différents entités constitutrices de la molécule **19**, la principale différence consistant en l'élargissement de la bande de Soret des porphyrines de Zn (II), mais aussi en une modeste baisse des coefficients d'absorption de la bande de Soret et des bandes Q et en l'apparition d'une nouvelle bande à 450 nm.

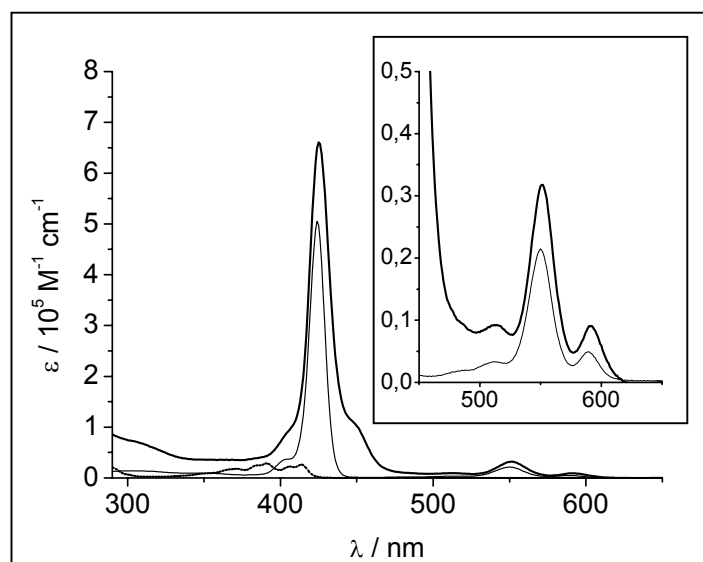


Figure II.25 : Spectre d'absorption de la bis-porphyrine **19** (en trait gras) comparé à de celui de la porphyrine de zinc **ZnP** (en trait plein) et celui des composés anthracéniques obtenu par addition des coefficients d'absorption de **3** et de deux fois **8** (en pointillés).

Le spectre d'émission de **19** est similaire à celui de la porphyrine de référence **ZnP** avec un rendement quantique d'émission similaire de 0,08. Le rendement quantique de fluorescence de **19** reste identique lorsque **19** est excité à 383 nm, là où 60% de la lumière est absorbée par la partie anthracénique, ou à 551 nm, là où toute la lumière est absorbée par les porphyrines. Une solution de pince **19** de concentration 10^{-6} M est excitée à 383 nm et est comparée à une solution contenant un mélange de **3** (10^{-6} M) et de **8** ($2 \cdot 10^{-6}$ M), ainsi qu'à une solution de

ZnP (10^{-6} M). Les mesures, représentées **Figure II.26**, montrent que dans **19**, l'émission due à l'anthracène est totalement piégée alors que l'émission de la porphyrine est accrue.

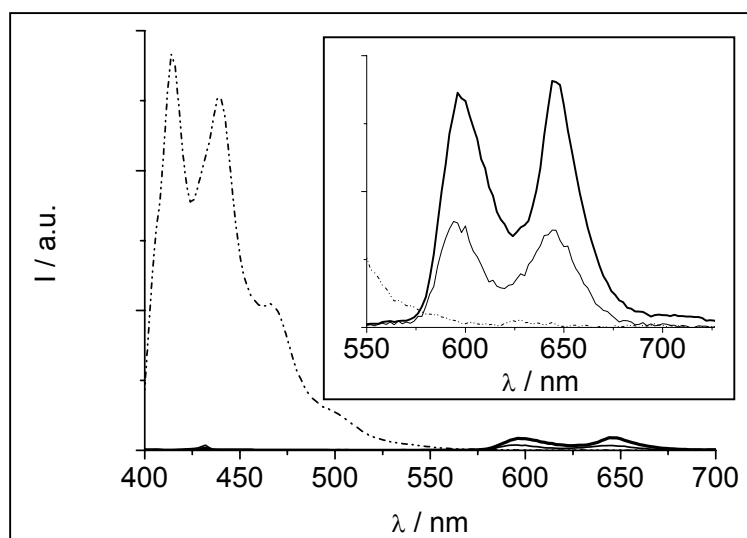


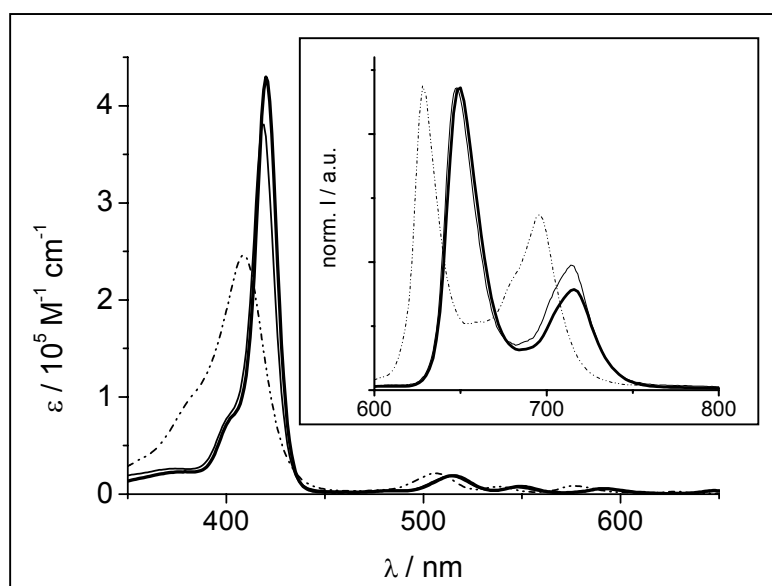
Figure II.26 : Spectre d'émission dans le toluène des solutions de **19** (en gras), de **ZnP** (en trait plein) et d'un mélange de **3** et **8** (en pointillés) excités à 383 nm. La concentration des composés sont de 10^{-6} M pour **19** et **3** et de $2 \cdot 10^{-6}$ M pour **ZnP** et **8**.

Ces points indiquent un transfert d'énergie intramoléculaire extrêmement efficace de la partie anthracénique vers les porphyrines terminales dans le dimère **19**. Le temps de vie de luminescence pour le dimère **19** (2,0 ns à 298°K et de 3 ns à 77°K) est très similaire à celui de la porphyrine **ZnP** (2,3 ns à 298°K et 2,6 ns à 77°K). Ceci indique qu'en dépit de quelques perturbations, le chromophore garde des propriétés typiques des porphyrines. Le transfert d'énergie dans le dimère **19** se produit de l'anthracène vers les porphyrines avec une constante de vitesse supérieure à $5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

B – Etudes de complexation.

L'élaboration d'un assemblage non covalent représente un important challenge en relation avec la photosynthèse et des matériaux moléculaires fonctionnels. Le dimère **19** possède un remarquable degré de flexibilité, ce qui permet la complexation de porphyrines dans la cavité. Les complexations des porphyrines **21**, **22** et **35** par la pince **19** ont été étudiées par

spectroscopies d'absorption UV-visible et fluorimétrie. **La Figure II.27** représente le spectre d'absorption des dipyridyl-porphyrines **21**, **22** et **35**.



La Figure II.27 Spectres d'absorption et d'émission (petit graphique) dans le toluène de **21** (en trait gras), **22** (en trait plein) et **35** (en pointillés).

Les complexations des trois dipyridyl-porphyrines par la pince **19** sont effectués dans le toluène dans le but de calculer les constante d'association pour chaque complexe. La complexation de la porphyrine **22** par la pince **19** est représentée **Figure II.29**.

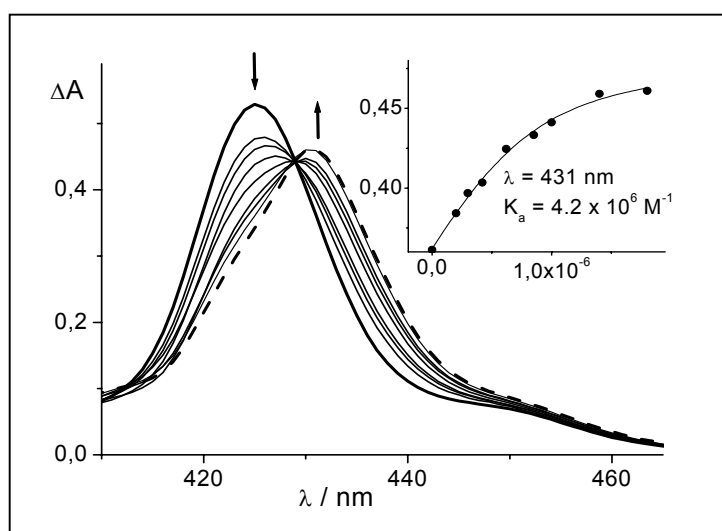


Figure II.28 : Etudes de complexation de la porphyrine **22** par la pince **19** (bande de Soret) par spectroscopie UV-visible.

Des constantes d'association de l'ordre de 10^6 M^{-1} ont été trouvées. Les valeurs des constantes d'associations sont résumées dans le **Tableau II.1**. Ces constantes d'association sont supérieures de deux ordres de grandeur par rapport à la constante d'association de **19** avec une simple pyridine, montrant que chaque dipyridyl-porphyrine s'insère au sein de la cavité bis-porphyrinique. D'autre part, ces constantes d'association sont plus faibles de près d'un ordre de grandeur par rapport à la constante d'association de **19** avec un hôte 4,4'-bipyridine, ce qui peut être rationalisé si l'on considère la structure des complexes formés.

		Kass (M^{-1})	Moyenne Kass (M^{-1})	Log Kass
Pyridine	Absorption	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	4,3
	Emission	$2 \cdot 10^4$		
4,4'-bipyridine d(N-N) = 7,1 Å	Absorption	$3,8 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^7$	7,6
	Emission	$3,9 \cdot 10^7$		
21 d(N-N) = 16 Å	Absorption	$2 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$	6,2
	Emission	$1,4 \cdot 10^6$		
22 d(N-N) = 11 Å	Absorption	$1,0 \cdot 10^6$	$9,0 \cdot 10^5$	6,0
	Emission	$8,0 \cdot 10^5$		
35 d(N-N) = 35 Å	Absorption	$4,2 \cdot 10^6$	$4,7 \cdot 10^6$	6,7
	Emission	$5,2 \cdot 10^6$		

Tableau II.1. Tableau donnant la valeur de la constante d'association, dans le toluène, à 25°C , entre les différentes bases et le dimère **19**, déterminée soit par spectroscopie d'absorption électronique (absorption) soit par fluorimétrie (émission).

Les porphyrines **21** et **35** possèdent une distance azote-azote de 16 Å tandis que la distance azote-azote dans la porphyrine **22** n'est que de 11 Å. La longueur de la liaison zinc-azote dans le complexe supramoléculaire quant à elle est de 2,3 Å, ce qui implique une certaine distorsion de la structure de la pince **19** lors de la formation des complexes supramoléculaires (**Figure II.29**).

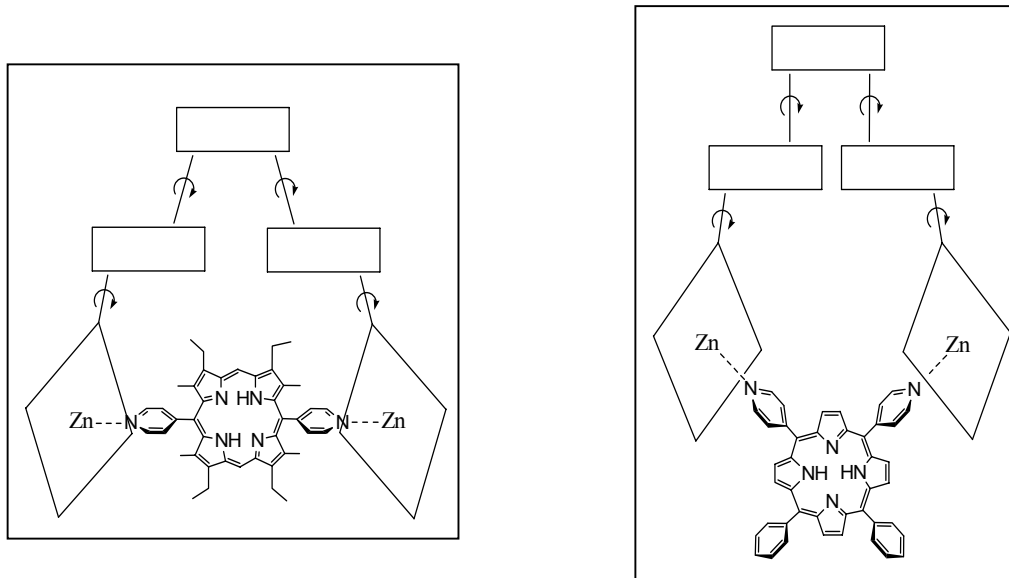


Figure II.29 : Différents modes de coordination de la pince **19** avec les dipyriddy-porphyrines.

En effet, la porphyrine **22** possède la taille la plus appropriée à la complexation entre les deux porphyrines du dimère **19**. Par contre, la géométrie de coordination pour cette porphyrine est forcément déformée ce qui résulte en une baisse de la stabilité du complexe formé et donc en une constante d'association plus faible que celle observée avec la 4,4'-bipyridine.

Dans le cas des porphyrines **21** et **35**, de tailles supérieures à celle de la cavité du dimère **19**, la complexation se fait selon une géométrie optimale mais nécessite une déformation de la cavité de la bis-porphyrine. C'est cette déformation qui provoque une baisse de la stabilité du complexe formé et donc en une constante d'association plus faible que celle observée avec la 4,4'-bipyridine.

C – Transfert d'énergie photo-induit dans les complexes supra-moléculaires.

Les transferts d'énergie photo-induits dans les complexes formés par la pince **19** et les différentes dipyriddy-porphyrines base-libre **21**, **22** et **35** ont été caractérisés. Lors d'ajout de porphyrines **21** ou **22** à du dimère **19**, c'est à dire lors de la formation de complexes, l'émission des porphyrines de Zn(II) du dimère est piégée, **Figure II.30**, alors que l'émission de la porphyrine base-libre complexée se trouve accrue.

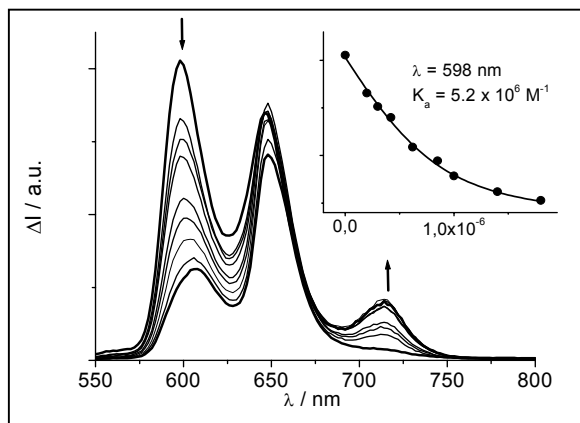


Figure II.30 : Etudes de complexation de la porphyrine **22** par la pince **19** (bandes Q) par fluorimétrie.

L'efficacité du transfert d'énergie photo-induit représenté **Figure II.31**, est de 98% dans le cas du complexe supramoléculaire **19/21** et **19/22**, et de 95% pour le complexe **19/35**.

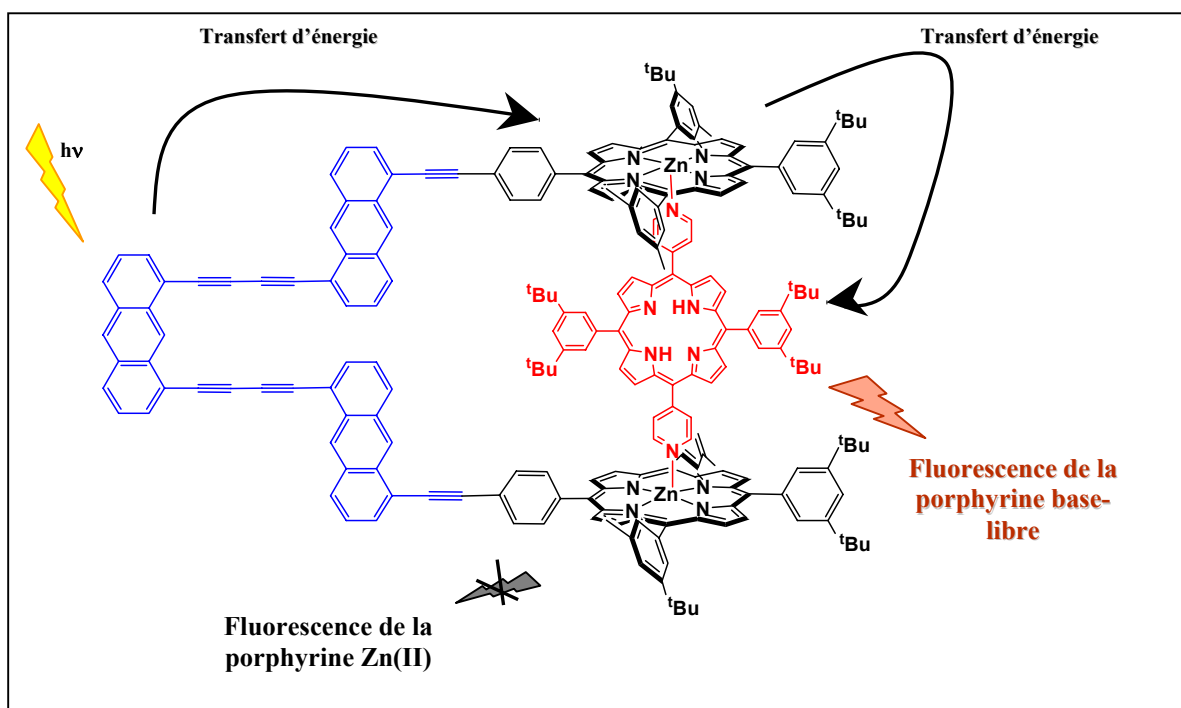


Figure II.31 : Transfert d'énergie photo-induit au sein du dimère **19**.

Conclusion.

Dans ce chapitre, l'ajustement de la cavité du dimère **19** a été prouvé par des études photo-physiques. En effet, la spectroscopie UV-visible a permis de mettre en évidence la complexation d'hôtes de tailles variées par le dimère **19**. Les constantes d'association ont ainsi pu être déterminées, mettant en évidence un gain de stabilité du complexe supramoléculaire formé par rapport à une monoporphyrine de référence. Ceci est attribué à la préorganisation cofaciale du dimère **19**. Les études de fluorescence ont également permis de déterminer les constantes d'association du dimère **19** avec les différentes bases bidentates étudiées. Par ailleurs, un transfert d'énergie intramoléculaire photo-induit très efficace de la partie anthracénique vers la porphyrine complexé a pu être déterminé.

CHAPITRE III

Vers l'élaboration de fils moléculaires rigides.

Dans les antennes collectrices d'énergie lumineuse du système photosynthétique, les chlorophylles des pigments collecteurs de photons sont disposées en cercle, parallèlement les unes aux autres, au sein de complexes polypeptidiques les maintenant en place. Réussir à organiser les porphyrines selon un modèle semblable au système naturel peut permettre de savoir si l'orientation des chlorophylles au sein des complexes collecteurs joue un rôle prépondérant dans l'efficacité des systèmes naturels à réaliser un transfert d'énergie rapide avec un minimum de pertes.

Afin de se rapprocher du système naturel, deux des principaux thèmes de recherche du laboratoire s'articulent autour de l'élaboration de fils moléculaires à squelette polypeptidiques et la synthèse de multiporphyrines arborescentes simulant les modèles des antennes collectrices d'énergie lumineuse du système photosynthétique.

Dans le but d'apporter de nouvelles informations concernant ces deux axes de recherche, un nouveau type de système de fils moléculaires a été imaginé. En effet, dans les dimères de porphyrines reliés par des unités anthracéniques (dimère **A** et dimère **19**), les porphyrines sont maintenues en position parallèle les unes aux autres. C'est pourquoi, la synthèse d'une série de trimères de porphyrines maintenues en position cofaciale par un espaceur anthracénique est envisagée pour élaborer des fils moléculaires rigides et non pas flexibles comme c'est le cas pour les multiporphyrines à squelette polypeptidique. La série de trimères est représentée **Figure III.1**.

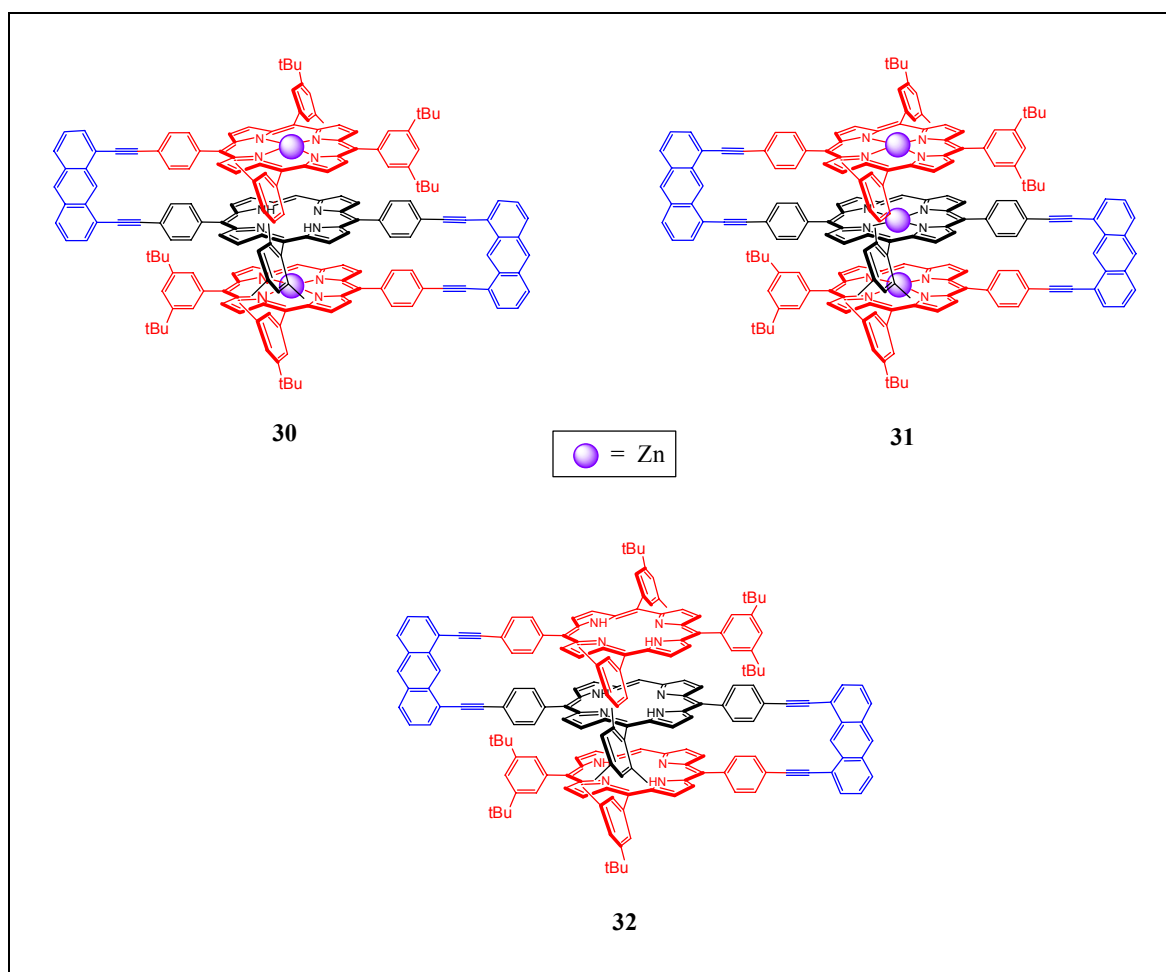


Figure III.1 : Représentation des trois trimères **30**, **31**, **32**.

Les dimères **A** et **19** ont des propriétés intéressantes laissant supposer que ces fils auront des propriétés similaires.^[37-40] Toutefois, compte tenu de la difficulté de manipulation du dimère **19** dont l'espaceur central est de type trisanthracénique, le squelette de ces fils moléculaires choisi est de type monoanthracénique.

I. Stratégie de synthèse.

La voie de synthèse de ces trois trimères consiste en l'assemblage convergent de deux synthons porphyriniques. La rétrosynthèse de ces trois trimères est la même mais, les conditions des différents couplages ne sont pas identiques selon l'utilisation de porphyrines métallées ou non.

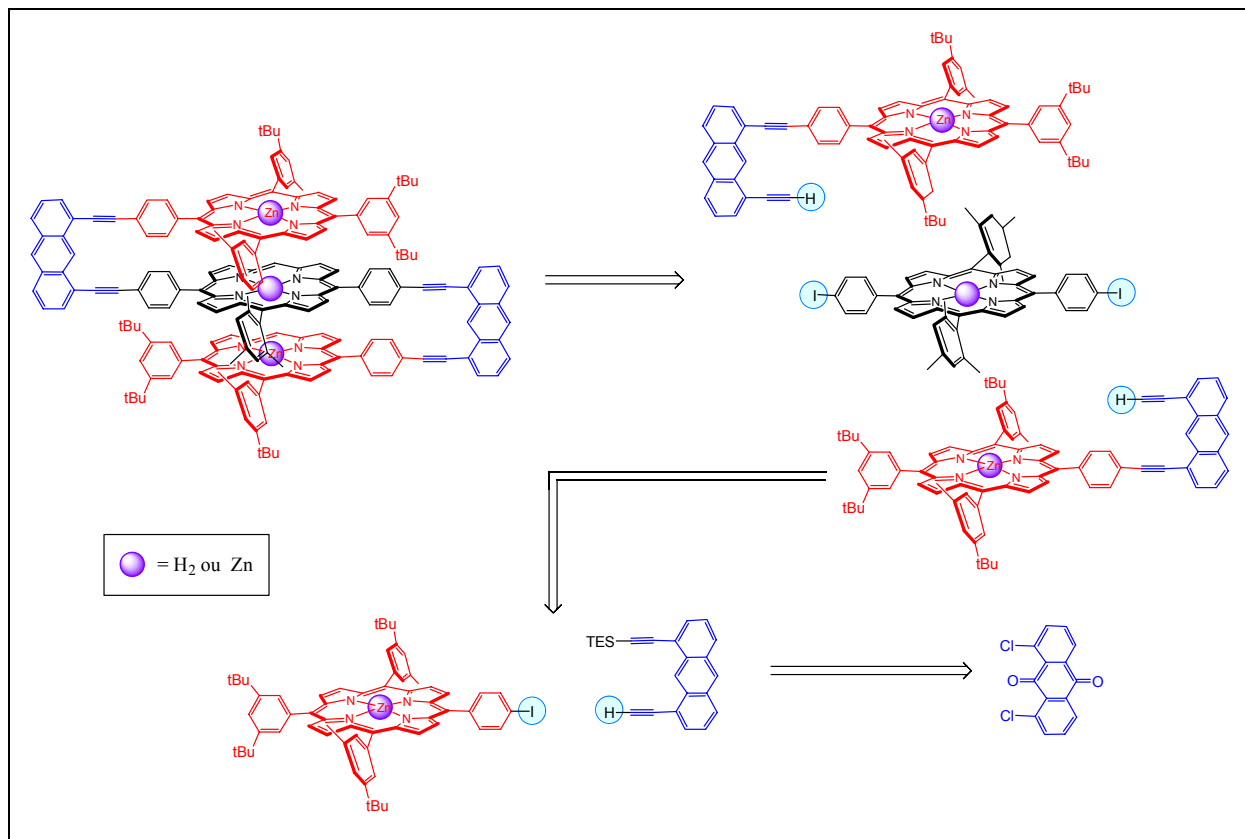


Figure III.2 : Rétrosynthèse des trimères.

La rétrosynthèse consiste à greffer deux bras porphyriniques sur une porphyrine A_2B_2 -*trans* métallée ou non selon les cas.

La porphyrine centrale est obtenue en deux étapes à partir du pyrrole et du mésitylaldéhyde par le biais du dipyrrométhane correspondant.

Les bras porphyriniques proviennent de l'assemblage d'une porphyrine de type A_3B , métallée ou non, avec un dérivé anthracénique monoprotégé, obtenu en trois étapes à partir du produit commercial : la 1,8-dichloroanthraquinone.

II – Synthèse de l'espaceur anthracénique.

La synthèse de l'espaceur anthracénique consiste à modifier les fonctions de départ de la 1,8-dichloroanthraquinone. En effet, il s'agit, après réduction, de remplacer les deux chlores par deux fonctions acétyléniques en vue d'assembler l'espaceur central et deux « bras » du trimère en utilisant les conditions classiques du couplage de Sonogashira.

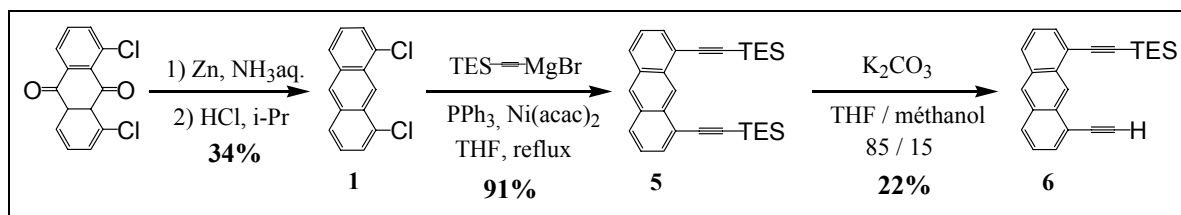


Figure III.3 : Synthèse de l'espaceur anthracénique **6**.

1 - Formation du 1,8-di-(triéthylsilyléthynyl)-anthracène **5**.

La réduction du produit commercial, la 1,8-dichloroantraquinone, est décrite dans le Chapitre I. Le produit **1** obtenu, contenant deux atomes de chlore, est traité par un organomagnésien pour conduire au dérivé anthracénique diprotégé **5**.

La préparation et l'utilisation d'un organomagnésien nécessitent un travail dans des conditions anhydres et sous atmosphère inerte.^[48] C'est pourquoi, il est absolument impératif de flamber le matériel afin d'éliminer toute trace d'eau dans le montage.

A - Préparation du magnésien.

Le magnésien est obtenu par addition du bromure d'éthylmagnésium sur du triéthylsilylacétylène dans du THF fraîchement distillé sur sodium. La réaction se passe à 0°C et après 45 minutes le réactif est prêt pour être ajouté au composé **1**.

B – Obtention du dérivé anthracénique protégé **5**.

Le magnésien est ajouté à une solution contenant le composé **1** dissous dans du THF distillé sur sodium en présence de quantité catalytiques de triphénylphosphine (PPh₃) et de nickelacétylacétonate Ni(acac)₂. Le mélange est porté à reflux et l'évolution de la réaction est suivie par plaques de chromatographie sur couche mince (CCM).

Après trois jours, la réaction est terminée, le solvant est évaporé et le résidu jaune à l'aspect de fromage fondu est dissous dans le dichlorométhane dans le but de subir trois lavages au NH₄Cl saturé. Après évaporation du solvant, le solide jaune est purifié sur colonne de silice et le produit **2** désiré est obtenu avec un rendement de 91%.

Il s'agit ici d'une réaction de substitution aromatique nucléophile et plus particulièrement d'un couplage carbone-carbone au moyen d'un métal de transition.

2 - Obtention du (1-éthynyl-8-triéthylsilyl)anthracène 6.

Cette étape consiste à déprotéger le composé anthracénique **5** en utilisant une base telle que K_2CO_3 dans un mélange THF / méthanol (85/15). Comme nous voulons déprotéger une seule fonction silylée de **5**, 4 équivalents de K_2CO_3 sont utilisés. Etant donné que la réaction est statistique, il est inévitable d'avoir trois produits de réaction. En effet, selon les statistiques, il va y avoir formation du produit entièrement déprotégé (25%), du produit monodéprotégé (50%, car il y a deux fonctions) et du produit non déprotégé (25%). La difficulté de cette étape réside dans le fait qu'il faut surveiller la réaction pour pouvoir être le plus optimal possible puisqu'il s'agit d'arrêter la réaction quand le produit mono protégé est largement majoritaire par rapport aux deux autres. Afin d'obtenir le rendement le meilleur possible, la réaction ne doit pas aller trop vite. C'est pourquoi, la proportion de méthanol dans le mélange de solvants est revue à la baisse puisque c'est ce dernier qui influe sur la réactivité de la réaction.

La réaction peut ainsi être arrêtée au bon moment et après la filtration du carbonate de potassium, la solution est lavée avec une solution saturée de NH_4Cl puis à l'eau. Le solvant est évaporé et le résidu jaune est filtré sur colonne de chromatographie de silice. Malgré le clivage du groupe protecteur, la séparation du produit monoprotégé du produit diprotégé est très délicate compte-tenu de la polarité très proche de ces deux composés. Toutefois, après de nombreuses colonnes, le produit **6** est isolé avec 22% de rendement, sachant que le rendement maximal pour le composé **6** ne peut être supérieur à 50%.

Le spectre RMN du proton montre que les pics correspondants aux groupes protecteurs sont toujours présents mais ne comptent que pour la moitié des protons des groupes protecteurs du produit de départ **5**. Ceci signifie bien qu'il y a eu perte d'un groupement protecteur de la molécule **5**. De plus l'apparition d'un singulet aux environs de 3,6 ppm indique que le groupe protecteur a bien disparu et qu'il a été remplacé par un proton acétylénique comptant pour une intégration d'un proton.

Le (1-éthynyl-8-triéthylsilyl)-anthracène, obtenu en trois étapes à partir du produit commercial la 1,8-dichloroanthraquinone, est prêt pour être couplé à la porphyrine A_3B base libre **14** ou à la porphyrine A_3B métallée au zinc **15** pour fabriquer les deux types de bras des trimères, à savoir un bras dont la porphyrine est base libre et un bras dont la porphyrine est métallée au Zn (II).

III - Synthèse et caractérisation des bras porphyriniques des trimères.

Selon le type de trimère à synthétiser les bras porphyriniques ne sont pas les mêmes. Pour le trimère mixte et le trimère entièrement métallé, les bras comportent une porphyrine métallée tandis que pour le trimère totalement base-libre les bras porphyriniques ne comportent aucun métal.

1 - Synthèse du bras porphyrinique **27** porteur d'une porphyrine base-libre

Cette synthèse, décrite **Figure III.4**, consiste à greffer l'espaceur anthracénique monoprotégé **6** sur la porphyrine base-libre **14** par couplage de Sonogashira classique, puis à déprotéger le bras **26** obtenu afin de pouvoir le greffer sur la porphyrine centrale.

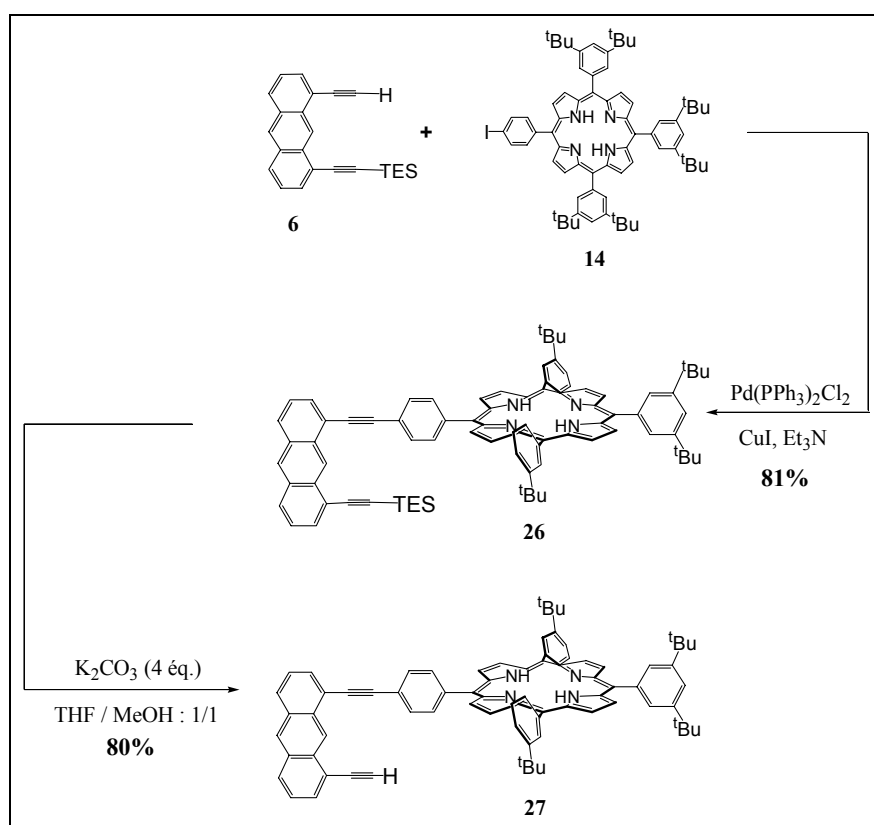


Figure III.4 : Synthèse du bras porphyrine base-libre **27** par déprotéction du bras base-libre silylé **26**.

A – Synthèse du bras porphyrinique **26** protégé.

Le bras porphyrinique **26** est obtenu par couplage de Sonogashira.^[60] Cette réaction consiste à coupler un acétylène terminal avec un aromatique halogéné par catalyse homogène au palladium (0) en présence de cuivre (I). La réaction s'effectue dans des conditions douces, grâce au co-catalyseur CuI dans les solvants aminés et sous atmosphère contrôlée d'argon. La présence d'un solvant amine comme la triéthylamine (NEt₃) est indispensable et il est absolument nécessaire de la dégazer afin d'éviter l'oxygène dans le milieu réactionnel. En effet, l'oxygène favorise un couplage dit « homocouplage » entre deux acétylènes.

En pratique, un équivalent de porphyrine **14** et un équivalent de dérivé anthracénique **6** sont placés sous argon dans un bicol. La triéthylamine dégazée est ajoutée au mélange en présence de quantités catalytiques de Pd(PPh₃)₂ (2,5% en mol) et d'iodure de cuivre (CuI) (5% en mol). Le début de la réaction est signalé par le changement de couleur du milieu réactionnel qui, de couleur initiale violette devient progressivement brun sale.

L'avancement de la réaction est suivi par plaques de CCM de silice. Après quelques heures de réaction, une nouvelle espèce porphyrinique apparaît ainsi qu'une nouvelle tache visible à la lampe Ultra-Violet.

La réaction est alors laissée sous agitation et sous argon tant que les produits de départ sont encore présents dans le mélange. Une fois les produits de départ disparus, la réaction est arrêtée et la triéthylamine est évaporée. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane et la solution est lavée à l'aide de Na₂S₂O₃ à 0,35 M qui consiste à capter l'iode éventuellement libérée pendant la réaction. Un deuxième lavage à l'EDTA dissodium 2% est effectué dans le but de complexer le cuivre et le palladium présents en solution. Le troisième lavage est pratiqué à l'aide d'une solution de NH₄Cl saturé qui permet de rétablir la neutralité de la solution. Enfin, afin d'éliminer les éventuels sels formés, un dernier lavage à l'eau est pratiqué.

Le brut obtenu est purifié sur une colonne de chromatographie de silice et le produit **26** est isolé avec 81% de rendement puis caractérisé par spectroscopie RMN du proton.

Afin de pouvoir assembler les « bras » sur une porphyrine centrale, il faut déprotéger le bras porphyrinique **26**.

B – Obtention du bras 27 par déprotection de 26.

La déprotection de **26** se fait dans les conditions douces et classiques en présence de K_2CO_3 (4 éq.) dans un mélange THF / méthanol (1/1). La réaction, qui se déroule à température ambiante et sous argon, est contrôlée par plaques de CCM de silice.

Après deux heures de réaction, une nouvelle espèce porphyrinique apparaît, mais la réaction évolue lentement. 4 équivalents de K_2CO_3 sont alors ajoutés et quand le produit de départ a entièrement réagi, la réaction est arrêtée, le solvant évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane, puis lavé par une solution de NH_4Cl saturé et à l'eau.

Le brut est filtré sur colonne de chromatographie de silice et le bras déprotégé **27** est obtenu avec 80% de rendement. **27** est caractérisé par spectroscopie RMN du proton puis des mesures par spectroscopie d'absorption électronique sont réalisées.

C – Caractérisation des deux bras 26 et 27 obtenus.

- **Caractérisation par spectroscopie RMN du proton des deux porphyrines 26 et 27.**

Les deux bras sont caractérisés par spectroscopie RMN du proton à température ambiante.

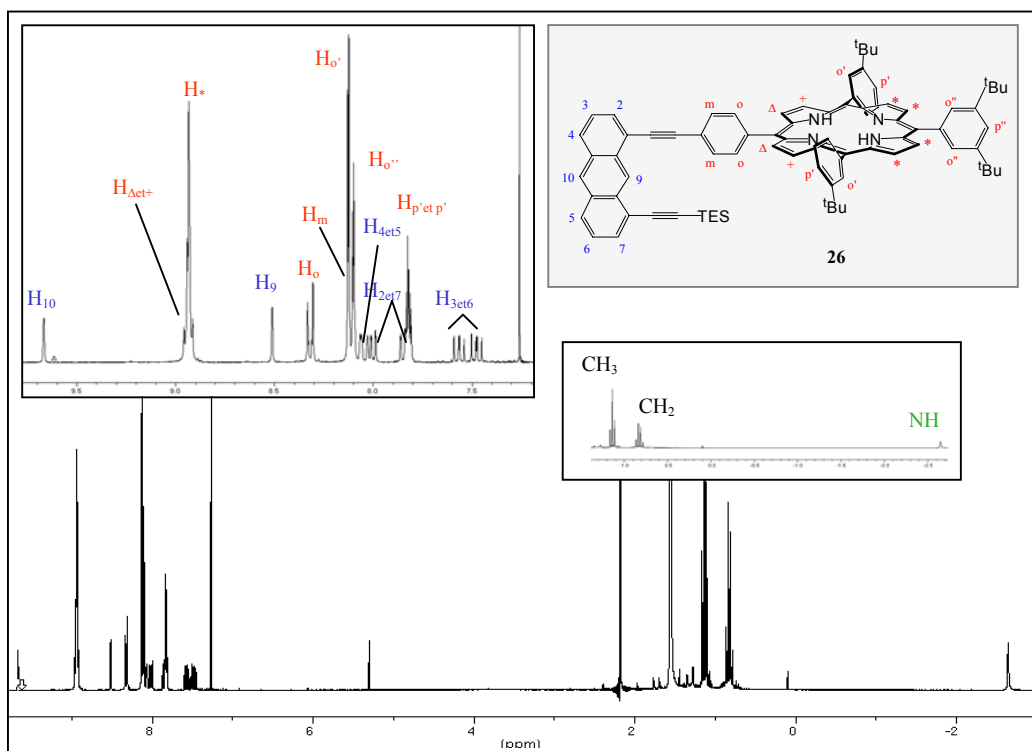


Figure III.5 : Spectre RMN du proton 300 MHz dans le chloroforme du bras protégé **26**.

Le spectre RMN du proton, du bras déprotégé **27** montre un profil quasi-identique au bras protégé **26**, représenté **Figure III.5**, à l'exception de la disparition du triplet intégrant pour 9 protons à 1,13 ppm et du quadruplet intégrant pour 6 protons à 0,80 ppm. Ces deux signaux correspondent respectivement aux protons de -CH₃ et de -CH₂.

De plus, un singulet intégrant pour un proton apparaît à 3,75 ppm. Ce signal, correspondant au proton acéthylénique confirme la formation de l'acétylène.

Le spectre RMN du proton permet de confirmer que le clivage du groupement silylé.

2 - Synthèse du bras porphyrinique **29** dont la porphyrine est métallée au zinc (II).

Le bras porphyrinique **29** est obtenu en deux étapes par métallation du bras protégé **26**, dont la porphyrine est base-libre, puis par déprotection du produit **28** obtenu.

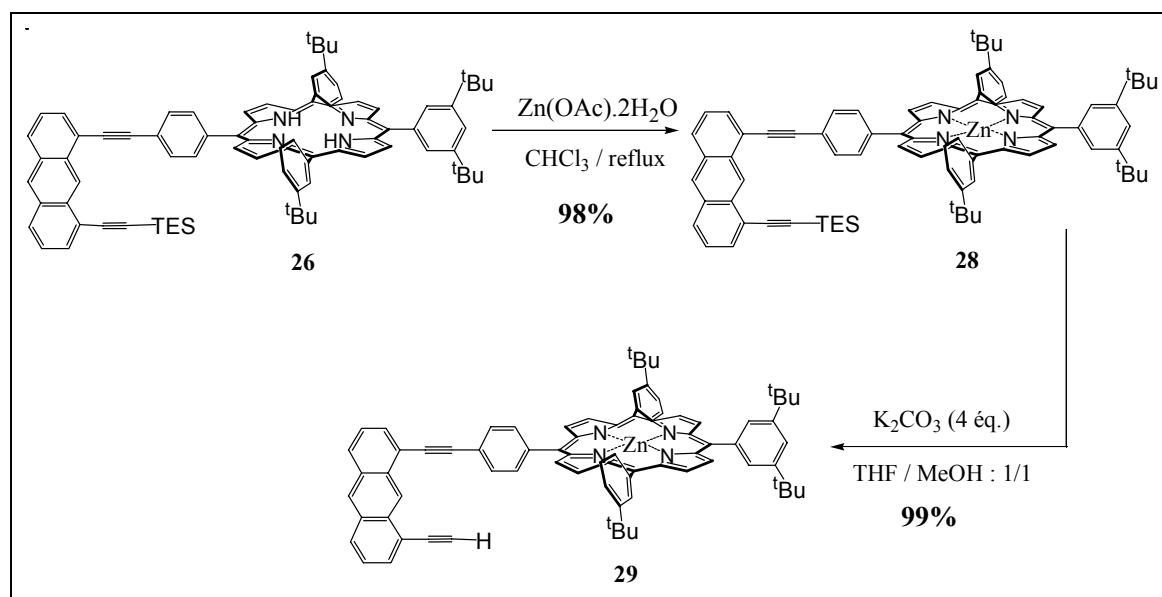


Figure III.6 : Synthèse du bras porphyrinique **29** métallé à partir du bras **26** base libre.

A - Métallation du bras porphyrinique base-libre **26**.

La métallation du bras porphyrinique **26** consiste à chauffer à reflux, dans du chloroforme, la porphyrine base-libre **26** en présence de 2 équivalents de diacétate de zinc dihydraté (Zn(OAc)₂·2H₂O).^[20]

L'évolution de la réaction est suivie par plaques de silice de chromatographie sur couche mince (CCM). Le suivi par CCM permet de savoir si la métallation est totale ou non, car la porphyrine base-libre et la porphyrine métallée correspondante ont des rétentions frontales très différentes dans un mélange cyclohexane / dichlorométhane (70/30). La réaction est arrêtée lorsque le produit de départ **26** a entièrement disparu dans la solution. Le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane et la solution est lavée à l'eau dans le but d'éliminer le restant de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Après évaporation de la phase organique, le brut résiduel est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine. Le rendement de la métallation est de 85% et le produit **28** obtenu est caractérisé par spectroscopies RMN du proton et UV-visible.

B –Déprotection de 28 et formation du bras métallé déprotégé 29.

La déprotection de **28** se fait dans les conditions douces et classiques en présence de K_2CO_3 (4 éq.) dans un mélange THF / méthanol (1/1). La réaction, qui se déroule à température ambiante et sous argon, est contrôlée par plaques de CCM de silice.

Après deux heures de réaction, une nouvelle espèce porphyrinique apparaît, mais la réaction évolue lentement. 4 équivalents de K_2CO_3 sont alors ajoutés et quand le produit de départ a entièrement réagi, la réaction est arrêtée, le solvant évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane, puis lavé par une solution de NH_4Cl saturé et ensuite à l'eau.

Le brut est filtré sur colonne de chromatographie de silice et le bras déprotégé **29** est obtenu avec 80% de rendement. Le produit déprotégé obtenu **29** est caractérisé par spectroscopie RMN du proton puis des mesures par spectroscopie d'absorption électronique sont réalisées dans le but de calculer les coefficients d'extinction molaire des deux composés.

C – Caractérisation des deux bras 28 et 29 obtenus.

- **Caractérisation par spectroscopie RMN du proton des deux porphyrines 28 et 29.**

Le bras porphyrinique métallée au Zn (II) **28** présente un profil identique à celui du produit de départ, le bras porphyrinique base-libre **26**, à l'exception de la disparition du singulet situé à $-2,65$ ppm. Ceci constitue la preuve de la métallation de la molécule **28**.

Les deux bras sont caractérisés par spectroscopie RMN du proton à température ambiante. Le spectre RMN du proton, du bras déprotégé **29** montre un profil quasi-identique au bras protégé **28** à l'exception de la disparition du triplet intégrant pour 9 protons à 1,13 ppm et du quadruplet intégrant pour 6 protons à 0,81 ppm. Ces deux signaux correspondent respectivement aux protons de $-CH_3$ et de $-CH_2$.

A 3,74 ppm, un singulet intégrant pour un proton apparaît. Ce signal confirme la présence de l'acétylène.

Le spectre RMN du proton permet de confirmer que le **28** a bien été déprotégé.

- **Caractérisation par spectroscopie UV-visible des bras 28 et 29.**

Les mesures sont effectuées dans le dichlorométhane et à température ambiante. Deux solutions de porphyrine **28** et **29** dans le dichlorométhane et de deux concentrations différentes - 10^{-5} M et 10^{-6} M - sont préparées. Il s'agit ensuite d'ajuster les solutions pour que l'absorbance maximale des bandes étudiées soit dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert, entre 0,1 et 1.

De ces mesures, le coefficient d'extinction molaire ϵ peut être aisément calculé pour chaque bande caractéristique de la porphyrine **28**. Ainsi, l'enregistrement du spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **28** montre bien la présence d'une bande de Soret à 425 nm ($\epsilon = 292.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), et de deux bandes Q caractéristiques d'une porphyrine métallée qui sont situées à 550 nm ($\epsilon = 19.500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et à 590 nm ($\epsilon = 8.100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La **Figure III.7** représente le spectre UV-visible du bras porphyrinique métallé au Zn (II) et déprotégé **29**.

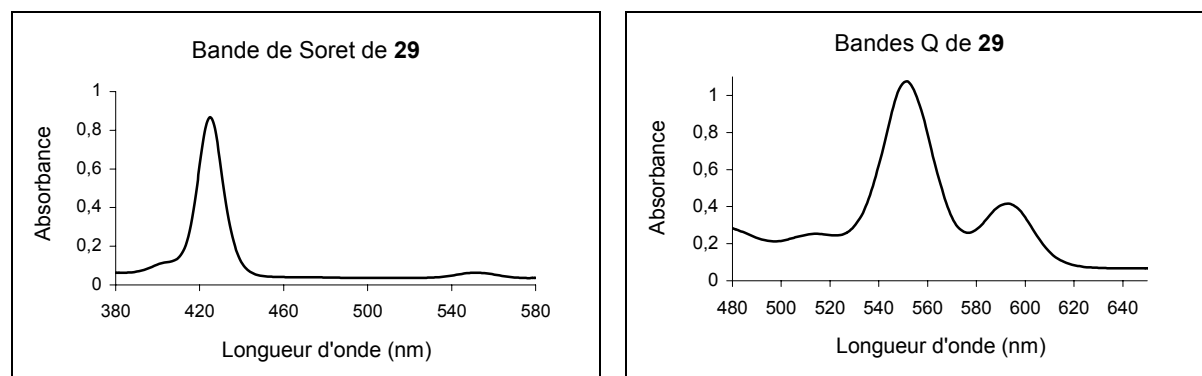


Figure III.7 : Spectre UV-visible représentant la bande de Soret (à gauche) et les bandes Q (à droite) du bras porphyrinique base libre **29**.

De même, l'enregistrement du spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine déprotégée **29** montre la présence d'une bande de Soret à 419 nm ($\epsilon = 307.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et de deux bandes Q caractéristiques d'une porphyrine base-libre qui sont situées à 550 nm ($\epsilon = 20.100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et à 590 nm ($\epsilon = 8300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Les deux bras synthétisés vont pouvoir être utilisés pour la fabrication des différents trimères. Pour cela, il faut synthétiser la porphyrine centrale A_2B_2 -*trans* base-libre et métallée au Zinc (II).

IV – Synthèse et caractérisation des porphyrines centrales.

Il s'agit de synthétiser deux porphyrines A_2B_2 -*trans*, l'une métallée et l'autre base-libre. Pour se faire, et pour obtenir un rendement optimal, la méthode passant par le DPM est utilisée. Une partie de la porphyrine A_2B_2 -*trans* mésityl est métallée au Zinc (II) comme le résume la **Figure III.8**.

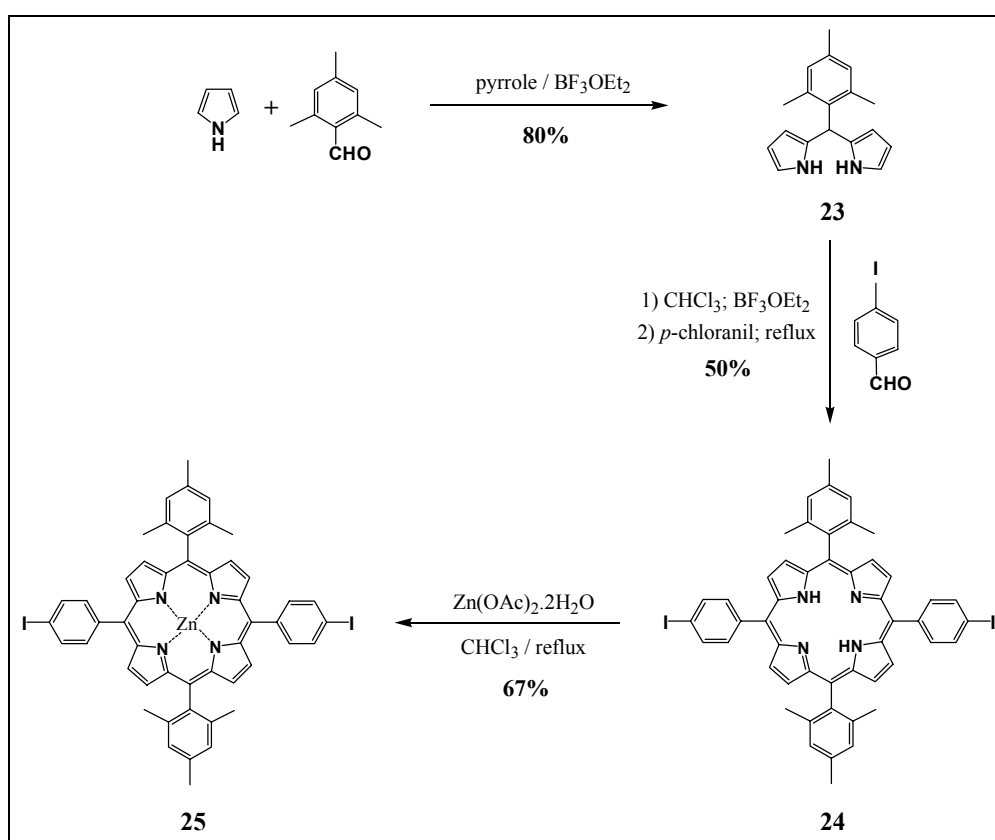


Figure III.8 : Synthèse des porphyrines centrales **24** et **25**.

Les porphyrines A_2B_2 -*trans* base-libre **24** et métallée **25** sont obtenues respectivement en deux et trois étapes à partir des deux produits commerciaux, le pyrrole et le mésitylaldéhyde.

1 – Synthèse et caractérisation de la porphyrine A_2B_2 -*trans* base-libre 24.

A – Synthèse du mésityle-dipyrrométhane 23.

40 équivalents de pyrrole et un équivalent de mésitylaldéhyde commercial sont mis en réaction. Le mélange est dégazé pendant 30 minutes puis 0,6 équivalent de catalyseur acide (BF_3OEt_2) est introduit provoquant instantanément un changement de couleur du mélange qui vire de l'incolore au brun.^[62]

Après deux heures d'agitation sous atmosphère contrôlée, à température ambiante, la solution de couleur brune est diluée dans du dichlorométhane puis successivement lavée avec une solution de soude à 0,1 M puis à l'eau distillée. La phase organique est isolée puis évaporée à température ambiante afin d'éviter la polymérisation du pyrrole.

Le brut obtenu est filtré puis purifié par chromatographie sur colonne de silice, et le DPM souhaité **23** est obtenu, sous forme de mousse brunâtre, avec un rendement de 80%.

B – Synthèse de la porphyrine A_2B_2 -*trans* base-libre 24.

Le DPM **23** synthétisé est mis en réaction en présence de *p*-iodobenzaldéhyde dans du chloroforme. Selon les conditions douces de Lindsey, la concentration des réactifs doit être de l'ordre de 10^{-2} M.^[63] Le volume de solvant est donc à définir en fonction de la quantité de réactifs introduite dans le milieu réactionnel sachant que le mélange est équimolaire. Après avoir conditionné le mélange par trois cycles vide-argon, le catalyseur acide, le $BF_3.OEt_2$ est ajouté à la solution. Le mélange est laissé sous agitation, sous atmosphère contrôlée, à température ambiante pendant une heure. Ensuite, trois équivalents d'oxydant, le *p*-chloranil, sont introduits et le milieu réactionnel est porté à reflux pendant une heure et demi. Le mélange est neutralisé par la triéthylamine et le solvant est évaporé.

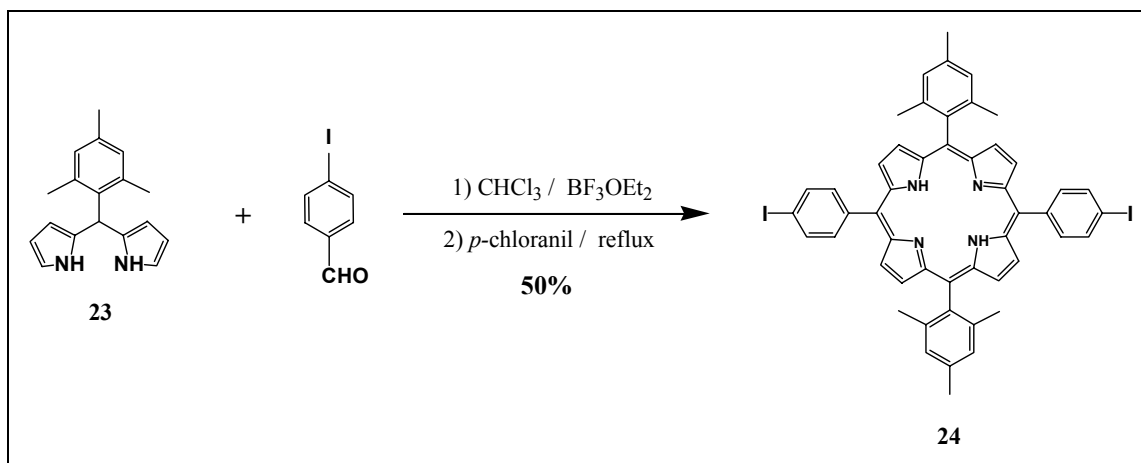


Figure III.9 : Synthèse de la porphyrine **24** à partir du DPM **23**.

Le solide noir obtenu est filtré par chromatographie sur colonne de silice, puis le produit désiré est purifié sur une autre colonne du même type. La porphyrine base-libre **24**, obtenue avec un rendement de 50% est caractérisée par spectroscopie RMN du proton et des mesures de spectroscopie d'absorption électronique sont réalisées pour en déduire les coefficients d'extinction molaires à des longueurs d'onde données.

- **Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.**

La signature la plus évidente de cette porphyrine est l'apparition de deux singulets à 2,63 et 1,82 ppm intégrant respectivement pour 6 et 12 protons. Ces signaux correspondent aux deux types de groupements méthyles présents sur les deux groupements mésityles situés de part et d'autre du cœur porphyrinique.

La présence d'un singulet intégrant pour deux protons, à $-2,67$ ppm, démontre que la porphyrine base-libre est bien synthétisée.

Aussi, les protons β -pyrroliques éclatent en un système AB compte tenu de la symétrie de la molécule.

Tous ces indices permettent de confirmer que la molécule isolée est bien la porphyrine **24** désirée.

- **Caractérisation par spectroscopie UV-visible.**

Les mesures sont effectuées dans le dichlorométhane et à température ambiante. Deux solutions de porphyrine **24** de deux concentrations différentes (10^{-5} M et 10^{-6} M) sont

préparées. Il s'agit ensuite d'ajuster la concentration des solutions pour que l'absorbance maximale des bandes étudiées soit dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert, entre 0,1 et 1.

De ces mesures, le coefficient d'extinction molaire ϵ peut être aisément calculé pour chaque bande caractéristique de la porphyrine **24**. Ainsi, l'enregistrement du spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **24** montre bien la présence d'une bande de Soret à 419 nm ($\epsilon = 551.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et de quatre bandes Q caractéristiques d'une porphyrine base-libre qui sont situées à 515 nm ($\epsilon = 14.700 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 549 nm ($\epsilon = 5.700 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 590 nm ($\epsilon = 4.400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 646 nm ($\epsilon = 2.900 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Une partie de la porphyrine base libre **24** est ensuite métallée en porphyrine de Zn (II) **25**.

2 – Synthèse de la porphyrine A₂B₂-trans métallée **25**.

La méthode de métallation utilisée, représentée **Figure III.10**, est la méthode classique qui consiste à chauffer à reflux, dans du chloroforme, la porphyrine base-libre **24** en présence de 2 équivalents de diacétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{OAc})_2.2\text{H}_2\text{O}$).^[20] Cette méthode possède l'avantage d'être quantitative et rapide.

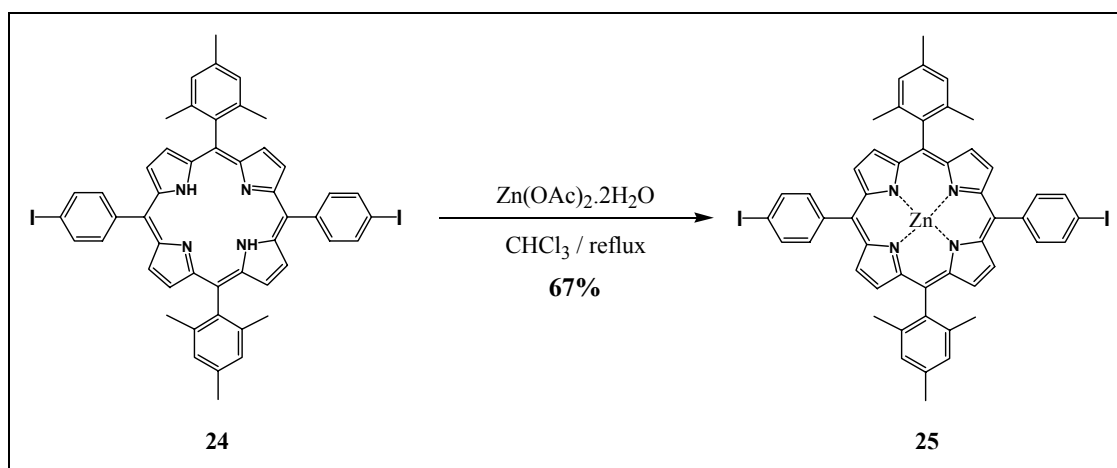


Figure III.10 : Métallation de la porphyrine base libre **24**.

L'évolution de la réaction est suivie par plaques de silice de chromatographie sur couche mince (CCM). Le suivi par CCM permet de savoir si la métallation est totale ou non

car la différence de polarité, dûe au changement de symétrie du cœur porphyrinique lors de la métallation est visible dans un mélange d'éluants hexane / dichlorométhane (70/30). La réaction est arrêtée lorsque le produit de départ a entièrement disparu dans la solution. Le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane et la solution est lavée à l'eau dans le but d'éliminer le restant de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$. Après évaporation de la phase organique, le solide violacé résiduel est purifié par chromatographie sur colonne de silice. Le rendement de la métallation est de 67% et le produit **25** obtenu est caractérisé par spectroscopies RMN du proton et UV-visible.

- **Caractérisation de la porphyrine de Zn(II) 25 par spectroscopie RMN du proton.**

Le spectre RMN du proton de la porphyrine de Zn(II) **25** montre la disparition du signal à $-2,67$ ppm, ce qui constitue une preuve évidente de la présence du métal coordonné au cœur de la porphyrine.

Le spectre RMN du proton de la porphyrine **25** correspond à un profil type d'une porphyrine A_2B_2 -*trans* métallée au zinc, et présente un système AB correspondant aux deux types de protons β -pyrroliques du squelette porphyrinique.

- **Caractérisation de la porphyrine de Zn(II) 25 par spectroscopie UV-visible.**

Deux mesures à deux concentrations différentes sont réalisées à température ambiante, dans du dichlorométhane. La solution plus concentrée permet de visualiser les bandes Q et la moins concentrée la bande de Soret de la porphyrine **25**.

L'enregistrement du spectre des bandes Q montre une large différence dans la mesure où deux bandes (celle à 517 nm et celle à 648 nm) ont disparu. Ceci constitue la preuve que la porphyrine étudiée est bien métallée et qu'elle a changé de groupe de symétrie.

L'enregistrement du spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **25** montre bien la présence d'une bande de Soret à 422 nm ($\epsilon = 306.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et de deux bandes Q caractéristiques d'une porphyrine métallée au zinc qui sont situées à 550 nm ($\epsilon = 18.100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), à 592 nm ($\epsilon = 2.800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Les deux porphyrines **24** et **25** synthétisées et les deux types de bras porphyriniques **28** et **29** étant disponibles, les couplages pour obtenir les trois trimères **30**, **31** et **32** sont réalisés.

V – Synthèse et caractérisation des trois trimères **30**, **31** et **32**.

Les trois trimères imaginés (**Figure III.1**) sont comparables au dimère **A** puisque ce sont des systèmes qui sont constitués de deux ou trois porphyrines reliées entre elles par un espaceur anthracénique. Les trois trimères sont donc synthétisés dans le but d'analyser leurs propriétés spectroscopiques et d'en étudier les possibles transferts d'énergie pouvant exister au sein de la molécule par comparaison avec les propriétés originales du dimère **A**.

Synthétiser ces trimères permet d'étendre les systèmes et de se diriger vers des fils moléculaires constitués de plusieurs porphyrines reliées entre elles par un espaceur anthracénique.

Les synthèses des trimères **30**, **31** et **32** se font toutes selon le même schéma, c'est à dire par assemblage des bras porphyriniques sur la porphyrine centrale.

1 – Synthèse et caractérisation du trimère **30**.

Le trimère **30**, dont les porphyrines terminales sont métallées au zinc (II) et dont la porphyrine centrale est de type base-libre, est synthétisé par voie convergente. Deux bras métallés **29** sont assemblés sur la porphyrine **24** base-libre possédant deux sites de réaction.

A - Synthèse du trimère **30**.

Un mélange de toluène et de triéthylamine dans une proportion 5/1 est dégazé durant trois heures.^[65] Deux équivalents de bras porphyrinique métallé au zinc (II) **29** sont mis en réaction dans le mélange de solvants en présence de la porphyrine base-libre **24**. Le milieu est laissé sous agitation, sous atmosphère contrôlée afin de bien homogénéiser la solution. Puis des quantités catalytiques de Pd₂(dba)₃ (0,15 éq.) et 1,2 équivalent de thiphénylarsine AsPPh₃ sont rajoutés à la solution Ces conditions sont préférées aux conditions classiques du couplage de Sonogashira impliquant du CuI afin d'éviter tout risque de formation de porphyrine de cuivre. Le schéma de synthèse est représenté par la **Figure III.11**.

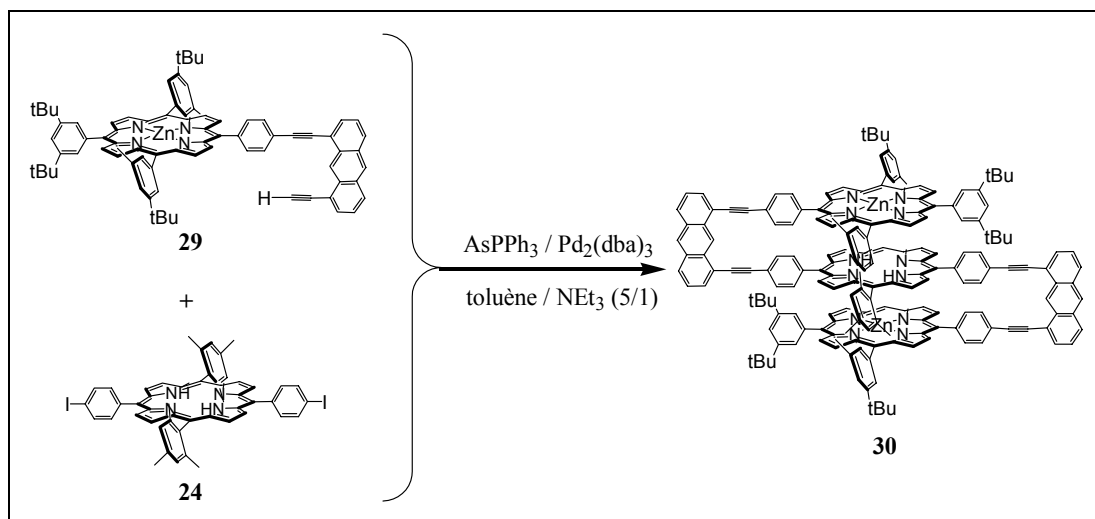


Figure III.11 : Synthèse du trimère **30** à partir des bras porphyriniques **29** et de la porphyrine base-libre **24**.

L'évolution de la réaction est suivie par plaque CCM de silice. Le mélange est placé à 35°C sous argon pendant 42 heures. En effet, ce n'est qu'après cette durée que les produits de départ ont entièrement réagi.

Sur les plaques CCM, deux produits de réaction de polarité proche apparaissent. Une chromatographie sur colonne de silice est réalisée dans le but de les séparer. Cette séparation est difficile mais cette colonne permet d'isoler une grande partie des deux produits. Le premier produit, le plus haut sur la plaque, correspond au produit d'homocouplage **34** résultant de la réaction de deux bras porphyriniques entre eux. Le deuxième produit, plus polaire, correspond au trimère désiré **30**. Le bilan de la réaction est représenté **Figure III.12**.

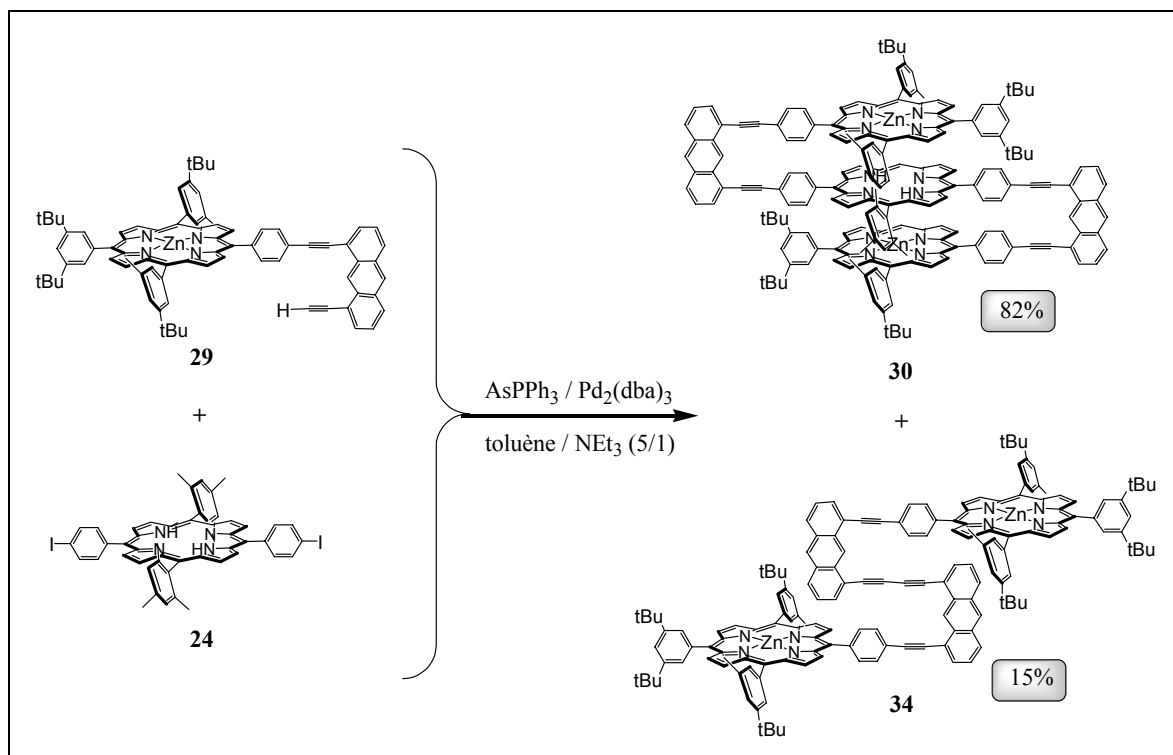


Figure III.12 : Synthèse du trimère **30** à partir des bras porphyriniques **29** et de la porphyrine base-libre **24** et obtention du produit d'homocouplage **34**.

Le trimère **30** et son produit d'homocouplage **34** sont isolés avec des rendements respectifs de 82 et 15%, et sont caractérisés par RMN du proton et par spectroscopie UV-visible.

B - Caractérisation des composés **30** et **34** par spectroscopie RMN du proton.

- **Caractérisation du trimère **30**.**

- Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.

Le spectre RMN du proton enregistré à température ambiante dans du chloroforme deutéré, représenté **Figure III.13**, montre un singulet à $-3,54$ ppm intégrant pour deux protons. Ceci est la preuve que le produit étudié possède une porphyrine base-libre.

De plus, deux singulets à 2,13 et 0,51 ppm intégrant respectivement pour 6 et 12 protons sont présents et sont la marque de la présence de la porphyrine centrale dans la molécule.

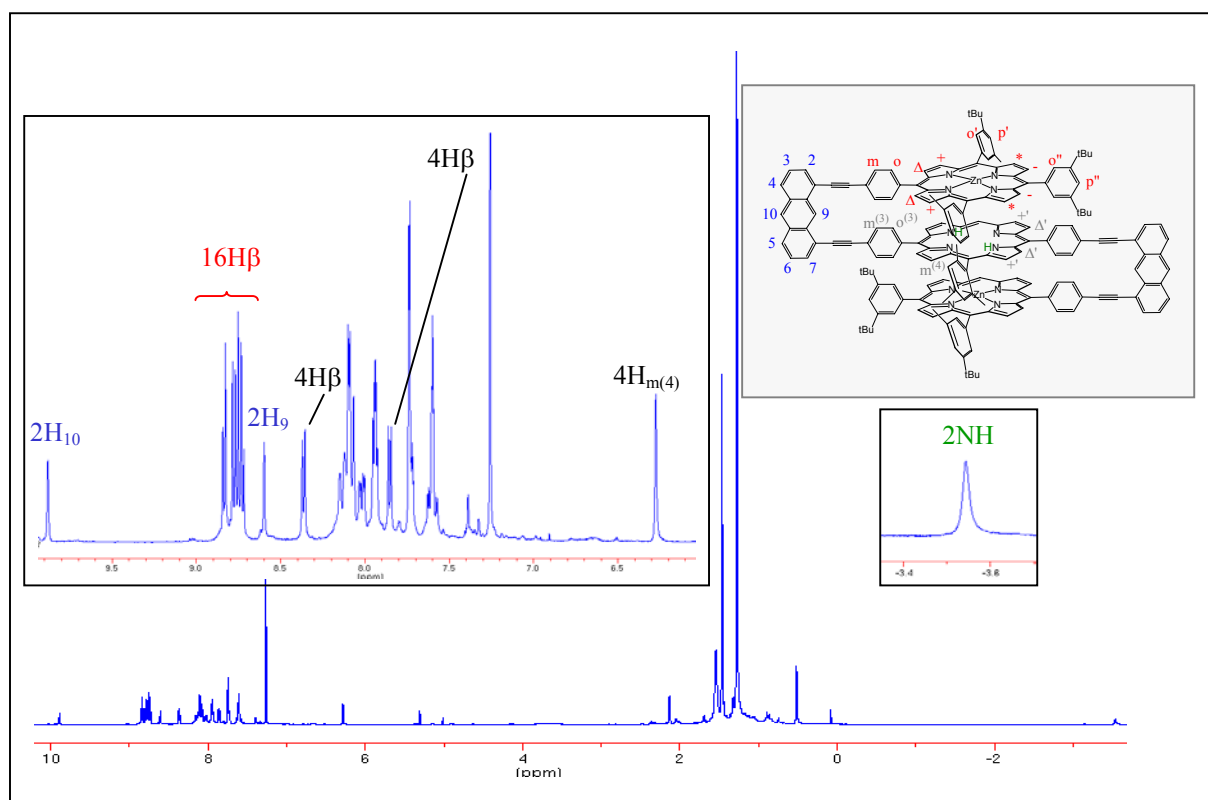


Figure III.13 : Spectre RMN du proton du trimère **30** réalisé à température ambiante dans du chloroforme deutéré.

Aussi, les signaux à 9,88 et à 8,60 ppm, correspondant respectivement aux protons H_{10} et H_9 de l'antracène et intégrant pour deux protons chacun montre la présence de deux anthracènes dans la molécule étudiée. De plus, deux singulets à 1,46 et 1,27 ppm intégrant respectivement pour 72 et 36 protons apparaissent et correspondent aux signaux des protons des groupements *tert*-butyles des deux porphyrines terminales.

Ces indications laissent croire que le trimère **30** est bien synthétisé et un spectre RMN du proton en deux dimensions est réalisé afin d'attribuer tous les protons à tous les signaux.

- Caractérisation par spectroscopie RMN du proton ROESY.

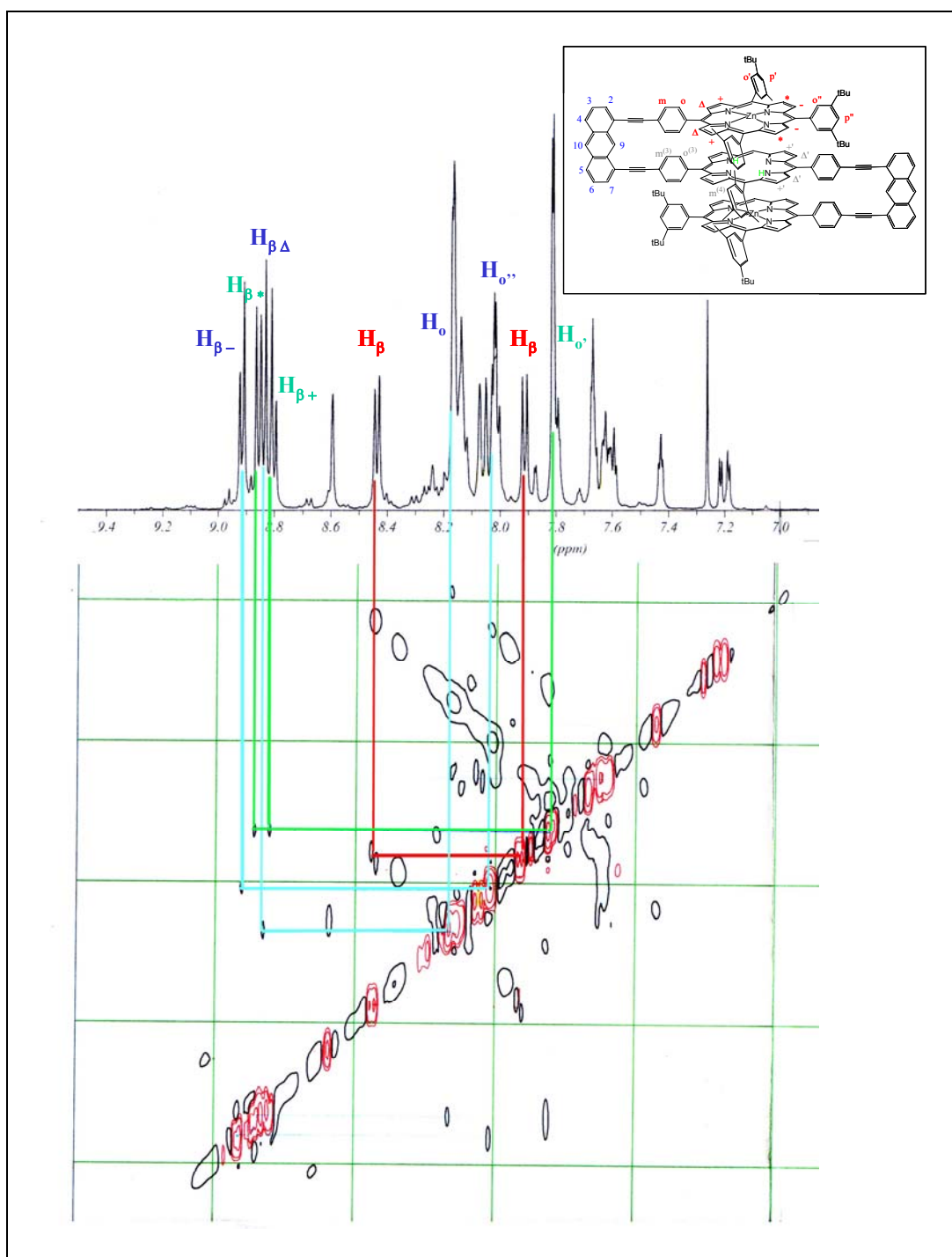


Figure III.14 : Spectre ROESY du trimère **30**

Le spectre ROESY a permis d'identifier les massifs correspondant aux différents protons H_{β} à partir des protons $H_{o'}$, $H_{o''}$ et H_o attribués par comparaisons avec les spectres des précurseurs. Les protons H_{β} de la porphyrine base-libre centrale sont représentés en rouge.

Les études de spectroscopie RMN du proton ont permis d'attribuer tous les protons à tous les signaux du spectre en une dimension comme le montre la **Figure III.15**.

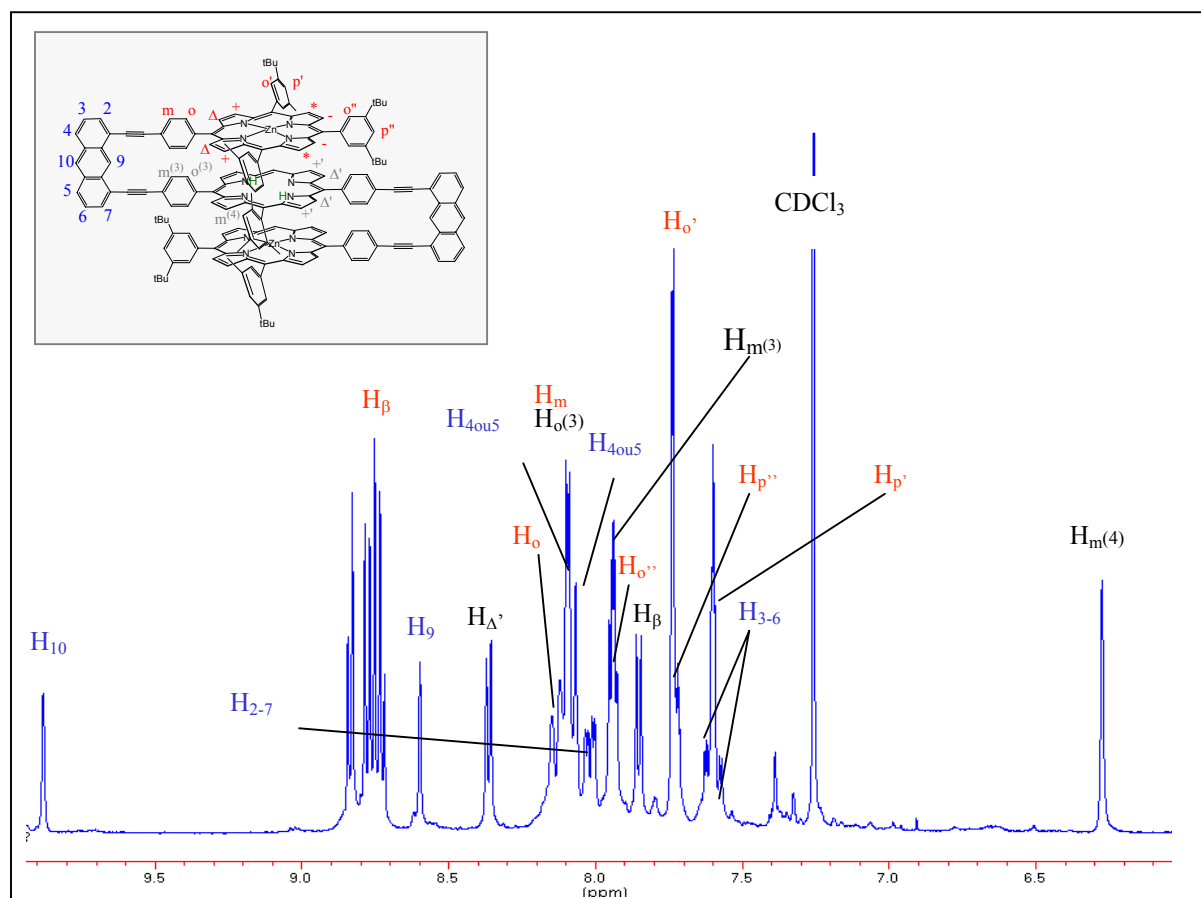


Figure III.15 : Attribution des protons au spectre RMN du proton du trimère **30**.

- **Caractérisation du produit d'homocouplage 34.**

Le spectre RMN du proton du produit d'homocouplage est différent du spectre du proton du bras porphyrinique de départ **29** puisque la disparition du singulet à 3,74 ppm correspondant au proton acétylénique du bras est visible. Aussi, les protons de l'espaceur anthracénique sont blindés par rapport au produit de départ **29**. En effet, le signal correspondant au proton H_{10} passe de 9,88 à 5,02 ppm et les protons de l'anthracène sont tous blindés puisque leur signal apparaît en dessous des 7 ppm. Ceci s'explique par la structure du produit d'homocouplage où l'anthracène vient se coller par π -stacking sur la

porphyrine opposée par comparaison avec l'image de modélisation moléculaire du produit d'homocouplage entièrement base-libre **33** représenté **Figure III.16**.

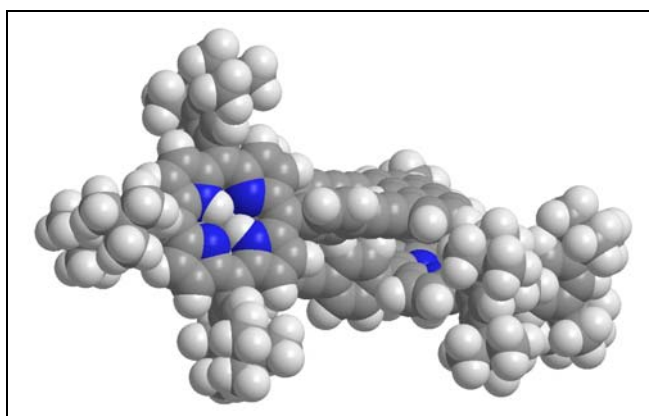


Figure III.16 : Modélisation du produit d'homocouplage **33**.

Aussi, il n'apparaît pas de signaux correspondant aux protons de la porphyrine centrale, ce qui prouve qu'elle n'est pas présente dans la molécule.

Les deux composés caractérisés par spectroscopie RMN du proton sont étudiés par spectroscopie UV-visible.

C - Caractérisation des composés **30** et **34** par spectroscopie UV-visible.

- **Caractérisation du trimère **30**.**

L'analyse par spectroscopie UV-visible du trimère **30**, du bras porphyrinique **29** et de la porphyrine base-libre **24** permet d'obtenir le spectre d'absorption correspondant à chacun des composés.

Le trimère **30** est constitué de deux bras porphyriniques **29** de type A₃B et d'une porphyrine base-libre **24**. Ainsi, le spectre d'absorption électronique correspondant à **30** présente une superposition des bandes caractéristiques des porphyrines de Zn (II) et de la porphyrine centrale **24**. Il s'agit, donc d'enregistrer le spectre UV-visible correspondant à chacun des deux composés **24** et **29**, dont l'étude permettra de mieux comprendre le comportement des différents chromophores au sein du trimère **30**.

Ainsi, un spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **24**, du bras **29** et du trimère **30** ont été réalisés dans du dichlorométhane à température ambiante. Pour chacun des composés, deux mesures à deux concentrations différentes sont effectuées.

La première mesure à concentration plus élevée permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que la D.O. des bandes Q de l'espèce analysée soit comprise entre 0,1 et 1. La deuxième mesure réalisée à une concentration plus faible permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que l'intensité d'absorbance de la bande de Soret soit comprise entre 0,1 et 1.

Les spectres d'absorption enregistrés pour les trois espèces **24**, **29** et **30** sont représentés par la **Figure III.17**.

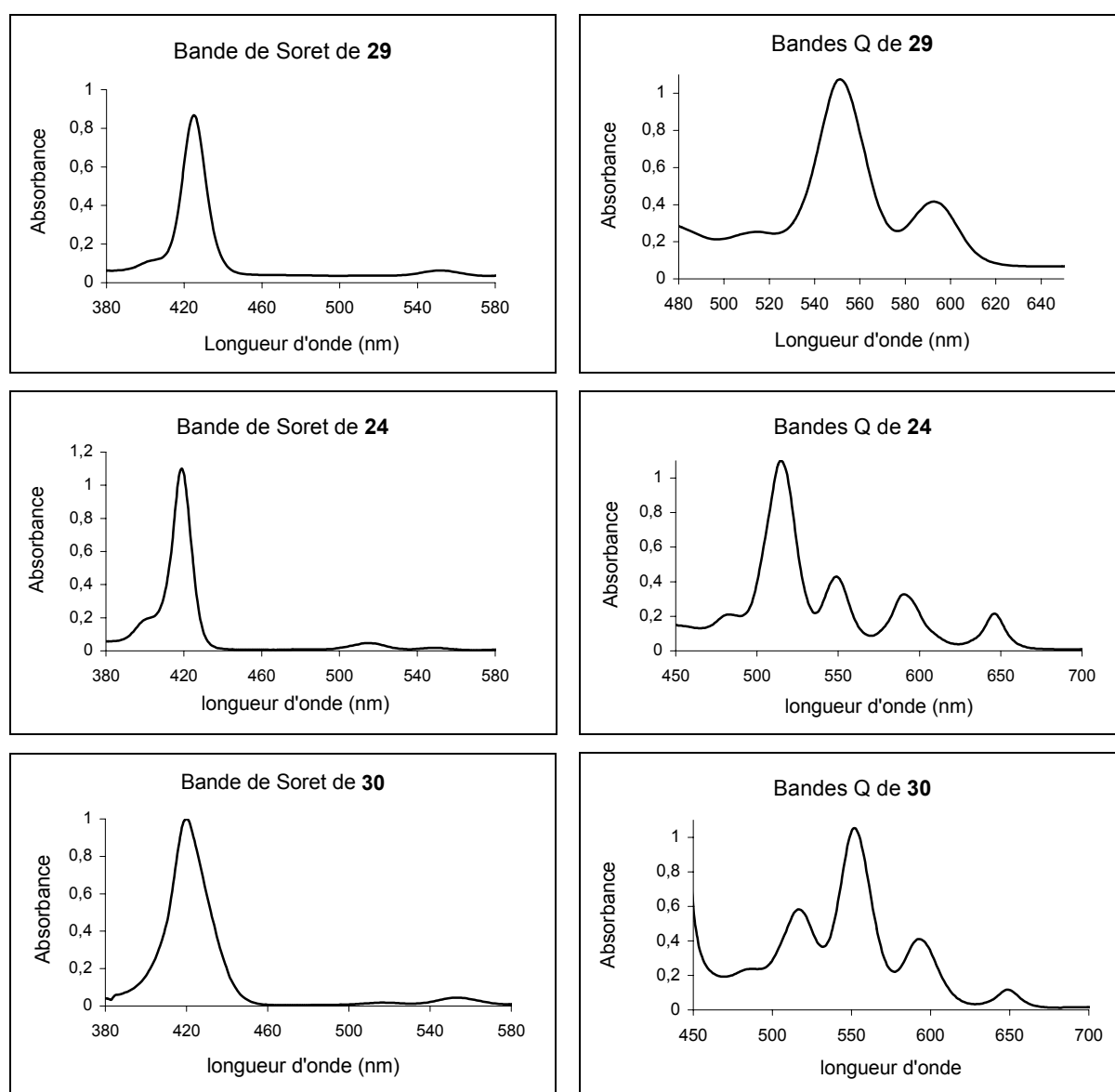


Figure III.17 : Spectres d'absorption des composés **24**, **29** et **30** enregistrés à température ambiante dans le dichlorométhane.

Les résultats obtenus pour le trimère **30** sont les suivants :

- la bande de Soret est située à 419 nm ($\epsilon = 683.000$).
- les quatre bandes Q sont situées à 517 nm ($\epsilon = 12.900$).

551 nm ($\epsilon = 24.400$).

590 nm ($\epsilon = 9.000$).

649 nm ($\epsilon = 2.600$).

Interprétation des résultats.

A partir des spectres d'absorption obtenus pour les trois composés **24**, **29** et **30**, les spectres représentant le coefficient d'extinction molaire (ϵ) en fonction de la longueur d'onde sont tracés. Une courbe théorique est calculée en additionnant deux fois le spectre du bras porphyrinique **29** avec le spectre de la porphyrine **24**. Ces courbes sont représentées **Figure III.18**.

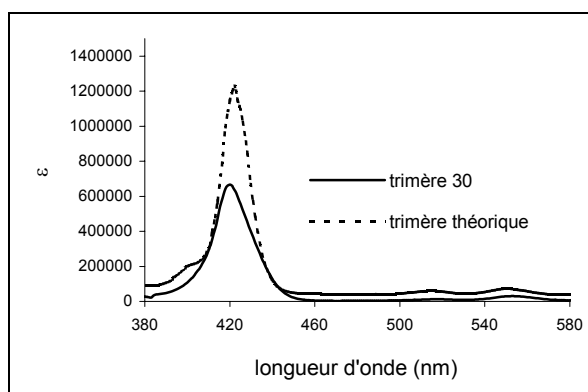


Figure III.18 : Superposition du spectre d'absorption du trimère **30** (en trait plein) et de la somme des spectres d'absorption des bras **29** et du composé **24** (en pointillés) pour la Bande de Soret.

La largeur à mi-hauteur de la bande de Soret du trimère **30** est plus grande, de 4 nm, que celle du trimère théorique.

Ces observations indiquent l'existence d'une interaction significative entre les chromophores au sein du trimère **30**.

Ainsi, ces études préliminaires d'absorption UV-visible permettent de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les différentes composantes présentes dans le trimère **30**.

Vérification par spectrométrie de masse.

Un spectre de masse FAB est réalisé sur le trimère **30**. Il est représenté **Figure III.19**. Le spectre de masse du trimère **30** donne un pic de masse $m/z = 3172,89$ tandis que la masse molaire calculée est 3172,87.

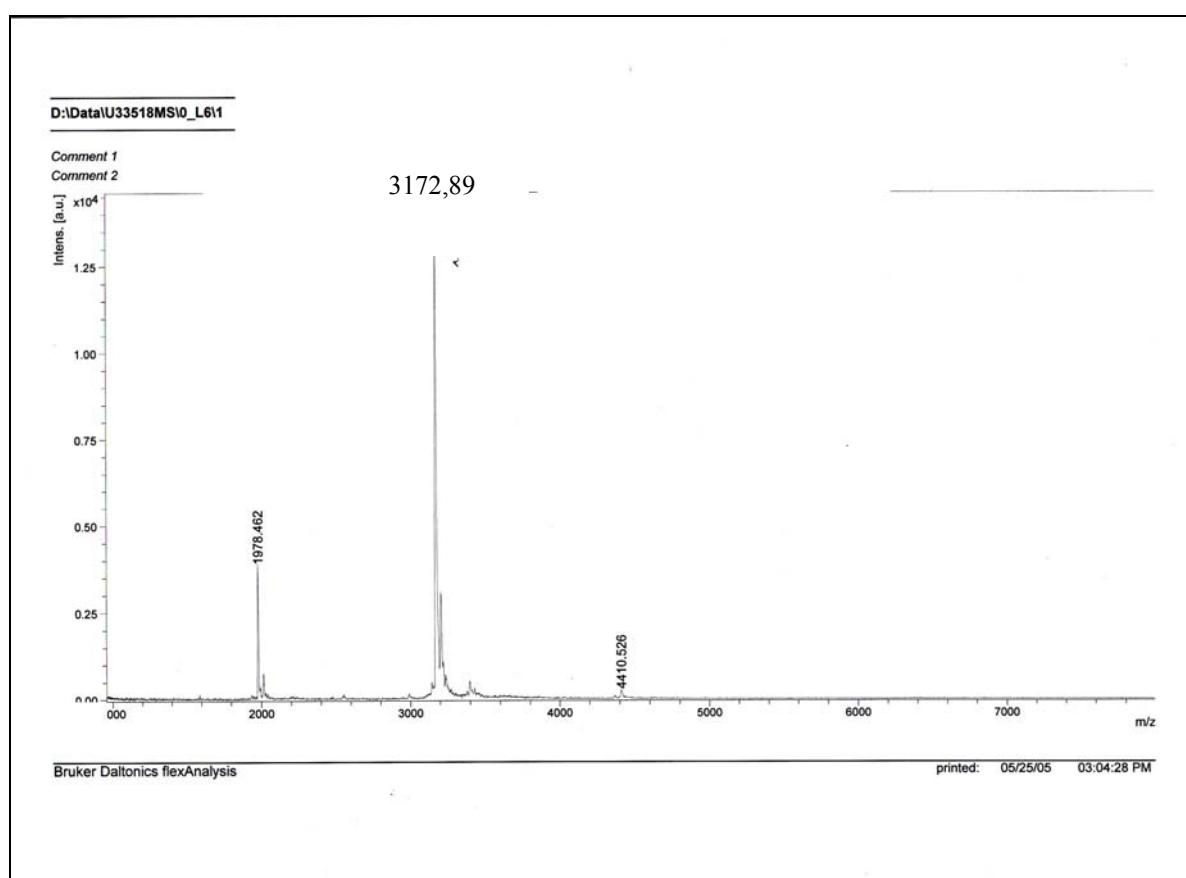


Figure III.19 : Spectre de masse FAB du trimère **30**.

La corrélation entre la théorie et la pratique est excellente et ce spectre de masse confirme que le trimère **30** est bien obtenu.

- **Caractérisation du produit d'homocouplage 34.**

Un spectre d'absorption UV-visible du produit d'homocouplage **34** est réalisé dans du dichlorométhane à température ambiante. Deux mesures à deux concentrations différentes sont effectuées. La première mesure à concentration plus élevée permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que la D.O. des bandes Q de l'espèce analysée soit comprise entre 0,1 et 1. La deuxième mesure réalisée à une concentration plus faible permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que l'intensité d'absorbance de la bande de Soret soit comprise entre 0,1 et 1.

Les spectres d'absorption enregistrés pour les bandes caractéristiques du produit d'homocouplage **34** sont représentés **Figure III.20**.

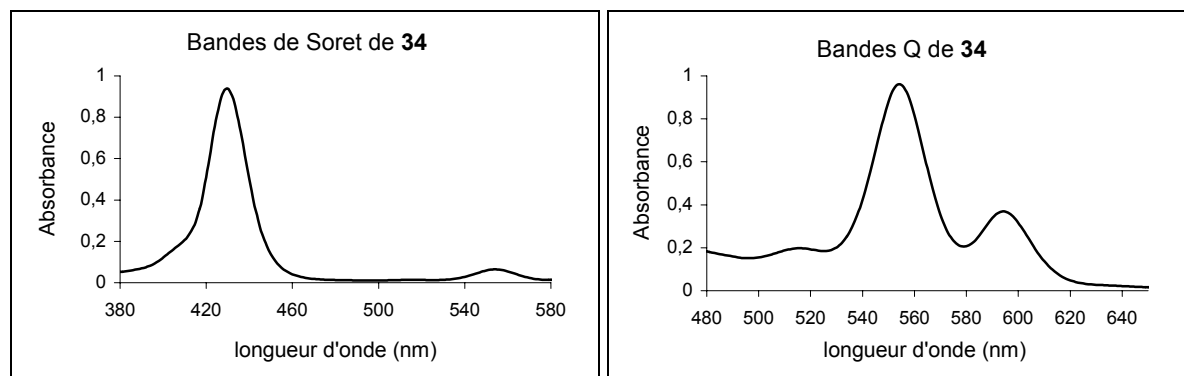


Figure III.20 : Spectres d'absorption enregistrés pour les bandes caractéristiques du produit d'homocouplage **34**.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- la bande de Soret est située à 429 nm ($\epsilon = 469.000$) ;
- les deux bandes Q sont situées à 554 nm ($\epsilon = 24.000$).
594 nm ($\epsilon = 9.200$).

Le trimère **30** a été caractérisé par spectroscopie RMN du proton et par spectroscopie UV-visible. Un autre trimère est ensuite synthétisé.

2 – Synthèse et caractérisation du trimère 31.

Le trimère **31** se prépare à l'aide de deux bras porphyriniques métallés **29** et de porphyrine A₂B₂ mésityle Zn (II) **25**. Les conditions de réaction sont les conditions classiques du couplage de Sonogashira et sont représentées **Figure III.21**.^[60]

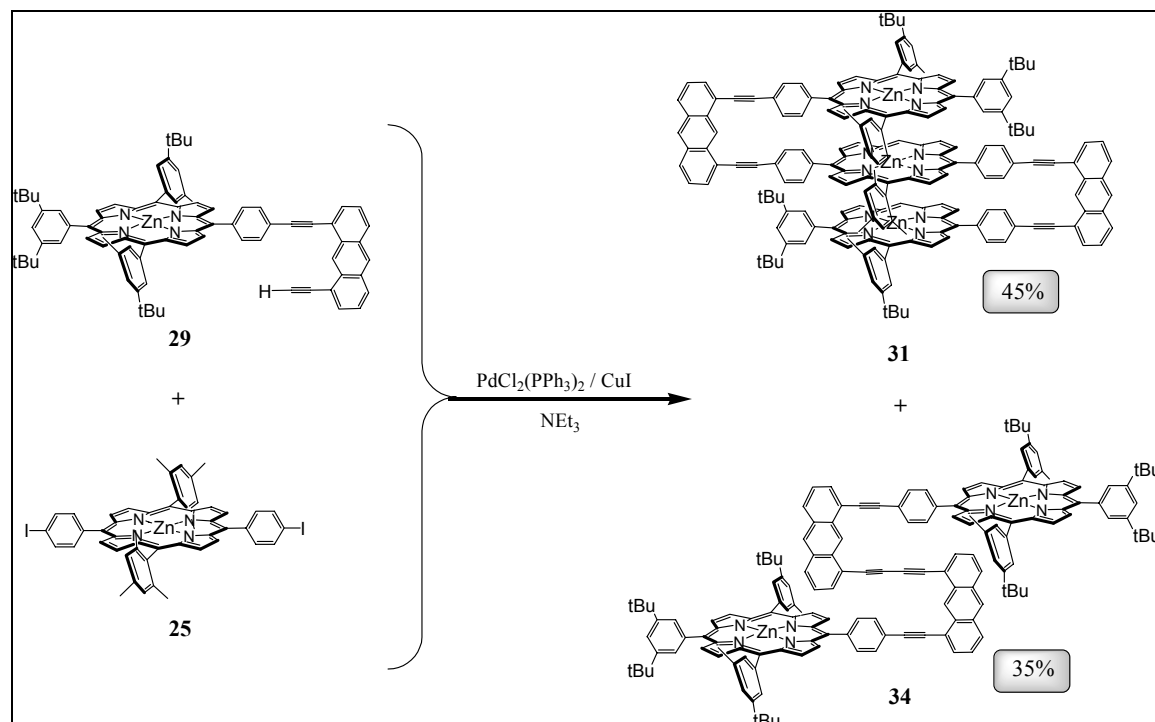


Figure III.21 : Synthèse du trimère **31** à partir des bras porphyriniques **29** et de la porphyrine base-libre **25**.

A – Synthèse.

Deux équivalents de bras porphyriniques **29** et un équivalent de porphyrine centrale métallée au Zn (II) **25** sont mis en réaction dans de la triéthylamine fraîchement dégazée. Le milieu réactionnel est placé sous argon à température ambiante et l'avancement de la réaction est suivi par CCM d'alumine. Trois nouvelles espèces porphyriniques apparaissent puis lorsque les produits de départ ont entièrement réagi, la réaction est stoppée et le solvant est évaporé. Le brut obtenu est dissous dans du dichlorométhane puis est lavé à l'aide de solutions de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,35 M), d'EDTA dissodium (2%) et de NH_4Cl saturé puis trois lavages à l'eau sont réalisés. La phase organique récupérée est évaporée et le brut de réaction obtenu est alors filtré sur colonne d'alumine. Le diamètre de la colonne est de deux centimètres et la hauteur d'alumine doit être petite, et ceci, dans le but de limiter une éventuelle dégradation des produits de réaction. Les produits obtenus sont alors purifiés sur

une seconde colonne d'alumine. Toutefois, un problème persiste sur la deuxième tache correspondant au trimère souhaité, il demeure un chapeau au-dessus de la tache à récupérer. C'est pourquoi une chromatographie sur couche mince préparative d'alumine est réalisée et le trimère **31** souhaité est isolé avec un rendement de 45%. Le produit d'homocouplage **34** est isolé avec un rendement de 35%. Quant à l'autre produit, dont la quantité obtenue est faible, il s'agit d'un dimère provenant du couplage d'une porphyrine centrale **25** avec un bras porphyrinique **29**. Le trimère **31** et le produit d'homocouplage **34** sont caractérisés par spectroscopie RMN du proton et par spectroscopie UV-visible.

B - Caractérisation des composés 31 et 34 par spectroscopie RMN du proton.

- **Caractérisation du trimère 31.**

- Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.

Le spectre RMN du proton enregistré à température ambiante dans du chloroforme deutéré montre un spectre quasi identique à celui du trimère **30** en ce qui concerne les protons des aromatiques des anthracènes et des porphyrines terminales. Néanmoins, la signature la plus évidente est la disparition du singulet à $-3,54$ ppm correspondant aux protons de la porphyrine centrale. Ceci laisse supposer que le trimère obtenu est le trimère **31** désiré.

Il est clair que, par le déplacement chimique caractéristique des groupements mésityles, les protons de la porphyrine centrale sont bien présents dans la molécule. Les protons anthracéniques et porphyriniques terminaux sont aussi bien présents vu les intégrations des différents massifs.

En ce qui concerne le produit d'homocouplage issu de la réaction, le spectre est totalement identique au spectre d'homocouplage **34** obtenu lors de la formation du trimère **30**.

C - Caractérisation des composés **31** et **34** par spectroscopie UV-visible.

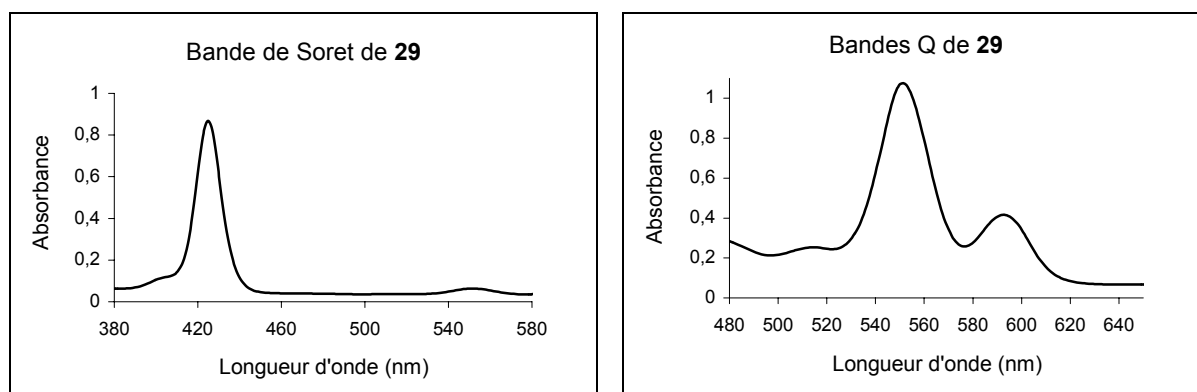
- **Caractérisation du trimère **31**.**

L'analyse par spectroscopie UV-visible du trimère **31**, du bras porphyrinique **29** et de la porphyrine Zn (II) **25** permet d'obtenir le spectre d'absorption correspondant à chacun des composés.

Le trimère **31** est constitué de deux bras porphyriniques **29** de type A₃B et d'une porphyrine Zn (II) **25**. Ainsi, le spectre d'absorption électronique correspondant à **31** présente une superposition des bandes caractéristiques des porphyrines de Zn (II) et de la porphyrine centrale **25**. Il s'agit, donc, d'enregistrer le spectre UV-visible correspondant à chacun des deux composés **25** et **29** dont l'étude permettra de mieux comprendre le comportement des différents chromophores au sein du trimère **31**.

Ainsi, un spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **25**, du bras **29** et du trimère **31** ont été réalisés dans du dichlorométhane à température ambiante. Pour chacun des composés, deux mesures à deux concentrations différentes sont effectuées. La première mesure à concentration plus élevée permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que la D.O. des bandes Q de l'espèce analysée soit comprise entre 0,1 et 1. La deuxième mesure réalisée à une concentration plus faible permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que l'intensité d'absorbance de la bande de Soret soit comprise entre 0,1 et 1.

Les spectres d'absorption enregistrés pour les trois espèces **25**, **29** et **31** sont représentés **Figure III.22**.



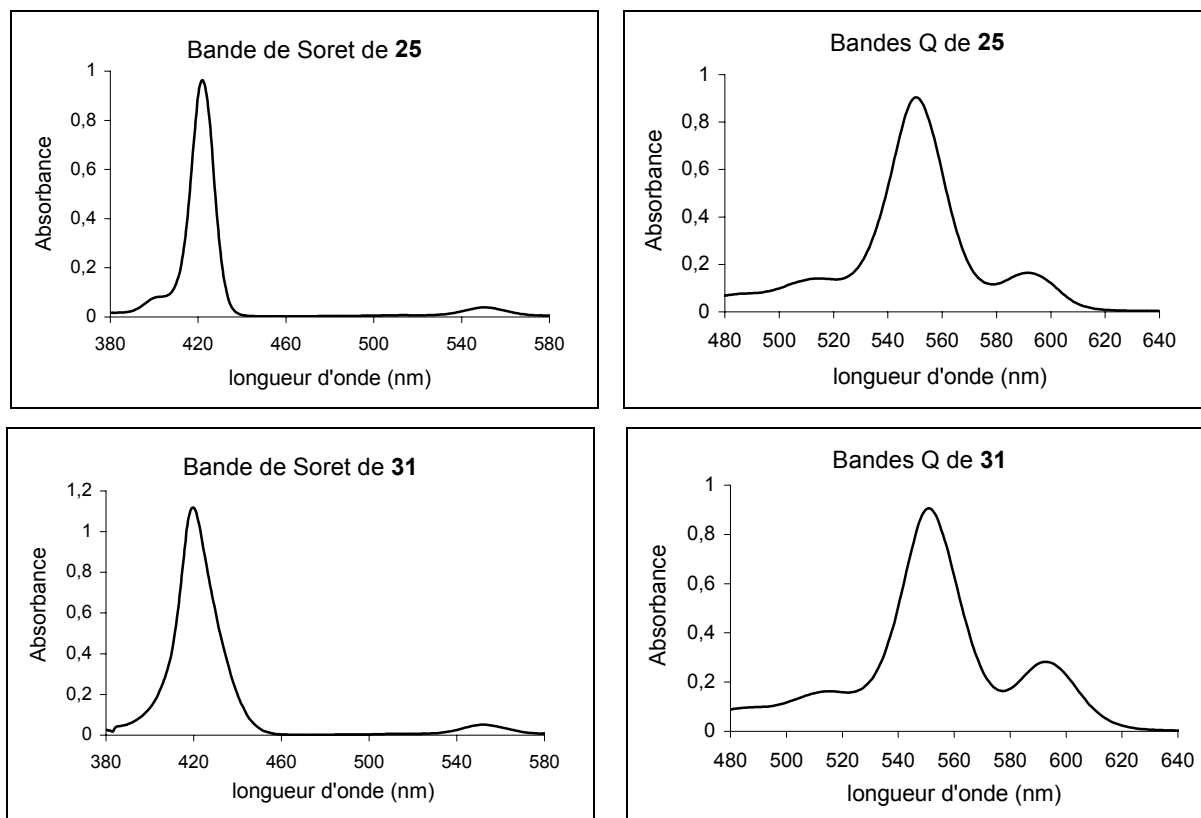


Figure III.22 : Spectres d'absorption des composés **25**, **29** et **31** enregistrés à température ambiante dans le dichlorométhane.

Les résultats obtenus pour le trimère **31** sont les suivants :

- la bande de Soret est située à 420 nm ($\epsilon = 861.000$) ;
- les quatre bandes Q sont situées à 551 nm ($\epsilon = 34.900$) ;
593 nm ($\epsilon = 10.900$) ;

Interprétation des résultats.

A partir des spectres d'absorption obtenus pour les deux composés **25**, **29** et **31**, les spectres représentant le coefficient d'extinction molaire (ϵ) en fonction de la longueur d'onde sont tracés. Une courbe théorique est calculée en additionnant deux fois le spectre du bras porphyrinique **29** avec le spectre de la porphyrine **25**. Ces courbes sont représentées **Figure III.23**.

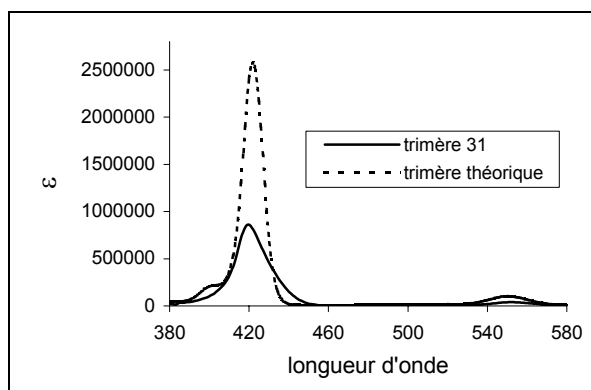


Figure III.23 : Superposition du spectre d'absorption du trimère **31** (en trait plein) et de la somme des spectres d'absorption des bras **29** et du composé **25** (en pointillés) pour la Bande de Soret et pour les bandes Q.

La largeur à mi-hauteur de la bande de Soret du trimère **31** est plus grande de 5 nm par rapport à celle du trimère théorique.

Ces observations indiquent l'existence d'une interaction significative entre les chromophores au sein du trimère **31**.

Ainsi, ces études préliminaires d'absorption UV-visible permettent de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les différentes composantes présentes dans le trimère **31**.

L'image de modélisation moléculaire du trimère **31**, dont les calculs sont effectués par Mécanique Moléculaire (AM1), est représentée **Figure III.24**.

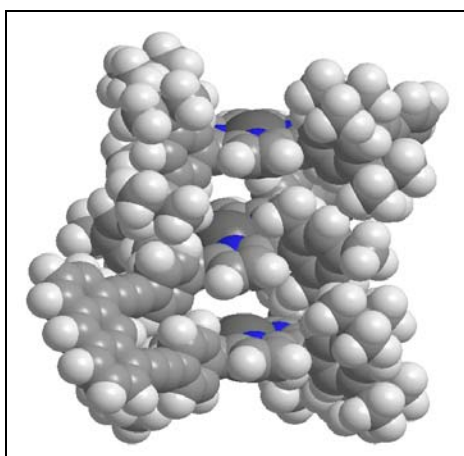


Figure III.24 : Modélisation Moléculaire du trimère **31**.

3 – Synthèse et caractérisation du trimère **32**.

Le trimère **32** se prépare à l'aide de deux bras porphyriniques base-libre **27** et de porphyrine A₂B₂ mésityle base-libre **24**. Les conditions de réaction sont les conditions classiques du couplage de Sonogashira et sont représentées **Figure III.25**.

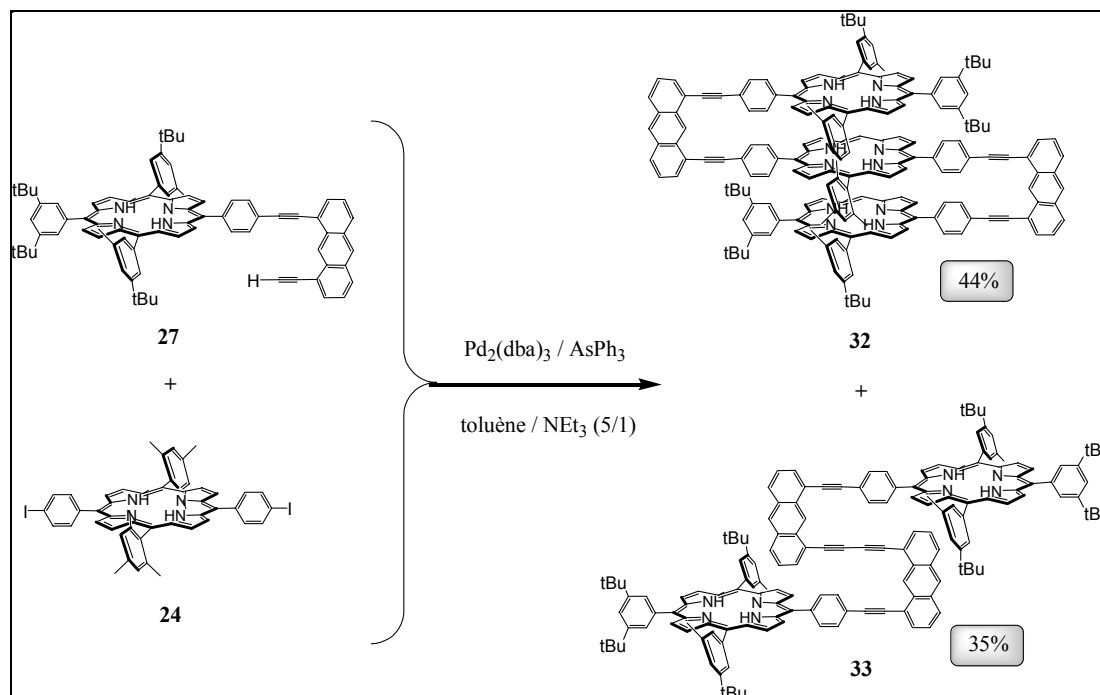


Figure III.25 : Synthèse du trimère **32** à partir des bras porphyriniques **27** et de la porphyrine base-libre **24**.

A – Synthèse.

Deux équivalents de bras porphyriniques **27** et un équivalent de porphyrine centrale base-libre **24** sont mis en réaction dans un mélange de toluène et de triéthylamine (5/1) fraîchement dégazé. Le milieu réactionnel est placé sous argon à température ambiante et l'avancement de la réaction est suivi par CCM de silice. Des quantités catalytiques de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ et de triphénylarsine (AsPh_3) sont ajoutés au milieu réactionnel qui est ensuite chauffé à 35°C sous argon.^[65] Deux nouvelles espèces porphyriniques apparaissent et lorsque les produits de départ ont entièrement réagi, après quatre jours, la réaction est stoppée et le solvant est évaporé. Le brut de réaction obtenu est alors filtré sur colonne de silice. Le diamètre de la colonne est de deux centimètres et la hauteur de silice doit être petite, dans le

but d'éviter une possible dégradation des produits de réaction. Les produits obtenus sont alors purifiés sur une seconde colonne de silice. Le trimère **32** souhaité est isolé avec un rendement de 44%. Le produit d'homocouplage **33** est également isolé avec un rendement de 35%. Le trimère **32** et le produit d'homocouplage **33** sont caractérisés par spectroscopie RMN du proton et par spectroscopie UV-visible.

B - Caractérisation des composés **32** et **33** par spectroscopie RMN du proton.

- **Caractérisation du trimère **32**.**

- Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.

Le spectre RMN du proton enregistré à température ambiante dans du chloroforme deutéré du trimère **32** montre un spectre quasi identique à celui du trimère **30** à l'exception de l'apparition d'un second singulet intégrant pour 4 protons à $-2,96$ ppm situé à coté du singulet sortant à $-3,49$ ppm et intégrant pour deux protons.

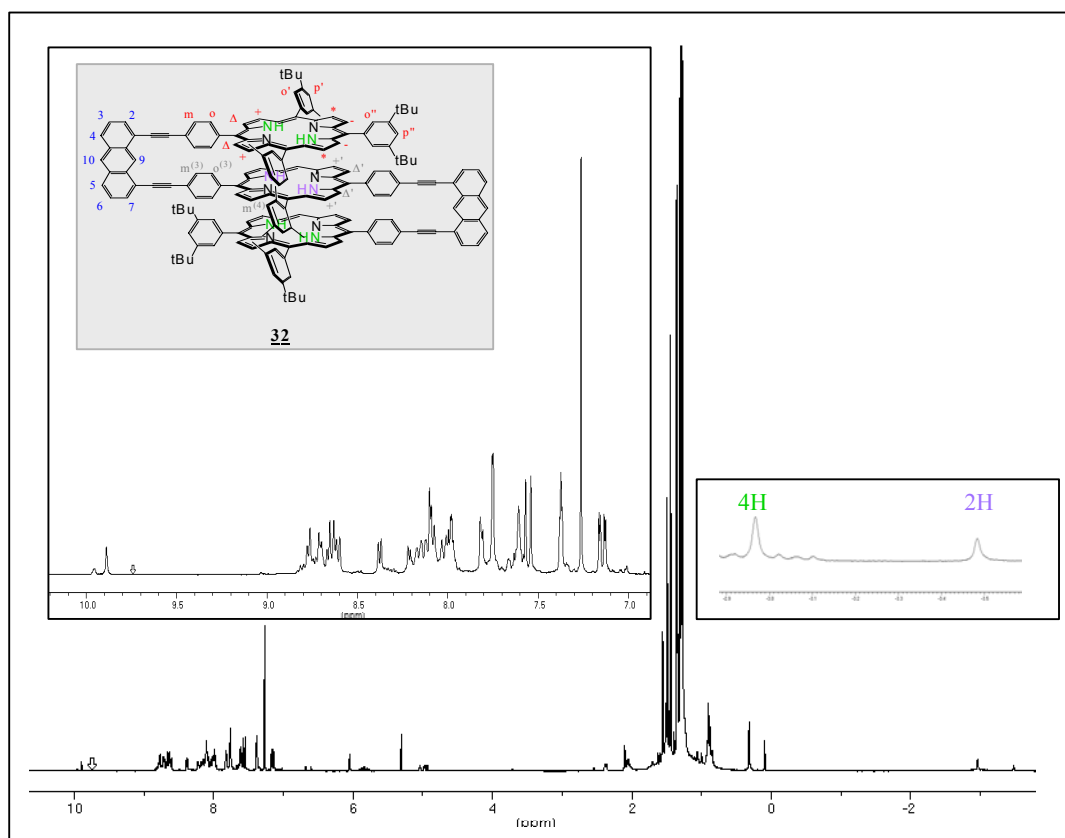


Figure III.26 : Spectre RMN du proton du trimère **32**.

Les intégrations des deux singulets laissent supposer que les trois porphyrines sont toutes de type base-libre. Aussi, les protons de cœur des porphyrines terminales du trimère **32** se trouvent blindés puisqu'ils subissent l'influence du cône de blindage de la porphyrine centrale.

D'après le spectre représenté **Figure III.26**, la porphyrine centrale contenant les groupements méesityles est présente dans la molécule ainsi que les protons anthracéniques dont les déplacements chimiques sont similaires à ceux présents dans le trimère **30**.

En ce qui concerne le produit d'homocouplage issu de la réaction, le spectre est totalement identique au spectre d'homocouplage **34** à l'exception de l'apparition d'un singulet présent à -2,95 ppm intégrant pour deux protons qui correspond au signal de la porphyrine centrale.

Le trimère **32** et le produit d'homocouplage **33** une fois caractérisés par spectroscopie RMN du proton, sont analysés par spectroscopie UV-visible.

C - Caractérisation des composés **32** et **33** par spectroscopie UV-visible.

- **Caractérisation du trimère **32**.**

L'analyse par spectroscopie UV-visible du trimère **32**, du bras porphyrinique **27** et de la porphyrine base-libre **24** permet d'obtenir le spectre d'absorption correspondant à chacun des composés.

Le trimère **32** est constitué de deux bras porphyriniques **27** de type A₃B et d'une porphyrine Base-libre **24**. Ainsi, le spectre d'absorption électronique correspondant à **32** présente une superposition des bandes caractéristiques des porphyrines de base-libre et de la porphyrine centrale **24**. Il s'agit, donc, d'enregistrer le spectre UV-visible correspondant à chacun des deux composés **24**, **27**, dont l'étude permettra de mieux comprendre le comportement des différents chromophores au sein du trimère **32**.

Ainsi, un spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine **24**, du bras **27** et du trimère **32** ont été réalisés dans du dichlorométhane à température ambiante. Pour chacun des composés, deux mesures à deux concentrations différentes sont effectuées. La première mesure à concentration plus élevée permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que la D.O. des bandes Q de l'espèce analysée soit comprise entre 0,1 et 1. La deuxième mesure réalisée à

une concentration plus faible permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que l'intensité d'absorbance de la bande de Soret soit comprise entre 0,1 et 1.

Les spectres d'absorption enregistrés pour les deux espèces **24**, **27** et **32** sont représentés par la **Figure III.27**.

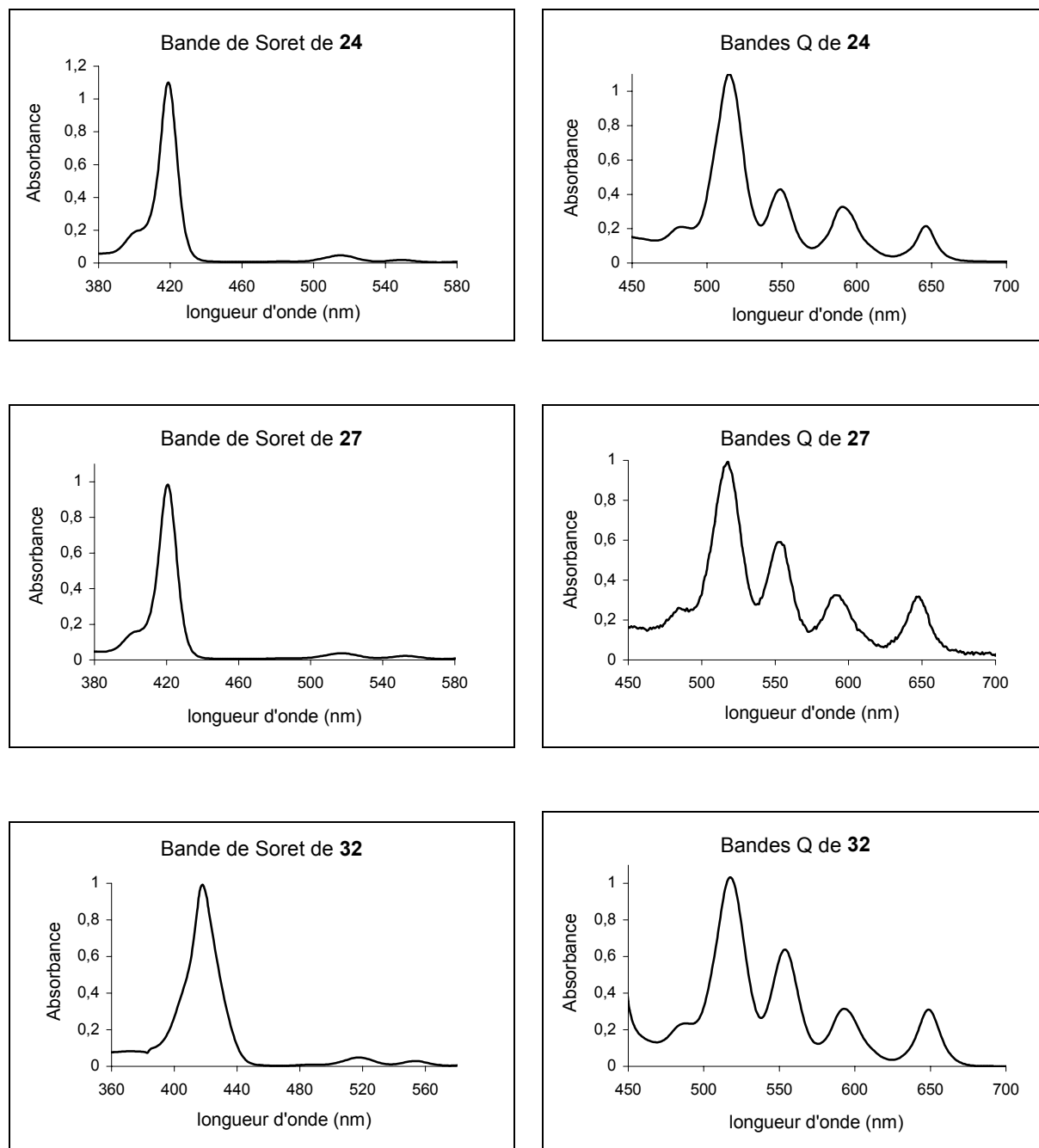


Figure III.27 : Spectres d'absorption des composés **24**, **27** et **32** enregistrés à température ambiante dans le dichlorométhane.

Les résultats obtenus pour le trimère **32** sont les suivants :

- la bande de Soret est située à 418 nm ($\epsilon = 917.000$).
- les quatre bandes Q sont situées à 518 nm ($\epsilon = 41.300$).
- 554 nm ($\epsilon = 25.500$).
- 593 nm ($\epsilon = 12.600$).
- 649 nm ($\epsilon = 12.400$).

Interprétation des résultats.

A partir des spectres d'absorption obtenus pour les trois composés **24**, **27** et **32**, les spectres représentant le coefficient d'extinction molaire (ϵ) en fonction de la longueur d'onde sont tracés. Une courbe théorique est calculée en additionnant deux fois le spectre du bras porphyrinique **27** avec le spectre de la porphyrine **24**.

Au niveau de la bande de Soret, la largeur à mi-hauteur du trimère **32** est plus grande de 6 nm, qu'à celle du trimère théorique.

Ces observations indiquent l'existence d'une interaction significative entre les chromophores au sein du trimère **32**.

Ainsi, ces études préliminaires d'absorption UV-visible permettent de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les différentes composantes présentes dans le trimère **32**.

- **Caractérisation du produit d'homocouplage 33.**

Un spectre d'absorption UV-visible du produit d'homocouplage **33** est réalisé dans du dichlorométhane à température ambiante. Deux mesures à deux concentrations différentes sont effectuées. La première mesure à concentration plus élevée permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que la D.O. des bandes Q de l'espèce analysée soit comprise entre 0,1 et 1. La deuxième mesure réalisée à une concentration plus faible permet d'enregistrer le spectre de façon à ce que l'intensité d'absorbance de la bande de Soret soit comprise entre 0,1 et 1.

Les spectres d'absorption enregistrés pour les bandes caractéristiques du produit d'homocouplage **33** sont représentés **Figure III.28**.

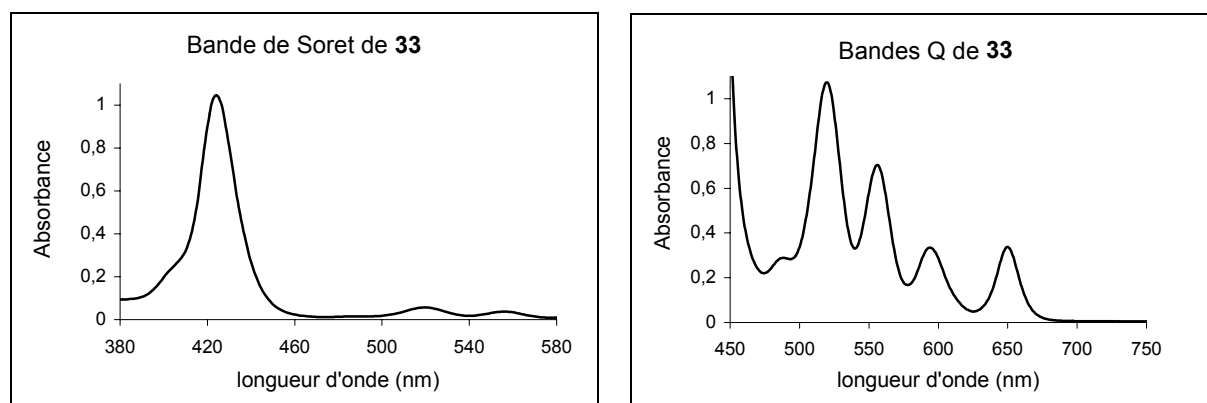


Figure III.28 : Spectres d'absorption enregistrés pour les bandes caractéristiques du produit d'homocouplage **33**.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- la bande de Soret est située à 424 nm ($\epsilon = 523.000$).
- les deux bandes Q sont situées à 520 nm ($\epsilon = 35.800$),
556 nm ($\epsilon = 23.500$),
594 nm ($\epsilon = 11.200$),
650 nm ($\epsilon = 11.300$).

Le trimère **32** et un produit d'homocouplage a été synthétisé et caractérisé par spectroscopie RMN du proton et par spectroscopie UV-visible.

Conclusion.

Les trois trimères **30**, **31** et **32** ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie RMN du proton et par spectroscopie d'absorption électronique.

Des études de complexation du trimère **31** avec le DABCO et la pyrazine vont être réalisés afin de visualiser son comportement et de calculer les constantes d'association.

Des études de fluorescence sur les trois trimères vont être faites, dans le but de connaître les propriétés photo-physiques de chacun et d'étudier l'éventuel transfert d'énergie pouvant avoir lieu des espaceurs anthracéniques vers les porphyrines dans les homo-trimères ou des anthracènes vers la porphyrine base-libre dans le trimère **30**.

CONCLUSION

La structure du dimère **19** et des trimères **30**, **31** et **32** synthétisés au laboratoire a été choisie afin de savoir si l'orientation parallèle des chlorophylles au sein des antennes collectrices de lumière du système photosynthétique joue un rôle prépondérant dans l'efficacité de la nature à réaliser un transfert d'énergie rapide avec un minimum de perte. Ainsi, afin de tenter d'organiser des porphyrines dans l'espace de façon similaire au système naturel, des espaceurs de type diéthynylantracène ont été choisis permettant de maintenir les porphyrines en position parallèle les unes aux autres.

La première partie de ma thèse a consisté à synthétiser la pince étendue **19**, constituée de deux porphyrines reliées entre elles par un espaceur tris-anthracénique. La présence de jonctions acétyléniques permet une libre rotation de long de ces triples liaisons tout en maintenant une orientation cofaciale des porphyrines entre elles, constituant ainsi une cavité ajustable susceptible d'accueillir des hôtes de tailles variées. L'ajustement de la cavité a été démontré à travers la complexation de bases de Lewis bidentates de tailles variées comme le DABCO, la pyrazine, la 4,4'-bipyridine et plusieurs dipyrindyl-porphyrines. Les complexes 1/1 formés présentent une stabilité accrue, c'est à dire que les constantes d'association de ces complexes gagnent un à deux ordres de grandeur par comparaison avec les constantes d'association de mono-porphyrines de référence avec les mêmes bases de Lewis bidentates. La distance centre à centre entre les deux porphyrines de Zn(II) varie donc de 5Å à 20Å. Lorsque l'hôte complexé est photo-actif comme c'est le cas pour les dipyrindyl-porphyrines, un transfert d'énergie photo-induit a lieu au sein du complexe supramoléculaire depuis l'antracène du récepteur vers l'hôte porphyrinique recueilli. Ceci constitue un premier pas vers l'élaboration de systèmes supramoléculaires collecteurs d'énergie photonique plus sophistiqués. Ainsi, on peut envisager d'élaborer l'assemblage supramoléculaire représenté **Figure 1**.

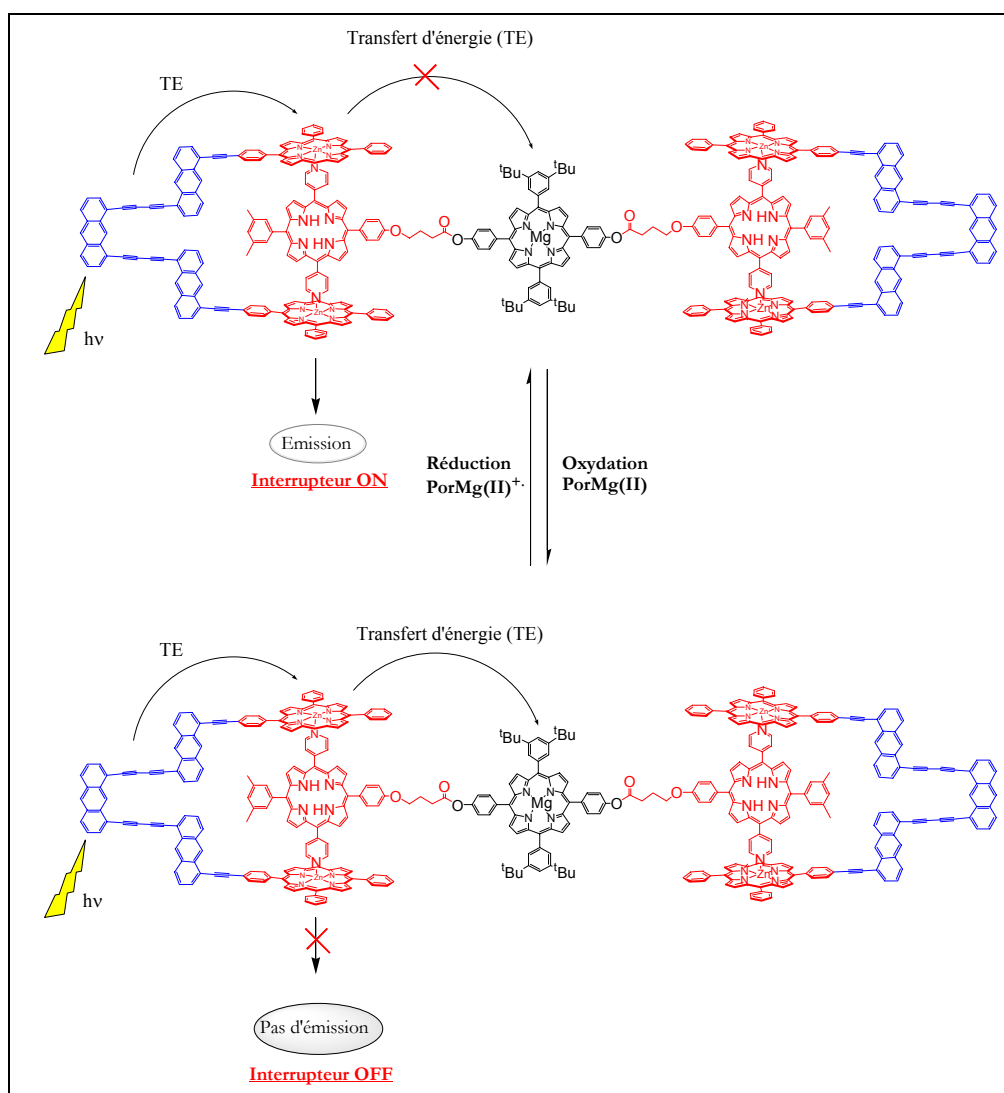


Figure 1. Interrupteur moléculaire redox à partir du dimère **19**.

Dans cet assemblage supramoléculaire, le dimère **19** joue le rôle d'antenne collectrice car il y a statistiquement deux fois plus de chances de capter un photon. Dans un tel complexe, l'énergie de la porphyrine base libre à l'état excité singulet peut être transférée à la porphyrine de magnésium située à une distance assez importante du complexe supramoléculaire comme le représente la **Figure 1**. En effet, le premier état excité singulet d'une porphyrine de magnésium neutre étant situé plus haut en énergie que celui de la porphyrine base-libre, un transfert d'énergie est impossible de la porphyrine base libre vers la porphyrine de magnésium et le système émet de la lumière (**Figure 2**). Par contre, il est possible d'oxyder sélectivement la porphyrine de magnésium pour former son radical cation et abaisser ainsi le niveau d'énergie du premier état excité singulet sous le niveau de celui de la porphyrine base-libre. Un transfert d'énergie de cette dernière vers la porphyrine Mg radical cation est alors

possible. Or une porphyrine de magnésium radical cation n'émettant pas, une extinction de la luminescence est observée. Il est possible de revenir en arrière en réduisant la porphyrine de magnésium radical cation, la luminescence du système est ainsi rétablie. De cette façon, par un simple jeu d'oxydation et de réduction sélectives de la porphyrine de magnésium, il est possible d'allumer et éteindre la lumière : le système se comporte donc comme un interrupteur moléculaire redox.

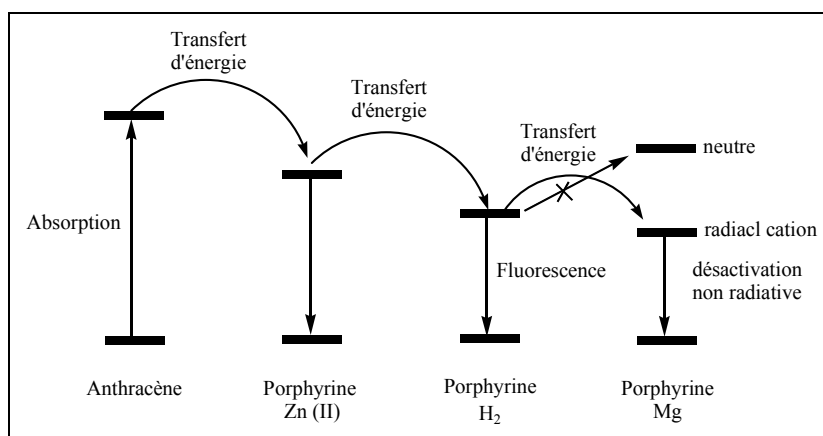


Figure 2. Diagramme d'énergie des différents composés formant l'interrupteur moléculaire redox.

Dans le but de vérifier que l'orientation parallèle des chlorophylles dans les antennes collectrices de lumière du système photosynthétique joue un rôle prépondérant dans l'efficacité du transfert d'énergie, le pas vers l'élaboration de fils moléculaires rigides a été franchi par la synthèse, dans une deuxième partie de ma thèse, d'une série de trois trimères rigides (**30**, **31** et **32**). Ces trimères, bloquant les chromophores de la molécule dans une conformation cofaciale, constituent une approche vers des fils moléculaires rigides.

Des études photophysiques vont être réalisées avec ces systèmes afin de déterminer leur comportement selon leur type de métallation et de déterminer leurs propriétés physico-chimiques. A partir du trimère **30**, en métallant la porphyrine centrale avec du magnésium, un interrupteur moléculaire redox pourra aussi être réalisé. Il est représenté **Figure 3**.

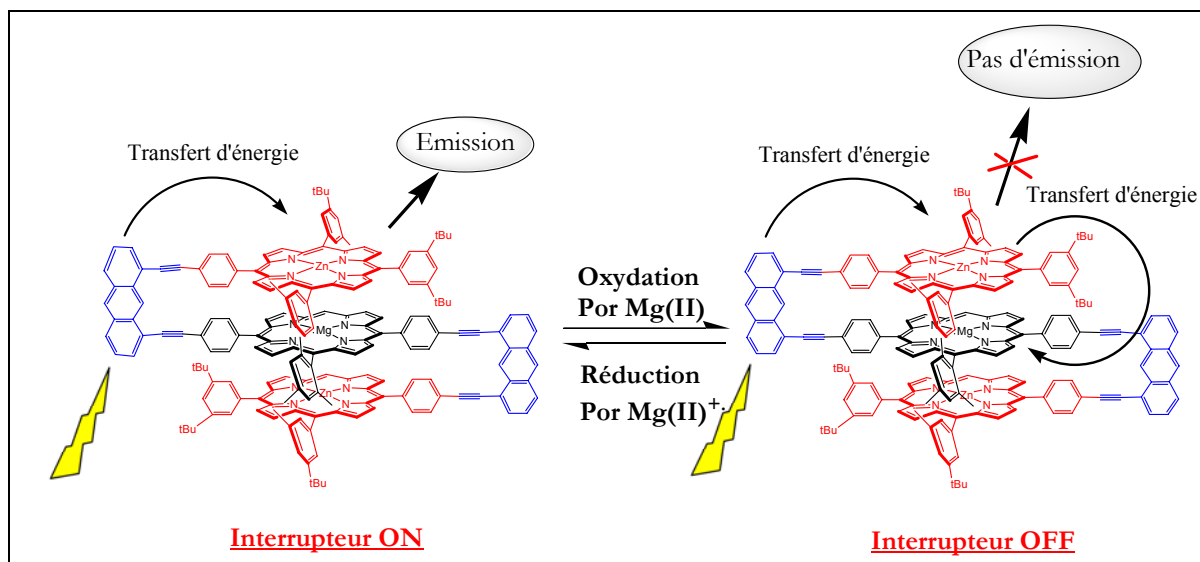


Figure 3. Interrupteur moléculaire redox fondé sur le trimère **30**.

Le principe de cet interrupteur sera le même que pour le dimère **19**, c'est à dire que par un simple jeu d'oxydation et de réduction de la porphyrine de Mg(II) centrale, la luminescence pourra être observée ou non.

Sur la base du principe de synthèse utilisé pour les trois trimères, il est facilement envisageable, compte tenu des rendements obtenus, d'aller plus loin et d'augmenter le nombre de porphyrines sur le fils, se rapprochant ainsi encore plus du système photosynthétique naturel.

PARTIE EXPERIMENTALE

I – GENERALITES.

1) Appareils et services

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur les spectromètres Bruker WP AC 300 (300 MHz) et ARX 500 (500 MHz). La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré (CDCl_3 : 7,26 ppm). Les attributions des signaux sont données de la façon suivante : déplacement chimique en ppm par rapport à la référence interne puis entre parenthèse :

- 1 – multiplicité du signal (s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet dédoublé ; tdd : triplet dédoublé dédoublé ; t : triplet ; td : triplet dédoublé ; q : quadruplet ; qi : quintuplet ; m : multiplet).
- 2 – nombre de protons H impliqués.
- 3 – constante(s) de couplage J en Hz.
- 4 – proton(s) impliqué(s).

Les spectres de masse ont été effectués au Service Commun de l'Institut de Chimie de Strasbourg et du Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bioorganique du Dr Alain Van Dorsselaer.

- FAB (Fast Atoms Bombardment) : ZAB-HF, matrice : alcool *mé*ta-nitro-benzylique (NBA).

Les spectres de spectroscopie UV-visible (spectrométrie d'absorption) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV/VIS Perkin Elmer instruments (Lambda 25)

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer MPF-3 à température ambiante (cellules 1 cm * 1 cm).

2) Supports chromatographiques.

Chromatographie préparative sur colonne de gel :

- gel de silice 60 (40-63 μm) MERCK 1.11567.1000.
- aluminium oxyde 90 (0,063-0,200 mm), MERCK 1.01097.1000.
- gel de microbilles neutres et poreuses de polymères de polystyrène (Styrene divinylbenzene copolymer beads), Bio-Beads® S-X1, BIO-RAD 152-2150.

Chromatographie analytique (CCM) :

- gel de silice 60 F₂₅₄, MERCK 1.05715.0001.
- Plaques en polyester POLYGRAM ALOX N/UV₂₅₄ (Alumine), MACHEREY-NAGEL.

3) Solvants anhydres et réactifs.

Tous les solvants anhydres ont été obtenus par distillation sous argon sur un agent desséchant approprié :

- la triéthylamine sur CaH₂.
- Le THF sur sodium / benzophénone.

ou par séchage sur tamis moléculaires (3 ou 4 Å).

Tous les produits commerciaux ont été utilisés sans traitement préalable, sauf :

- le pyrrole est filtré par passage sur une micro-colonne d'alumine.

II – Synthèse des produits.

Formation de 1,8-dichloroanthracène 1.

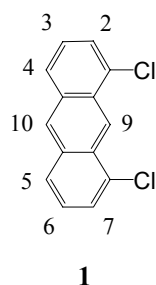
Dans un ballon rôdé de 100 ml, 4,5 g (16,2 mmol ; 1 éq.) de 1,8-dichloroanthraquinone et 11,25 g (172 mmol ; 10,6 éq.) de poudre de zinc sont dissous dans 39,4 ml d'ammoniaque à 30%. La solution passe instantanément du jaune au brun foncé. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 30 minutes. Après refroidissement, le solide gris est filtré et lavé au dichlorométhane. Le solvant est évaporé.

Le solide jaune obtenu est ensuite dissous dans 300 ml d'isopropanol et 3,6 ml d'acide chlorhydrique à 36% sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 3 heures. La solution passe du jaune clair au vert. Le solvant est évaporé et le produit, dissous dans du dichlorométhane, est successivement lavé avec une solution aqueuse de NaHCO₃ et de l'eau.

Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : hexane / dichlorométhane : 50/50).

1,38 g (5,5 mmol) de solide jaune, correspondant au 1,8-dichloroanthracène **1**, sont obtenus avec un rendement de 34%.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) : δ (ppm) : 9,25 (s, 1H, H₁₀) ; 8,46 (s, 1H, H₉) ; 7,96 (d, 2H, H₄₋₅, ³J=8,4 Hz, ⁴J=0,6 Hz) ; 7,63 (d, 2H, H₂₋₇, ³J=6,4 Hz, ⁴J=0,8 Hz) ; 7,41 (dd, 2H, H₃₋₆, ³J= 8,5Hz, ³J=7,3 Hz).



Formation de 1,8-(triméthylsilyléthynyl)-anthracène 2.

Avant la manipulation, la verrerie doit être flambée à l'aide d'un décapeur thermique.

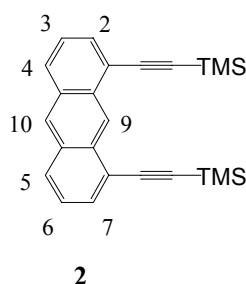
45,7 ml de THF fraîchement distillé, 2,7 ml (21,3 mmol) de triméthylsilylacétylène et 21,3 ml d'une solution à 1M de bromure d'éthylmagnésium (21,3 mmol) sont introduits dans un ballon rôdé de 250 ml. Le milieu est agité sous argon et à 0°C pendant 45 minutes.

Cette solution est ensuite ajoutée à un mélange de 1,0 g (4,1 mmol ; 1 éq.) de 1,8-dichloroanthracène, 2,2 mg (8,4 mmol ; 2 éq.) de Ni(acac)₂ et 4,4 mg (12,7 mmol ; 3 éq.) de triphénylphosphine (PPh₃) dissous dans 7 ml de THF. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 jours. La solution passe du brun opaque au jaune limpide. Le solvant est évaporé.

Le solide jaune obtenu, visqueux, est dissous dans du dichlorométhane puis lavé avec une solution de NH₄Cl saturé et à l'eau. La phase organique est évaporée et le brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 80/20).

La masse de 1,8-(triméthylsilyléthynyl)-anthracène **2** obtenu est de 1,47 g (3,97 mmol) pour un rendement de 97%.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) : δ (ppm) : 9,32 (s, 1H, H₁₀) ; 8,42 (s, 1H, H₉) ; 7,98 (d, 2H, H₄₋₅, ³J=8,5 Hz, ⁴J=1,1 Hz) ; 7,85 (d, 2H, H₂₋₇, ³J=7,0 Hz, ⁴J=1,0 Hz) ; 7,43 (dd, 2H, H₃₋₆, ³J=8,5 Hz, ³J=7,0 Hz) ; 0,38 (s, 18H, -CH₃ (TMS)).



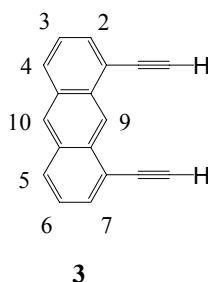
Formation de 1,8-diéthynylantracène 3.

Dans un ballon rôdé, 500 mg (1,35 mmol ; 1 éq.) de 1,8-(triméthylsilyléthynyl)-anthracène sont dissous dans 10 ml d'un mélange THF / méthanol (50/50). Le milieu est agité à température ambiante pendant 1 heure, sous argon, puis 1,39 g (10,8 mmol ; 4 éq./fonction) de carbonate de potassium (K₂CO₃) sont ajoutés. La solution passe d'un jaune limpide à un jaune laiteux. Le mélange est agité pendant deux heures et la réaction est contrôlée par chromatographie sur plaque de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 90/10). Le carbonate de potassium non dissous est filtré puis rincé au dichlorométhane et le filtrat recueilli est lavé avec une solution de NH₄Cl saturée puis à l'eau. La phase organique jaune est récupérée puis évaporée.

Le solide jaune est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 90/10).

Le produit jaune majoritaire, correspondant à **3** (305 mg ; 1,35 mmol), est isolé avec un rendement de 96%.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 9,43 (s, 1H, H_{10}) ; 8,45 (s, 1H, H_9) ; 8,03 (d, 2H, H_{4-5} , $^3\text{J}=8,6$ Hz, $^4\text{J}=0,4$ Hz) ; 7,79 (dd, 2H, H_{2-7} , $^3\text{J}=7,0$ Hz, $^4\text{J}=1,0$ Hz) ; 7,45 (dd ; 2H, H_{3-6} , $^3\text{J}=8,6$ Hz, $^3\text{J}=7,0$ Hz) ; 3,61 (s, 2H, $\text{H}_{\text{acétylène}}$).



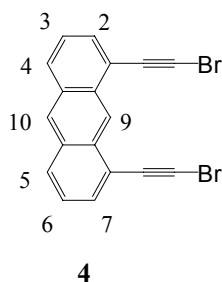
Formation de 1,8-dibromoéthynylantracène 4.

150 mg (0,66 mmol ; 1 éq) de **3** sont dissous à l'aide de 7 mL d'acétone dans un ballon rôdé de 25 ml. Puis, 282 mg (1,58 mmol ; 1,2 éq./fonction) de n-bromosuccinimide (NBS) et 13,5 mg (79,4 μmol ; 0,06 éq./fonction) de nitrate d'argent (AgNO_3) sont ajoutés. La solution est de couleur jaune-limpide. Le mélange réactionnel est placé sous argon et sous agitation. L'évolution de la réaction est suivi par CCM de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 70/30). Après quatre heures, la solution est jaune-orangée. Les plaques de silice indiquent que la réaction est terminée. Le solvant est alors évaporé et le solide jaune obtenu est dissous dans du dichlorométhane puis lavé avec une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et à l'eau. La phase organique jaune-orangée est recueillie.

Après évaporation du solvant, le solide est filtré par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 90/10).

Le produit jaune **4**, est isolé (221,7 mg ; 0,58 mmol) avec un rendement de 87%.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 9,30 (s, 1H, H_{10}) ; 8,44 (s, 1H, H_9) ; 8,02 (d, 2H, H_{4-5} , $^3\text{J}=8,6$ Hz, $^4\text{J}=0,6$ Hz) ; 7,72 (d, 2H, H_{2-7} , $^3\text{J}=7,0$ Hz, $^4\text{J}=1,0$ Hz) ; 7,43 (dd, 2H, H_{3-6} , $^3\text{J}=8,6$ Hz, $^3\text{J}=7,0$ Hz).



Formation de 1,8-(triéthylsilyléthynyl)-anthracène 5.

Avant de commencer la manipulation, le matériel doit être flambé à l'aide d'un décapeur thermique afin d'éliminer toute trace d'eau dans le montage. Le ballon de 250 ml est branché sur la rampe à vide et les parois extérieures du ballon sont chauffées par le décapeur. Des vapeurs d'eau, visibles à l'œil nu, sont aspirées par la rampe.

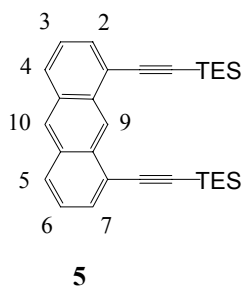
71 ml de THF fraîchement distillé, 5,6 ml (40 mmol) de triéthylsilylacétylène et 40 ml d'une solution à 1M bromure d'éthylmagnésium (40 mmol) sont introduits dans le ballon. Le milieu est agité sous argon et à 0°C.

Après 45 minutes, le magnésien est ensuite entièrement ajouté à un mélange contenant 2,0 g (8,1 mmol ; 1 éq.) de 1,8-dichloroanthracène **1**, 4,5 mg (17,2 mmol ; 2 éq.) de Ni(acac)₂ et 9 mg (26 mmol ; 3,2 éq.) de triphénylphosphine dissous dans 14 ml de THF. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 jours. La solution passe du brun opaque au jaune limpide. Le solvant est évaporé.

Le solide jaune obtenu est filtré par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 80/20).

Le produit **4**, jaune, de masse 2,75 g (7,42 mmol) est isolé avec 91% de rendement.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) : δ (ppm) : 9,32 (s, 1H, H₁₀) ; 8,42 (s, 1H, H₉) ; 7,96 (d, 2H, H₄₋₅, ³J=8,6 Hz, ⁴J=1,1 Hz) ; 7,79 (d, 2H, H₂₋₇, ³J=7,0 Hz, ⁴J=1,1 Hz) ; 7,42 (dd, 2H, H₃₋₆, ³J=8,6 Hz, ³J=7,0 Hz) ; 1,14 (t, 18H, -CH₃ (TES) ; ³J=8,2 Hz) ; 0,81 (q, 12H, -CH₂ (TES), ³J=7,9Hz).



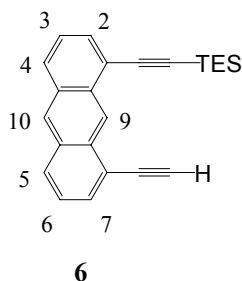
Formation de 1-éthynyl -8-triéthylsilyléthynyl-anthracène 6.

Dans un bicol de 100 ml, 1,34 g (2,95 mmol ; 1 éq.) de 1,8-(triéthylsilyléthynyl)-anthracène sont dissous dans 47 ml d'un mélange THF / méthanol (85/15). Le milieu est agité à température ambiante pendant 1 heure puis 1,51 g (11,8 mmol ; 4 éq.) de K₂CO₃ sont ajoutés. La solution passe d'un jaune limpide à un jaune laiteux. Le milieu réactionnel est agité pendant deux heures et la réaction est contrôlée par chromatographie sur plaque de silice (éluant : 100% cyclohexane). Le carbonate de potassium non dissous est filtré puis rincé au dichlorométhane. Le filtrat récupéré d'abord est lavé avec une solution de NH₄Cl saturée et ensuite à l'eau.

Le solvant est évaporé et le solide jaune est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : 100% cyclohexane).

Le solide jaune **6** (452 mg ; 1,33 mmol), mi-solide mi-huileux, est isolé avec un rendement de 22%.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) : δ (ppm) : 9,46 (s, 1H, H₁₀) ; 8,42 (s, 1H, H₉) ; 7,97 (d, 2H, H₄₋₅, ³J=8,6 Hz, ⁴J=1,1 Hz) ; 7,79 (d, 2H, H₂₋₇, ³J=6,8 Hz, ⁴J=1,1 Hz) ; 7,44 (dd, 2H, H₃₋₆, ³J=8,6 Hz, ³J=6,8 Hz) ; 3,54 (s, 1H, H_{acétylène}) ; 1,19 (t, 9H, -CH₃ (TES) ; ³J=7,8 Hz) ; 0,84 (q, 6H, -CH₂ (TES) ; ³J=7,5Hz).



Formation de 1,5-dichloroanthracène 7.

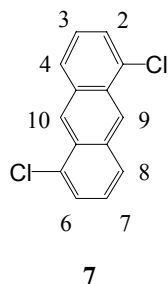
Dans un ballon rôdé de 100 ml, 4,5 g (16,2 mmol ; 1 éq.) de 1,5-dichloroanthraquinone et 11,25 g (172 mmol ; 10,6 éq.) de zinc sont dissous dans 39,4 ml d'ammoniaque à 30%. La solution passe instantanément du jaune au brun foncé. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 30 minutes. La solution est laissée revenir à température ambiante, puis elle est filtrée sur fritté 4. Le solide gris non dissous est lavé au dichlorométhane et le filtrat est évaporé.

Le solide jaune obtenu est ensuite dissous dans 300 ml d'isopropanol et 3,6 ml d'acide chlorhydrique à 36% sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 3 heures. La solution passe du jaune clair au vert. Le solvant est évaporé et le produit, dissous dans du dichlorométhane, est lavé successivement avec une solution aqueuse de NaHCO₃ puis avec de l'eau.

Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : hexane / dichlorométhane : 50/50).

1,68 g (6,8 mmol) de produit jaune, correspondant à **7**, est isolé avec un rendement de 42%.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) : δ (ppm) : 8,98 (s, 1H, H_{9ou10}) ; 8,91 (s, 1H, H_{9ou10}) ; 8,07 (d, 2H, H₄₋₈, ³J=8,5 Hz, ⁴J=0,6 Hz) ; 7,79 (d, 2H, H₂₋₆, ³J=7,3 Hz, ⁴J=1,1 Hz) ; 7,46 (dd, 1H, H₃₋₇, ³J= 8,5 Hz, ³J=7,3 Hz) ; 7,45 (dd, 1H, H₃₋₇, ³J= 8,6Hz, ³J=7,4 Hz).



Formation de 1,5-(triéthylsilyléthynyl)-anthracène **8.**

Pour cette étape, la verrerie doit être flambée. En effet, la manipulation doit se dérouler dans des conditions anhydres.

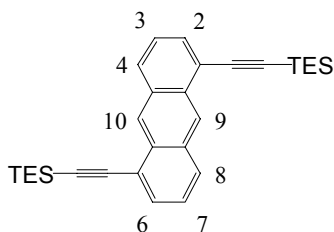
6,5 ml de THF fraîchement distillé, 3,1 ml (17,5 mmol) de triéthylsilylacétylène et 17,5 ml d'une solution à 1M d'éthylmagnésium bromide (17,5 mmol) sont introduits dans un ballon rôdé de 250 ml. Le milieu est agité sous argon et à 0°C pendant 45 minutes.

Ce mélange est ensuite ajouté à une solution, contenant : 864 mg (3,5 mmol ; 1 éq.) de 1,5-dichloroanthracène **7**, 1,8 mg (6,57 mmol ; 2 éq.) de Ni(acac)₂ et 3,8 mg (10,9 mmol ; 3 éq.) de PPh₃ dissous dans 39 ml de THF. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 jours. La solution passe du brun opaque au jaune limpide. La réaction est suivie par plaques CCM (éluant : hexane / dichlorométhane : (50/50). Dès que la réaction n'avance plus, la réaction est arrêtée et le solvant est évaporé.

Le solide jaune obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 80/20).

398 mg (0,87mmol) de produit **8** sont isolés avec 25% de rendement.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 8,94 (s, 2H, H_{9-10}) ; 8,02 (d, 2H, H_{4-8} , $^3\text{J}=8,4$ Hz, $^4\text{J}=0,9$ Hz) ; 7,75 (d, 2H, H_{2-6} , $^3\text{J}=6,9$ Hz, $^4\text{J}=1,1$ Hz) ; 7,43 (dd, 2H, H_{3-7} , $^3\text{J}=8,6$ Hz, $^3\text{J}=7,0$ Hz) ; 1,18 (t, 18H, $-\text{CH}_3$ (TES)) ; $^3\text{J}=8,2$ Hz) ; 0,81 (q, 12H, $-\text{CH}_2$ (TES)) ; $^3\text{J}=7,9$ Hz).



Formation de 1-éthynyl -5-triéthylsilyléthynyl-anthracène 9.

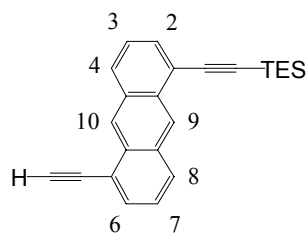
Dans un bicol de 100 ml, 400 mg (0,88 mmol ; 1 éq.) de 1,5-(triéthylsilyléthynyl)anthracène sont dissous dans 8 ml d'un mélange THF / méthanol (85/15). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante. Après une heure, 486 mg (3,52 mmol ; 4 éq.) de K_2CO_3 sont ajoutés. La solution passe d'un jaune limpide à un jaune laiteux.

Le milieu réactionnel est agité pendant 4h30 et la réaction est contrôlée par chromatographie sur plaque de silice (éluant : 100% cyclohexane). A la fin de la réaction, la solution est filtrée sur fritté 4 et le K_2CO_3 non dissous est lavé au dichlorométhane. Le filtrat recueilli est lavé d'abord par une solution de NH_4Cl saturée puis à l'eau.

La phase organique récupérée est évaporée et le solide jaune obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : 100% cyclohexane).

Le produit jaune **9**, d'une masse de 74,9 mg (0,22 mmol), est isolé avec un rendement de 43%.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 8,96 (s, 1H, $\text{H}_{9\text{ou}10}$) ; 8,91 (s, 1H, $\text{H}_{9\text{ou}10}$) ; 8,06 (d, 2H, H_{4-8} , $^3\text{J}=8,1$ Hz, $^4\text{J}=0,6$ Hz) ; 7,77 (d, 2H, H_{2-6} , $^3\text{J}=6,6$ Hz, $^4\text{J}=1,1$ Hz) ; 7,45 (dd, 1H, $\text{H}_{3\text{ou}7}$, $^3\text{J}=8,6$ Hz, $^3\text{J}=6,9$ Hz) ; 7,44 (dd, 1H, $\text{H}_{3\text{ou}7}$, $^3\text{J}=8,6$ Hz, $^3\text{J}=7,0$ Hz) ; 3,59 (s, 1H, $\text{H}_{\text{acétylène}}$) ; 1,17 (t, 9H, $-\text{CH}_3$ (TES)) ; $^3\text{J}=7,9$ Hz) ; 0,81 (q, 6H, $-\text{CH}_2$ (TES)) ; $^3\text{J}=7,5$ Hz).



9

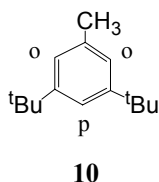
Formation du 3,5-di-tert-butyltoluène 10.

120 ml de chlorure de tertibutyle, $t\text{BuCl}$, (1,10 mol ; 1,9 éq.) sont ajoutés, sous argon, à 60 ml de toluène (0,57 mol ; 1 éq.). Puis 3,04 g de AlCl_3 (22,8 mmol ; 4%) sont introduits par petites portions tout au long de la réaction pour éviter les risques d'échauffement du milieu. AlCl_3 doit être maintenu sous argon en attendant d'être ajouté pour éviter sa réaction avec l'humidité de l'air. Le mélange réactionnel, incolore au départ, vire progressivement à l'orangé puis au rouge. Une fois l'ajout d' AlCl_3 terminé, le mélange réactionnel est laissé sous argon et sous agitation pendant la nuit. Le suivi par plaques CCM de silice (éluant : hexane) montre l'obtention de trois produits dont un majoritaire. La réaction n'est pas terminée, elle est laissée sous agitation encore pendant une nuit. A l'arrêt de la réaction, le mélange réactionnel de couleur jaune orangé est lavé deux fois avec 100 ml d'une solution de HCl à 0,5 M (additionnée de deux poignées de glace pilée). Les phases aqueuses sont extraites à l'hexane avant d'être lavées à l'eau distillée, puis avec une solution de NaHCO_3 saturée. On termine par deux lavages à l'eau distillée. Après avoir mélangé toutes les phases organiques, le solvant est évaporé. Le liquide incolore obtenu après évaporation de l'hexane est distillé sous vide.

La distillation sous vide permet d'isoler le 3,5-di-tert-butyltoluène des autres produits d'alkylation. Quatre paliers de distillation sont observés : le premier à 58°C ($m= 30,72$ g) ; le deuxième palier à 67°C ($m= 24,41$ g) ; le troisième à 75°C ($m= 30,72$ g) et le dernier palier à 78°C ($m= 65,42$ g). Les quatre fractions incolores obtenues correspondant aux quatre paliers sont caractérisées par spectroscopies RMN du proton. Les deux premières fractions contiennent un mélange de produits secondaires. La troisième fraction contient le produit **10** avec une légère impureté, et la dernière fraction contient le produit **10** pur.

Ainsi, 96,14 g (0,47 mol) du produit **10** sont obtenus avec un rendement de 41%.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) : δ (ppm) : 7,47 (t, 1H, H_p, ⁴J=1,7 Hz) ; 7,26 (d, 2H, H_o, ⁴J=1,7 Hz) ; 2,57 (s, 3H, -CH₃ (^tBu)) ; 1,54 (s, 18H, -CH₃ (^tBu)).



Formation du 1-monobromométhyl-3,5-di-tert-butylbenzène 11.

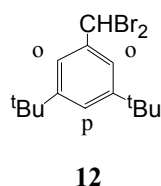
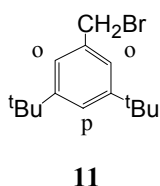
Formation du 1-dibromométhyl-3,5-di-tert-butylbenzène 12.

La bromation du 3,5-di-tert-butyltoluène **10** par la n-bromosuccinimide (NBS), solide et de couleur jaune clair, se fait dans le benzène. La réaction est réalisée sous irradiation à l'aide de la lampe d'un rétroprojecteur puissant. La masse de réactif de départ à bromer étant de 96,14 g (0,47 mol), la réaction est effectuée en quatre fois pour réduire le volume à irradier par la lampe.

La première réaction est effectuée avec 20,44 g (0,1 mol ; 1 éq.) de 3,5-di-tert-butyltoluène et 26,06 g de NBS (0,15 mol ; 1,5 éq.). Ces deux produits sont mis en solution dans 45ml de benzène. Le mélange réactionnel est placé sous irradiation de la lampe puis chauffé à reflux. Le mélange de couleur initiale incolore devient progressivement jaune orangé. Au bout d'une demi-heure, le mélange se décolore, le jaune devient plus clair avec un précipité blanc de NHS. La réaction semble finie, mais le mélange est laissé sous agitation pendant 15 minutes. A l'arrêt du chauffage, le précipité de NHS est filtré et le benzène est évaporé. La deuxième réaction se fait à l'aide de 20,02 g (0,098 mol) de **10**, la troisième avec 24,25 g (0,12 mol) de **10**, et la dernière avec 30,72 g (0,15 mol) de **10**.

Après évaporation du benzène, les quatre bruts sont mélangés et séchés sous la rampe à vide. Une grande quantité d'un liquide visqueux de couleur jaune orangé est obtenu. Le rendement n'est pas évalué pour cette étape et on considère que l'on a 100% de produits de réaction.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) : δ (ppm) : 7,39 (t, 1H, H_p, ⁴J=1,7 Hz) ; 7,36 (t, 1H, H_p, ⁴J=1,6 Hz) ; 7,23 (d, 4H, H_o, ⁴J=1,8 Hz) ; 6,67 (s, 1H, -CHBr₂) ; 4,52 (s, 2H, -CH₂Br) ; 1,55 (s, 18H, -CH₃ (^tBu)). D'après la RMN du proton, on obtient 38% de produit monobromé **11** et 62% de produit dibromé **12**.



Formation du 3,5-di-tert-butylbenzaldéhyde 13.

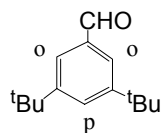
Un montage pour chauffage à reflux sous argon muni d'une ampoule à addition est réalisé. 95,48 g des deux dérivés bromés 11 et 12 (0,47 mol ; 1 éq.) sont mis en réaction dans 280 ml d'un mélange eau / méthanol (1/1) en présence de 183,37 g (1.31 mol ; 2,8 éq.) d'HTMA (hexaméthylènetétramine). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 heures. Le milieu, de couleur initiale jaune, devient légèrement orange au cours du chauffage. Après 3 heures de reflux, 85,6 ml de HCl concentré 36%, contenu dans l'ampoule à addition sont ajoutés goutte à goutte tout en maintenant le chauffage à reflux. L'ajout goutte à goutte de HCl dure environ une heure, puis à la fin de l'ajout, le reflux est laissé pendant encore 30 minutes.

A l'arrêt du chauffage, deux phases sont obtenues. La phase organique est de couleur orange brun et la phase aqueuse est de couleur orange clair. Après décantation, la phase organique est mise de côté et la phase aqueuse est extraite trois fois au CH₂Cl₂. La décantation est très lente, la phase aqueuse ayant un aspect légèrement visqueux. Le volume de CH₂Cl₂ des trois extractions est réduit puis mélangé à la phase organique mise de côté. La phase organique est lavée avec une solution de NaHCO₃ saturée, puis à l'eau distillée. On observe une émulsion entre l'eau et le CH₂Cl₂, la décantation est extrêmement lente et la séparation entre les deux phases est difficile.

Après évaporation du CH₂Cl₂, un solide jaune orangé est obtenu puis purifié sur colonne de silice (ϕ = 7cm, h= 20 cm) ; éluant : hexane / AcOEt (90/10). Deux fractions de l'aldehyde **13** désiré sont obtenues. La première fraction donne 43,52 g de cristaux blancs purs que l'on caractérise par RMN du proton. La deuxième fraction donne des cristaux jaunes non purs que l'on purifie par recristallisation de l'hexane froid. Après recristallisation, 24,77 g de cristaux blancs sont obtenus et caractérisés par RMN du proton.

68,29g (0,31 mol) de l'aldehyde **13** sont obtenus avec un rendement de 67%.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) : δ (ppm) : 10,01 (s, 1H, -CHO) ; 7,73 (d, 2H, H_o, ⁴J=1,5 Hz) ; 7,72 (t, 1H, H_p, ⁴J=1,7 Hz) ; 1,37 (s, 18H, -CH₃ (^tBu)).



13

Formation 1-iodophényl-5,10,15-tris(3,5-di-tert-butylphényl)-porphyrine base libre 14.

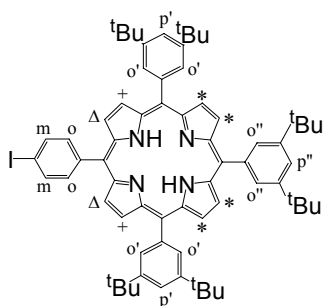
Dans un ballon bicol de 2 l, 2,3 g (10,5 mmol ; 3 éq. ; $[] = 10^{-2}$ M) de 3,5-di-tert-butylbenzaldéhyde, 812 mg (3,5 mmol ; 1 éq. ; $[] = 10^{-2}$ M) de 4-iodobenzaldéhyde et 912 μ l (14,0 mmol ; 4 éq.) de pyrrole filtré sur alumine sont dissous dans 1,4 l de chloroforme sec. La solution est placée sous argon. 1,86 ml d'une solution de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ à 2,5 M (1,2 ml de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ dans 2,6 ml de chloroforme sec) sont ajoutés au milieu réactionnel laissé sous agitation. La solution passe du jaune au rouge puis au brun foncé. Après 1h, 2,58 g (10,5 mmol) de *p*-chloranil sont introduits, le mélange porté à reflux pendant 1h30 devient rouge opaque. A l'arrêt de la réaction, 650 μ l de NEt_3 sont ajoutés et le solvant est évaporé.

Cette manipulation a été effectuée trois fois avec les mêmes quantités. C'est à ce stade que les différents bruts sont regroupés en un seul ballon.

Le brut noir aux reflets violacés est filtré par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 70/30) puis purifiée par 3 chromatographies sur colonne de silice (éluant des colonnes 1 et 2 : hexane / dichlorométhane : 80/20 ; éluant 3 : hexane / dichlorométhane : 90/10). La séparation des trois premières porphyrines (A_4 ; A_3B ; A_2B_2 -*trans*) est très délicate compte tenu de leur polarité qui est quasi-similaire.

Néanmoins, 1,08 g (1 mmol) de la porphyrine désirée **14** sont isolés sur les trois manipulations avec un rendement de 10%.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 8,91 (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, H^*) ; 8,90 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, $\text{H}_{+\text{ou}\Delta}$, $^3\text{J}=4,5$ Hz) ; 8,82 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, $\text{H}_{+\text{ou}\Delta}$, $^3\text{J}=4,5$ Hz) ; 8,10 (d, 2H, H_{O} , $^3\text{J}=8,1$ Hz) ; 8,08 (d, 4H, $\text{H}_{\text{O}'}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 8,07 (d, 2H, $\text{H}_{\text{O}''}$, $^4\text{J}=2,0$ Hz) ; 7,97 (d, 2H, H_{m} , $^3\text{J}=8,4$ Hz) ; 7,79 (t, 3H, $\text{H}_{\text{p}'\text{-p}''}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 1,53 (s, 36H, $-\text{CH}_3$ (^tBu)) ; 1,52 (s, 18H, $-\text{CH}_3$ (^tBu)) ; -2,72 (s, 2H, $-\text{NH}$).



14

Formation de 1-iodophényl-5,10,15-tris(3,5-di-tert-butylphényl)-porphyrine de Zinc (II) 15.

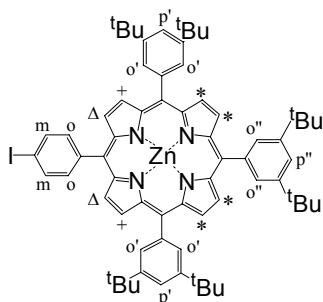
175 ml de CHCl_3 sont introduits dans un bicol de 250 ml. Le chloroforme est dégazé par trois cycles vide-argon et 700 mg (0,65 mmol ; 1 éq.) de iodoporphyrine base libre **14** sont ajoutés au solvant.

La solution est portée à reflux, sous argon, et 13 ml d'une solution à 95 mM de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (312 mg de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 15 ml de méthanol) sont ajoutés. Après 2 heures de chauffage, la réaction est terminée. Le solvant est évaporé et le résidu restant est dissous dans du dichlorométhane, puis lavé à l'eau.

Le produit est ensuite filtré par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : hexane / dichlorométhane : 70/30).

636 mg (0,58 mmol) de porphyrine de zinc **15**, solide de couleur rose aux reflets violacés, sont isolés avec un rendement de 85%.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 9,01 (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, H^*) ; 9,01 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, $\text{H}_{+\text{ou}\Delta}$, $^3\text{J}=4,6$ Hz) ; 8,93 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, $\text{H}_{+\text{ou}\Delta}$, $^3\text{J}=4,8$ Hz) ; 8,09 (d, 2H, H_{o} , $^3\text{J}=8,2$ Hz) ; 8,09 (d, 4H, $\text{H}_{\text{o}'}$, $^4\text{J}=2,0$ Hz) ; 8,08 (d, 2H, $\text{H}_{\text{o}''}$, $^4\text{J}=2,0$ Hz) ; 7,98 (d, 2H, H_{m} , $^3\text{J}=8,4$ Hz) ; 7,79 (t, 2H, $\text{H}_{\text{p}'}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 7,79 (t, 1H, $\text{H}_{\text{p}''}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 1,53 (s, 36H, - CH_3 (^tBu)) ; 1,52 (s, 18H, - CH_3 (^tBu)).



15

Formation de 5,10,15-tris(3,5-di-tert-butylphényl)-20-(1-éthynyl-5-triéthylsilyl-anthracène)-porphyrine de Zinc (II) 16.

Dans un ballon bicol de 50 ml, 30 ml de triéthylamine distillée sont introduits et dégazés sous argon pendant 3 heures.

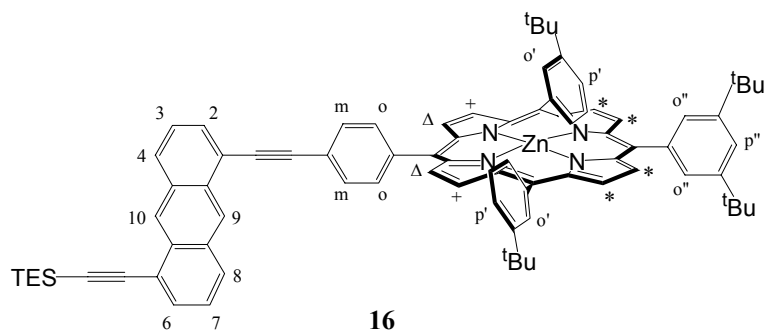
100 mg (0,29 mmol ; 1 éq.) de 1-éthynyl -5-triéthylsilyléthynyl-anthracène **9** et 334 mg (0,29 mmol ; 1 éq.) de porphyrine de zinc **15** sont introduits dans un bicol de 50 ml. 24 ml de triéthylamine dégazée sont prélevés pour dissoudre les réactifs. Une fois les produits dissous, 5,5 mg (7,3 μ mol ; 0,025 éq.) de Pd(PPh₃)₂Cl₂, 3 mg (14,6 μ mol ; 0,05 éq.) sont ajoutés à la solution. Puis, le milieu réactionnel est laissé sous agitation, sous argon, à température ambiante pendant une nuit. Le contrôle de l'avancement de la réaction par plaques CCM de silice (éluant : hexane / dichlorométhane (70/30) permet de savoir quand la réaction est terminée. Le lendemain, il n'y a plus de produit de départ, la réaction est alors arrêtée. La solution est de couleur rouge marron avec des reflets violacés.

Le solvant est évaporé et le résidu brun est dissous dans du dichlorométhane. La solution est d'abord lavée avec une solution aqueuse de Na₂S₂O₃, ensuite, avec une solution aqueuse d'EDTA dissodium 2%, puis avec du NH₄Cl saturé et enfin à l'eau.

Le solvant est évaporé et le solide est alors filtré par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 70/30) puis purifié sur une autre colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 90/10).

227,5 mg (0,17 mmol) de produit violet correspondant à la porphyrine **16** sont isolés avec un rendement de 58%.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) : δ (ppm) : 9,19 (s, 1H, H_{9ou10}) ; 9,05 (d, 2H, H _{β pyrroliques}, H_{+ou Δ} , ³J=4,6 Hz) ; 9,03 (d, 2H, H _{β pyrroliques}, H_{+ou Δ} , ³J=4,6 Hz) ; 9,02 (s, 4H, H _{β pyrroliques}, H*) ; 9,02 (s, 1H, H_{9ou10}) ; 8,33 (d, 2H, H_o, ³J=8,4 Hz) ; 8,21 (d, 1H, H_{2ou6}, ³J=6,9 Hz) ; 8,13 (d, 1H, H_{4ou8}, ³J=4,6 Hz) ; 8,13 (d, 2H, H_m, ³J=8,4 Hz) ; 8,11 (d, 4H, H_{o'}, ⁴J=1,8 Hz) ; 8,10 (d, 2H, H_{o''}, ⁴J=1,4 Hz) ; 7,87 (d, 1H, H_{2ou6}, ³J=6,9 Hz, ⁴J=0,9 Hz) ; 7,80 (t, 3H, H_{p'-p''}, ⁴J=1,5 Hz) ; 7,80 (d, 1H, H_{4ou8}, ³J=3,7 Hz) ; 7,58 (dd, 1H, H_{3ou7}, ³J=8,6 Hz, ³J=7,0 Hz) ; 7,49 (dd, 1H, H_{3ou7}, ³J=8,6 Hz, ³J=7,0 Hz) ; 1,54 (s, 36H, -CH₃ (^tBu)) ; 1,53 (s, 18H, -CH₃ (^tBu)) ; 1,17 (t, 9H, H de CH₃ (TES), ³J=7,7 Hz) ; 0,81 (q, 6H, H de CH₂ (TES), ³J=7,6 Hz).



Formation de 5,10,15-tris(3,5-di-tert-butylphényl)-20-(1-éthynyl-5-acétylène-anthracène)-porphyrine de Zinc (II) 17.

Dans un ballon rôdé de 25 ml, 220 mg (0,16 mmol ; 1 équ.) de porphyrine métallée **17** sont dissous dans 6 ml d'un mélange THF / méthanol (50/50). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 1 heure puis 83,2 mg (0,65 mmol ; 4 équ.) de carbonate de potassium (K_2CO_3) sont ajoutés. La solution passe du violet au violet foncé. Le mélange est agité pendant 6 heures et la réaction est contrôlée par chromatographie sur plaque de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 70/30).

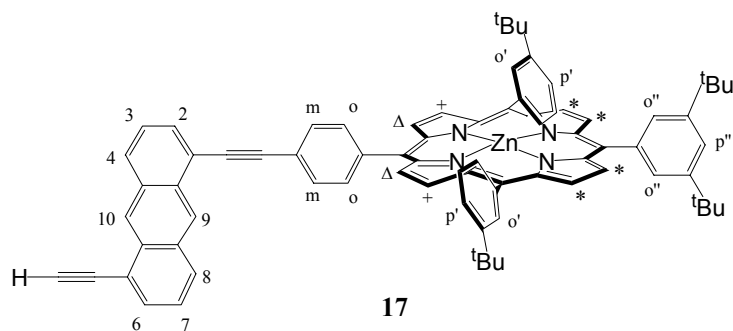
Après 4 heures d'agitation, la réaction a peu évoluée et 83,2 mg (0,65 mmol ; 4 équ.) de K_2CO_3 sont rajoutés.

Une fois la réaction terminée, la solution est filtrée sur fritté 4 et le K_2CO_3 non dissous est rincé au dichlorométhane. Le filtrat est ensuite lavé avec une solution aqueuse de NH_4Cl saturée puis à l'eau.

Le solvant est évaporé et le solide violet purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 70/30).

174,8 mg (0,14 mmol) d'un solide violet correspondant à la porphyrine déprotégée **17** sont isolés avec un rendement de 87%.

RMN : 1H (300 MHz dans $CDCl_3$) : δ (ppm) : 9,20 (s, 1H, H_{9ou10}) ; 9,05 (d, 2H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, $H_{+ou\Delta}$, $^3J=4,6$ Hz) ; 9,03 (d, 2H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, $H_{+ou\Delta}$, $^3J=4,6$ Hz) ; 9,02 (s, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_*) ; 9,02 (s, 1H, H_{9ou10}) ; 8,33 (d, 2H, H_o , $^3J=6,5$ Hz) ; 8,24 (d, 1H, H_{2ou6} , $^3J=8,8$ Hz) ; 8,17 (d, 1H, H_{4ou8} , $^3J=8,8$ Hz) ; 8,17 (d, 2H, H_m , $^3J=6,4$ Hz) ; 8,14 (d, 4H, H_o' , $^4J=1,8$ Hz) ; 8,11 (d, 2H, H_o'' , $^3J=1,7$ Hz) ; 7,97 (dd, 1H, H_{2ou6} , $^3J=6,9$ Hz, $^4J=0,9$ Hz) ; 7,80 (t, 3H, $H_{p'-p''}$, $^4J=1,5$ Hz) ; 7,80 (d, 1H, H_{4ou8} , $^3J=3,7$ Hz) ; 7,58 (dd, 1H, H_{3ou7} , $^3J=8,5$ Hz, $^3J=6,8$ Hz) ; 7,51 (dd, 1H, H_{3ou7} , $^3J=8,6$ Hz, $^3J=7,0$ Hz) ; 3,60 (s, 1H, $H_{\text{acétylène}}$) ; 1,54 (s, 36H, $-CH_3$ (tBu)) ; 1,53 (s, 18H, $-CH_3$ (tBu)).



Formation de la bis-porphyrine co-faciale 19 et de son produit d'homocouplage 18.

Dans un ballon rodé de 5 ml, conditionné au préalable par trois cycles vide-argon, 3 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO) sont dégazés durant 3 heures.

70 mg (56,5 μmol ; 2 éq.) de porphyrine **17** et 11 mg (28,3 μmol) de 1,8-dibromoéthynylantracène **4** sont introduits dans un ballon de 5 ml. 1 ml de DMSO dégazée est prélevée puis introduite dans le milieu réactionnel. L'agitation sous argon à température ambiante est laissée. Une fois les réactifs dissous, 1,55 mg (1,69 μmol ; 0,03 éq.) de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1,5 mg (11,3 μmol ; 0,2 éq.) de LiI, 0,27 mg (1,41 μmol ; 0,025 éq.) de CuI sont ajoutés en présence de 30 μl (0,16 mmol ; 2,8 éq.) 1,2,2,6,6 de pentaméthylpiperidine (PMP).

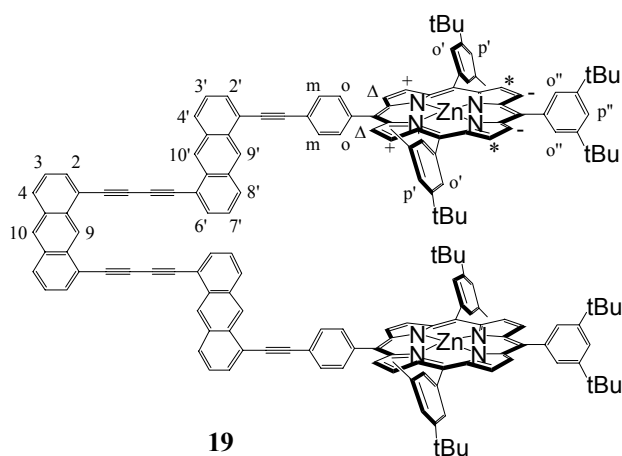
L'avancement de la réaction est contrôlé par plaques de CCM de silice (éluant : hexane / dichlorométhane 70/30) et après deux heures, une nouvelle espèce apparaît. Une heure plus tard, des nouvelles espèces apparaissent. Cependant, il reste des produits de départ. Tant que ces derniers sont présents en solution, la réaction est laissée sous agitation et sous argon à température ambiante.

Après trois jours les produits de départ ont été entièrement consommés. La réaction est alors arrêtée et la solution noire est traitée à l'eau distillée dans le but de solubiliser le DMSO. Du dichlorométhane est ajouté à cette solution. La phase organique rouge foncé est récupérée puis lavée à l'aide d'une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 0,35 M, puis avec de l'EDTA dissodium 2% et enfin à l'eau distillée.

La phase organique est évaporée et le solide rouge est alors filtré par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : 80/20). Le produit correspondant à la pince **19** est alors isolé du produit d'homocouplage **18** (indissociables sur colonne) par CCM préparative d'alumine (éluant : hexane / dichlorométhane 60/40).

La pince **19**, de couleur rouge vif, est isolée du produit rouge d'homocouplage **18**. 25 mg (9,25 μmol) de **19** et 24,2 mg (9,79 μmol) de **18** ont été obtenus avec des rendements respectifs de 33% et 35%.

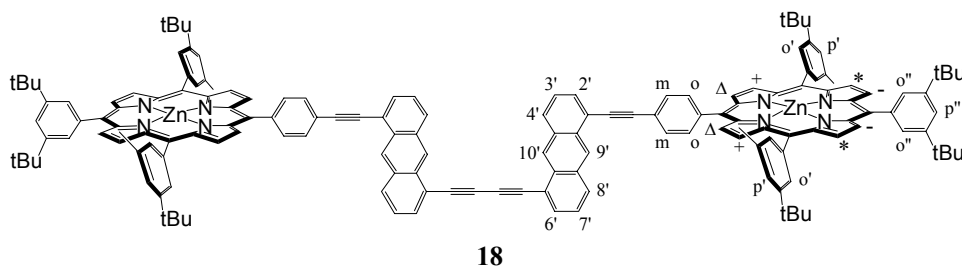
RMN : 1H (300 MHz dans $CDCl_3$) de la pince (19) : δ (ppm) : 9,78 (s, 1H, H_{10}) ; 8,93 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_- , $^3J=4,7$ Hz) ; 8,91 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_* , $^3J=4,8$ Hz) ; 8,89 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_{Δ} , $^3J=4,4$ Hz) ; 8,88 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_+ , $^3J=4,6$ Hz) ; 8,81 (s, 2H, $H_{9'}$) ; 8,80 (s, 2H, $H_{10'}$) ; 8,57 (s, 1H, H_9) ; 8,25 (d, 4H, $H_{o'}$, $^3J=8,2$ Hz,) ; 8,13 (d, 4H, H_m , $^3J=8,4$ Hz) ; 8,13 (d, 2H, $H_{4'}$, caché) ; 8,13 (d, 2H, $H_{8'}$, caché) ; 7,99 (d, 4H, $H_{o''}$, $^4J=1,7$ Hz) ; 7,98 (d, 2H, $H_{6'}$, $^3J=7,2$ Hz) ; 7,92 (d, 8H, $H_{o'}$, $^4J=1,4$ Hz) ; 7,91 (d, 2H, $H_{2'}$, caché) ; 7,88 (d, 2H, $H_{4'}$, $^3J=4,2$ Hz) ; 7,75 (t, 2H, $H_{p''}$, $^4J=1,7$ Hz) ; 7,63 (t, 4H, $H_{p'}$, $^4J=1,8$ Hz) ; 7,57 (dd, 2H, $H_{7'}$, $^3J=8,5$ Hz, $^3J=7,0$ Hz) ; 7,49 (dd, 2H, $H_{3'}$, $^3J=8,6$ Hz, $^3J=7,0$ Hz) ; 7,26 (d, 2H, $H_{2'}$, caché) ; 6,95 (dd, 2H, $H_{3'}$, $^3J=8,5$ Hz, $^3J=7,0$ Hz) ; 1,53 (s, 72H, $-CH_3$ (tBu)) ; 1,48 (s, 36H, $-CH_3$ (tBu)).



UV-visible : bandes Q à 549 et 598 nm ; bande de Soret à 423 nm ; 1 bande correspondant à l'émission de l'unité anthracénique à 265 nm.

Spectrométrie de masse (FAB matrice NBA) : $m/z= 2700,3 [M^+]$; calc : $2700,3 [M^+]$

RMN : 1H (300MHz dans $CDCl_3$) du produit d'homocouplage (18) : δ (ppm) : 9,26 (s, 2H, $H_{9'}$) ; 9,14 (s, 2H, $H_{10'}$) ; 9,04 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, $H_{\Delta\text{ou}+}$, $^3J=4,7$ Hz) ; 8,96 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, $H_{\Delta\text{ou}+}$, $^3J=4,4$ Hz) ; 8,94 (s, 8H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_*) ; 8,34 (d, 4H, $H_{o''}$, $^3J=8,2$ Hz) ; 8,28 (d, 2H, $H_{4'}$, $^3J=5,1$ Hz) ; 8,14 (d, 2H, $H_{8'}$, $^3J=8,2$ Hz) ; 8,11 (d, 4H, H_m , $^3J=8,4$ Hz) ; 8,10 (d, 8H, $H_{o'}$, $^4J=1,8$ Hz) ; 8,09 (d, 4H, $H_{o'}$, $^4J=1,8$ Hz) ; 8,01 (d, 2H, $H_{6'}$, $^3J=6,2$ Hz, 4J caché) ; 8,00 (d, 2H, $H_{2'}$, $^3J=6,0$ Hz, 4J caché) ; 7,80 (t, 2H, $H_{p''}$, $^4J=1,8$ Hz) ; 7,80 (t, 4H, $H_{p'}$, $^4J=1,8$ Hz) ; 7,65 (d, 2H, $H_{3'}$, $^3J=6,9$ Hz, $^4J=1,8$ Hz) ; 7,58 (d, 2H, $H_{7'}$, $^3J=7,0$ Hz, $^4J=1,3$ Hz) ; 1,54 (s, 72H, $-CH_3$ (tBu)) ; 1,48 (s, 36H, $-CH_3$ (tBu)).



Formation du dypyrrométhane méso-substitué 20.

Dans un bicol de 25 ml conditionné par trois cycles vide-argon, 5 ml (4,92 g ; 73,4 mmol ; 40 éq.) de pyrrole et 400 mg (1,84 mmol ; 1 éq.) de di-tertio-butyl-benzaldéhyde sont introduits.

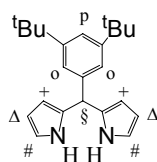
La solution jaune est dégazée durant 30 minutes, et 138 μ l (1,1 mmol ; 0,6 éq.) de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ sont ajoutés. La solution vire au jaune-orange foncé. Le milieu réactionnel est agité sous argon, à température ambiante. L'évolution de la réaction est suivie par CCM de silice (éluant : hexane / acétate d'éthyle : 85/15).

Après deux heures, la solution verte-grise est évaporée à température ambiante. Le résidu obtenu est dissous dans du dichlorométhane, lavé avec une solution de soude à 0,1 M puis à l'eau.

Le solvant est évaporé à température ambiante, et l'huile brunâtre obtenue est filtrée sur colonne de silice (éluant : hexane / acétate d'éthyle / triéthylamine : 95/5/1) puis purifiée sur une autre colonne de silice (éluant : hexane / acétate d'éthyle / triéthylamine : 95/5/1).

Une huile brunâtre (428 mg ; 1,28 mmol) est isolée avec un rendement de 70%.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 7,93 (s large, 2H, -NH) ; 7,34 (t, 1H, H_p , $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 7,08 (d, 2H, H_o , $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 6,09 (dd, 2H, $\text{H}_\#$, $^3\text{J}=4,2$ Hz, $^4\text{J}=2,5$ Hz) ; 6,17 (dd, 2H, H_+ , $^3\text{J}=6,0$ Hz, $^4\text{J}=2,7$ Hz) ; 5,95 (m, 2H, H_Δ) ; 5,45 (s, 1H, H_\S) ; 1,31 (s, 18H, $-\text{CH}_3$ (^tBu)).



20

Formation de la 5,15-(3,5-di-tert-butylphényl)-10,20-pyridine-porphyrine 21.

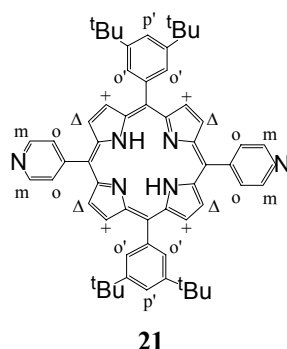
Dans un bicol de 250 ml surmonté d'un refroidisseur, 400 mg (1,19 mmol ; 2 éq.) de dipyrrrométhane **13** dans 120 ml de chloroforme sont introduits. 128 mg (1,19 mmol ; 2 éq.) de pyridine-benzaldéhyde sont ajoutés. Le montage subit trois cycles vide-argon et 368 μ l (4,78 mmol ; 8 éq.) de TFA sont ajoutés. La solution passe du jaune au brun foncé.

Après 45 minutes, 441 mg (1,79 mmol ; 3 éq.) de p-chloranil sont ajoutés et le milieu réactionnel est porté à reflux, sous argon, jusqu'à ce que la réaction soit terminée.

Après 1h30, le chauffage est arrêté. Quand la solution est revenue à température ambiante, 668 μ l (4,78 mmol ; 8 éq.) de triéthylamine sont introduits et le solvant est évaporé. Le solide noir est filtré par chromatographie sur colonne (éluant : dichlorométhane).

Le solide rose isolé (38.3 mg ; 69,3 μ mol) correspond à la porphyrine **21** désirée. Le rendement de la réaction est de 12%.

RMN : 1H (300 MHz dans $CDCl_3$) : δ (ppm) : 9,03 (dd, 4H, H_m , $^3J=4,4$ Hz ; $^4J=1,5$ Hz) ; 8,94 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, $H_{\Delta\text{ou}+}$, $^3J=4,9$ Hz) ; 8,80 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, $H_{\Delta\text{ou}+}$, $^3J=4,9$ Hz) ; 8,18 (dd, 4H, H_o , $^3J=4,4$ Hz, $^4J=1,5$ Hz) ; 8,07 (d, 4H, H_o , $^4J=1,8$ Hz) ; 7,82 (t, 2H, H_p , $^4J=1,8$ Hz) ; 1,53 (s, 36H, $-CH_3$ (tBu)) ; -2,79 (s, 2H, $-NH$).



UV-visible : bandes Q à 515, 550, 590 et 646 nm ; bande de Soret à 424 nm.

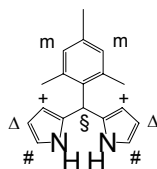
Formation du dipyrrrométhane méso-mésityl-substitué **23**.

27,8 ml (2,68 g ; 40 mmol ; 4 éq.) de pyrrole et 1,47 ml (1,47 g ; 10 mmol ; 1 éq.) de mésitylaldehyde sont introduits dans un bicol de 100 ml préalablement conditionné par trois cycles vide-argon. Le mélange est dégazé durant 30 minutes.

0,369 ml de BF_3OEt_2 sont ajoutés et la solution passe d'une couleur jaune à une couleur brune. La réaction est agitée sous argon à température ambiante, et l'avancement de la réaction est suivie par CCM de silice (éluant : hexane / acétate d'éthyle : 85/15).

Après deux heures d'agitation, la réaction est terminée. La solution est alors lavée deux fois à l'aide d'une solution de soude à 0,1 M puis deux fois à l'eau. Le solvant est évaporé à température ambiante dans le but d'éviter la polymérisation du pyrrole. Après évaporation du pyrrole, il reste une huile brunâtre. Cette dernière est filtrée par chromatographie sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / acétate d'éthyle / NEt_3 : 85/15/1) puis purifiée par deux autres colonnes de même type, même éluant. Le produit noir visqueux **23** est obtenu avec un rendement de 80%.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 7,96 (s large, 2H, H de NH) ; 6,89 (s, 2H, H_m) ; 6,67 (dd, 2H, $\text{H}_\#$, $^3\text{J}=4,5$ Hz, $^4\text{J}=2,5$ Hz) ; 6,64 (d, 2H, H_+ , $^3\text{J}=4,4$ Hz) ; 6,03 (m, 2H, H_Δ) ; 5,94 (s, 1H, H_\S) ; 2,31 (s, 3H, $-\text{CH}_3(\text{para})$) ; 1,46 (s, 6H, $-\text{CH}_3(\text{ortho})$).



23

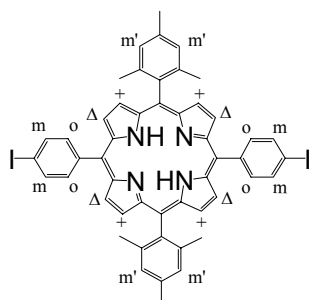
Formation de la 5,15-(3,5-di-tert-butylphenyl)-10,20-mésityl-porphyrine 24.

Dans un bicol de 250 ml conditionné par trois cycles vide-argon, 161ml de chloroforme sont introduits. 426 mg (1,61 mmol ; $[\]=10^{-2}$ M) de dipyrrométhane **23** et 373 mg (1,61 mmol ; $[\]=10^{-2}$ M) de *p*-iodobezaldehyde **13** sont ajoutés. Le milieu réactionnel est laissé sous argon et sous agitation à température ambiante, le temps que la dissolution soit complète. Puis 212 μl d'une solution à 2,5 M de BF_3OEt_2 sont ajoutés à la seringue et sous argon. La solution passe du brun foncé translucide au brun foncé opaque. Le mélange est agité pendant une heure puis 1,18 mg (4,83 mmol ; 3 équ.) de *p*-chloranil sont introduits dans le milieu réactionnel et la solution est portée à reflux pendant 1h30.

1 ml de triéthylamine est ajouté avant évaporation du solvant. Le résidu obtenu, de couleur noir-vedâtre est filtré sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 80/20) puis purifié sur deux autres colonnes de silice (même éluant).

Le produit rose foncé correspondant à **24** est isolé avec un rendement de 50%.

RMN : 1H (300 MHz dans $CDCl_3$) : δ (ppm) : 8,77 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, $^3J=4,8$ Hz) ; 8,69 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, $^3J=4,8$ Hz) ; 8,08 (d, 4H, H_o , $^3J=8,4$ Hz) ; 7,94 (d, 4H, H_m , $^3J=8,4$ Hz) ; 7,28 (s, 4H, $H_{m'}$) ; 2,63 (s, 6H, $-CH_3(\text{para})$) ; 1,82 (s, 12H, $-CH_3(\text{ortho})$) ; -2,67 (s, 2H, NH).



24

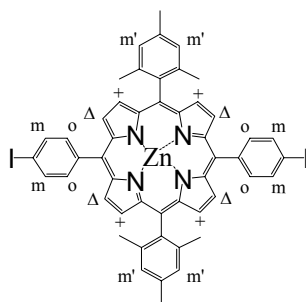
Formation de la 5,15-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-10,20-mésityl-porphyrine de Zinc (II) 25.

Un montage comportant un bicol de 100 ml surmonté d'un condenseur à boules est réalisé puis conditionné par trois cycles vide-argon. 150 mg (0,16 mmol) de porphyrine **24** et 45,3 ml de chloroforme sont introduits dans le bicol sous atmosphère contrôlée. La solution est portée à reflux. 3,4 ml (0,32 mmol ; 2 équ.) d'une solution d'acétate de zinc dihydrate ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$) à 95 mM obtenue en dissolvant 312 mg de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ dans 15 ml de méthanol. Le mélange est laissé à reflux pendant 1h30 et l'avancement de la réaction est contrôlée par CCM de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 70/30).

Après deux heures de reflux, le produit de départ **24** a entièrement disparu et il ne reste plus qu'un seul produit correspondant à la porphyrine **25** désirée. Le chloroforme est évaporé, le solide rose est redissous dans du CH_2Cl_2 puis lavé trois fois à l'eau. La phase organique est récupérée puis évaporée.

Le brut rose est ensuite filtré sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 85/15). La porphyrine métallée au Zinc (II) **25** est obtenue avec un rendement de 67%.

RMN : 1H (300 MHz dans $CDCl_3$) : δ (ppm) : 8,86 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, $^3J=4,6$ Hz) ; 8,79 (d, 4H, $H_{\beta\text{pyrroliques}}$, $^3J=4,6$ Hz) ; 8,08 (d, 4H, H_o , $^3J=8,4$ Hz) ; 7,97 (d, 4H, H_m , $^3J=8,4$ Hz) ; 7,28 (s, 4H, $H_{m'}$) ; 2,64 (s, 6H, $-CH_3(\text{para})$) ; 1,83 (s, 12H, $-CH_3(\text{ortho})$).



25

Formation de 5,10,15-tris(3,5-di-tert-butylphényl)-20-(1-éthynyl-8-triéthylsilyl-anthracène)-porphyrine base libre 26.

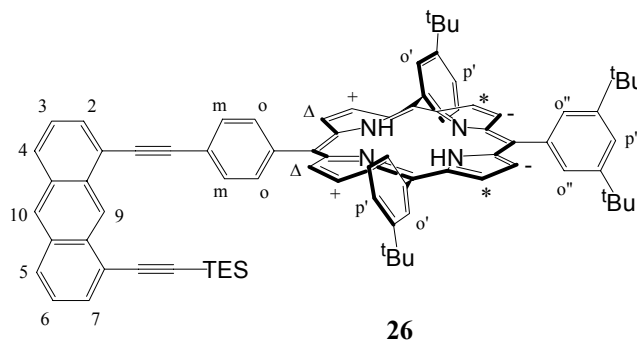
370 mg (0,344 mmol ; 1 éq.) de porphyrine base libre **14** et 117 mg (0,344 mmol ; 1 éq.) de 1-éthynyl-8-triéthylsilyl-anthracène **6** sont introduits dans un bicol de 50 ml conditionné par trois cycles vide-argon. 27,4 ml de triéthylamine dégazée sont introduits puis, après dissolution complète des produits, 6,03 mg (8,59 μmol ; 0,025 éq.) de $\text{Pd}(\text{Cl}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ et 3,27 mg (17,2 μmol ; 0,05 éq.) d'iodure de cuivre (CuI) sont rajoutés à la solution de couleur violet. L'agitation sous argon, à température ambiante, est laissée jusqu'au lendemain.

L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 70/30). Une fois que la porphyrine **14** de départ est consommée la réaction est arrêtée et le solvant est évaporé.

Le brut rouge est dissous dans du CH_2Cl_2 puis lavé successivement à l'aide de solutions de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 0,35 M, d'EDTA 2%, de NH_4Cl saturé puis à l'eau. Le brut subit deux lavages avec chaque solution. La phase organique rouge est récupérée, évaporée puis le solide rouge est filtré sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 70/30). Le solide rouge isolé correspondant au dérivé porphyrinique **25** est obtenu avec un rendement de 81%.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 9,67 (s, 1H, H_{10}) ; 8,95 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, $\text{H}_{+\text{ou}\Delta}$, $^3\text{J}=4,9$ Hz) ; 8,94 (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, H^) ; 8,92 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, $\text{H}_{+\text{ou}\Delta}$, $^3\text{J}=4,9$ Hz) ; 8,51 (s, 1H, H_9) ; 8,32 (d, 2H, H_o , $^3\text{J}=8,2$ Hz) ; 8,12 (d, 1H, $\text{H}_{4\text{ou}5}$, caché) ; 8,04 (d, 4H, H_o , $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 8,04 (d, 2H, H_m , caché) ; 8,02 (d, 2H, H_o'' , $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 8,01 (d, 1H, $\text{H}_{4\text{ou}5}$, caché) ; 8,01 (dd, 1H, $\text{H}_{2\text{ou}7}$, $^3\text{J}=6,9$ Hz, $^4\text{J}=0,9$ Hz) ; 7,84 (dd, 1H, $\text{H}_{2\text{ou}7}$, $^3\text{J}=6,9$ Hz, $^4\text{J}=0,9$ Hz) ; 7,82 (t, 3H, $\text{H}_{p',-p''}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 7,57 (dd, 1H, $\text{H}_{3\text{ou}6}$, $^3\text{J}=8,4$ Hz, $^3\text{J}=7,0$ Hz) ; 7,48 (dd, 1H, $\text{H}_{3\text{ou}6}$, $^3\text{J}=8,4$ Hz, $^3\text{J}=7,0$ Hz) ; 1,56 (s, 36H, $-\text{CH}_3$ (^tBu)) ; 1,54 (s, 18H, $-\text{CH}_3$)*

(^tBu) ; 1,13 (t, 9H , -CH₃ (TES), ³J=8,2 Hz) ; 0,80 (q, 6H , -CH₂ (TES), ³J=7,9 Hz) ; -2,65 (s, 2H, -NH).

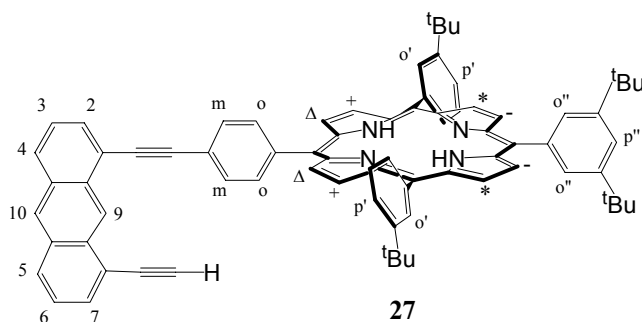


Formation de 5,10,15-tris(3,5-di-tert-butylphényl)-20-(1-éthynyl-8-acétylène-anthracène)-porphyrine base libre 27.

170 mg (0,13 mmol ; 1 éq.) de porphyrine base libre **26** sont introduits dans un bicol de 25 ml conditionné par trois cycles vide-argon. 10 ml d'un mélange THF / méthanol (1/1) sont rajoutés puis le milieu réactionnel est agité sous argon, à température ambiante pendant une heure. 63 mg (0,52 mmol ; 4 éq.) de K₂CO₃ sont ensuite introduits dans la solution. L'agitation est laissée sous argon et la réaction est régulièrement suivie par plaques de CCM de silice CCM (éluant : cyclohexane / CH₂Cl₂ : 70/30). Une fois le produit de départ disparu, la réaction est arrêtée, la solution rouge est filtrée sur fritté 4 et le K₂CO₃ non dissous est lavé au CH₂Cl₂. Les solvants sont ensuite évaporés.

Le solide rouge obtenu est dissous dans du CH₂Cl₂ puis lavé trois fois avec du NH₄Cl saturé et trois fois à l'eau. La phase organique est recueillie et évaporée. Le brut rouge est ensuite filtré sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / CH₂Cl₂ : 70/30). Le solide rouge correspondant au dérivé porphyrinique **26** est isolé avec un rendement de 80%.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) : δ (ppm) : 9,80 (s, 1H, H₁₀) ; 8,97 (d, 2H, H_βpyrroliques, H_{+ouΔ}, ³J=4,6 Hz) ; 8,96 (d, 2H, H_βpyrroliques, H_{+ouΔ}, ³J=4,6 Hz) ; 8,95 (s, 4H, H_βpyrroliques, H_{*}) ; 8,51 (s, 1H, H₉) ; 8,35 (d, 2H, H_o, ³J=8,1 Hz) ; 8,17 (d, 2H, H_m, ³J=8,1 Hz) ; 8,12 (d, 4H, H_{o'}, ⁴J=1,8 Hz) ; 8,08 (d, 1H, H_{4ou5}, ³J=8,6 Hz) ; 8,06 (d, 1H, H_{4ou5}, ³J=8,6 Hz) ; 8,02 (d, 4H, H_{o''}, ⁴J=1,9 Hz) ; 7,97 (d, 1H, H_{2ou7}, ³J=6,9 Hz) ; 7,85 (d, 1H, H_{2ou7}, caché) ; 7,83 (t, 3H, H_{p'etp'}, ⁴J=1,9 Hz) ; 7,55 (dd, 1H, H_{3ou6}, ³J=8,6 Hz, ³J=7,0 Hz) ; 7,48 (dd, 1H, H_{3ou6}, ³J=8,6 Hz, ³J=7,0 Hz) ; 3,75 (s, 1H, H_{acétylène}) ; 1,56 (s, 36H, -^tBu) ; 1,54 (s, 18H, -^tBu) ; -2,63 (s, 2H, -NH).



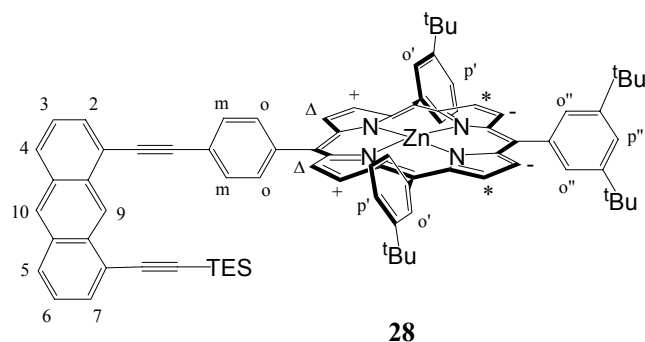
Formation de 5,10,15-tris(3,5-di-tert-butylphényl)-20-(1-éthynyl-8-triéthylsilyl-anthracène)-porphyrine de Zinc (II) 28.

Un montage à reflux comportant un bicol de 100 ml surmonté d'un condenseur à boules est réalisé. 190 mg (147 μmol ; 1 éq.) de porphyrine base libre **26** comportant une unité anthracénique et 43,8 ml de chloroforme sont introduits. Le montage subit trois cycles vide - argon et la solution est portée à reflux. 3,10 ml (295 μmol ; 2 éq.) d'une solution de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 95 mM sont ajoutés et le mélange est laissé à reflux pendant 1h30. L'avancement de la réaction est suivie par CCM de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 70/30).

Quand la réaction est finie, le chloroforme est évaporé. Le solide rose obtenu est dissous dans du CH_2Cl_2 puis lavé trois fois à l'eau distillée. La phase organique est isolée puis évaporée.

Le brut obtenu est filtré sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 70/30). 196 mg (144 μmol) de 5,10,15-tris(3,5-di-tert-butylphényl)-20-(1-éthynyl-8-triéthylsilyl-anthracène)-porphyrine de Zinc (II) **28** sont obtenus avec un rendement de 98%.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 9,66 (s, 1H, H_{10}) ; 9,05 (d, 2H, $\text{H}_{\text{pyrroliques}}$, $\text{H}_{+\text{ou}\Delta}$, $^3\text{J}=4,5$ Hz) ; 9,03 (s, 4H, $\text{H}_{\text{pyrroliques}}$, H_*) ; 9,02 (d, 2H, $\text{H}_{\text{pyrroliques}}$, $\text{H}_{+\text{ou}\Delta}$, $^3\text{J}=4,5$ Hz) ; 8,52 (s, 1H, H_9) ; 8,31 (d, 2H, H_o , $^3\text{J}=8,4$ Hz) ; 8,11 (d, 1H, $\text{H}_{4\text{ou}5}$, caché) ; 8,11 (d, 4H, $\text{H}_{o'}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 8,10 (d, 2H, H_m , $^3\text{J}=8,4$ Hz) ; 8,08 (d, 2H, $\text{H}_{o''}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 8,07 (d, 1H, $\text{H}_{4\text{ou}5}$, caché) ; 7,99 (d, 1H, $\text{H}_{2\text{ou}7}$, $^3\text{J}=6,9$ Hz, $^4\text{J}=0,9$ Hz) ; 7,84 (dd, 1H, $\text{H}_{2\text{ou}7}$, $^3\text{J}=6,9$ Hz, $^4\text{J}=1,0$ Hz) ; 7,81 (t, 2H, $\text{H}_{p'}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 7,80 (t, 1H, $\text{H}_{p''}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 7,57 (dd, 1H, $\text{H}_{3\text{ou}6}$, $^3\text{J}=8,6$ Hz, $^3\text{J}=7,0$ Hz) ; 7,48 (dd, 1H, $\text{H}_{3\text{ou}6}$, $^3\text{J}=8,6$ Hz, $^3\text{J}=7,0$ Hz) ; 1,54 (s, 36H, $-\text{CH}_3$ (^tBu)) ; 1,53 (s, 18H, $-\text{CH}_3$ (^tBu)) ; 1,13 (t, 9H, $-\text{CH}_3$ (TES), $^3\text{J}=7,8$ Hz) ; 0,81 (q, 6H, $-\text{CH}_2$ (TES), $^3\text{J}=7,8$ Hz).



Formation de 5,10,15-tris(3,5-di-tert-butylphényl)-20-(1-éthynyl-8-acétylène-anthracène)-porphyrine de Zinc (II) 29.

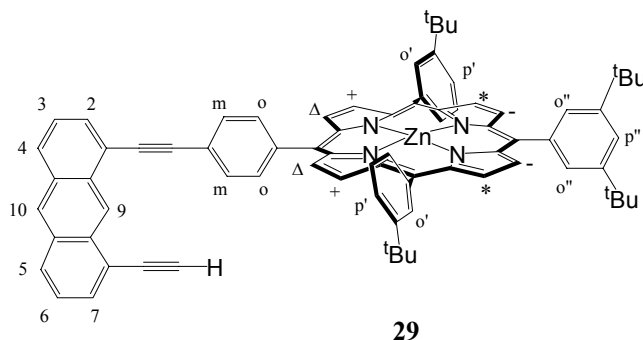
Un bicol de 25 ml, contenant 196 mg (145 μmol ; 1 eq.) de porphyrine de zinc (II) **28** et un barreau aimanté, est conditionné par trois cycles vide-argon. 7ml d'un mélange THF / méthanol (1/1) sont ajoutés à la porphyrine. 80,1 mg (579 μmol ; 4 eq.) de carbonate de potassium sont ajoutés au milieu réactionnel. La solution est agitée sous argon pendant une heure et l'évolution de la réaction est suivie par CCM de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 70/30). Après une heure d'agitation à température ambiante, la réaction semble avoir démarrée. Toutefois, deux heures après, l'évolution semble stagner. 80,1 mg (579 μmol ; 4 eq.) de K_2CO_3 sont rajoutés et la réaction est laissée sous agitation, à température ambiante et sous argon pendant 30 heures.

Une fois le produit de départ **28** entièrement consommé, la réaction est arrêtée. La solution est ensuite filtrée sous fritté 4 et le K_2CO_3 non dissous est lavé au CH_2Cl_2 . Les solvants sont ensuite évaporés et le solide rose résiduel est dissous dans du CH_2Cl_2 . La solution subit trois lavages au NH_4Cl saturé puis trois lavages à l'eau distillé. La phase organique isolée est évaporée.

Le solide rose foncé aux reflets violacés est alors dissous par un mélange de cyclohexane / CH_2Cl_2 (90/10). La solution est ensuite filtrée sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 70/30). La porphyrine déprotégée **28** (177,8 mg ; 144 μmol) est ainsi isolée avec un rendement de 99% de rendement.

RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) : δ (ppm) : 9,80 (s, 1H, H_{10}) ; 9,07 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, $\text{H}_{+\text{ou}\Delta}$, $^3\text{J}=4,7$ Hz) ; 9,06 (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, H^*) ; 9,05 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, $\text{H}_{+\text{ou}\Delta}$, $^3\text{J}=4,6$ Hz) ; 8,50 (s, 1H, H_9) ; 8,35 (d, 2H, H_o , $^3\text{J}=8,2$ Hz) ; 8,17 (d, 2H, H_m , $^3\text{J}=8,2$ Hz) ; 8,14 (d, 4H, $\text{H}_{o'}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 8,13 (d, 4H, $\text{H}_{o''}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 8,09 (d, 1H, $\text{H}_{4\text{ou}5}$, $^3\text{J}=8,6$ Hz) ; 8,07 (d, 1H, $\text{H}_{4\text{ou}5}$,

$^3J=8,6$ Hz) ; 7,96 (d, 1H, H_{2ou7} , $^3J=6,9$ Hz) ; 7,84 (d, 1H, H_{2ou7} , $^3J=7,0$ Hz) ; 7,83 (t, 2H, $H_{p'}$, $^4J=2,0$ Hz) ; 7,82 (t, 1H, $H_{p''}$, $^4J=2,0$ Hz) ; 7,57 (dd, 1H, H_{3ou6} , $^3J=8,6$ Hz, $^3J=7,0$ Hz) ; 7,48 (dd, 1H, H_{3ou6} , $^3J=8,6$ Hz, $^3J=7,0$ Hz) ; 3,74 (s, 1H, $H_{acétylène}$) ; 1,57 (s, 36H, $-CH_3$ (tBu)) ; 1,54 (s, 18H, $-CH_3$ (tBu)).



Formation du trimère 30 et formation de son produit d'homocouplage 34.

40 ml d'un mélange toluène / triéthylamine (5/1) sont dégazés dans un ballon de 50 ml. Pendant ce temps, 87,7 mg (70,7 μmol ; 2 éq.) de porphyrine métallée **29** et 33,6 mg (35,4 μmol ; 1 éq.) de porphyrine A_2B_2 mésityl base-libre **24** sont introduits dans un bicol de 100 ml surmonté d'un condenseur à boules. Le mélange est conditionné par trois cycles vide-argon.

Après 3 heures de dégazage, 30 ml du mélange toluène / triéthylamine (5/1) sont prélevés et ajoutés aux deux porphyrines. La solution est laissée sous agitation, sous argon, à température ambiante pendant 15 minutes. 9,7 mg (10,6 μmol ; 0,15 éq./fonction) de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ et 26 mg (84,8 μmol ; 1,2 éq./fonction) de triphénylarsine (AsPh_3) sont ensuite ajoutés à la solution. L'avancement de la réaction est suivie par CCM de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 60/40).

Le milieu réactionnel est chauffé à 35°C , sous agitation et sous argon. Après deux heures, la réaction semble avoir débuté, elle est laissée jusqu'au lendemain.

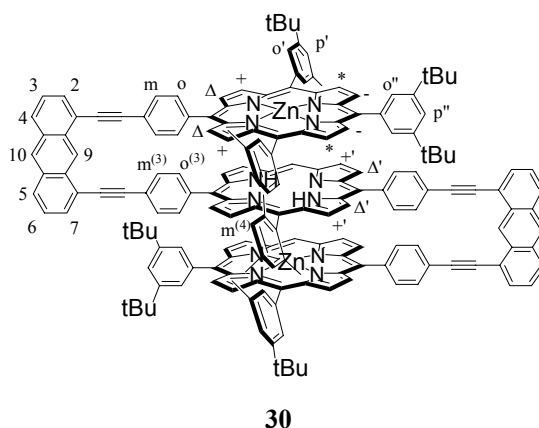
Le jour suivant, la réaction n'est pas terminée, il reste des deux produits de départ, et deux nouvelles espèces, ressemblant à des produits porphyriniques, sont formées. Ce n'est qu'après 48 heures que les porphyrines de départ **24** et **29** ont entièrement réagi. Le chauffage est alors coupé et la solution est laissée revenir à température ambiante. Les solvants sont ensuite évaporés et le résidu violet est filtré directement sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 90/10). Deux produits sont isolés, l'un sortant 90/10 (cyclohexane /

CH₂Cl₂) étant le produit d'homocouplage **34** et l'autre isolé à 80/20 (cyclohexane / CH₂Cl₂) correspondant trimère **30** désiré.

30 et **34** sont alors purifiés sur deux colonnes de silice différentes. Les éluants choisis sont : 85/15 (cyclohexane / CH₂Cl₂) pour le trimère **30** et 90/10 (cyclohexane / CH₂Cl₂) pour le produit d'homocouplage **34**.

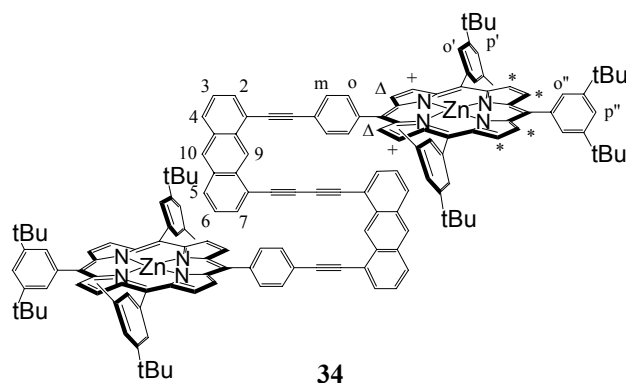
Le trimère **30** (91,6 mg ; 28,9 μmol) et le produit d'homocouplage **34** (12,7 mg ; 5,42 μmol) sont obtenus avec des rendements respectifs de 82% et de 15%.

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) du trimère **30** : δ (ppm) : 9,88 (s, 2H, H₁₀) ; 8,84 (d, 4H, H_{βpyrroliques}, H₋, ³J=4,8 Hz) ; 8,78 (d, 4H, H_{βpyrroliques}, H_{*}, ³J=4,9 Hz) ; 8,76 (d, 4H, H_{βpyrroliques}, H₊, ³J=5,1 Hz) ; 8,73 (d, 4H, H_{βpyrroliques}, H_Δ, ³J=4,8 Hz) ; 8,60 (s, 1H, H₉) ; 8,37 (d, 4H, H_{βpyrroliques}, H_{Δ'}, ³J=4,8 Hz) ; 8,14 (d, 4H, H_o, ³J=8,1 Hz) ; 8,11 (d, 2H, H_{4ou5}, ³J=6,2 Hz) ; 8,09 (d, 4H, H_{o(3)}, caché) ; 8,09 (d, 4H, H_m, caché) ; 8,08 (d, 2H, H_{4ou5}, ³J=6,2 Hz) ; 8,03 (d, 1H, H_{2ou7}, ³J=6,2 Hz) ; 8,02 (d, 2H, H_{2ou7}, ³J=6,2 Hz) ; 7,94 (d, 4H, H_{m(3)}, ³J=8,1 Hz) ; 7,94 (d, 4H, H_{o''}, ⁴J=1,7 Hz) ; 7,86 (d, 4H, H_{βpyrroliques}, H₊, ³J=4,8 Hz) ; 7,74 (d, 8H, H_{o'}, ⁴J=1,8 Hz) ; 7,72 (t, 2H, H_{p''}, ⁴J=1,7 Hz) ; 7,61 (dd, 2H, H_{3ou6}, caché) ; 7,60 (t, 4H, H_{p'}, ⁴J=1,7 Hz) ; 7,60 (dd, 2H, H_{3ou6}, caché) ; 6,28 (s, 4H, H_{m(4)}) ; 2,13 (s, 4H, -CH₃ (para)) ; 1,46 (s, 72H, -CH₃ (^tBu)) ; 1,27 (s, 36H, -CH₃ (^tBu)) ; 0,51 (s, 12H, -CH₃ (ortho)) ; -3,54 (s, 2H, -NH).



RMN : ¹H (300MHz dans CDCl₃) du produit d'homocouplage **34** : δ (ppm) : 9,17 (d, 4H, H_{βpyrroliques}, H_{+ouΔ}, ³J=4,8 Hz) ; 9,15 (d, 4H, H_{βpyrroliques}, H_{+ouΔ}, ³J=4,8 Hz) ; 9,05 (s, 1H, H₉) ; 8,68 (d, 4H, H_o, ³J=4,8 Hz) ; 8,55 (d, 4H, H_m, ³J=4,8 Hz) ; 8,28 (d, 8H, H_{o'}, ⁴J=2,0 Hz) ; 8,25 (d, 4H, H_{o''}, ⁴J=2,0 Hz) ; 8,21 (s, 8H, H_{βpyrroliques}, H_{*}) ; 7,89 (t, 4H, H_{p'}, ⁴J=2,0 Hz) ; 7,88 (t, 2H, H_{p''}, ⁴J=2,0 Hz) ; 7,62 (d, 2H, H₂, ³J=6,9 Hz) ; 6,72 (dd, 1H, H₃, ³J=8,4 Hz, ³J=7,0 Hz) ; 6,59 (d, 2H, H₄, ³J=8,6 Hz) ; 6,44 (d, 2H, H₇, ³J=6,9 Hz) ; 5,02 (s, 2H, H₁₀) ; 4,90 (dd,

2H, H₆, ³J=8,5 Hz, ³J=6,9 Hz) ; 4,07 (d, 1H, H₅, ³J=8,7 Hz) ; 1,64 (s, 72H, -CH₃ (^tBu)) ; 1,54 (s, 36H, -CH₃ (^tBu)).



Formation du trimère **31 et formation de son produit d'homocouplage **34**.**

20 ml de triéthylamine sont dégazés dans un ballon de 50 ml pendant 3 heures. En parallèle, 104,6 mg (84,3 μmol ; 2 eq.) de porphyrine métallée **29** et 42,6 mg (42,1 μmol ; 1 eq.) de porphyrine A₂B₂ mésityl métallée au zinc **25** sont introduits dans un bicol de 25 ml contenant un barreau aimanté. Le mélange subit trois cycles vide-argon.

Après 3 heures, 10 ml de triéthylamine sont prélevés et ajoutés aux deux produits. La solution est agitée sous argon jusqu'à dissolution complète des deux réactifs. Puis, 1,48 mg (2,10 μmol ; 0,025 eq./fonction) de PdCl₂(PPh₃)₂ et 0,80 mg (4,21 μmol ; 0,05 eq./fonction) d'iodure de cuivre (CuI) sont ajoutés à la solution.

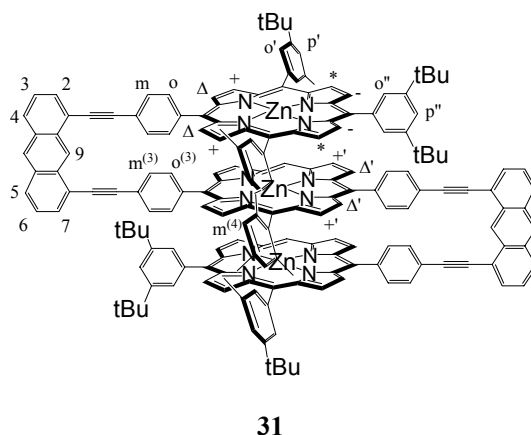
La réaction se déroule sous argon et à température ambiante. Son évolution est contrôlée par CCM de silice (éluant : cyclohexane / CH₂Cl₂ : 70/30). Au cours de la réaction, l'apparition de deux nouvelles taches indiquent la formation du trimère **31** désiré et de son produit d'homocouplage **34**. Toutefois, l'observation de certaines plaques laissent apparaître une petite incertitude quant au nombre des nouveaux produits formés. Des plaques d'alumine sont alors utilisées (éluant : cyclohexane / CH₂Cl₂ : 60/40). Le résultat est plus clair, trois nouvelles espèces sont dans la solution, l'une est située très haut sur la plaque et les deux autres, se chevauchent beaucoup plus bas. Cette troisième tâche laisse supposer l'obtention du dimère résultant d'un échange H/I au niveau du proton acétylénique.

Une fois les produits de départ entièrement consommés, le solvant est évaporé le solide violet restant est dissous dans du CH₂Cl₂ puis lavé successivement trois fois à l'aide de solutions de Na₂S₂O₃ (0,35 M), de EDTA dissodium (2%), de NH₄Cl saturé, puis à l'eau. La phase organique isolée est évaporée et le brut restant est filtré sur colonne d'alumine (éluant : cyclohexane / CH₂Cl₂ : 70/30). Une deuxième séparation sur colonne est pratiquée (éluant :

cyclohexane / CH₂Cl₂: 90/10) afin de séparer le maximum de produits. A 90/10 (cyclohexane / CH₂Cl₂), le produit d'homocouplage sort aisement. Par contre, à 70/30 (cyclohexane / CH₂Cl₂), les deux autres produits sont sortis sans que nous ayons pu les séparer. Une CCM préparative d'alumine est réalisée (éluant : cyclohexane / CH₂Cl₂ : (75/25) et le trimère **31** est isolé du dimère formé par échange H/I.

62 mg (19,0 μmol) de trimère **31** entièrement métallé au zinc est obtenu avec un rendement de 45% et le produit d'homocouplage **34** (34,6 mg ; 14 μmol) avec un rendement de 35%.

*RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) du trimère **31** : δ (ppm) : 9,73 (s, 2H, H₁₀) ; 8,83 (d, 4H, H_βpyrroliques, H₋, ³J=4,8 Hz) ; 8,78 (d, 4H, H_βpyrroliques, H_{*}, ³J=4,8 Hz) ; 8,76 (d, 4H, H_βpyrroliques, H₊, ³J=4,8 Hz) ; 8,74 (d, 4H, H_βpyrroliques, H_Δ, ³J=4,8 Hz) ; 8,60 (s, 1H, H₉) ; 8,48 (d, 4H, H_βpyrroliques, H_{Δ'}, ³J=4,6 Hz) ; 8,16 (d, 2H, H_{4ou5}, ³J=6,9 Hz) ; 8,13 (d, 4H, H₀, ³J=8,1 Hz) ; 8,10 (d, 4H, H₀₍₃₎, ³J=8,2 Hz) ; 8,09 (d, 4H, H_m, ³J=7,5 Hz) ; 8,09 (d, 2H, H_{4ou5}, caché) ; 8,03 (d, 1H, H_{2ou7}, ³J=6,9 Hz) ; 8,03 (d, 2H, H_{2ou7}) ; 7,98 (d, 4H, H_βpyrroliques, H₊, ³J=4,8 Hz) ; 7,97 (d, 4H, H_{m(3)}, ³J=8,2 Hz) ; 7,94 (d, 4H, H_{0'}, ⁴J=1,8 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_{p''}, ⁴J=1,8 Hz) ; 7,74 (d, 8H, H_{0'}, ⁴J=1,8 Hz) ; 7,62 (t, 4H, H_{p'}, ⁴J=1,8 Hz) ; 7,60 (dd, 2H, H_{3ou6}, caché) ; 7,58 (dd, 2H, H_{3ou6}, ³J=8,6 Hz ; ³J=7,0 Hz) ; 6,32 (s, 4H, H_{m(4)}) ; 2,15 (s, 4H, -CH₃(para)) ; 1,47 (s, 72H, -CH₃ (tBu)) ; 1,28 (s, 36H, -CH₃ (tBu)) ; 0,57 (s, 12H, -CH₃ (ortho)).*



Formation du trimère **32 et formation de son produit d'homocouplage **33**.**

30 ml d'un mélange toluène / triéthylamine (5/1) sont dégazés dans un ballon de 50 ml pendant 3 heures.

En parallèle, 105 mg (89,3 μmol ; 2 éq.) de porphyrine base-libre **27** et 42,5 mg (44,7 μmol ; 1 éq) de porphyrine A₂B₂ mésityl base-libre **24** sont introduits dans un bicol de 50 ml

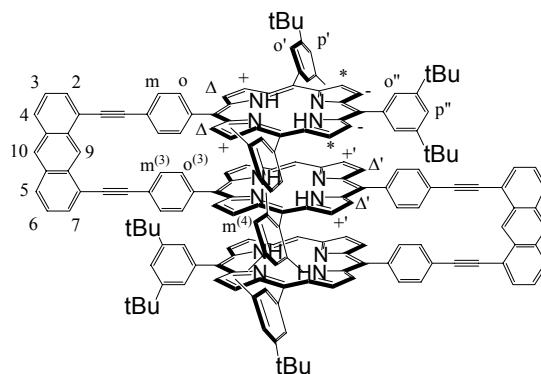
surmonté d'un condenseur à boules. Le milieu réactionnel est conditionné par trois cycles vide-argon. Après les 3 heures de dégazage, 20 ml du mélange toluène / triéthylamine (5/1) sont prélevés et ajoutés aux deux réactifs. Pendant 15 minutes, la solution est laissée sous agitation, sous argon, à température ambiante, et 12,2 mg (13,4 μmol ; 0,15 éq./fonction) de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ et 32,8 mg (107 μmol ; 1,2 éq./fonction) de triphénylarsine (AsPh_3) sont ajoutés à la solution. Le milieu réactionnel est chauffé à 35°C, sous agitation et sous argon.

L'évolution de la réaction est suivie par CCM de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 70/30). Après deux heures, la réaction semble avoir débuté, elle est laissée jusqu'au lendemain. Le jour suivant, la réaction n'est pas terminée, il reste des deux produits de départ, et deux nouvelles espèces sont formées.

Après 4 jours, les porphyrines de départ **24** et **27** ont entièrement réagi, le chauffage est coupé et la solution est laissée revenir à température ambiante. Les solvants sont ensuite évaporés et le résidu violet est filtré directement sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / CH_2Cl_2 : 90/10). Deux produits sont isolés, l'un sortant 90/10 (cyclohexane / CH_2Cl_2) étant le produit d'homocouplage **33** et l'autre isolé à 80/20 (cyclohexane / CH_2Cl_2) correspondant trimère **32** désiré.

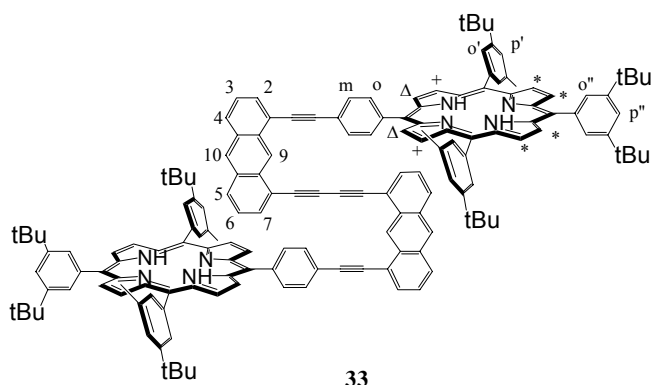
Le trimère **32** (60,1 mg ; 19,7 μmol) et le produit d'homocouplage **33** (31,7 mg ; 13,5 μmol) sont obtenus avec des rendements respectifs de 44% et de 30%.

*RMN : ^1H (300 MHz dans CDCl_3) du trimère **32** :* δ (ppm) : 9,79 (s, 2H, H_{10}) ; 8,82 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_- , $^3\text{J}=4,6$ Hz) ; 8,78 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_* , $^3\text{J}=4,6$ Hz) ; 8,78 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_+ , $^3\text{J}=4,6$ Hz) ; 8,73 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_Δ , $^3\text{J}=4,6$ Hz) ; 8,62 (s, 1H, H_9) ; 8,48 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_Δ , $^3\text{J}=4,6$ Hz) ; 8,16 (d, 2H, $\text{H}_{4\text{ou}5}$, caché) ; 8,13 (d, 4H, H_o , $^3\text{J}=8,2$ Hz) ; 8,09 (d, 4H, $\text{H}_{o(3)}$, $^3\text{J}=8,2$ Hz) ; 8,09 (d, 4H, H_m , $^3\text{J}=7,5$ Hz) ; 8,06 (d, 2H, $\text{H}_{4\text{ou}5}$, caché) ; 8,03 (d, 1H, $\text{H}_{2\text{ou}7}$, $^3\text{J}=6,9$ Hz) ; 8,02 (d, 2H, $\text{H}_{2\text{ou}7}$, $^3\text{J}=7,0$ Hz) ; 7,98 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrroliques}}$, H_{+} , $^3\text{J}=4,8$ Hz) ; 7,97 (d, 4H, $\text{H}_{m(3)}$, $^3\text{J}=8,2$ Hz) ; 7,94 (d, 4H, $\text{H}_{o'}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 7,80 (t, 2H, $\text{H}_{p'}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 7,74 (d, 8H, $\text{H}_{o'}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 7,64 (t, 4H, $\text{H}_{p'}$, $^4\text{J}=1,8$ Hz) ; 7,60 (dd, 2H, $\text{H}_{3\text{ou}6}$, caché) ; 7,59 (dd, 2H, $\text{H}_{3\text{ou}6}$, $^3\text{J}=8,6$ Hz ; $^3\text{J}=7,0$ Hz) ; 6,31 (s, 4H, $\text{H}_{m(4)}$) ; 2,15 (s, 4H, $-\text{CH}_3(\text{para})$) ; 1,47 (s, 72H, $-\text{CH}_3$ (^tBu)) ; 1,28 (s, 36H, $-\text{CH}_3$ (^tBu)) ; 0,57 (s, 12H, $-\text{CH}_3$ (ortho)), -2,96 (s, 2H, $\text{NH}_{\text{porphyrine}}$ centrale), -3,54 (s, 4H, $\text{NH}_{\text{porphyrine}}$ extérieure).



32

RMN : ¹H (300 MHz dans CDCl₃) du produit d'homocouplage 33 : δ (ppm) : 9,09 (d, 4H, H_βpyrroliques, H_{+ouΔ}, ³J=4,8 Hz) ; 9,05 (d, 4H, H_βpyrroliques, H_{+ouΔ}, ³J=4,8 Hz) ; 9,02 (s, 1H, H₉) ; 8,68 (d, 4H, H_o, ³J=4,8 Hz) ; 8,46 (d, 4H, H_m, ³J=4,8 Hz) ; 8,25 (d, 8H, H_{o'}, ⁴J=2,0 Hz) ; 8,25 (d, 4H, H_{o''}, ⁴J=2,0 Hz) ; 8,21 (s, 8H, H_βpyrroliques, H*) ; 7,89 (t, 4H, H_{p'}, ⁴J=2,0 Hz) ; 7,78 (t, 2H, H_{p''}, ⁴J=2,0 Hz) ; 7,62 (d, 2H, H₂, ³J=6,9 Hz) ; 6,72 (dd, 1H, H₃, ³J=8,4 Hz, ³J=7,0 Hz) ; 6,59 (d, 2H, H₄, ³J=8,6 Hz) ; 6,44 (d, 2H, H₇, ³J=6,9 Hz) ; 5,02 (s, 2H, H₁₀) ; 4,88 (dd, 2H, H₆, ³J=8,5 Hz, ³J=6,9 Hz) ; 4,07 (d, 1H, H₅, ³J=8,7 Hz) ; 1,64 (s, 72H, -CH₃ (^tBu)) ; 1,54 (s, 36H, -CH₃ (^tBu)), -2,86 (s, 4H, NH).



33

Titration par spectroscopie UV-visible de la bis-porphyrine de Zn(II) **19 avec la pyrazine.**

Des solutions de pyrazine à 0,01 ; 0,1 et 0,2 M sont préparées pour des ajouts dosés, et deux solutions de pince **19** sont préparées : une solution à $3 \cdot 10^{-5}$ M pour l'observation des bandes Q et une solution à $6 \cdot 10^{-6}$ M pour l'observation de la bande de Soret. 3 ml de la solution de pince sont introduits dans la cellule et un spectre UV-visible est réalisé.

De petits ajouts de base de volume précis (de l'ordre du μl) sont introduits dans la cellule contenant de la pince. A chaque ajout correspond un nombre d'équivalents de bases ajoutés. Après chaque introduction de base, un spectre UV-Visible est enregistré.

A la fin des ajouts (après 300 équivalents de base ajoutée), la dilution apparaît sur le spectre total de la titration. Ce spectre montre la présence des points isobestiques, ce qui prouve qu'il existe un équilibre entre deux espèces.

En traçant la variation de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents de bases par porphyrine, un plateau est très vite atteint, ce qui n'est pas le cas pour l'association entre la pyrazine et une monoporphyrine de référence. En effet, le logarithme de la constante d'association entre la pince et la pyrazine est plus grand d'un ordre de grandeur par rapport à l'association monoporphyrine et pyrazine, ce qui prouve un accroissement de stabilité dû à la préorganisation du dimère.

Le logarithme de la constante d'association de **19** avec la pyrazine, calculée par la méthode faible de Benesi-Hildebrand, est de 3,9.

Titration par spectroscopie UV-visible de la bis-porphyrine de Zn(II) **19 avec le DABCO.**

Des solutions de DABCO à 0,001 ; 0,01 ; 0,1 et 1 M sont préparées pour des ajouts dosés, et deux solutions de pince **19** sont préparées : une solution à $3 \cdot 10^{-5}$ M pour l'observation des bandes Q. 3 ml de la solution de pince sont introduits dans la cellule et un spectre UV-visible est réalisé.

De petits ajouts de base de volume précis (de l'ordre du μl) sont introduits dans la cellule contenant de la pince. A chaque ajout correspond un nombre d'équivalents de bases ajoutés. Après chaque introduction de base, un spectre UV-Visible est enregistré.

Le logarithme de la constante d'association entre **19** et le DABCO est de 5,6 tandis que le logarithme de la constante d'association entre la monoporphyrine de référence est de

4,4. Un ordre de grandeur est gagné entre les deux associations, ce qui prouve un gain de stabilité.

Titration par spectroscopie UV-visible de la bis-porphyrine de Zn(II) **19 avec le 4,4'-bipyridyl.**

Des solutions de 4,4'-bipyridyl à 0,01 ; 0,1 et 1 M sont préparées pour des ajouts dosés, et deux solutions de pince **19** sont préparées : une solution à $3 \cdot 10^{-5}$ M pour l'observation des bandes Q. 3 ml de la solution de pince sont introduits dans la cellule et un spectre UV-visible est réalisé.

De petits ajouts de base de volume précis (de l'ordre du μl) sont introduits dans la cellule contenant de la pince. A chaque ajout correspond un nombre d'équivalents de bases ajoutés. Après chaque introduction de base, un spectre UV-Visible est enregistré.

Le logarithme de la constante d'association entre **19** et le 4,4'-bipyridyl est de 4,6 tandis que le logarithme de la constante d'association entre la monoporphyne de référence est de 3,6. Un ordre de grandeur est gagné entre les deux associations, ce qui suggère un gain de stabilité.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. Pullerits, V. Sundström, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 381.
- [2] R. Heller, *Physiologie végétale*, **1981**, p. 153, Ed. MASSON, ISBN 2-225 68387-5.
- [3] R. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 848.
- [4] J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 829.
- [5] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.*, **1984**, 180, 385.
- [6] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature*, **1985**, 318, 618.
- [7] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature*, **1995**, 374, 517.
- [8] W. Kuhlbrandt, *Nature*, **1995**, 374, 497.
- [9] H. Zuber, *Trends Biochem. Sci.*, **1986**, 11, 414.
- [10] S. Karrasch, P. Bullough, R. Ghosh, *EMBOJ.*, **1995**, 14, 631.
- [11] S. Franzen, R. F. Goldstein, S. G. Boxer, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3040.
- [12] K. Czarnecki, J. R. Diers, V. Chynwat, J. P. Erickson, H. A. Frank, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 415.
- [13] J.-C. Chambron, S. Chardon-Noblat, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Molecular Engineering for Advanced Materials*, **1995**, 215.
- [14] M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 365.
- [15] A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.*, **2000**, 1701.
- [16] T. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, 2, 55.
- [17] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836.
- [18] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.
- [19] C. K. Chang, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 800.
- [20] J. P. Collman, P. Denisevitch, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1979**, 101, 117.

- [21] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 5388.
- [22] R. R. Durand, C. S. Bencosme, J. P. Collman, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2710.
- [23] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 164.
- [24] J. P. Collman, D. A. Tyvoll, L. L. Chang, H. T. Fish, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1926.
- [25] C. A. Hunter, M. Nafees Meah, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5773.
- [26] H. A. Staab, M. Tercel, R. Fischer, C. Krieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1463.
- [27] J. P. Collman, J. E. Hutchinson, M. A. Lopez, A. Tabard, R. Guillard, W. K. Seok, J. A. Ibers, M. L'Her, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9869.
- [28] B. J. Pistorio, C. J. Chang, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7884.
- [29] M. Sirish, H. J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5881.
- [30] J. T. Fletcher, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *124*, 12393.
- [31] Y. Kuroda, K. Sugou, K. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7833.
- [32] D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, L. Chaker, M. Burgess, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10704.
- [33] K. Tashiro, T. Aida, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **2001**, *41*, 215.
- [34] L. Flamigni, M. R. Johnston, *New. J. Chem.*, **2001**, *25*, 1368.
- [35] V. V. Borovkov, J. M. Lintuluoto, Y. Inoue, *Org. Lett.*, **2000**, Vol. 2, No. 11, 1565.
- [36] G. Proni, G. Pescitelli, X. Huang, K. Nakanishi, and N. Berova, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12914
- [37] J. Brettar, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, N. Solladie, *Chem. Commun.*; **2001**, 733.

- [38] N. Solladie, N. Aubert, S. Bouatra, C. Bourgogne, F. Bregier, J. Brettar, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, R. Rein, C. Sooambar, V. Troiani, M. Walther, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **2003**, 7, 270.
- [39] R. Rein, M. Gross, N. Solladie, *Chem. Commun.*; **2004**, 1992.
- [40] L. Flamigni, A. M. Talarico, B. Ventura, R. Rein, N. Solladie, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, sous presse.
- [41] T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3054.
- [42] S. Yagi, I. Yonekura, M. Awakura, M. Ezoë, T. Takagishi, *Chem. Commun.*; **2001**, 557.
- [43] N. Aubert, A. Hamel, M. Gross, V. Troiani, N. Solladie, *Tet. Lett.*, **2002**, 43, 8405.
- [44] M. Fujitsuka, M. Hara, S. Tojo, A. Okada, V. Troiani, N. Solladie, T. Majima, *J. Phys. Chem B.*, **2005**, 109, 33.
- [45] Thèse V. Troiani.
- [46] T. Hasobe, P. V. Kamat, V. Troiani, N. Solladie, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Kongkanand, S. Kuwabata, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem B.*, **2005**, 109, 19.
- [47] H. O. House, D. Koepsel, W. Jaeger, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 1167.
- [48] H. E. Katz, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 2179.
- [49] J. Anthony, A. M. Boldi, M. Hobi, V. Gramlich, C. B. Knobler, P. Seiler, F. Diedrich, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 13.
- [50] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 476.
- [51] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tet. Lett.*, **1986**, 27, 4969.
- [52] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 827.
- [53] J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 828.

- [54] J. S. Lindsey, S. Prathapan, T. E. Johnson, R. W. Wagner, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 8941.
- [55] J. Geuze, C. Ruinard, J. Soeterbroek, P. E. Verkade, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1956**, *75*, 301.
- [56] M. S. Newman, L. F. Lee, *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 4468.
- [57] S. J. Angyal, *The Sommelet Reaction*, ORGANIC REACTIONS, **1954**, *vol. 3*, 197.
- [58] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook, NMR and EPR*, **2000**, *vol. 5*, 3.
- [59] J. R. Platt, *J. Opt. Soc. Amer.*, **1953**, *43*, 252.
- [60] C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, *78*, 2053.
- [61] F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, **1997**, p. 214, Wiley-VCH, ISBN 3-527-29421-X.
- [62] C. H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron Letters*, **1994**, *50*, 11427.
- [63] D. T. Gryko, M. Tasior, *Tetrahedron Letters*, **2003**, *44*, 3317.
- [64] J. Polster, H. Leehmann, *Spectrometric Titrations*, p. 292.
- [65] R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, **1996**, *118*, 11166.

RESUME

La photosynthèse fait appel à des antennes collectrices de lumière constituées de chlorophylles parallèles les unes aux autres capables d'absorber des photons et d'acheminer leur énergie le long du groupe de pigments vers le centre réactionnel où sera transformée l'énergie photonique en énergie chimique nécessaire à la croissance des plantes. Afin de tenter d'organiser des porphyrines dans l'espace de façon similaire au système naturel, des espaceurs de type di-éthynyl-anthracène ont été choisis pour l'élaboration de multiporphyrines dans le but de maintenir les porphyrines en position cofaciale.

Une pince étendue, constituée de deux porphyrines reliées entre elles par un espaceur tris-anthracénique, a été synthétisée. La présence de jonctions acétyléniques permet une libre rotation de long des triples liaisons tout en maintenant une orientation cofaciale des porphyrines, constituant ainsi une cavité ajustable susceptible d'accueillir des hôtes de tailles variées. L'ajustement de la cavité a été démontré à travers la complexation de bases de Lewis bidentates de tailles variées. Lorsque l'hôte complexé est photo-actif comme c'est le cas pour les dipyrindyl-porphyrines, un transfert d'énergie photo-induit a lieu au sein du complexe supramoléculaire depuis l'antracène du récepteur vers l'hôte porphyrinique recueilli. Ceci constitue un premier pas vers l'élaboration de systèmes supramoléculaires collecteurs d'énergie photonique plus sophistiqués.

Dans le but de vérifier que l'orientation parallèle des chlorophylles dans les antennes collectrices de lumière du système photosynthétique joue un rôle prépondérant dans l'efficacité de la nature à réaliser un transfert d'énergie rapide avec un minimum de perte, un pas vers l'élaboration de fils moléculaires rigides a été franchi par la synthèse d'une série de trois trimères rigides à espaceurs di-éthynyl-anthracène. Ces trimères, bloquant les chromophores dans une conformation cofaciale, constituent une approche vers des fils moléculaires rigides.

Mots clés

**Porphyrines – Anthracènes – Pince – Trimère – Reconnaissance Moléculaire –
Transfert d'énergie**

RESUME

La photosynthèse fait appel à des antennes collectrices de lumière constituées de chlorophylles parallèles les unes aux autres capables d'absorber des photons et d'acheminer leur énergie le long du groupe de pigments vers le centre réactionnel où sera transformée l'énergie photonique en énergie chimique nécessaire à la croissance des plantes. Afin de tenter d'organiser des porphyrines dans l'espace de façon similaire au système naturel, des espaceurs de type di-éthynyl-anthracène ont été choisis pour l'élaboration de multiporphyrines dans le but de maintenir les porphyrines en position cofaciale.

Une pince étendue, constituée de deux porphyrines reliées entre elles par un espaceur tris-anthracénique, a été synthétisée. La présence de jonctions acétyléniques permet une libre rotation de long des triples liaisons tout en maintenant une orientation cofaciale des porphyrines, constituant ainsi une cavité ajustable susceptible d'accueillir des hôtes de tailles variées. L'ajustement de la cavité a été démontré à travers la complexation de bases de Lewis bidentates de tailles variées. Lorsque l'hôte complexé est photo-actif comme c'est le cas pour les dipyrindyl-porphyrines, un transfert d'énergie photo-induit a lieu au sein du complexe supramoléculaire depuis l'antracène du récepteur vers l'hôte porphyrinique recueilli. Ceci constitue un premier pas vers l'élaboration de systèmes supramoléculaires collecteurs d'énergie photonique plus sophistiqués.

Dans le but de vérifier que l'orientation parallèle des chlorophylles dans les antennes collectrices de lumière du système photosynthétique joue un rôle prépondérant dans l'efficacité de la nature à réaliser un transfert d'énergie rapide avec un minimum de perte, un pas vers l'élaboration de fils moléculaires rigides a été franchi par la synthèse d'une série de trois trimères rigides à espaceurs di-éthynyl-anthracène. Ces trimères, bloquant les chromophores dans une conformation cofaciale, constituent une approche vers des fils moléculaires rigides.

Mots clés

**Porphyrines – Anthracènes – Pince – Trimère – Reconnaissance Moléculaire –
Transfert d'énergie**