

THESE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur
Strasbourg

Synthèse, caractérisation et études physico-chimiques de porphyrines cofaciales à espaceurs calix[4]arènes

par

Grégory POGNON

Le 13 janvier 2007

Devant la commission d'examen composée de

Roger GUILARD

*Professeur à l'Université de Bourgogne, LIMSAG, UFR
Sciences et Techniques (Rapporteur Externe)*

Silviu BALABAN

*Privat Dozent, Institute for Nanotechnology,
Forschungszentrum Karlsruhe (Rapporteur Externe)*

Jack HARROWFIELD

*Directeur de Recherches au CNRS, Laboratoire de Chimie
Supramoléculaire ISIS/ULP (Rapporteur Interne)*

Maurice GROSS

*Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg,
Laboratoire d'Electrochimie, Institut de Chimie Strasbourg
(Examineur)*

Jean WEISS

*Directeur de Recherches au CNRS, CLAC, Institut de Chimie
Strasbourg (Directeur de thèse)*

A mon grand père,

à mes parents et à ma sœur,

à Marie Eve,

à Jessica,

et à tous mes amis.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Ligands à Architecture Contrôlée dirigé par le Dr. J. Weiss.

Ma reconnaissance va en premier lieu à Jean, qui m'a ouvert les portes de son laboratoire, qu'il va être difficile de quitter ; pour son enthousiasme scientifique, pour l'expérience qu'il m'a transmise, pour toute la bienveillance qu'il m'a témoignée pendant ces nombreuses années passées au sein de son équipe. Son optimisme imperturbable et son soutien ont été sources de motivation, tout comme sa bonne humeur constante et l'ambiance qu'elle crée dans son laboratoire. Merci à toi Jean !

Je remercie également Messieurs les Directeurs de recherche Jack Harrowfield et Silviu Balaban ainsi que Messieurs les Professeurs Roger Guilard et Maurice Gross d'avoir accepté de juger ce travail.

Merci à Danica, mon mentor, pour m'avoir transmis le relais, elle a su me donner goût à la chimie des porphyrines et des calixarènes.

Un grand merci à tous ceux des labos CLAC et LECPCS : Jennifer, Matthieu, Mamadou, Claude, David, Corinne, Agnès, Christiane... je n'aime pas énumérer. Pour leur sympathie, les petits coups de main, et les nombreux conseils dont ils m'auront fait profiter, mais aussi pour les discussions nombreuses et les moments de rigolade qui les accompagnaient bien souvent.

Merci aussi au Pr. Pierre D. Harvey pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Université de Sherbrooke ainsi qu'à toute son équipe pour les très bons moments partagés là-bas.

Il m'est agréable de remercier également toutes les personnes qui à divers titres m'ont apporté leur aide et ont contribué à l'aboutissement de ma thèse.

Merci à mes parents, sans qui cette thèse n'existerait pas.

RESUME :

L'implication de dérivés porphyriniques à caractère cofacial dans la structure de la paire spéciale du centre réactionnel photosynthétique a suscité l'intérêt pour ce type de d'édifices. Depuis trente ans, de nombreux travaux ont décrit l'élaboration de modèles de paire spéciale pour l'étude du processus de conversion de l'énergie lumineuse.

La plupart des exemples de la littérature ont fait appel jusqu'à présent à l'utilisation d'espaceurs rigides, de taille bien définie, permettant de corréliser distance inter-chromophore et propriétés photochimiques et photophysiques dans des composés souvent appelés Pacman. L'intérêt des édifices à porphyrines cofaciales est présenté en début de ce manuscrit à travers trente ans d'évolution des systèmes bisporphyriniques existant dans la littérature.

Ce travail diffère des approches classiques en raison de l'utilisation d'un espaceur flexible de type calix[4]arène imposant une préorganisation cofaciale de deux dérivés porphyriniques. Dans la nouvelle famille de récepteurs bisporphyriniques développée, la distance inter-porphyrinique a un caractère variable, et éventuellement contrôlable.

Dans deux chapitres suivants, ce mémoire présente la synthèse des assemblages et leur caractérisation, en particulier, la topographie des édifices et sa modularité qui ont été mises en évidence à partir de données obtenues en solution et à l'état solide.

Les deux dernières parties du manuscrit décrivent les différentes études physico-chimiques réalisées sur les dérivés Pacman, afin d'établir l'influence de la flexibilité de l'espaceur sur leur comportement vis à vis de stimuli externes.

Pour les composés homo-porphyriniques il a été montré un mouvement d'ouverture et fermeture de l'édifice moléculaire Pacman, caractérisant un système bistable contrôlable par changement d'état rédox.

Une étude photophysique de l'influence de différents paramètres sur la géométrie de nos molécules à travers les phénomènes de transfert d'énergie qui s'y opèrent a également été menée. Les paramètres : encombrement stérique, rigidification de la charnière calixarène par substitution sur le bord inférieur, température et polarité du solvant ont été variés et ont mis en évidence la complexité des processus dans ces structures flexibles. En particulier, deux sites de transfert d'énergie singulet différents ont été identifiés, soit au sein du calixarène, soit entre les porphyrines, selon la conformation ouverte ou fermée du ligand Pacman contrôlée par la substitution de l'espaceur calixarène.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : BISPORPHYRINES COFACIALES ET ASSEMBLAGES PORPHYRINES-CALIXARENES</u>	3
<u>I. LES PORPHYRINES</u>	3
1. Structure de base et nomenclature	3
2. Exemples naturels	5
3. Caractéristiques spectroscopiques	6
<u>II. ASSEMBLAGES DE PORPHYRINES</u>	6
1. Agrégats	6
2. Transfert d'électron	7
3. Transfert d'énergie	8
<u>III. 30 ANS DE BISPORPHYRINES COFACIALES...</u>	8
1. Les assemblages rigides	11
2. Les assemblages à liens flexibles	22
<u>IV. L'APPROCHE CALIXARENE – PORPHYRINES</u>	34
<u>A. LES CALIXARENES</u>	35
1. Leur brève historique	35
2. Nomenclature	35
3. Processus de synthèse	36
4. Les conformations	37
<u>B. LES BISPORPHYRINES A ESPACEURS CALIXARENE</u>	38
1. Premières bisporphyrines cycliques	38
2. Bisporphyrines à un seul espaceur	39
3. Bisporphyrines <i>Pacman</i> flexibles développées au laboratoire : état de l'art	41
4. Nos objectifs	42
<u>CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE BISPORPHYRINES COFACIALES A ESPACEURS CALIXARENES</u>	44
<u>I. INTRODUCTION</u>	44
<u>II. STRATEGIE DE SYNTHÈSE</u>	44
<u>III. SYNTHÈSE</u>	47
1. Précurseurs calixarènes	47
2. Précurseurs porphyriniques	49
3. Assemblages calixarène-porphyrines	56
a) Couplage de Sonogashira et Negishi	57
b) Efficacité des méthodes de couplage : synthèse de la bisporphyrine de nickel (OH)PAC1(Ni ₂)	58

c) Synthèse de bisporphyrines de zinc : (OH)PAC1(Zn ₂) et (OH)PAC2(Zn ₂)	60
d) Différenciation des porphyrines : assemblage de l'hétérodiade (OH)PAC3(Zn ₂)	61
4. Per-alkylation des espaceurs calixarènes	62
5. Diades homo-bisporphyriniques (OH)PAC1(Zn-H ₂) et (OPr)PAC1(Zn-H ₂)	62
IV. <u>CONCLUSION</u>	63
<u>CHAPITRE III : CARACTERISATION DES SYSTEMES BISPORPHYRINIQUES SYNTHETISES</u>	64
<hr/>	
I. <u>INTRODUCTION</u>	64
II. <u>CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES PORPHYRINES</u>	64
1. Le macrocycle porphyrinique	64
2. les assemblages de porphyrines	66
III. <u>CARACTERISATION DES LIGANDS SYNTHETISES</u>	68
1. Géométrie globale des édifices	68
a) caractérisation RMN	68
b) caractérisation UV-Visible	72
2. Différences topographiques : influence de la substitution	74
3. Aspects structuraux	76
a) Structure à l'état solide : résolution cristallographique	76
b) Structure en solution : résolution par spectroscopie RMN 2D du proton	79
IV. <u>CONCLUSION</u>	81
<u>CHAPITRE IV : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU COMPORTEMENT REDOX D'UN EDIFICE BISPORPHYRINIQUE COMPACT (OPr)PAC1(Ni₂)</u>	82
<hr/>	
I. <u>INTRODUCTION</u>	82
II. <u>ELECTROCHIMIE</u>	82
1. A propos de l'électrochimie des porphyrines	82
2. Comportement électrochimique de (OPr)PAC1(Ni ₂)	84
a) Conditions opératoires	84
b) Etude par voltampérométrie stationnaire	85
c) Etude par voltampérométrie cyclique	87
3. Etude par spectro-électrochimie	91
4. Conclusion sur l'étude électrochimique	95
III. OXYDATION CHIMIQUE	96
IV. CONCLUSION	99

<u>CHAPITRE V : TRANSFERT D'ENERGIE DANS LES SYSTEMES HETERO-BISPORPHYRINIQUES</u>	100
<u>I. INTRODUCTION</u>	100
<u>II. TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE DEUX CHROMOPHORES</u>	101
1. Transfert suivant le mécanisme de Dexter	102
2. Transfert suivant le mécanisme de Förster	103
3. Exemple de transfert dans des édifices bisporphyriniques	104
<u>III. TRANSFERT D'ENERGIE DANS LES BISPORPHYRINES FLEXIBLES</u>	105
1. Considérations générales	105
2. Conditions opératoires	106
3. Les diades symétriques mono-métallées	107
3.1. Caractérisation UV-Visible	109
3.2. Fluorimétrie stationnaire (irradiation continue)	110
3.3. Fluorimétrie résolue dans le temps (irradiation pulsée)	112
a) Observations générales	114
b) Influence de la substitution sur le calixarène	115
c) Influence de la température du milieu	119
d) Influence de la polarité du solvant	121
3.4 Conclusion	122
4. Les diades dissymétriques hétéroporphyriniques	123
4.1. Caractérisation UV-Visible	124
4.2. Fluorescence	125
4.3. Fluorescence résolue dans le temps	126
4.4. Conclusion	128
<u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</u>	129
<u>EXPERIMENTAL SECTION</u>	132
<u>REFERENCES</u>	145
<u>ANNEXES</u>	154
<u>RECAPITULATIF DES COMPOSES SYNTHETISES</u>	157

ABREVIATIONS

CE	contre-électrode
DABCO	[1,3,5]-diazobicyclooctane
DDQ	2,3-dicyano-5,6-dichloro-1,4-benzoquinone
DFT	Density functional theory
DMF	diméthylformamide
DPA	bisporphyrine à espaceur anthracène
DPB	bisporphyrine à espaceur biphénylène
DPO	bisporphyrine à espaceur dibenzofuranne
DPS	bisporphyrine à espaceur dibenzothiophène
DPSN	bisporphyrine <i>méso</i> -substituée à espaceur dibenzothiophène
DPX	bisporphyrine à espaceur xanthène
em	émission
ex	excitation
ET	électrode de travail
ER	électrode de référence
HOMO	highest occupied molecular orbital
ICD	dichroïsme circulaire induit
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
NIR	near infrared (proche infrarouge)
RMN	résonance magnétique nucléaire
TA	température ambiante
THF	tetrahydrofuranne
2-MeTHF	2-méthyl-tetrahydrofuranne
tol	toluène
TMS	triméthylsilyle
VS	voltampérométrie stationnaire
VC	voltampérométrie cyclique
ZnOEP	octaéthylporphyrine de zinc
ZnTAP	triarylporphyrine de zinc

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Dès les années 70, des exemples d'édifices composés de deux porphyrines maintenues dans une géométrie contrôlée apparaissent. La préparation et l'étude de ces architectures était motivée par l'implication de deux bactériochlorophylles, dérivés de porphyrines, dans la paire spéciale de chromophores au centre de l'activité de l'appareil photosynthétique bactérien. L'activité dans ce domaine a été considérablement stimulée par la résolution en 1984 de la structure cristallographique du centre réactionnel photosynthétique de la bactérie pourpre *Rhodospseudomonas Viridis*.¹ Cette structure a clairement confirmé que les bactériochlorophylles de la paire spéciale sont situées dans deux plans parallèles mais décalées l'une par rapport à l'autre.

Il ne reste pas moins que l'intérêt pour les édifices à porphyrines cofaciales manifesté par de nombreux groupes est resté intact en raison de l'implication des premières bisporphyrines cofaciales dans des processus tels que la réduction multi-électronique de l'oxygène et de l'azote moléculaire. Les pionniers dans le domaine, Collman,² mais aussi Chang,³ ont par exemple montré que des complexes de porphyrines cofaciales de cobalt séparées par des espaceurs rigides tels que des anthracènes, ou des chaînes amides, catalysent la réduction tétra-électronique de dioxygène en eau. Aujourd'hui, l'attrait pour ces dérivés bisporphyriniques vient de leurs utilisations potentielles dans la reconnaissance et l'activation de substrats (O₂), le stockage d'information, les capteurs de gaz, et des domaines plus fondamentaux comme les transferts photoinduits d'électrons et d'énergie.

Dans la littérature, la plupart des exemples fait appel à l'utilisation d'espaceurs rigides, et géométriquement bien définis, entre les deux chromophores porphyriniques. Ce choix délibéré a été initialement et naturellement justifié par la fourniture d'une évaluation précise des relations "structure-propriétés" des porphyrines cofaciales. Abstraction faite des difficultés synthétiques souvent inhérentes aux architectures préparées, l'inconvénient majeur de cette approche, est de restreindre le caractère ajustable de la topographie des édifices. Depuis quelques années, des dimères de porphyrines arrangés sur des espaceurs souples ont été décrits. Toutefois, la combinaison des deux caractéristiques : "cofaciales" et "souple" dans une même architecture moléculaire reste un défi.

Ce manuscrit décrit le développement de voies d'accès à une *nouvelle* famille de composés de bis-porphyrines préorganisées de manière cofaciale sur le bord supérieur d'un espaceur *flexible* de type calix[4]arène donnant un caractère variable et *ajustable* de la distance inter-porphyrinique.

Le premier chapitre présentera brièvement, quelques propriétés et principes généraux sur les porphyrines, les calixarènes et leur fonctionnalisation, ainsi que les grandes lignes de l'intérêt des édifices à porphyrines cofaciales et de l'utilisation d'un espaceur calixarène. Afin de permettre d'apprécier la contribution décrite dans ce travail, l'évolution des architectures cofaciales sera présentée en détail au travers des exemples existant dans la littérature et leurs propriétés. Finalement, les résultats structuraux et physico-chimiques obtenus antérieurement au laboratoire seront rappelés afin d'identifier nos objectifs en déterminant le cahier des charges de la nouvelle famille de composés ciblés.

Les approches synthétiques développées seront détaillées dans un second chapitre qui sera suivi par une étude topographique basée sur la caractérisation structurale en solution et à l'état solide des dérivés de type Pacman obtenus.

Le quatrième et cinquième chapitre, constitueront les deux dernières parties du manuscrit ; ils concerneront les études physico-chimiques réalisées sur les différents types d'assemblages développés. La mise en évidence d'un système bistable pour les composés homo-porphyriniques par électrochimie et dosages UV-Visible en présence d'oxydant sera détaillée. Enfin des études photophysiques de transfert d'énergie dans des diades hétérochromophoriques témoigneront également de l'intérêt du caractère modulaire de la topographie globale de nos édifices.

CHAPITRE I

**BISPORPHYRINES COFACIALES ET
ASSEMBLAGES PORPHYRINES CALIXARENES**

CHAPITRE I

BIS-PORPHYRINES COFACIALES ET ASSEMBLAGES PORPHYRINES-CALIXARENES

Dans un premier temps, nous rappellerons quelques caractéristiques importantes des porphyrines, avant de présenter leurs assemblages et les nombreux exemples d'édifices à caractère cofacial décrits dans la littérature ainsi que leurs propriétés les plus importantes. Les calixarènes seront également présentés, seuls les aspects essentiels des possibilités structurales qu'ils offrent seront évoquées pour une appréciation de l'intérêt et des potentialités de leur association avec des porphyrines.

I. LES PORPHYRINES

Le terme **porphyrine** provient du grec *porphura* qui signifie *violet*, cette couleur étant celle d'un pigment extrait d'un coquillage utilisé dans l'antiquité pour teindre les tissus. En 1884, Nencki a isolé la première porphyrine en préparant des hématoporphyrines à partir d'un hème isolé.⁴ C'est lui qui proposera pour la première fois, en 1896, une structure chimique les porphyrines basée sur le motif pyrrolique.

En 1912, Kuster sera le premier à proposer la structure d'une porphyrine avec quatre unités pyrroliques reliées par des ponts méthènes,⁵ (figure 1) structure confirmée par la suite en 1926 quand Fischer synthétisa l'étioporphyrine.⁶ Woodward accomplira quant à lui la première synthèse totale de la chlorophylle *a* (figure 3) en 1960.⁷

1. Structure de base et nomenclature :

Les porphyrines sont des hétéro-macrocycles tétrapyrroliques aromatiques à 22 électrons π dont 18 participent à l'aromaticité. Trois types principaux d'atomes de carbone peuvent être distingués dans ces molécules, notés respectivement α , β et *meso* ; ils sont représentés sur la structure de la porphine dans la figure suivante où les atomes de carbone sont numérotés selon la nomenclature de l'IUPAC.

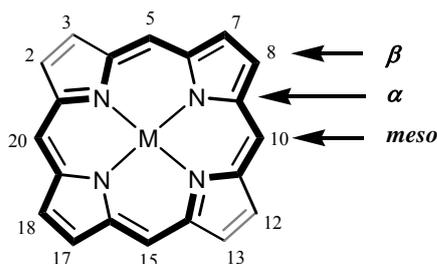


Figure 1 : structure de la porphyrine proposée par Kuster et numérotation IUPAC

Le caractère aromatique confère aux porphyrines une stabilité importante et une forte absorption dans le domaine du visible, souvent associées à des propriétés photosensibilisatrices. En outre, ces molécules peuvent être métallées avec pratiquement tous les métaux par réaction avec les sels métalliques correspondants et constituent, sous cette forme, d'excellents agents d'oxydoréduction. Le métal se trouve alors au centre de la porphyrine, lié aux quatre atomes d'azote.

Des études cristallographiques ont permis de montrer que le motif de base des porphyrines possède une structure plane. Toutefois, certains facteurs peuvent entraîner des déformations du macrocycle, ce dernier perdant alors son caractère plan.^{8a} Ces distorsions peuvent être engendrées par des groupements volumineux ou de chaînes pontant différentes positions du cycle,^{8b} la protonation des deux atomes d'azote non hydrogénés, ainsi que par la métallation et la présence de ligands axiaux,^{8c} la formation d'un cation radicalaire ou encore l'environnement du macrocycle dans la maille cristalline. Les conformations des porphyrines non planes peuvent être décrites par essentiellement quatre modes de distorsion suggérés par Scheidt et Lee.⁹

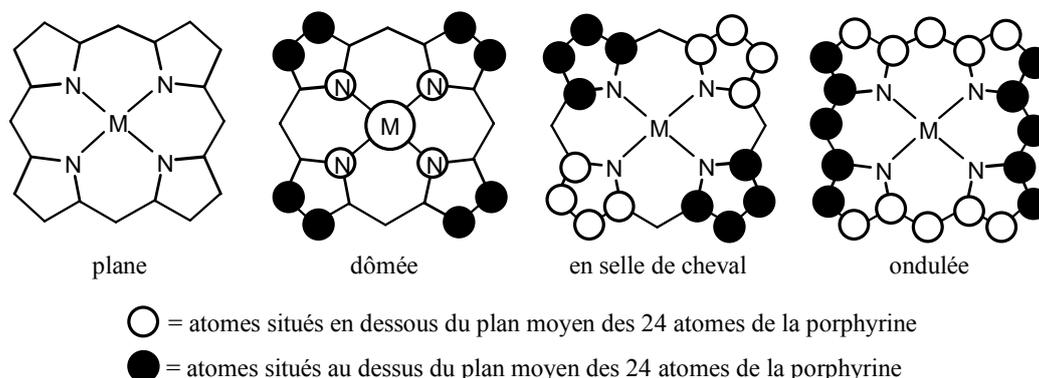


Figure 2 : déformations possibles des porphyrines

Les substituants périphériques tels que des groupements phényle en positions *meso* adoptent une conformation non coplanaire avec le macrocycle afin de limiter les interactions

stériques avec les hydrogènes β -pyrroliques.^{8b} Ainsi, dans le cas de *méso*-arylporphyrines substituées en ortho, quatre différents atropoisomères notés $\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha\beta$ et $\alpha\beta\beta\alpha$ existent. Selon le type de porphyrine ciblée, en fonction de la substitution sur les différentes positions et de la symétrie du macrocycle finale désirées, différentes voies de synthèses doivent être utilisées.

2. Exemples naturels :

Les porphyrines et autres pigments structurellement analogues apparaissent dans de nombreux systèmes biologiques sous différentes formes. Dans les milieux vivants, elles se présentent généralement sous forme métallée et entrent notamment, dans la composition de différentes chromoprotéines en tant que centre réactionnel. Certaines d'entre elles ont un rôle physiologique respiratoire, ce sont des porphyrines de fer. Appelées hèmes, elles sont généralement associées à des protéines dans les organismes. L'environnement protéique contrôle le positionnement du site actif dans la structure tout en orientant aussi la coordination de substrats via des interactions intermoléculaires faibles. Il différencie ainsi les deux faces de la porphyrine en site distal (pour la coordination de substrat et ligands exogènes) et en site proximal (pour la coordination d'une base axiale azotée ou soufrée du fer). Dans cette catégorie on retrouve par exemple l'hémoglobine responsable du transport d'oxygène, la myoglobine pour son stockage et les cytochromes *a*, *b* et *c*, pour des transferts d'électrons.

La réduction d'une des unités pyrroliques du macrocycle porphyrinique conduit à une nouvelle classe de composés appelés chlorines. Les chlorophylles issues des plantes vertes, représentées sur la figure 3, en font partie et sont des dérivés de la protoporphyrine IX, métallés par du magnésium, comportant une cyclisation supplémentaire. Elles participent au processus de photosynthèse localisé dans les chloroplastes, au sein de la paire spéciale ou encore des antennes collectrices d'énergie lumineuse.

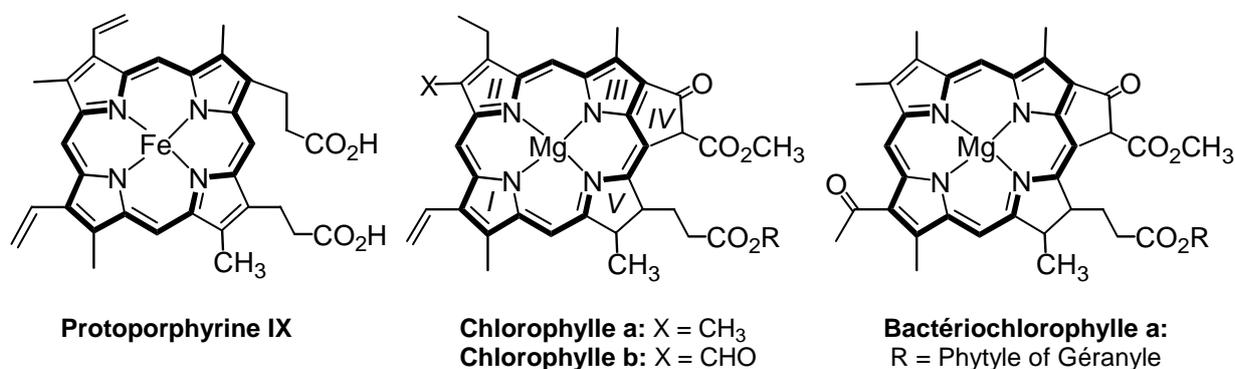


Figure 3 : exemples les plus abondants de dérivés naturels

3. Caractéristiques spectroscopiques :

En raison de leur structure électronique conjuguée, les porphyrines, font preuve d'une forte coloration. Elles absorbent dans le domaine du visible et du proche UV et présentent un spectre d'absorption très caractéristique. Il se compose d'une bande intense entre 390 et 430 nm appelée bande de Soret et de plusieurs bandes situées entre 480 et 700 nm d'intensité beaucoup plus faible, appelées bandes Q. Ces dernières sont sensibles aux variations de structure et d'environnement qui se traduisent sur le spectre au niveau de leurs intensités relatives et leur positionnement. Leur nombre permet généralement de distinguer les porphyrines bases libres des métallo-porphyrines, il est respectivement de 4 ou 2.

II. ASSEMBLAGES DE PORPHYRINES

Les explications détaillées des propriétés spectroscopiques des porphyrines et autres propriétés physico-chimiques de leurs assemblages telles que couplage excitonique, propriétés rédox, ou transfert d'énergie, utilisées dans la suite du manuscrit seront présentées dans les chapitres concernés par les études physico-chimiques.

De nombreux systèmes intègrent plusieurs chromophores liés par interactions plus ou moins fortes (faibles : Van der Waals (~0.2-2 kcal/mol), interactions π (~2-5 kcal/mol), liaisons hydrogène (~5-15 kcal/mol); interactions électrostatiques (~15-30 kcal/mol) fortes : interactions "métal-ligand" (~50-70 kcal/mol), liaisons covalentes (≥ 100 kcal/mol)). Ces architectures moléculaires présentent différents arrangements entre les centres porphyriniques, organisés côte à côte, face à face, perpendiculairement ou de manière aléatoire. Les interactions entre les chromophores dans les systèmes multi-porphyriniques (naturels et synthétiques) engendrent des variations de leurs propriétés physico-chimiques. Nous présenterons ici comment ces propriétés sont affectées, et les répercussions sur leurs caractéristiques spectroscopiques.

1. Agrégats :

Dans les assemblages multi-porphyriniques non covalents, contrôlés ou non, deux types d'arrangements représentés dans la figure 4 peuvent essentiellement être observés. L'agrégat J se présentera sur la forme d'un ruban dans lequel s'enchaînent une série de « dimères » où les moments dipolaires se superposent (et se compensent) partiellement avec un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption. Alors que l'agrégat H sera constitué de

« dimères » s'empilant les uns sur les autres avec un déplacement vers le bleu et/ou un élargissement des bandes d'absorption.

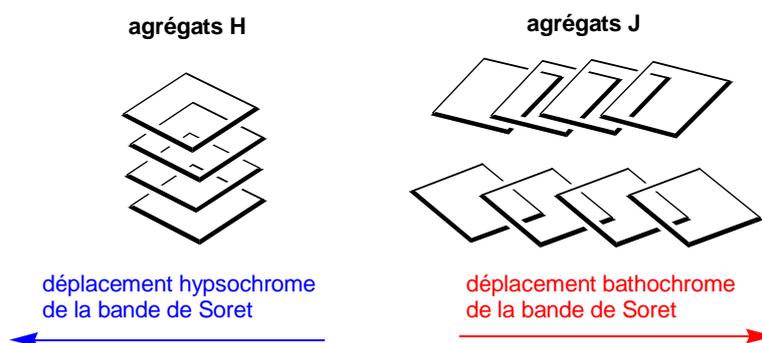


Figure 4 : représentation schématique des agrégats J et H (avec déplacement bathochromique et hypsochromique)

2. Transfert d'électron :

Un composé photosensible **P**, excité par la lumière, passera dans son état excité, par déplacement d'un électron de l'orbitale pleine de plus haute énergie (HOMO) vers l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO). Dans cet état, il pourra se désactiver par deux types de transfert : électronique et énergétique, selon la faisabilité thermodynamique et cinétique de chaque processus.

Dans son état excité la molécule (**P***) est à la fois un meilleur agent oxydant et un meilleur agent réducteur qu'à son état fondamental puisque son potentiel d'ionisation est diminué et son affinité électronique augmentée par rapport à son état initial. On peut en effet distinguer deux types de piégeage par transfert d'électron de l'état excité d'un chromophore. Le premier est un piégeage dit *réducteur*, représenté Figure 5 ; le chromophore excité agit comme un oxydant pouvant accepter un électron issu d'un composé riche en électrons. Dans le piégeage *oxydant* le chromophore excité agit comme un réducteur, face à un composé pauvre en électrons. Le type de transfert d'électron qui se produit dépend donc de la nature du piègeur qui interagit avec le chromophore **P** et qui peut être un second chromophore porphyrinique de configuration électronique adéquate.

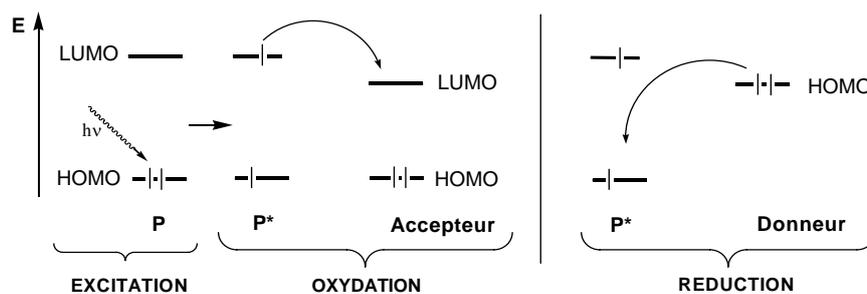


Figure 5 : différents piégeages par transfert d'électron

3. Transfert d'énergie :

Deux mécanismes sont généralement proposés pour interpréter les transferts d'énergie : le mécanisme de Dexter est privilégié dans le cas d'interactions à courte distance,¹⁰ et le mécanisme de Förster à longue distance.¹¹ Ils peuvent également avoir lieu conjointement dans le cas d'une distance intermédiaire. Ils seront décrits plus en détail dans le chapitre consacré à l'étude photophysique de diades. De manière simplifiée, le transfert d'énergie singulet-singulet entre deux chromophores maintenus à une certaine distance peut se représenter de la manière suivante :

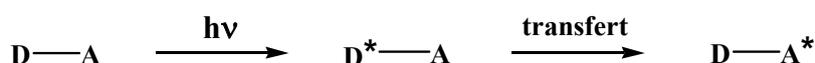


Figure 6 : représentation du transfert d'énergie singulet-singulet

Le transfert s'opère du donneur **D** vers l'accepteur **A** s'il y a interaction entre ces deux chromophores, par exemple lorsque le spectre d'émission du donneur recouvre le spectre d'absorption de l'accepteur. Il se produit de manière à ce que le retour du chromophore **D*** à son état fondamental **D** soit accompagné d'un passage simultané de l'accepteur **A** à son état excité **A***.

La connaissance des propriétés physico-chimiques et photophysiques des porphyrines et la compréhension de la « communication » entre deux macrocycles porphyriniques placés dans une disposition cofaciale, sont essentielles pour explorer le mécanisme photosynthétique ou encore élaborer différents systèmes optoélectroniques, (barrières optiques, des cellules photoélectriques, ou autres senseurs), ainsi que pour élucider différents aspects de mécanismes de réactions rédox de petites molécules.

III. 30 ANS DE BIS-PORPHYRINES COFACIALES...

Le champ d'application des édifices à base de macrocycles porphyriniques est très vaste : catalyseurs d'oxygénation de substrat organique, dégradation de matière organique, photo-décomposition de l'eau, ou encore matériaux pour l'optoélectronique. Ces composés, très souvent photosensibles intéressent fortement les chercheurs, qui exploitent leurs propriétés optiques pour la conception de dispositifs moléculaires photoniques (cristaux liquides, communication optique, stockage de données...) ainsi que pour leur application en photothérapie. Dans le domaine de l'électronique, l'enjeu principal est une miniaturisation

toujours plus importante des composants ; des « objets » à base de porphyrines se développent tels qu'interrupteurs, fils, transistors ou encore portes logiques électroniques moléculaires. De véritables machines moléculaires composées d'éléments porphyriniques naissent aussi de l'imagination de quelques chercheurs.

Différents assemblages extrêmement organisés, aux géométries bien définies peuvent être obtenus par une approche covalente, permettant un contrôle et une connaissance de leur structure et de leur activité, mais l'auto-assemblage de ces espèces photo et électro-actives reste simple et très intéressant également. C'est la Nature qui fournit les édifices moléculaires non covalents aux propriétés les plus impressionnantes et efficaces. Un excellent exemple d'architecture moléculaire naturelle, extrêmement organisée, est le système photosynthétique. Ce dispositif permet de transformer l'énergie lumineuse en énergie chimique nécessaire à la croissance des plantes et autres bactéries photosynthétiques. Dans sa partie photoactive, il est principalement constitué de chromophores tétrapyrroliques. Une partie des édifices multi-chromophoriques joue le rôle d'antenne et est chargée de collecter l'énergie lumineuse. Des transferts d'énergie successifs amènent les photons jusqu'à une paire de chromophores, la "paire spéciale", où a lieu un transfert d'électron photoinduit qui initie le processus de séparation des charges. Les premiers composés présentant deux dérivés porphyriniques en disposition cofaciale ont été conçus pour étudier le processus par lequel débute la transformation de l'énergie photonique, au niveau de cette paire spéciale. Un nombre impressionnant de travaux impliquant des porphyrines cofaciales s'est ainsi développé depuis une trentaine d'années.

Le développement de dimères de chlorophylles *a* vers la fin des années 70 a présenté un intérêt limité en raison de leur synthèse rendue difficile par la réactivité intrinsèque des chlorophylles, qui se dégradent facilement dans des conditions non drastiques. D'autant plus que dans les premiers travaux,¹² la formation des modèles de « paire spéciale *in vitro* » n'avait lieu qu'après réorganisation en présence d'un nucléophile capable de liaison H, en milieu hydrophobe (non polaire) et n'était pas clairement caractérisée. En conséquence, l'utilisation de porphyrines comme chromophores s'est rapidement avérée plus judicieuse.

En 1977, J. P. Collman,¹³ C.K. Chang¹⁴ et N. E. Kagan¹⁵ présentent les premières porphyrines cofaciales. Ce dernier met en évidence l'organisation bien définie de son système de « *strati*-bis-porphyrines » qu'il classe dans les dérivés de type cyclophane.

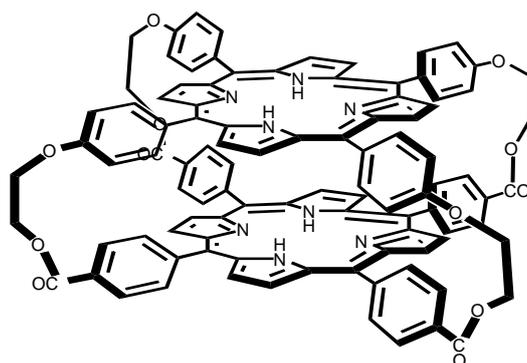
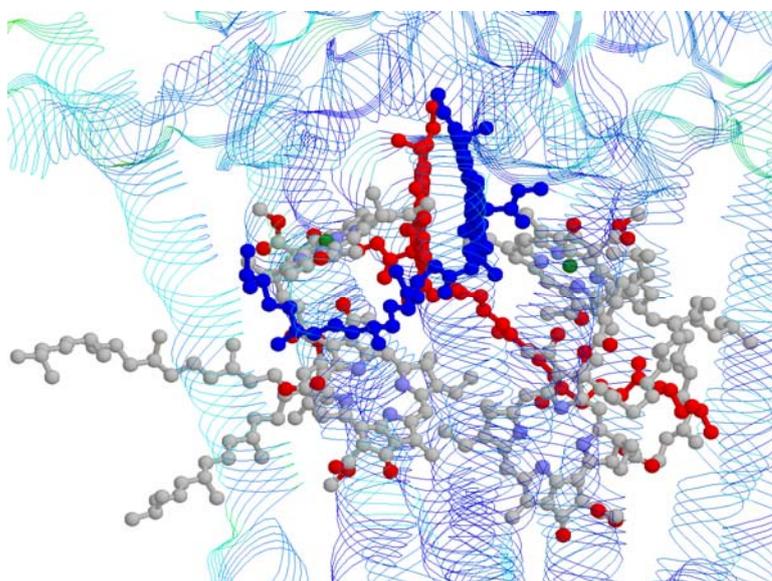


Figure 7 : strati-bis-porphyrine de Kagan

Depuis, une vaste étendue de composés à deux porphyrines plus ou moins cofaciales s'est développée, pour une meilleure compréhension mécanistique des processus biologiques photoinduits. La résolution de la structure du centre réactionnel de la bactérie *Rhodopseudomonas Viridis* a considérablement dynamisé l'étude de ce type de d'édifices. Ce sont H. Michel et coll. qui ont réussi en 1982 à cristalliser la première protéine transmembranaire réalisant la séparation de charge photoinduite provenant de cette bactérie pourpre, avant que sa structure ci-dessous ne soit résolue à l'échelle atomique par diffraction des rayons X par Deisenhofer et coll. en 1984.¹ L'ensemble de ce travail a valu le prix Nobel à ses auteurs en 1988.



Paire Spéciale :
Bactéριοchlorines
602 et 603

Figure 8 : Structure du centre réactionnel de la bactérie *Rhodopseudomonas Viridis*¹⁶

Dès lors, l'intérêt pour ce type d'édifice s'est vu décuplé et les modèles se sont rapidement multipliés et diversifiés. Ils peuvent être classés dans deux grandes familles selon le lien qui relie les deux chromophores : les espèces avec un lien flexible se distingueront de celles à espaceur rigide.

1. Les assemblages rigides :

En raison de l'arrangement « face à face » des chromophores, ces dimères font preuve de propriétés physiques différentes de celles de la paire spéciale où les chromophores sont dans des plans parallèles mais décalés. Ces propriétés sont généralement gouvernées par la distance séparant les chromophores. Ces espèces, en raison de leur géométrie particulière peuvent être classées dans la famille de macromolécules dites de type **Pacman**.

Parmi les premiers assemblages rigides, l'un des plus importants à citer est celui synthétisé par C. K. Chang, qui est parvenu à relier de manière covalente les deux porphyrines en position méso à un espaceur anthracène (DPA).¹⁴ Dès 1983 l'activité dans la réduction électro catalytique du dioxygène des complexes de cobalt correspondant greffés sur électrode de graphite est mise en évidence.¹⁷ En 1984, ces travaux sont élargis à l'étude d'une biphenylène-diporphyrine (DPB) montrant une activité similaire.¹⁸ Les deux molécules sont représentées ci-dessous.

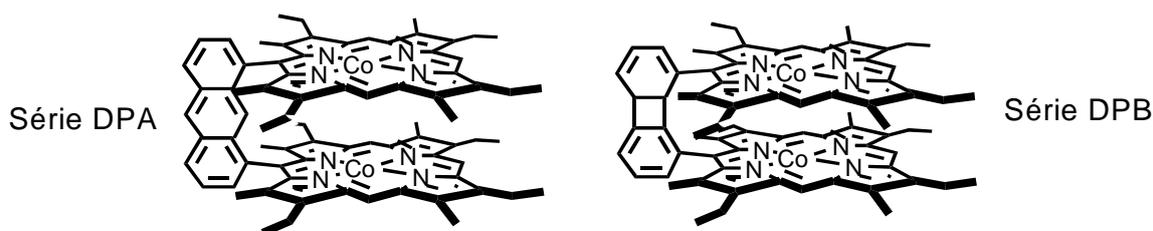


Figure 9 : Complexes de cobalt en série DPA et DPB de Chang.

Toujours dans le cadre de la réduction de l'oxygène, au début des années 90, J. P. Collman et R. Guilard s'intéressent au même type de molécules ne présentant qu'un seul espaceur rigide, conduisant notamment à la caractérisation de (Co₂DPB) (caractérisation du complexe super-oxo).¹⁹ Les espèces bis-ruthénium (Ru₂DPB) correspondantes permettent une fixation réversible et une activation du diazote vis-à-vis de la réduction électrocatalytique.²⁰ Un mécanisme pour la réduction du diazote en amine catalysée par les complexes dinucléaires a pu être proposé en isolant les différents complexes intermédiaires de ces bis-porphyrines (hydrazine et diazène pontant) dans la réaction inverse, l'oxydation d'amines.²¹ Dans le même composé, l'existence d'un adduit avec une molécule de dihydrogène pontante lors d'interaction avec un ligand encombré de type tertio-butyl-imidazole en présence de H₂ a été prouvée.²² Cet adduit pourrait être un intermédiaire dans l'élimination de dihydrogène à partir de deux hydrures de porphyrines métallées. La comparaison des réactivités de ces bis-porphyrines cofaciales avec celles des espèces mono-porphyriniques correspondantes est

ensuite poursuivie, en jouant entre autres sur la nature du métal dans les porphyrines, leurs ligands axiaux, ou la géométrie des porphyrines elles-mêmes.

De nouveaux catalyseurs homo-bimétalliques (Rh_2DPB) pour l'activation de H_2 ,²³ dans lesquels le ligand axial sur le métal joue un rôle important ont ensuite été préparés. L'influence de ces ligands est examinée au travers d'une série de bis-porphyrines organométalliques Ru_2R_2DPB et Os_2R_2DPB (avec $R =$ méthyle, p -tolyle ou 3,5-(bistrifluorométhyl)-phényle) et deux mécanismes possibles pour la réduction de proton en H_2 ont été mis en évidence. Le premier est bimétallique avec élimination de H_2 à partir des deux hydrures métalliques formés en milieu acide (sur l'espèce réduite dianionique), le second est monométallique avec protonations successives du même métal et élimination de H_2 après transfert d'électron depuis le second centre métallique anionique.²⁴

Pour une meilleure efficacité des catalyseurs, la modification des propriétés structurales et électroniques des porphyrines et l'incorporation de nouveaux métaux ont été entreprises. Une méthode simple de synthèse de bis-porphyrine utilisant les conditions de condensation de Lindsey²⁵ a été mise au point. Elle a conduit à une variété de nouveaux ligands de type meso-tétraaryle diporphyrine, en série hétéro et homo-porphyrinique, ainsi qu'à leurs dérivés hétéro-métallés, avec pour espaceurs l'anthracène (série DPA) et le biphenylène (série DPB).²⁶ La voie à de nouvelles études d'activation de petites molécules a été ouverte, cette fois-ci avec des catalyseurs pouvant être adsorbés ou greffés sur des surfaces d'électrodes, graphite ou or, via des substituants soufrés sur les aryles en positions méso. La même efficacité d'activation de H_2 et de la liaison C-H (du méthane, du benzène et du toluène) est observée pour l'édifice bis-(trimésityl-porphyrine) de ruthénium(II) à espaceur anthracénique, son homologue hétéro-métallique ruthénium-nickel, et les monomères correspondants de type tétramésityl-porphyrine de ruthénium, en solution, à l'état solide et adsorbés sur surface de carbone.²⁷

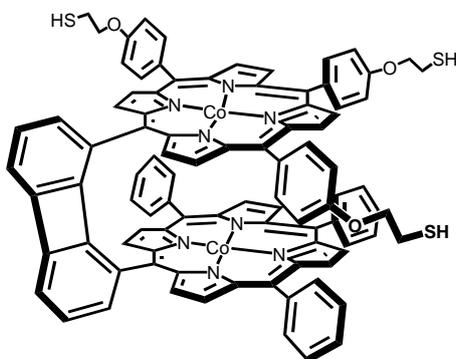


Figure 10 : Pacman de cobalt greffable sur Au élaboré par Collman

Le substrat de la surface de l'électrode utilisée joue un rôle important sur l'efficacité de la réaction de réduction de l'oxygène par les molécules Co₂DPB avec des substituants thiolés en position méso sur une des deux porphyrines (figure 10). En effet, une réduction tétra-électronique sur surface de carbone vitreux devient di-électronique sur surface d'or, cependant son efficacité peut être améliorée par fonctionnalisation de la surface d'or (co-chimisorption avec le catalyseur) pour mimer le graphite.²⁸

Dans de nombreux travaux de développement d'électro-catalyseurs et d'études mécanistiques, Collman collabore avec R. Guilard qui dès 1992 développe de nouveaux systèmes en se penchant vers l'aspect hétéro-chromophores, en jouant notamment sur la métallation de ces édifices puis, à la fin des années 90, en associant porphyrines et corroles.

Par analogie avec les travaux de Collman et C. K. Chang, toujours avec les deux mêmes espaceurs (DPA et DPB) des composés associant une porphyrine de cobalt à une porphyrine avec un ion métallique central à fort caractère acide de Lewis sont préparées. Dans ces nouveaux composés utilisant l'aluminium(III),²⁹ le titane(IV), le gallium(III), l'indium(III), le lutétium(III) ou le scandium(III) la réduction multiélectronique de dioxygène a été étudiée. Seuls les complexes de lutétium et de scandium catalysent cette réduction via un mécanisme à quatre électrons avec l'espaceur DPA. Une voie à deux électrons avec le dioxygène lié au cobalt à l'extérieur de la cavité bisporphyrinique est mise en évidence dans le cas de l'espaceur DPB.³⁰ On notera que des bis-porphyrines de lanthanides ont également été obtenues, comme celle représentée figure 11 à gauche.³¹

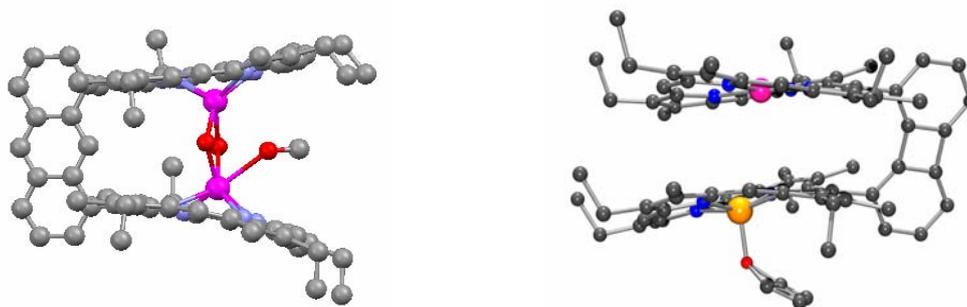


Figure 11 : Structures cristallographique de bis-porphyrines de lutétium (à gauche) et de cobalt-aluminium (à droite) (première structure hétéro-bimétallique synthétisées par R. Guilard

La confirmation qu'un système bimétallique, avec une séparation et une disposition adéquate des deux centres métalliques, est indispensable pour une réduction tétra-électronique efficace du dioxygène dans le cas de porphyrines de cobalt sera obtenue quelques années plus tard en collaboration avec S. Fukuzumi.³² La réduction de l'oxygène moléculaire, catalysée par différentes bis-porphyrines cofaciales de cobalt, alimentées par des réducteurs à un seul

électron dérivés de ferrocène, a été étudiée en milieu homogène (HClO₄ dans le benzonitrile). La comparaison des deux voies possibles pour cette réaction rédox en utilisant comme référence la porphyrine de cobalt correspondante (CoOEP) qui ne catalyse que la réduction à deux électrons en milieu homogène a été faite. Elle montre que c'est l'existence d'une forte interaction de type μ -peroxo dans un système bimétallique qui permet, avec la rupture de la liaison O-O, la réduction tétra-électronique, dont l'efficacité est alors contrôlée par le caractère donneur du ferrocène.

Pour élucider les étapes clés et les rôles des acteurs encore peu connus de cette réaction catalytique, de nouvelles diades basées sur l'organisation face-à-face d'une porphyrine et d'une corrole (ainsi que de deux corroles) ont été développées par Guillard. L'utilisation de corrole permet de stabiliser des complexes de cobalt(III) et donc de conduire à l'élaboration d'édifices bimétalliques à valence mixte CoII/CoIII, déjà connus pour présenter de grandes affinités avec le dioxygène.^{33, 34} Une grande variété d'autres édifices suivra, édifices dans lesquels différents métaux seront incorporés, tel le cuivre(II et III),³⁵ ainsi que des porphyrines *bases libres*³⁶ ou encore le fer(III) et le manganèse(III) associés à une corrole de cobalt à haute valence (IV).^{37, 38} Différentes structures de macrocycles seront utilisées, leur synthèse s'adaptant à toute une série d'espaces.³⁹ D'après toutes ces études, les catalyseurs les plus performants pour cette réduction tétra-électronique sur électrode de graphite en milieu acide doivent présenter *deux* centres métalliques, dont l'un est un ion *cobalt* au *degré d'oxidation II* dans la *forme active* du catalyseur. D'autre part, l'espaceur anthracénique semble être le plus adapté.

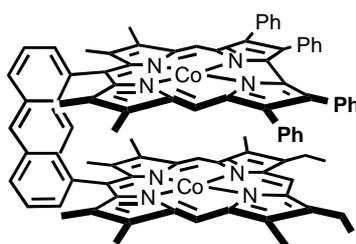


Figure 12 : Premier assemblage porphyrine-corrrole cofaciales synthétisé par R. Guillard

Dans les travaux concernant notamment le choix de l'espaceur, le groupe de Guillard s'est basé sur les informations provenant des travaux pionniers de Chang et Collman, mais aussi, plus récemment, des travaux de Nocera. En effet le groupe de Nocera s'intéresse lui aussi au processus rédox de transformations de petites molécules en développant la synthèse relativement aisée de nouvelles bis-porphyrines destinées à évaluer l'influence de distances inter-porphyriniques variées sur l'activation de petites molécules.

En se basant tout d'abord sur la même méthode de synthèse convergente développée par Chang puis améliorée par Collman, Nocera élargit cette famille d'édifices en construisant en 1999 des architectures cofaciales sur des espaceurs diméthyl-xanthène (DPX) et dibenzofuranne (DPO) (figure 13). En solution, le caractère cofacial et la proximité des macrocycles en série est confirmé en RMN ^1H et un couplage excitonique est également visible en absorption électronique.⁴⁰ La structure plus « ouverte » en série DPO est traduite par de faibles perturbations des spectres RMN ^1H et de l'absorption électronique en comparaison avec les espèces monomériques correspondantes.⁴¹ Ces caractéristiques structurales sont confirmées à l'état solide par la résolution de plusieurs structures cristallographiques. L'examen des propriétés catalytiques des édifices pour la réduction multiélectronique de l'oxygène permet de mettre en évidence la flexibilité de l'édifice avec un pincement des porphyrines de cobalt pour la formation d'un complexe μ -peroxo avec le dioxygène.⁴² Ce type de pincement a par ailleurs déjà été observé pour un complexe μ -oxo dans l'édifice Fe_2DPO .⁴¹ On notera que ces deux types de molécules présentent une réactivité similaire avec des caractéristiques structurales pourtant éloignées. Nocera sera le premier à utiliser le terme d'« effet Pacman » pour traduire ces changements conformationnels dans des bis-porphyrines cofaciales.

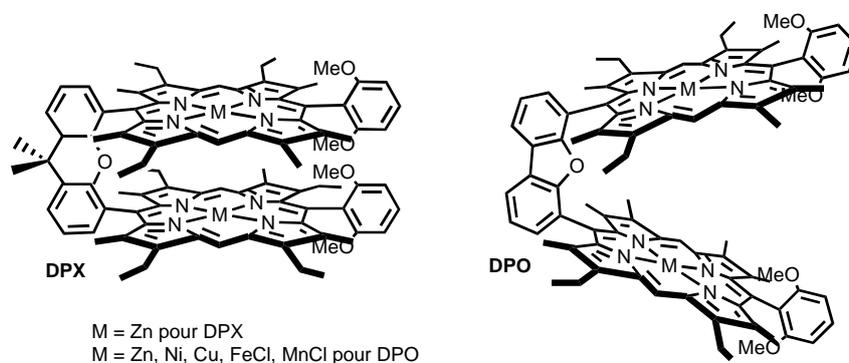


Figure 13 : Deux exemples de composés étudiés par Nocera

Par la suite, différents assemblages construits sur les mêmes espaceurs ont été développés, de manière à moduler la taille et les propriétés électroniques de la cavité créée entre les porphyrines pour y corrélérer l'activation de diverses molécules. Des groupes 2,6-diméthoxyaryles ont été introduits en position méso des porphyrines, en *trans* de l'espaceurs pour obtenir une distance intermédiaire différente de celle observée avec des porphyrines non méso-substituées pour les deux espaceurs (figure 13).⁴³ La réduction du dioxygène dans les complexes de cobalt correspondants montre un effet électronique de cette substitution,

défavorisant le transfert de proton à l'espèce μ -peroxo et déterminant l'orientation de la réduction vers la voie à 2 électrons.⁴⁴

En 2003, Nocera développera également une méthode très efficace de synthèse de méso-tétra-aryle bisporphyrine basée sur un couplage de type Suzuki entre un dérivé porphyrinique de type boronate et un espaceur dibromé et décrira le même type de bis-trimésytle porphyrine que Collman.⁴⁵ Dans ces études comparatives de la réactivité multiélectronique de ces composés, Nocera s'intéresse à des réactions photoinduites telles que l'oxydation de phosphines,⁴⁶ de diméthyl-sulfite,⁴⁷ mais aussi d'oléfines⁴⁸ et d'hydrocarbures⁴⁹ par les dérivés μ -oxo de ces bis porphyrines de Fer(III) (substituées en position méso par des groupements électro-attracteurs de type pentafluorophényle pour les deux derniers types de substrat). Une activation plus importante de la liaison fer-oxygène par la structure présentant l'espaceur DPO est démontrée avec une photo-réactivité de 1000 à 10 000 fois supérieure selon la réaction étudiée, en comparaison avec le complexe utilisant l'espaceur DPX. Une plus grande variété de substrats oxydables en raison de la plus grande accessibilité dans sa cavité inter-porphyrinique est aussi observée.

Nocera a également étudié la réactivité des bis porphyrines à l'état excité. Ces études ont mis en évidence une torsion du plan porphyrinique favorisant une désactivation non radiative avec l'espaceur DPO,⁵⁰ qui peut être contournée en rigidifiant la molécule par complexation d'un substrat entre les porphyrines (de type 2-amino-pyrimidine avec des porphyrines de zinc).⁵¹

D'une manière globale, les travaux de Nocera ont montré que l'« effet Pacman » joue un rôle très important sur la réactivité multiélectronique des bis-porphyrines, avec une sélectivité contrôlable via la taille et la flexibilité du site actif, et les propriétés électroniques des porphyrines. Ces édifices restent classés dans la famille *rigide* car ils nécessitent l'action d'un substrat extérieur pour leur *contraction*. Dans la majeure partie des cas, la nature de l'espaceur joue un rôle primordial sur les propriétés optiques des bis porphyrines cofaciales.

Toujours basées sur le même type d'espaceurs et d'architectures, des études très intéressantes sur l'influence de l'espaceur ont été menées par P. Harvey en collaboration avec R. Guilard au début des années 2000. Ces études portent sur l'analyse du transfert d'énergie de type singulet-singulet dans une série de *Pacman* bis porphyrines *base-libre* ou métallées au zinc, et au gallium représentée dans la figure 14. Tout un éventail de distances inter-chromophores différentes est accessible dans les diades Zn/H₂.

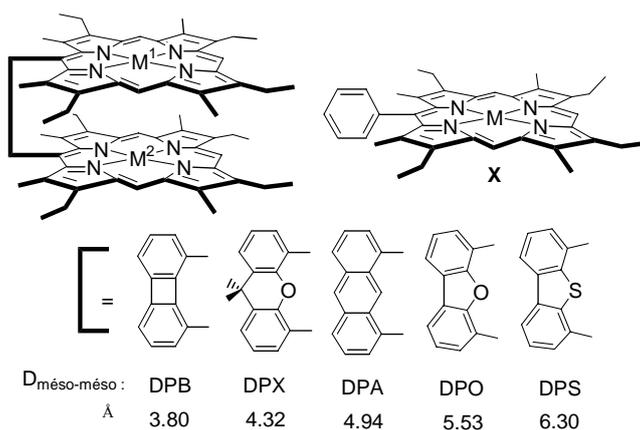


Figure 14 : Ensemble des composés Pacman étudiés par Harvey et Guilard

Un déplacement vers le bleu de la bande de Soret ainsi que des bandes Q en comparaison avec le monomère X est observé,⁵² caractéristique d'une interaction à l'état fondamental des chromophores. C'est la variation de la durée de vie et des rendements quantiques de fluorescence des espèces qui met en évidence une interaction homochromophore à l'état excité, croissante lorsque la distance inter-porphyrinique diminue. La vitesse de transfert d'énergie dans les hétéro-dimères quant à elle, dépend de la même manière, de la séparation entre le donneur (porphyrine de zinc, par exemple) et l'accepteur (porphyrine bases-libres), et est gouvernée par un mécanisme de type Förster dans les diades (Zn-H₂)DPS et (Zn-H₂)DPO, et par un mécanisme de type Dexter dans les trois autres diades. La distance critique à laquelle le mécanisme de Dexter devient inefficace est estimée entre 5 et 6 Å.^{52, 53}

Cette observation a été ensuite confirmée en analysant l'influence de la distance interchromophores sur le transfert d'énergie de type triplet-triplet, ainsi que sur l'effet d'atome lourd et la désactivation non radiative de l'état excité dans des diades hétéro-métalliques (Pd-Zn) ou (Pd-H₂).⁵⁴

Harvey se penche également sur les interactions des complexes de cobalt et de palladium avec le dioxygène. Les propriétés de luminescence de Co₂DPA avec pour référence l'octaéthyl-porphyrine de cobalt(II),⁵⁵ et en particulier le piégeage de l'état excité par le dioxygène ont été étudiées. Seul un très faible piégeage de fluorescence avec un rendement quantique identique ($\Phi_{em} = 2\%$ à 77 K pour l'émission de la partie porphyrinique *base-libre*) pour (Co-H₂)DPA et son complexe (Co-H₂)DPA-(O₂)-(1-*t*-butyl-5-phenylimidazole) a pu être observé. Par contre, en ce qui concerne (Pd₂)DPA, la sensibilité est bien plus grande, avec de fortes perturbations de la fluorescence ainsi que de la phosphorescence en présence d'oxygène et ce, avec ou sans ligand imidazole auxiliaire, comme le montre le tableau 1.⁵⁶

Composé	$\Phi_{\text{fluor}} (\%) (\tau_{\text{fluor}} \text{ ps})$			$\Phi_{\text{phos}} (\%)$			
	Argon	Air	Oxygen	$\tau_{\text{phos}} (\text{Ar}, \text{ ms})$	Argon	Air	Oxygène
PdOEP	0.0373 (685)	0.0169 (554)	0.0108 (477)	0.27	10.24	0.042	0.00055
Pd₂DPA	0.0335	0.0115	0.0044	0.23	0.34	< 10 ⁻⁶	< 10 ⁻⁶
Pd₂DPA-(Im)₂	-	-	-	-	0.086	< 10 ⁻⁶	< 10 ⁻⁶

Tableau 1 : caractéristiques photophysiques des composés de palladium dans différents environnements

L'efficacité du piégeage est plus importante dans le cas de la phosphorescence et l'état excité responsable de la phosphorescence du chromophore est désactivé par un processus de collision. Deux paramètres essentiels vont influencer la performance de détection des différents systèmes étudiés : la durée de vie de phosphorescence, et l'accessibilité des chromophores, sur lesquels les substituants et l'encombrement stérique exercent un contrôle plus ou moins important selon l'espaceur employé. (Pd₂)DPX semble être le système le plus performant. Une architecture présentant deux porphyrines substituées en position méso par des groupements tolyle et mésityle, notée (Pd₂)DPSN a également été étudié. Malgré sa durée de vie prolongée, il reste moins efficace en raison d'une accessibilité pour des collisions moléculaires avec le dioxygène moins importante.⁵⁷

Un autre moyen utilisé pour moduler les propriétés photophysiques dans des édifices à cavité porphyriniques est l'inclusion de substrats avec structure adaptée, et aux propriétés particulières, entre les deux chromophores.

L. Flamigni et M. R. Johnston en 2001 ont examiné le transfert d'électron photoinduit au sein d'un complexe supramoléculaire formé d'un récepteur bis-porphyrinique accueillant un substrat naphthalène diimide de taille adéquate permettant l'interaction simultanée avec les deux atomes de zinc (par coordination axiale) avec une constante de complexation de l'ordre de $7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$.⁵⁸ La résolution dans le temps du piégeage de luminescence du récepteur leur a permis d'estimer la vitesse de ce transfert d'électron vers leur substrat à $1,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.⁵⁹

Lors d'études spectroscopiques et photophysiques plus poussées, de très fortes perturbations de la luminescence de leurs bis porphyrines métallées au zinc par effet de solvant seront observées. En effet, la transition pour le passage à l'état excité est de type transfert de charge, impliquant la création d'un moment dipolaire influencé par la polarité du solvant. Lorsqu'elle augmente, la polarité du solvant stabilise le niveau énergétique de l'état

excité.⁶⁰ La coordination axiale de dérivés de pyridine engendre le même type de perturbations des propriétés photophysiques. Ce récepteur particulier avait tout d'abord été utilisé par Johnston en 1998 en tant que « brique » moléculaire intervenant dans la conception d'une articulation moléculaire auto-organisée autour d'une matrice de type tétrapyrroline en formant, selon le même principe hôte-invité, un complexe (2 : 1).⁶¹

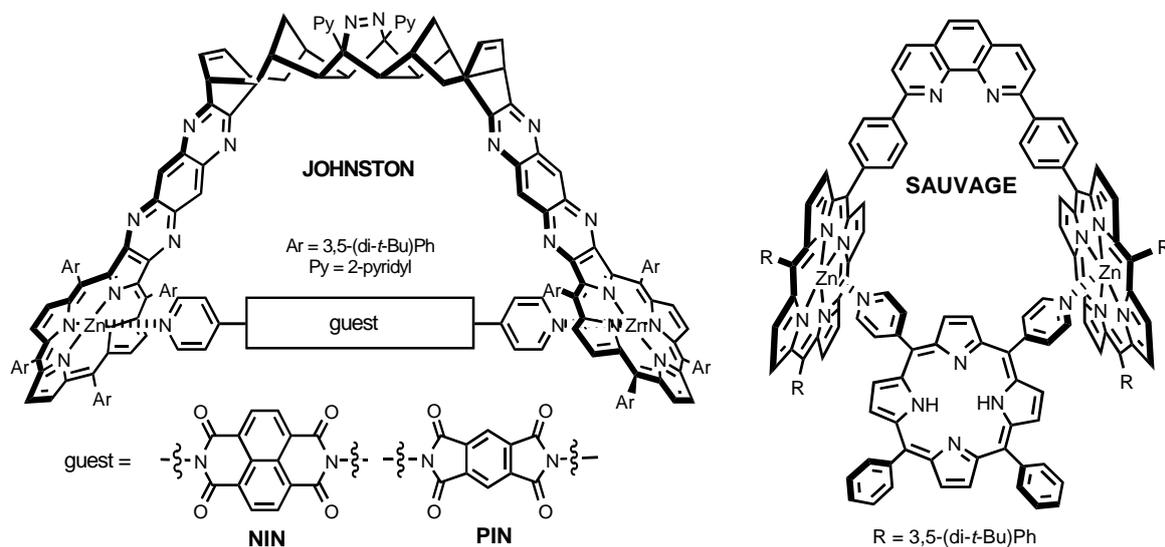


Figure 15 : complexes supramoléculaires étudiés par Johnston et Sauvage

De la même manière, Sauvage a décrit en 2003 un édifice constitué par auto-assemblage entre un système constitué de deux porphyrines de zinc maintenues approximativement cofaciales (suivant ses propres termes) par un espaceur de type phénanthroline, et un troisième macrocycle : la *meso*-5,10-bis(4'-pyridyl)-15,20-diphenylporphyrine. Dans l'assemblage extrêmement stable obtenu ($K_{\text{assos}} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$), un piégeage de l'état excité singulet photoinduit du récepteur par transfert d'énergie vers le substrat base-libre, avec une vitesse de $2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ dans le toluène est observé, selon un mécanisme de type Förster.⁶² On notera qu'au début des années 90, Sauvage utilisait déjà ce système bis porphyrinique pour étudier des transferts de charge intramoléculaires ; notamment en séparant porphyrine de zinc (II) (notée ZnP) et d'or (III) (AuP^+), pour conclure que le transfert s'effectue toujours de ZnP vers AuP^+ , quelque soit le chromophore excité.⁶³

Dans le même esprit, les travaux de N. Solladié font également appel à l'insertion de bases de Lewis, telles que la pyrazine et le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) pour perturber les propriétés physico-chimiques (suivi par RMN ^1H et absorption UV-Visible), en créant un couplage électronique (visible par étude électrochimique du complexe 1:1 avec la

pyrazine) dans des dimères de tétra-aryl-porphyrines de zinc fixées via des liaisons acétyléniques sur un anthracène.⁶⁴

Un autre dimère extrêmement rigide, synthétisé par l'équipe de J. K. M. Sanders (Figure 16), possédant deux liens butadi-ène reliant les deux positions *méso* diamétralement opposées de chacun des chromophores de zinc présente aussi des propriétés de récepteur intéressantes.⁶⁵ Il complexe des substrats azotés tels que des pyridines substituées, préférentiellement au sein de sa cavité alors que les faces externes sont plus accessibles. L'effet est remarquable notamment pour la coordination de la 4-*t*Bu-pyridine beaucoup plus stable dans le dimère qu'avec le monomère correspondant et peut être expliqué par un gain de stabilité entropique lors du remplacement de la molécule de solvant par la pyridine dans la cavité.

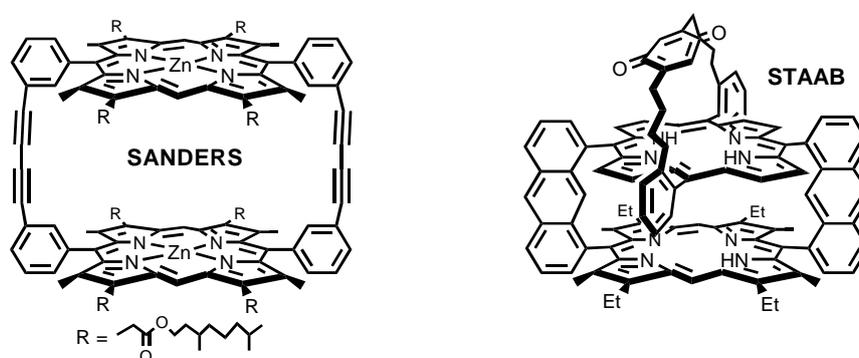


Figure 16 : Bis porphyrines de Sanders et Staab, présentant deux liens rigides

Therien, quant à lui, s'est intéressé à la modulation des propriétés redox engendrée par les interactions entre les chromophores dans les bis porphyrines à arrangement cofacial dont il maîtrise (en partie) la topographie. Une méthode modulaire et élégante de synthèse a été développée, basée sur une réaction de [2+2+2] cycloaddition assistée par matrice métallique $\text{Co}(\text{CO})_8$ à partir de différentes bis porphyrines linéaires (identiques ou non), à espaceur acétylénique 1,6-heptadi-ène.⁶⁶ La structure électronique dans ces édifices peut être modulée en jouant notamment sur l'association de porphyrines différemment substituées (systèmes π plus ou moins riches en électrons). L'interaction électrostatique est également modulable selon la nature de la connexion reliant les chromophores au niveau des positions : méso-méso, β -méso ou β - β .⁶⁷ En plus du développement de nouveaux types d'édifices, Therien fait une étude systématique des perturbations des niveaux énergétiques des orbitales frontières (selon leurs symétries, d'après Gouterman¹⁶⁶) afin d'obtenir des catalyseurs efficaces de transformation redox de petites molécules. Ces édifices peuvent également être étendus, en ajoutant une porphyrine à l'extrémité d'un, ou de chacun des bras. L'utilisation d'un lien

acétylénique permet de plus une extension de la conjugaison électronique dans chaque bras de l'édifice.⁶⁸

Dans cette famille rigide, il ne faut pas oublier la contribution de H. A. Staab qui s'est intéressé pendant de nombreuses années au transfert d'électron photoinduit entre différentes unités porphyriniques et quinoniques. Avec T. Carell en 1994 il a notamment décrit une triade avec une structure de type cyclophane empilant deux porphyrines différentes et une quinone, représentée dans la figure 16.⁶⁹

A la même époque, K. M. Smith observe, lors de couplages réducteur entre deux méso-formyl-octaéthyl-porphyrines de nickel et de cuivre selon la méthode optimisée par Mc Murry,⁷⁰ qu'il se forme, en plus de la forme linéaire (*trans*), un édifice à porphyrines cofaciales dû à la formation d'un lien éthène *cis*.⁷¹ Un édifice cofacial, constitué de porphyrines bases libres, est ainsi facilement obtenu et donne accès à toute une série de molécules mono, bi, ou hétéro métalliques. Dans ces structures, l'angle dièdre entre les plans porphyriniques, leur décalage latéral, et la distorsion des porphyrines, dépendent du métal complexé et de l'empilement cristallin.⁷²

Dernièrement, une nouvelle bis porphyrine issue d'une réaction de photo-oxygénation auto-activé en présence de DBU, à partir d'une méso-tétraphényle porphyrine de cuivre possédant un cycle de type propano-méthylène en position β, β' a également été décrite par K. M. Smith.⁷³

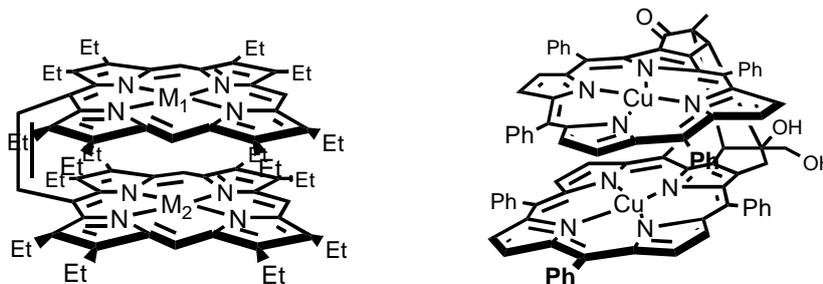


Figure 17 : deux types de molécules développées par K. M. Smith.

Enfin, A. Osuka a réalisé une étude comparative de transferts d'énergie photoinduits dans différents hétérodimères zinc/bases-libres constitués, soit de porphyrines de type méso-tétra-aryle, soit de type β -octa-alkyle. En utilisant différents liens, une conjugaison électronique et différentes dispositions spatiales des chromophores peuvent être obtenues. La géométrie des orbitales frontières selon le type de substitution lui permet d'évaluer la contribution relative des interactions « à travers les liaisons » et « à travers l'espace ». C'est dans les dimères à « géométrie face à face » avec un espaceur de type 1,2-phénylène, que les

plus grandes interactions électroniques, essentiellement « à travers l'espace » sont observées, avec un transfert d'énergie très rapide à 0.5 ps^{-1} pour les bis octa-alkyl-porphyrine et un état excité particulier pour la bis tétra-aryl-porphyrine, délocalisé, proche d'un excimère.⁷⁴

2. Les assemblages à liens flexibles :

Le terme « flexible » regroupe ici l'ensemble des édifices préorganisés de manière cofaciale, ainsi que les structures nécessitant des réarrangements, suite à des perturbations externes, pour engendrer la disposition face à face des chromophores. Il comprend également les dimères cofaciaux auto-assemblés constitués de deux porphyrines substituées de manière adéquate pour engendrer des interactions entre elles ou avec une matrice externe.

Dans cette vaste famille de molécules synthétiques, seuls les composés préorganisés présentent un réel intérêt (ils permettent un contrôle des propriétés géométriques et électroniques plus important). Ils se distinguent des autres travaux présentés précédemment dans lesquels un lien rigide est utilisé pour imposer une distance inter-chromophores définie qui permet de réaliser seulement la complexation ou l'activation sélective d'éléments, au travers d'une activité rédox et photophysique contrôlée. Les autres types d'édifices bisporphyriniques flexibles seront évoqués assez rapidement, en présentant quelques exemples pertinents aux propriétés importantes, étonnantes, ou intéressantes.

- Edifices covalents sans arrangement cofacial fixe

Dans ce premier groupe se retrouvent les composés possédant un lien permettant des réarrangements importants de la disposition des macrocycles sans arrangement cofacial préalable. Certains auront les mêmes fonctions que les constructions rigides, des propriétés d'activation, de O_2 ,⁷⁵ de liaisons C-H⁷⁶ ou H-H,⁷⁷ entre autres les bis-porphyrines à espaceur *m*-xylyl-diéther de Wayland qui étudia l'activation de petites molécules par les porphyrines de rhodium depuis le début des années 80. D'autres feront preuve de grandes réorganisations géométriques par interaction avec des éléments extérieurs, les édifices bis-porphyriniques linéaires notamment, séparés par des chaînes polyétherées de différentes tailles par exemple, tels que ceux développés par Donato Monti à la fin des années 90.

Leur synthèse est basée sur des réactions simples à mettre en œuvre (synthèse d'éthers de Williamson), avec de bons rendements.⁷⁸ La réorganisation du système se fait suite à des interactions de la chaîne oxygénée autour de cations alcalins et alcalino-terreux (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), sans grandes affinités mais avec des interactions entre les chromophores apparaissant en UV-Visible et RMN, ainsi qu'une distance inter-porphyrinique contrôlable via le choix du cation complexé et la taille de la chaîne.⁷⁹ Une diade combinant triphényle et octa-alkyl-porphyrines a également été synthétisée mais l'efficacité trop importante du transfert d'énergie dans le récepteur seul ne permet pas la détection d'une complexation.⁷⁹

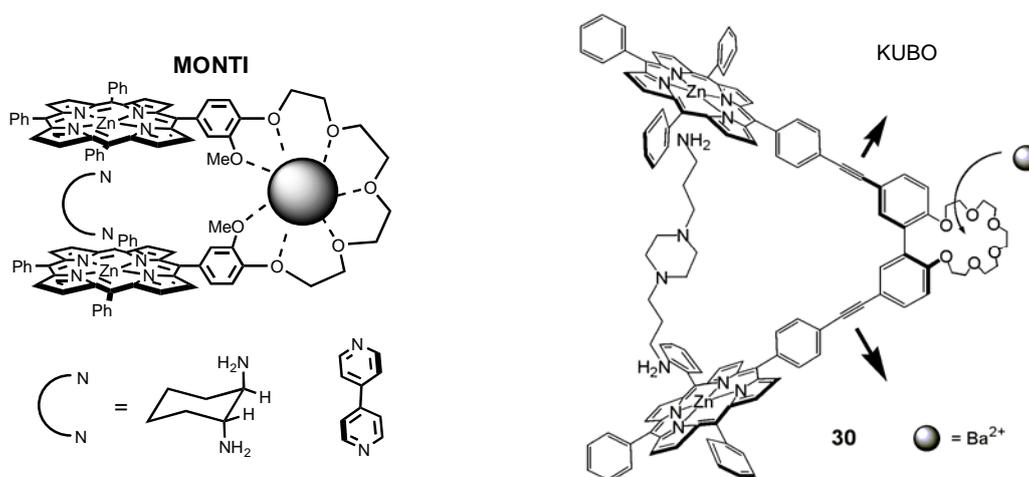


Figure 18 : Approches allostériques de Monti et Kubo

Pour augmenter l'efficacité de la détection de cation, Monti a développé une autre approche basée sur la modification des propriétés de fixation d'espèces bidentates azotées dans ses récepteurs de zinc engendrée par l'inclusion de sodium. Un effet *allostérique* du cation est observé sur l'affinité du récepteur pour la bipyridine (diminuée) et pour le 1,2-diamino-cyclohexane (augmentée), ainsi qu'une augmentation du degré d'ellipticité dans le complexe avec la diamine chirale.⁸⁰ (figure 18)

Sur le même principe, l'approche de Yuji Kubo est toute aussi intéressante. Son dimère flexible possède une extrémité de type éther couronne reliant les deux noyaux d'un espaceur biphenyle et constituant un site de complexation pour l'ion barium. Ce dimère fait preuve d'une grande affinité pour une diamine (figure 18) mais la libère progressivement en présence de perchlorate de barium ; réciproquement l'extraction de barium en système biphasique est beaucoup moins efficace lorsque la diamine est ajoutée à la phase organique.⁸¹

Dirk M. Guldi, quant à lui, a décrit à la même époque des triades flexibles ZnP-C₆₀-ZnP qui s'auto-organisent par complexation du DABCO entre les porphyrines en un système rigide. La modification de la disposition des porphyrines par rapport au fullerène permet le contrôle du transfert de charge photoinduit entre ces deux espèces.⁸²

Une autre propriété importante de ce type d'édifices bis-porphyriniques flexibles, souvent associée à l'allostérie, est l'induction de chiralité par transfert de l'information chirale d'un substrat externe grâce aux interactions non covalentes avec les chromophores qui permettent un suivi par spectroscopie de dichroïsme circulaire.

Un édifice de Kubo construit sur une dibenzo-diaza-couronne [10] utilise l'interaction avec le potassium pour favoriser l'induction de chiralité suite à la complexation de diamine chirale. Le potassium assiste l'induction de chiralité par effet allostérique, et permet de déterminer la chiralité de sel de carbonates de potassium (tels que camphorates et mandelates) avec une méthode d'extraction biphasique.⁸³

H. Ogoshi et T. Hayashi ont observé pour un récepteur dimérique à espaceur de type binaphtyle, initialement chiral, une amplification de dichroïsme circulaire en présence d'alkyle diamines de longueur adéquate. L'amplitude de l'amplification est fonction de la longueur de la diamine et de la force de l'interaction. Ce récepteur leur permet aussi de déterminer la configuration absolue de dérivé de lysine grâce à une énantio-sélectivité de la cavité bisporphyrinique.⁸⁴

Plusieurs travaux ont utilisé le même type de système : deux porphyrines séparées par un lien linéaire flexible plus ou moins long, comme senseurs de chiralité d'amines, d'acides carboxyliques, d'amino-acides ou d'amino-alcools. Ils ont pour but d'explorer l'induction de dichroïsme circulaire ou l'origine de son amplification par l'insertion de substrat.⁸⁵ Certains permettent même la détermination de la pureté énantiomérique.⁸⁶ Des études approfondies, très intéressantes, de cette « chirogénèse » ont été menées par les groupes de Koji Nakanishi et Nina Berova qui relient des tétra-aryl-porphyrines de zinc par de longs espaceurs et s'intéressent à leur interactions avec différents substrats.⁸⁷ Les variations d'amplitude du dichroïsme circulaire induit (ICD) sont directement reliées à l'encombrement stérique créé par le groupe le plus volumineux sur le substrat et son signe dépend de la configuration absolue de ce dernier. Le principe est expliqué dans le schéma suivant.

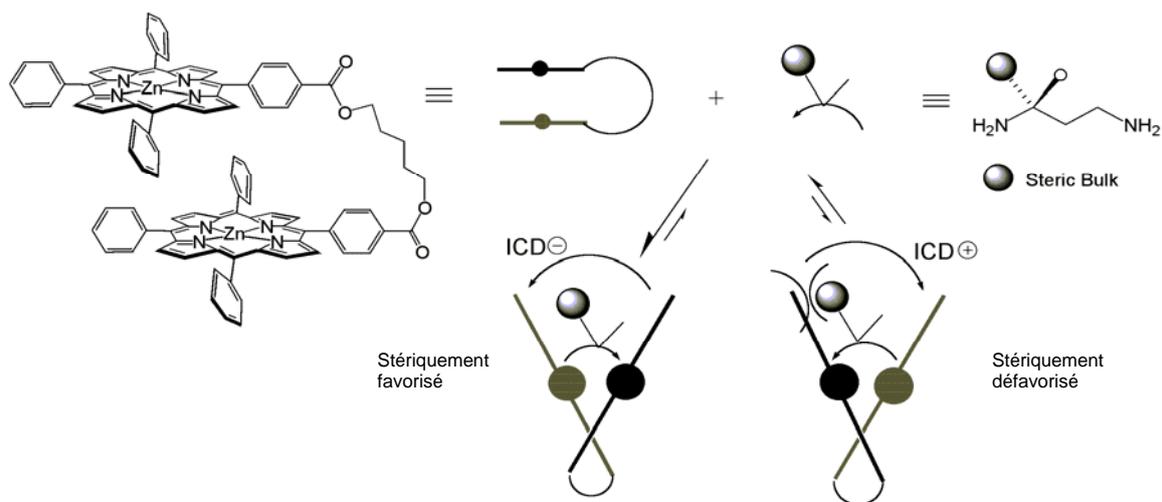


Figure 19 : représentation schématique de l'influence de la configuration absolue d'une diamine chirale sur le signe du dichroïsme circulaire induit

Dans le même registre, les travaux de V. Borovkov et Y. Inoue sont basés sur un dimère d'octaéthylporphyrine homo ou hétéro-dimétallique présentant un lien court de type éthane.⁸⁸ Ils se penchent tout d'abord sur l'influence de paramètres extérieurs tels que le solvant et la température sur la conformation (*syn* vs *anti*) de leur molécule métallée au zinc.⁸⁹ Mais par la suite, leurs études se sont orientées également vers l'induction de chiralité.⁹⁰ La petite taille de l'espaceur permet de créer de véritables sondes à un seul point de reconnaissance puisque l'encombrement créé avec le second chromophore, suite à la complexation de l'amine chirale va engendrer une conformation *anti* plus ou moins prononcée.⁹¹ La température influence ici aussi la coordination du substrat énantiopur sur le zinc⁹² et la stoechiométrie dans le complexe formé permet de contrôler l'inversion de chiralité. Avec la (R,R)-1,2-diphényléthylènediamine, le passage d'une forme chirale dans le complexe (1 : 1) compact à l'autre dans le complexe (1 : 2) étendu avec la conformation *anti* est observé.⁹³ Ils ont décrit en 2004 la première structure cristallographique d'un complexe supramoléculaire entre leur récepteur et le 1,2-diaminocyclohexane.⁹⁴

Dans les travaux récents de Solladié et Flamigni des processus de transfert photo-induits apparaissent lorsque des composants photoactifs sont complexés entre les porphyrines de zinc. Celles-ci sont associées de manière élégante par un lien construit autour d'anthracènes reliés par des liaisons acétyléniques permettant des rotations, qui associées à des distorsions de la structure de l'espaceur donne accès à une remarquable flexibilité.¹²⁴ Une très grande variété de substrats à groupements pyridyles, de dimensions très variées sont complexés avec de fortes constantes d'association ($> 10^6 \text{ M}^{-1}$) (figure 20). Cette cavité

ajustable (de 5 à 20 Å) permet en outre d'accueillir des porphyrines bases-libres et de les maintenir en position adéquate pour des transferts d'énergie avec mécanisme d'interaction dipôle - dipôle quantitatifs (95 à 98 %).

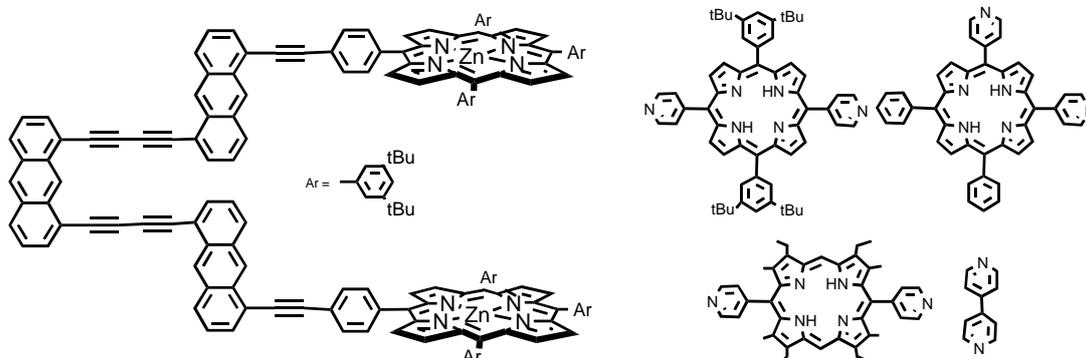


Figure 20 : Récepteurs flexibles de Solladié, et différents substrats complexés

Un dernier aspect à noter est l'auto-assemblage de ces briques moléculaires qui peuvent s'organiser et adapter leur géométrie de manière à former des édifices de plus grande taille. On soulignera les travaux de Pablo Ballester, avec Hunter et collaborateurs qui s'intéressent à la formation de différents complexes à partir de trois isomères bisporphyriniques métallés au zinc (représentés dans la figure suivante) et le DABCO.

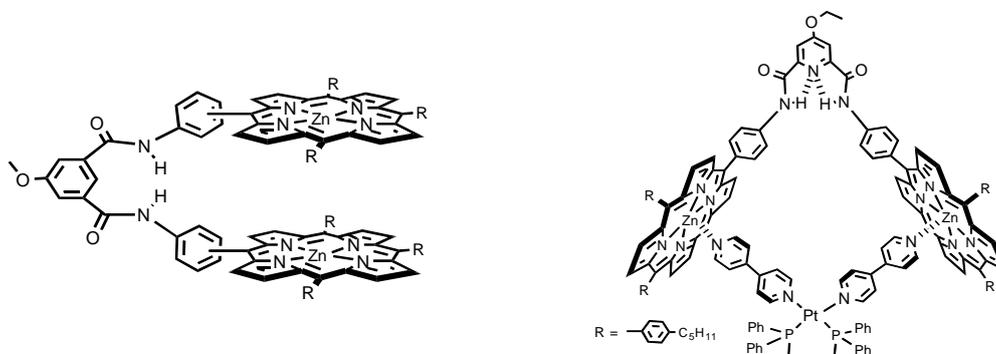


Figure 21 : Récepteurs développés par Ballester

Les récepteurs *ortho* et *méto*-substitués forment des complexes (1 : 1) de type sandwich alors que le *para*-substitué (qui ne peut pas adopter de conformation cofaciale) formera un assemblage macrocyclique (2 : 2) plus étendu.⁹⁵

Avec M. Capó, ils ont décrit en 2004 un assemblage macrocyclique carré, formé en une seule étape dans le chloroforme à température ambiante à partir de quatre éléments : une bis porphyrine et un complexe de platine reliés par deux bipyridines.⁹⁶ (Figure 20)

C'est dans le même type de molécule (*méto*-substituée) sous forme non métallée, avec un noyau pyridyle au cœur de l'espaceur, que T. Haino et Y. Fukazawa montrent une auto-

complémentarité conduisant à la formation d'un dimère tétra-porphyrinique où les deux unités s'encastrent l'une dans l'autre. Par contre l'organisation est partiellement tête-à-queue lorsqu'un benzène remplace le groupement pyridyle ou lorsque celui-ci est substitué par une chaîne alkyle en *para*.⁹⁷ Certains substrats aromatiques, plans et pauvres en électrons, s'accommodant parfaitement avec la cavité bis-porphyrinique pourraient permettre de contrôler la décomplexation du dimère (constante d'association mille fois plus importante que constante de dimérisation pour certains).⁹⁸

- Edifices auto-assemblés

Cette méthode de conception, plus récente que l'approche covalente, présente des avantages puisqu'elle permet bien souvent une synthèse plus rapide et plus aisée de dimères avec des rendements bien plus élevés. Mais elle ne conduit que très rarement à un contrôle fin des propriétés du complexe formé qui présente une stabilité moindre en solution car basé sur des interactions relativement faibles de type interactions électrostatiques, liaisons H, ou coordination métallique.

Un potentiel d'assemblage est initialement programmé dans la porphyrine, une affinité pour son homologue voisin est créée en jouant sur la métallation et/ou la substitution du macrocycle. Ainsi, on retrouve des composés de type « sandwiches » avec une interaction centrale entre les deux porphyrines maintenues en général à proximité l'une de l'autre de manière très compacte par un seul ion métallique volumineux. Ce qui leur confère des propriétés rédox spéciales (avec un système π fortement couplé).⁹⁹ J.-C. Marchon et J. P. Collman l'ont bien montré en associant en solution des complexes de lanthanide(III) et de zirconium(IV) construits avec l'octaéthyl-porphyrine et la tétraaza-octaéthyl-porphyrine, afin d'étudier les transferts de charge dans ces systèmes (des sandwiches de zirconium vers ceux de lanthanide).¹⁰⁰

Il existe aussi des composés construits autour d'interactions entre les différents substituants des porphyrines, par l'intermédiaire d'un seul ou plusieurs métaux (ou complexes métalliques) comme dans les travaux de J. T. Hupp qui présente des dimères à structure également très compacte (3,4 Å entre les chromophores, défavorisant l'insertion de DABCO), organisés par des liens entre des substituants éthylnyl-pyridyle courbés et des complexes de rhénium(I)¹⁰¹ (figure 22). Avec un seul lien métallique de palladium entre deux porphyrines mono-substituées par des groupements pyridyle, C. A. Reed et P. D. W. Boyd, de leur côté ont montré la possibilité de complexation de fullérène.¹⁰²

La complexation de cation permet elle aussi de maintenir des chromophores face à face, telle que l'ont démontré A. Osuka et H. Shinmori avec un complexe dicationique de potassium et de porphyrines à deux substituants périphériques éther-couronne[5] représentés ci-dessous,¹⁰³ tout comme, beaucoup plus tôt, V. Krishnan avec des tétrakis-(benzo-couronne-5)-porphyrines (avec une constante de stabilité 10^{23} M^{-5}).¹⁰⁴

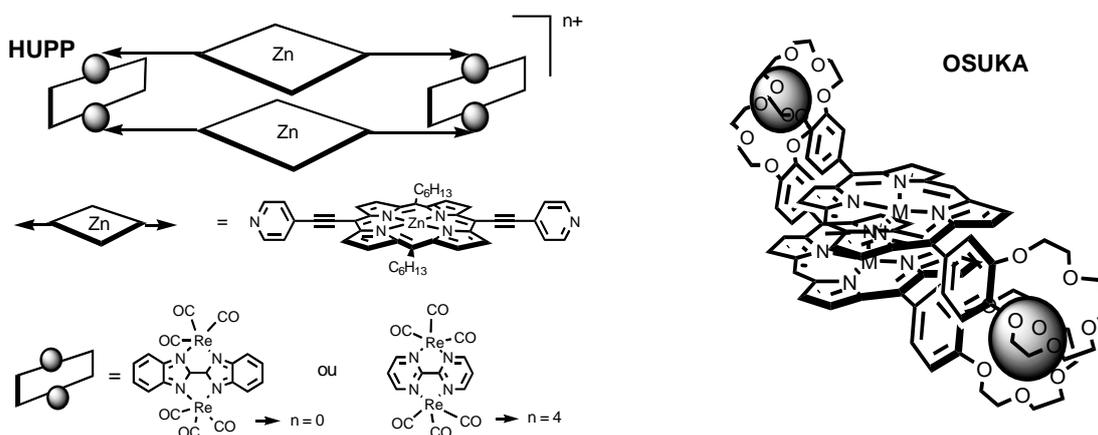


Figure 22 : Dimères rectangulaires construits par Hupp et interaction des porphyrines à éthers-couronne d'Osuka avec le potassium

D'autres approches se basent sur des affinités avec des tierces molécules, qui peuvent être des porphyrines comme l'illustrent élégamment les groupes de Kano et Kuroda, utilisant l'association forte de cavités hydrophobes (cyclodextrines) avec des porphyrines de zinc pour créer des liens.¹⁰⁵ Deux types d'hétéro-diades représentées ci-dessous sont ainsi créées et montrent un transfert d'énergie des porphyrines de zinc à l'état excité vers les bases-libres.

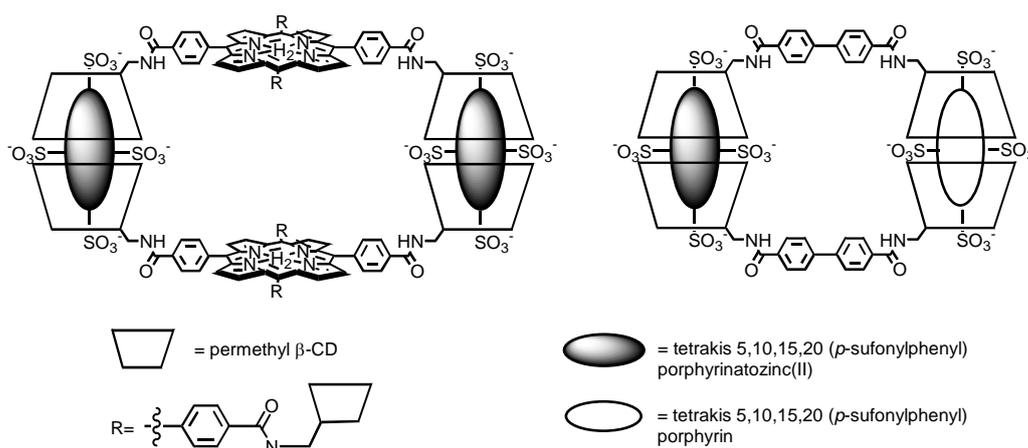


Figure 23 : Représentation schématique des complexes de Kano et Kuroda basés sur l'encapsulation de porphyrines sulfonées dans des cavités cyclodextrines

Un assemblage non-covalent calixarène-porphyrine à l'état solide a été obtenu par Purrello et coll.¹⁰⁶ L'utilisation d'interactions électrostatiques multiples entre un calixarène tétrasulfonate et tétracarboxylate et une porphyrine tétracationique génère des édifices relativement bien organisés, en particulier à l'état solide.

Un dernier exemple est celui des édifices bâtis, par auto-assemblage de deux porphyrines, au moyen d'effets électrostatiques et de liaisons hydrogène. Ces récepteurs ont été publiés par Ogoshi et Kuroda à la fin des années 90, et sont auto-organisés par liaisons hydrogène entre les 4 groupements *o*-carboxyphényles d'atropo-isomère α^4 de porphyrine de zinc(II).¹⁰⁷ Ils sont hautement spécifiques pour la pyrazine avec une constante de complexation de 10^7 M ($\Delta G_0 = -40$ kJ/mol dans CHCl_3), même lorsqu'elle est substituée par un groupement suffisamment long pour sortir de la cavité, donnant ainsi accès à des assemblages plus complexes et étendus. C'est ce que montra Kuroda par la suite en 2000 et 2002 avec des structures assimilables à des dendrimères (nonamérique et heptadécamérique). Elles possèdent des « antennes » organisées par interaction de dimères de porphyrines de zinc autour de groupements pyrazine attachés sur une porphyrine *base-libre* centrale, acceptrice d'énergie, dont l'émission est multipliée jusqu'à 77 fois (par rapport à celle de l'espèce monomérique) dans le cas du composé A (figure 24).¹⁰⁸

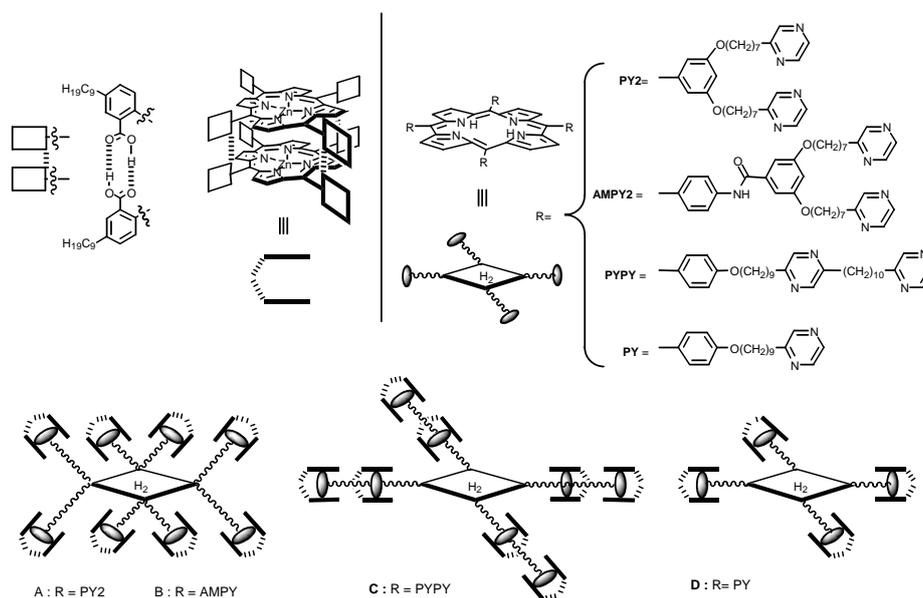


Figure 24 : effet d'antenne dans les édifices de Kuroda basés sur l'organisation de dimère de porphyrine de zinc autour de groupements pyrazine substituant une porphyrine bases libres

Une bonne revue d'exemples d'auto-assemblages bisporphyriniques, présentant les propriétés d'organisation et réorganisation allostérique, d'affinité amplifiée pour des substrats spécifiques et de détections sélectives a été publiée par Shinkai au début des années 2000.¹⁰⁹

-Edifices covalents flexibles préorganisés de manière cofaciale

C'est dans ces composés que l'on retrouve toute la puissance des assemblages à porphyrines cofaciales, puisqu'ils allient préorganisation et flexibilité. Il en découle de faibles dépenses énergétiques pour leur organisation vis-à-vis de ligands externes, et un gain entropique dû au fait qu'ils soient déjà structurés de manière covalente (pour la complexation). Ils font preuve également de propriétés plus étendues en raison de leur conformation (modulable) s'adaptant à un plus grand nombre de stimuli, tout en leur fournissant aussi un plus vaste champ d'action.

Les premiers exemples présentés ici sont les **composés cycliques**, c'est-à-dire basés sur deux liens souples diamétralement opposés sur la périphérie des porphyrines. Ils favorisent une orientation face à face des chromophores, et de ce fait ils peuvent être considérés comme (partiellement) préorganisés (ou encore à disposition cofaciale préétablie). Ils sont apparus dès les premières constructions visant à mimer la paire spéciale du centre réactionnel photosynthétique.

Dès 1979, Collman avant de choisir l'approche à un seul lien, utilisait deux amides pour séparer des étio-porphyrines reliées au niveau de deux positions β diamétralement opposées telles que représentées Figure 25.¹¹⁰

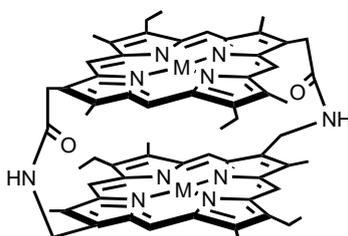


Figure 25 : première bis-porphyrine cofaciale synthétisée par Collman

C'est la première bis-porphyrine métallée capable d'accomplir la réduction catalytique à quatre électrons du dioxygène.² Elle a été par la suite le sujet de nombreuses études et modifications vouées à la compréhension des étapes clés de cette réaction. L'approche modulaire donne accès à différentes tailles de cavités en jouant sur la longueur des liens, différents métaux sont également utilisables ; cependant elle présente les inconvénients d'être longue, de former un mélange de diastéréomères et d'utiliser des liens hydrolysables ou réductibles.¹¹¹ Nocera fera plus tard (1993) une étude de l'influence du solvant sur la recombinaison de charges dans des diades porphyrine-porphyrine et porphyrine-chlorine

construit avec les mêmes espaceurs. Cette recombinaison est gouvernée par une barrière d'activation diffusionnelle.¹¹²

Les travaux originaux de Hamilton, Lehn et Sessler en 1986, font également partie des rares assemblages développés jusqu'à aujourd'hui, à présenter des propriétés de contrôle fin du positionnement respectif des porphyrines, ainsi qu'une régulation des propriétés photophysiques. L'association porphyrine et macrocycle [18]-N₂O₄ leur permet de complexer à la fois des cations métalliques et organiques de type diammoniums primaires (figure 26).¹¹³ De plus l'insertion d'ions argent dans les parties « cryptates » latérales perturbe les propriétés physico-chimiques telles que le couplage excitonique et permet de piéger l'état excité des porphyrines par transfert puis recombinaison de charges intramoléculaires, tous deux modulables via le solvant.¹¹⁴

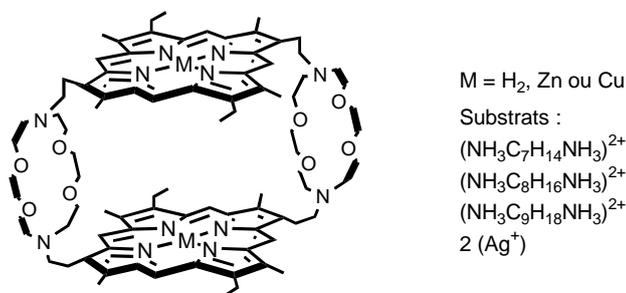


Figure 26 : Corécepteurs et substrats développés et utilisés par Lehn, Hamilton, Sessler

Toujours dans cette même famille à structure cyclique, Sanders décrira quelques années plus tard plusieurs types de molécules différentes, à flexibilité plus ou moins importante, représentées ci-dessous.^{115,116} Les différents aspects (géométriques, spectroscopiques, thermodynamiques et cinétiques) de leur réorganisation autour de différents substrats diaminés (et mono-aminés) ont été étudiés afin d'estimer les paramètres énergétiques influençant la complexation et créant leur sélectivité particulière (interaction π - π entre les porphyrines par exemple). Ces exemples permettent de mettre en évidence que les changements de conformation de dimères cycliques sont bien moins coûteux en énergie que l'organisation de système initialement non assemblés lors d'interaction avec un substrat, et que le complexe formé a une plus grande stabilité.

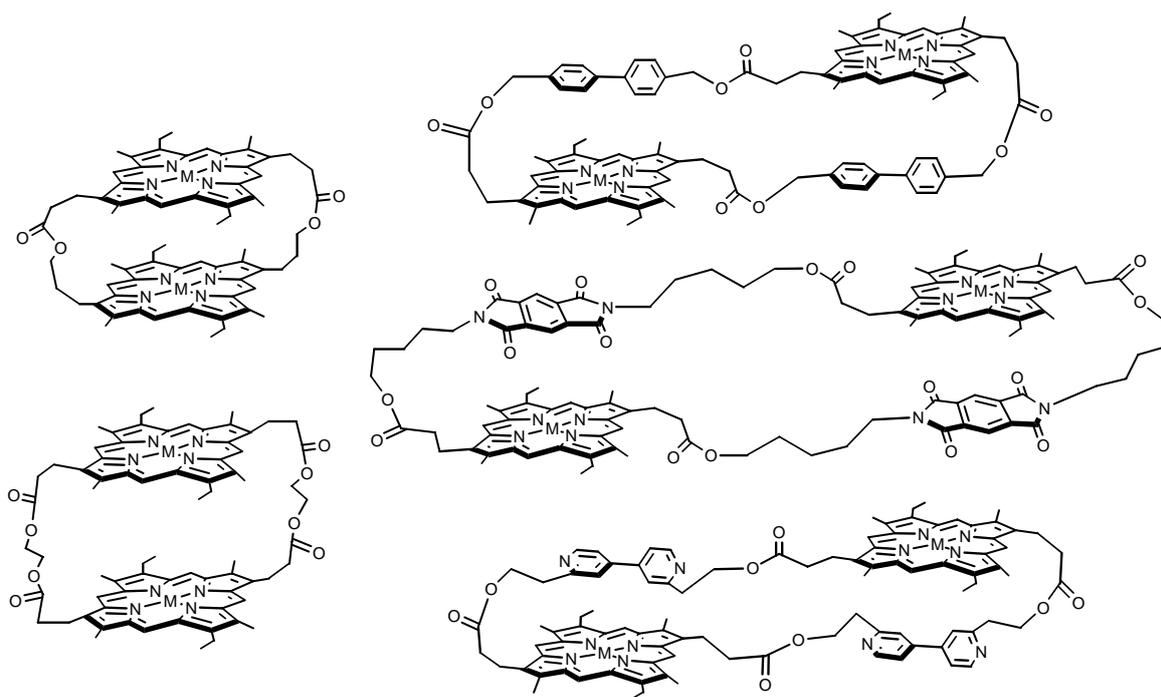


Figure 27 : dimères de porphyrines cycliques flexibles développés par Sanders

Ces études se sont poursuivies plus récemment (1998) en s'orientant vers des trimères et des dimères de porphyrines réalisés par hydrogénation des assemblages cycliques rigides à espaceurs butadi-ène.⁶⁵ Sanders s'intéresse à leur réorganisation topographique face à des substrats à groupements pyridyles, tritopiques et ditopiques, ainsi qu'aux perturbations engendrées sur la distribution des différents atropoisomères existants pour les trimères.¹¹⁷

Une approche similaire a permis d'élaborer des complexes d'inclusion de C₆₀ puis C₇₀, relativement stables, dans la cavité d'un dimère flexible du même type (figure 28), en considérant que le diamètre du C₆₀ est similaire à la longueur de la 4,4'-bipyridine.¹¹⁸

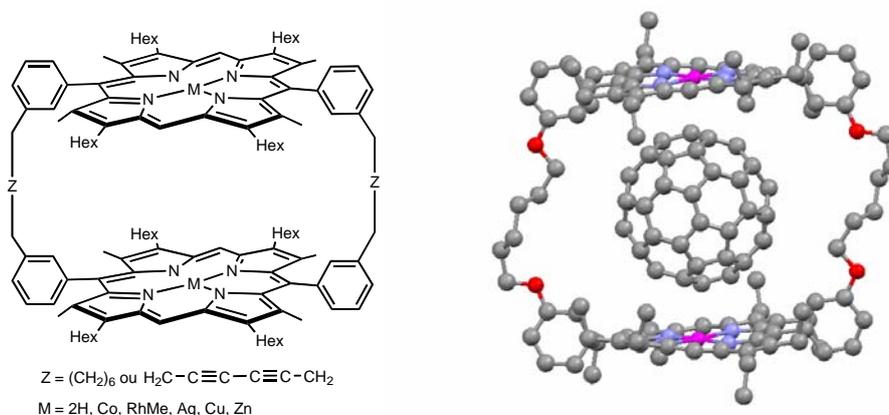


Figure 28 : Dimères cycliques réalisés par T. Aida et structure du complexe avec le C₆₀

Leur stabilité est optimisée par la nature de l'ion métallique introduit dans les porphyrines (plus importante avec du rhodium, $K_{\text{assos}} = 10^8 \text{ M}^{-1}$)¹¹⁹ et leur purification se fait sur colonne chromatographique. La nature flexible du lien est en partie responsable des fortes interactions π entre le cycle porphyrinique et la surface du C_{60} ; le précurseur rigide acétylénique correspondant ne conduisant pas à la formation d'un tel complexe. Ces interactions sont de type Van der Waals mais aussi de transfert de charge.¹²⁰

Si on se penche sur les édifices à préorganisation cofaciale réellement maintenue sans perturbation extérieure volontairement imposée, le nombre de travaux exploitant l'approche préorganisée est encore aujourd'hui très limité. On y retrouve essentiellement des **structures ouvertes**, plus facilement organisées en contrôlant la géométrie d'**un seul lien**.

Très tôt, en 1981, C. A. Reed et collaborateurs présentèrent des complexes d'inclusion bisporphyrinique Fe(II)/Fe(II), Mn(II)/Mn(II), Mn(II)/Co(II), à lien diaryle-urée, avec imidazolate pontant (et leur propriétés magnétiques). Le système hétéro-métallique constitue un modèle de site actif de cytochrome c oxydase, avec des spins $S = 1/2$ et $S = 5/2$.¹²¹

Vingt ans plus tard, le groupe de Yagi a repris le même type de composés (figure 29). L'affinité importante de dimères pour le DABCO est connue et des exemples d'interactions π - π , avec des viologènes ont été rapportés par Gunter dans le milieu des années 90.¹²² Ces bisporphyrines font preuve d'une forte affinité pour des substrats électro actifs tel que l'hexylviologène HV, en raison d'une conformation cofaciale contrôlée ici par encombrement stérique à l'aide de la substitution méthylique ajoutée sur les phényles de l'espaceur.

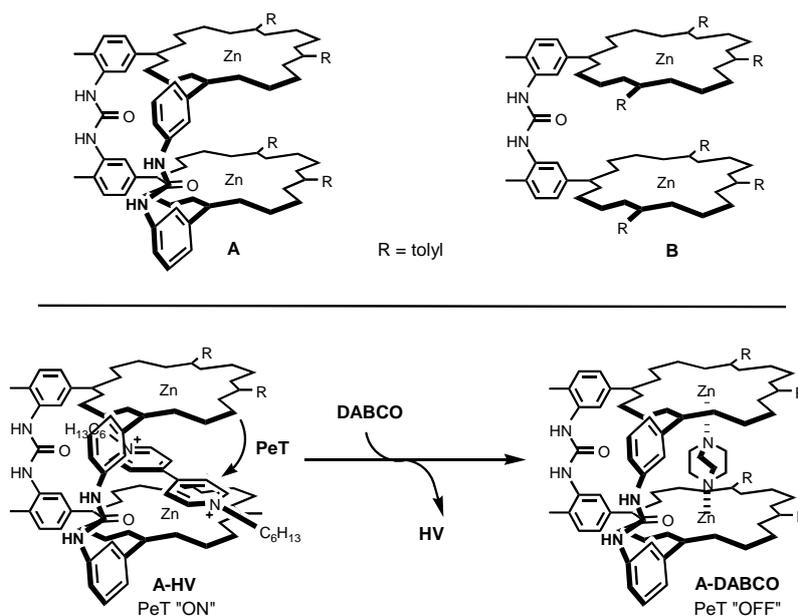


Figure 29 : Composés de Yagi, interrupteurs supramoléculaires pour le transfert d'électron photoinduit

C'est ainsi que la fluorescence de ces composés est piégée par transfert d'électrons vers HV, et que ce processus photo-induit peut être stoppé par insertion de DABCO dans la cavité, lié de manière plus énergétique que HV.¹²³

Il ressort tout de même globalement de l'examen de la littérature que dans l'ensemble des dérivés porphyriniques dans lesquels deux chromophores sont maintenus en disposition cofaciale, peu d'exemples font appel à l'utilisation d'espaceurs flexibles. Les propriétés photophysiques fortement dépendantes de la distance séparant les porphyrines sont par conséquent peu modulables dans les systèmes existants. Pour pallier cet inconvénient, nous nous sommes attachés à développer une méthode modulable de synthèse permettant d'associer de manière sélective et contrôlée deux porphyrines et un espaceur calixarène.

IV. L'APPROCHE CALIXARENE - PORPHYRINES

L'utilité des calixarènes comme espaceurs souples d'espèces électro ou photoactives a déjà été démontrée par leur emploi dans la séparation d'hétéroquinones,¹²⁵ ou d'une porphyrine et d'une quinone¹²⁶ ou d'une pyromellitimide,¹²⁷ mais les seules combinaisons existantes calixarène-porphyrine étaient jusqu'alors toutes destinées soit à contrôler la coordination axiale sur une métallo-porphyrine à l'aide d'un chapeau calixarène, soit à détecter à l'aide de la porphyrine la complexation d'une paire d'ion ayant lieu dans le calixarène ou dans la cavité entre le calixarène et la porphyrine.¹²⁸

Nous rappellerons tout d'abord quelques caractéristiques essentielles des calixarènes, avant de présenter les recherches combinant calixarène et porphyrines réalisées au Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide durant les 10 dernières années, source des travaux présentés dans ce manuscrit.

A. LES CALIXARENES :

Les calixarènes constituent une famille d'oligomères cycliques du phénol et du formaldéhyde, leur chimie est extrêmement développée et leurs propriétés complexantes très variées. En particulier, les calix[4]arènes sont des entités macrocycliques constituées de quatre unités phénoliques reliées entre elles par des ponts méthyléniques. Ils se présentent comme de véritables plateformes de pré-organisation pour la construction de complexes polynucléaires de métaux de transition, de sondes ou de capteurs.

1. Leur brève historique :

L'origine des calixarènes remonte à plus d'un siècle, quand en 1872, A. von Baeyer, qui s'intéressait à la préparation de nouveaux colorants artificiels, explora la réaction de cétones et d'aldéhydes avec différents phénols.¹²⁹ Dans le cas de la réaction entre le formaldéhyde et le phénol, il observa la formation d'une résine sombre. A l'époque, il était loin de comprendre la nature des produits formés. Trente ans plus tard L. Baekeland, s'intéressant à cette même condensation, produisit en 1907 la Bakélite, premier polymère synthétique commercialisé.¹³⁰ Au début des années 40, A. Zinke et E. Ziegler, en étudiant la réactivité de phénols *para*-substitués avec le formaldéhyde proposèrent l'existence d'une structure de type tétramère cyclique (non confirmée) en plus des polymères linéaires attendus.¹³¹ Ce n'est qu'à la fin des années 70 que cette hypothèse fut totalement confirmée par une étude cristallographique réalisée par G. D. Andreatti.¹³² Avec l'essor de la chimie bio-organique à la même époque D. C. Gutsche tenta d'approfondir les connaissances acquises sur ce type de macrocycle en jouant sur les conditions expérimentales de cette réaction afin de modifier la taille des oligomères cycliques formés. Il a établi le rôle joué par la proportion et la nature de la base employée dans le processus de condensation. Il a mis à jour l'existence de composés comportant 4 à 8 unités phénoliques, aux propriétés réceptrices intéressantes.¹³³ Actuellement des oligomères comportant jusqu'à 16 unités phénoliques peuvent être synthétisés (le record étant vingt).¹³⁴

2. Nomenclature :

Gutsche, pour baptiser ces composés introduisit le terme **calix[n]arène**, dans lequel le préfixe *calix*, provenant du grec, signifie *calice*. Le suffixe arène est utilisé en raison de la présence des groupements *aromatiques* phénoliques reliés en position *ortho* pour former la structure cyclique, le nombre entre crochet indiquant quant à lui le nombre d'unités

phénoliques. C'est dans les calix[4]arènes que l'on trouve une forme conique en raison du réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les groupements hydroxyles imposant une inclinaison aux phénols et permettant de les assimiler à des *vases* de la Grèce antique (*calix crater*). L'addition de préfixes supplémentaires permet d'identifier la nature des groupements en position *para* sur les phénols. Ainsi le tétramère cyclique (n = 4) composé d'unités *para t*-butyl-phénol, est nommé de manière abrégée, *p-t*-butyl-calix[4]arène.

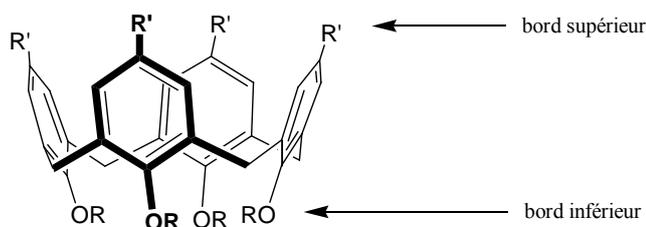


Figure 30 : calix[4]arène

3. Processus de synthèse :

- *En une seule étape :*

Par condensation directe du formaldéhyde sur des phénols *para*-substitués, chauffés en présence d'une base, telle que l'ont décrite Zinke et Ziegler.¹³¹ Cette synthèse permet d'obtenir les différents calix[n]arènes souhaités en jouant sur la nature de la base, le rapport des réactifs et la température de la réaction.^{133, 135} Des molécules apparentées aux calixarènes, dans lesquelles un ou plusieurs ponts méthyléniques sont remplacés par des ponts CH₂-CH₂, les homo-calixarènes, ou par des ponts CH₂OCH₂, les homo-oxa-calixarènes¹³⁶ ont également été isolés au cours de ces réactions de condensation. Le produit cinétique isolé dans le cas du *para t*-butyl-phénol et du formaldéhyde est le calix[8]arène. Le cracking dans le diphenyl-éther permet de préparer le produit thermodynamique : le *para t*-butyl-calix[4]arène. Aussi, l'hexamère cyclique peut également être obtenu en utilisant par exemple KOH pour base, dans des proportions plus importantes que NaOH, utilisée pour les autres types de composés.

- *En plusieurs étapes :*

La synthèse en une seule étape conduit à des rendements élevés, mais des problèmes surviennent lorsqu'il s'agit de préparer des macrocycles comportant différentes unités phénoliques, ou encore lorsque les différents oligomères cycliques du brut réactionnel sont difficiles à séparer. Les premières synthèses par étapes ont été réalisées par B. T. Hayes et R. F. Hunter ; ils présentèrent une méthode en dix étapes pour les tétra-méthyl-calixarènes à

partir du 4-méthyl-phénol.¹³⁷ Les rendements sont meilleurs en condensation fragmentée, lorsqu'on fait réagir dans l'étape de cyclisation deux oligomères linéaires de degré de condensation inférieur au calixarène désiré.¹³⁸

4. Les conformations :

A l'état solide, tout comme en solution, le calix[4]arène adopte une forme conique (liaisons H) dans laquelle peuvent alors se distinguer deux bords : le *bord inférieur* ou *bord étroit* où se retrouvent les groupements hydroxyles, et le *bord supérieur* ou *bord large* constitué par les groupements en position para.

Le squelette calixarène fait preuve d'une grande flexibilité en raison d'une rotation possible des unités phénoliques au niveau des pont méthyléniques. Ainsi les calix[4]arènes peuvent exister sous la forme de quatre conformations par basculement de ces unités de part et d'autre du plan moyen délimité par les groupements méthylènes. Elles sont appelées *cône*, *cône partiel*, *1,2-alternée* et *1,3-alternée*.¹³⁹

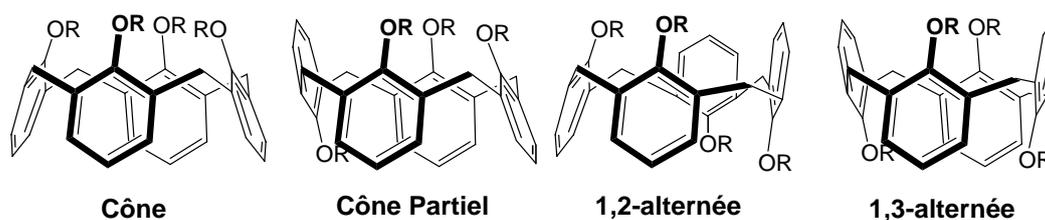


Figure 31 : conformations des calix[4]arènes

L'introduction de groupes fonctionnels suffisamment longs ou volumineux au niveau des atomes d'oxygène permet, selon les conditions expérimentales choisies, de stabiliser en solution les différentes conformations en empêchant le basculement trans-annulaire des entités phénoliques. Dans le cas de groupements alkyles, les chaînes *n*-propyle constituent le minimum permettant de figer une conformation.

L'identification des différentes conformations en solution peut se faire en utilisant la spectroscopie RMN, à l'aide des signaux de résonance des protons méthyléniques différents selon la géométrie adoptée. En absence d'alkylation des phénols ou lorsque des symétries C_{4V} et C_{2V} sont obtenues, la conformation cône est caractérisée par un système AX (deux doublets dus à un couplage géminale entre les protons en position axiale (orientés vers les groupements OH) et les protons en position équatoriale), alors que la conformation cône partiel présente deux systèmes AX. La conformation 1,2-alternée se caractérise par la présence d'un singulet

et d'un système AX, tandis que la conformation 1,3-alternée est représentée par un ou plusieurs singulets en fonction de la symétrie globale. L'étude du déplacement chimique des atomes de carbone méthyléniques en RMN du ^{13}C , lui aussi fonction de la conformation, permet également de confirmer celle-ci.¹⁴⁰

C'est ainsi que les calixarènes constituent des éléments de base adéquats pour la construction de nombreux édifices pouvant accueillir une très grande variété de substrats. En raison d'un potentiel de sites complexants différents immense et modulable, d'un accès facile et d'une identification aisée (RMN) de la conformation et de la position de la fonctionnalisation, ils connaissent depuis quelques dizaines d'années un intérêt constant que ce soit en chimie organique ou organométallique. Ils représenteront dans nos édifices des espaceurs de choix pour les chromophores porphyriniques.

B. LES BIS-PORPHYRINES A ESPACEURS CALIXARENE

1. Premières bis-porphyrines cycliques :

L'introduction de calixarènes en tant qu'espaceur de porphyrines est une approche très intéressante utilisée par seulement un petit nombre d'unités de recherche de par le monde. De plus, les publications décrivant de telles associations commencent à peine à émerger, depuis le début des années 2000. Les précurseurs dans ce domaine sont Weiss et Asfari, qui dès 1993 ont décrit la synthèse de la première « double porphyrine » organisée par deux unités calix[4]arène représentés figure 32.¹⁴¹ Basée sur la réaction de condensation en milieu dilué entre le dipyrrolyl-méthane et le 1,3 dialdéhyde calix[4]arène en milieu acide, elle présente un très faible rendement (0.4%) et n'a pas pu être reproduite par d'autres auteurs.¹⁴²

Pour remédier à une approche synthétique peu dirigée, deux nouvelles stratégies ont par la suite été envisagées. La cyclisation dite « one-pot », avec des quantités équivalentes en porphyrine fonctionnalisée sur deux positions *méso* opposées et calixarène dans des conditions de di-alkylation sur le bord inférieur du calixarène, s'est révélée infructueuse. La réaction en deux étapes distinctes, faisant intervenir dans un premier temps deux équivalents de calixarène et une porphyrine dans des conditions de mono-alkylation de calixarène apparaissait plus dirigée. Cette étape, réalisée avec succès par Milbradt et Weiss, a permis d'aboutir à un composé porphyrine bis-calixarène.¹⁴³ La fermeture du macrocycle a été accomplie au laboratoire, et les composés macrocycliques schématisés figure 32 ont été préparés. Les espaceurs calixarènes permettent la modification de la distance

interporphyrinique et du couplage excitonique existant par complexation de cations sodium. Cependant l'efficacité des synthèses était diminuée par une étape finale de cyclisation à faible rendement. La présence de positions *méso* non substituées sur les porphyrines était également la cause d'une faible photo-stabilité des produits et n'a jamais autorisé la publication de ces résultats.

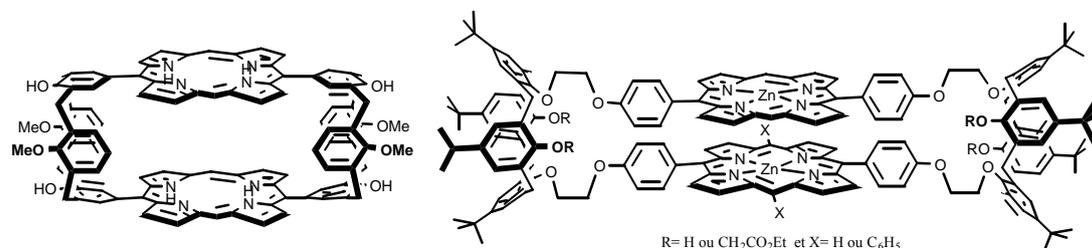


Figure 32 : premières bis-porphyrines cofaciales à espaceur calixarène élaborées par J. Weiss

Plus récemment, comme nous y reviendrons plus loin, les travaux de thèse de Danica Jokic (2002) ont permis de développer une méthode simple, modulable et efficace de préparation de porphyrines cofaciales ne comportant qu'un seul espaceur calixarène.¹⁴⁴

2. Bis-porphyrines à un seul espaceur :

Les groupes de P. Lhoták et K. Lang s'intéressent depuis 2002 à une telle approche. En collaboration, ils développent différents récepteurs où les deux porphyrines substituent le calixarène sur le bord inférieur ou supérieur. Le lien entre ces macrocycles est toujours de type amide, donc très flexible et n'imposant pas de préorganisation cofaciale des chromophores et la complexation de substrats nécessite de grands réarrangements structuraux nuisibles à la stabilité des complexes. Deux familles de composés ont été décrites dont l'une à lien urée sur le bord supérieur du calixarène conçue pour la détection d'anions complexés par liaisons hydrogène avec les groupes NH dans la cavité créée par ces liens. Des dosages UV-Visible mettent en évidence la complexation d'halogènes, mais les constantes d'association restent peu élevées quelque soit la conformation du calixarène (10^3 à 10^6 M⁻¹).¹⁴⁵

La seconde famille est constituée par des calix[4]arènes ou thia-calixarènes en conformation cône, substitués sur le bord inférieur par deux (ou quatre) porphyrines, avec des liens amides. Ces récepteurs fluorescents ne sont pas sensibles aux cations (interactions prévue avec les groupements carbonyle des liaisons amides ou des substitutions de type ester ajoutées sur les positions libres) cependant la complexation de DABCO entre les porphyrines de zinc est détectable et permet de distinguer deux types d'association selon le type de

calixarène utilisé. Dans les dimères de porphyrines, le thia-calixarène préférera une cavité fermée avec une stoechiométrie 1 :1 et une constante de 10^7 M^{-1} , le calix[4]arène classique formera un complexe 2 :1.¹⁴⁶

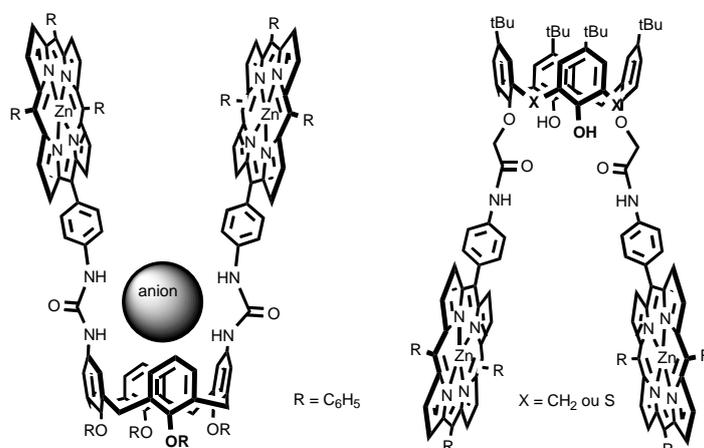


Figure 33 : Composés avec liens flexibles entre les porphyrines et le calixarène conçus par Lhoták

Une famille voisine, a été décrite en 2003 par Hunter. Il s'agit de « cages calixarène-porphyrine auto-assemblées » constituées par association supramoléculaire de deux calixarènes di ou tétrasubstitués par des porphyrines de zinc sur le bord supérieur via des liens amides. La flexibilité de ces liens est telle que les interactions avec le DABCO conduisent, dans un processus gouverné par l'entropie, à la formation de larges cavités délimitées par des associations porphyrine-DABCO-porphyrine.¹⁴⁷

Les seuls assemblages à deux porphyrines et un calixarène préorganisés publiés jusqu'alors sont issus des travaux du groupe de R. Guilard en association avec celui de P. Harvey. Leur architecture est construite sur des liens directs entre un carbone *méso* de chaque porphyrine et deux positions *para* opposées sur un calix[4]arène tétra-propylé en conformation cône, expliquant la disposition parallèle des chromophores. La flexibilité du calix[4]arène se traduit par l'existence en solution de deux géométries interchangeable dites « ouverte et fermée » dans le cas de porphyrines de zinc.¹⁴⁸ Dans la seconde conformation les porphyrines sont rapprochées et ont un caractère approximativement cofacial. Cette conformation prédomine à basse température (77 K) et peut être mise en évidence par RMN ^1H à température variable.

Des composés publiés très récemment, proches de ces derniers méritent encore d'être signalés ici ; ils sont constitués de deux porphyrines maintenues à proximités de la même manière, dans des plans parallèles par lien direct avec un oxa-calix[4]arène en conformation 1,3-alternée. Ils sont accompagnés par de plus grands oligomères réalisés autour d'oxa-calix[6]arène et oxa-calix[8]arènes.¹⁴⁹

3. Bis-porphyrines Pacman flexibles développées au laboratoire : état de l'art

Au laboratoire, il a été développé ces dernières années une méthode générale de synthèse de composés Pacman conservant un caractère modulable. Dans un premier temps, il a été montré que cette approche permet le choix de la conformation des espaceurs calixarènes et de leur fonctionnalisation. Les quatre espèces représentées figure 34 ont été préparées avec de bons rendements et constituent un outil de comparaison systématique des effets dus à la rigidité et à l'encombrement sur le comportement des bis-porphyrines.

Dans un deuxième temps, des études préliminaires ont montré que le contrôle géométrique de l'édifice aboutissait à une disposition cofaciale des chromophores mais que la distance les séparant était trop importante pour observer des interactions électroniques ou photoniques significatives.¹⁴⁴ Les deux macrocycles ont en effet un comportement photochimique et électrochimique indépendant. Cet inconvénient a pu être contourné par l'inclusion d'un élément extérieur de connexion de type bidentate azoté dans la pince de type Pacman. Selon leurs flexibilités respectives, les dérivés obtenus présentent des affinités différentes pour le DABCO. Le composé **c** a une constante d'association avec ce bidentate qui figure parmi les plus élevées observées jusqu'à présent, témoignant bien de l'intérêt d'espaceurs flexibles conservant un caractère structurant dans les bis-porphyrines.¹⁵⁰

C'est ainsi qu'une communication artificielle entre les deux porphyrines a pu être mise en évidence par spectrophotométrie UV-Visible et par électrochimie. Selon leurs flexibilités respectives, les dérivés obtenus présentent des affinités différentes pour le DABCO.

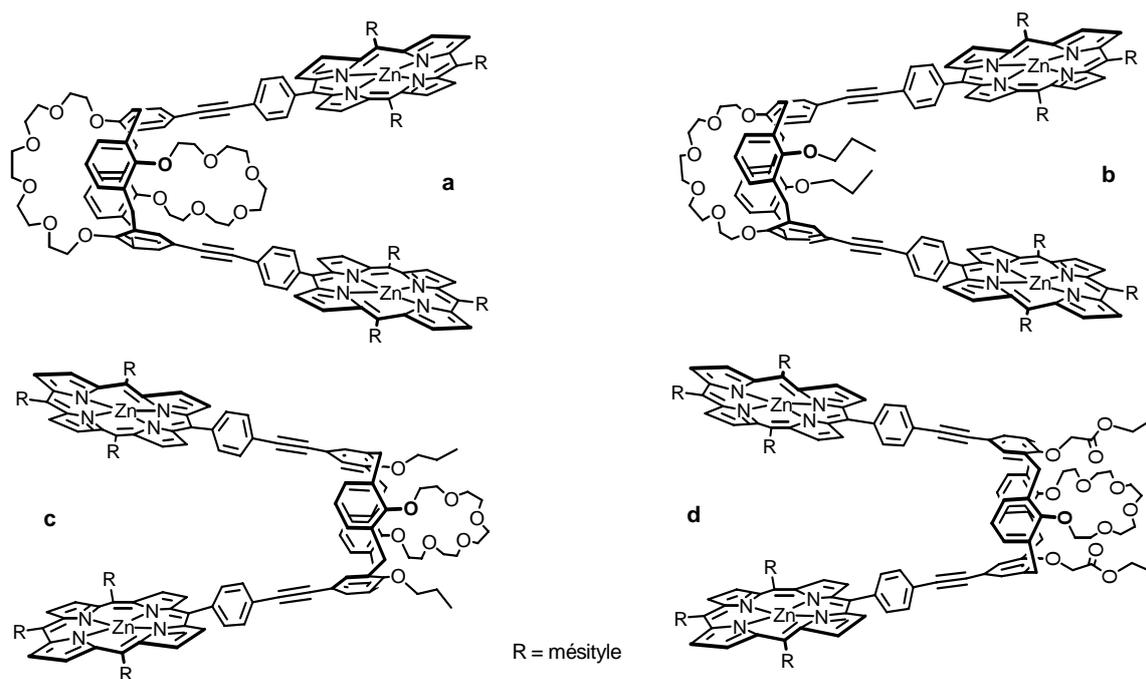


Figure 34 : première génération d'édifices Pacman élaborée par D. Jokic et J. Weiss

4. Nos objectifs

L'objectif initial de communication spontanée entre les porphyrines n'était pas atteint dans ces conditions, et le but poursuivi au cours de ce travail consistait en la construction d'édifices plus compacts en préservant la combinaison "préorganisation et flexibilité".

A cette fin, il était évident que l'on allait continuer à s'appuyer sur les nombreux avantages apportés par la matrice calix[4]arène ; les modifications à apporter touchaient alors les porphyrines. Dans l'optique du raccourcissement du lien entre la position *méso* des porphyrines et l'espaceur, nous avons choisi d'utiliser l'éthynyl-octaéthyl-porphyrine de nickel (Figure 35) décrite dans la littérature.¹⁵¹ L'avantage supplémentaire de cette porphyrine est qu'elle est facilement accessible à partir de produits commerciaux, et qu'elle ne présente qu'un encombrement limité avec une solubilité acceptable contrairement aux dérivés de la tétraphényl-porphyrine synthétisés selon la méthode de Lindsey²⁵ utilisés par Danica Jokic.

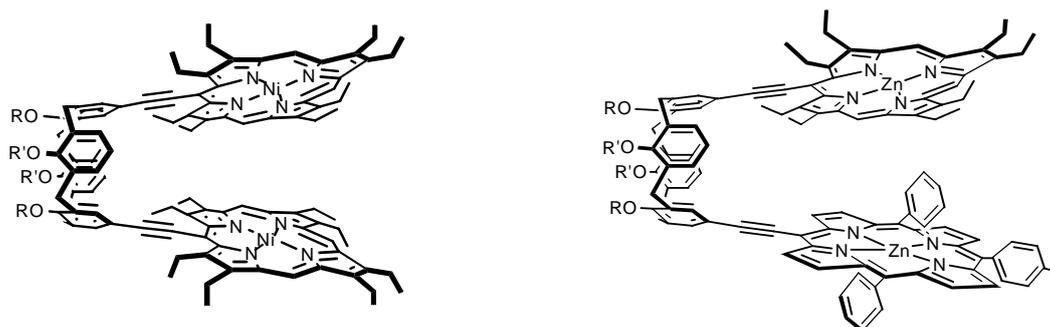


Figure 35 : nouvelle génération de Pacman ciblée et exemple de différenciation des chromophores

Au cours du développement de cette nouvelle approche synthétique, il s'est avéré que la stratégie mise au point permettait d'introduire deux chromophores distincts dans l'édifice final. Nous avons ainsi ouvert la porte à l'utilisation de mesures physiques comme des vitesses de transferts énergétiques entre deux espèces photo-actives choisies. Les effets de changements géométriques sur cette grandeur seront plus facilement détectables qu'avec l'approche basée sur l'existence d'un couplage excitonique entre les deux chromophores.

Ce manuscrit décrit par conséquent l'évolution du concept *porphyrines cofaciales à espaceurs calixarènes* à travers la synthèse de nouveaux assemblages obtenus par de nouvelles approches. Il présentera également leur caractérisation géométrique et l'étude physico-chimique de leurs comportements vis à vis de stimuli externes tels que réduction-oxydation électrochimique et excitation photonique.

CHAPITRE II

SYNTHESE DE BISPORPHYRINES COFACIALES A ESPACEURS CALIXARENES

CHAPITRE II

SYNTHESE DE BISPORPHYRINES COFACIALES A ESPACEURS CALIXARENES

I. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'élaboration de nouvelles bis-porphyrines cofaciales à espaceur flexible calix[4]arène. Les résultats obtenus par Danica Jokic, servent de point de départ au travail exposé dans ce manuscrit et la stratégie suivie s'inspire des différentes approches synthétiques déjà développées au laboratoire.

Deux nouvelles approches ont été utilisées pour un contrôle géométrique des édifices, elles conduisent à une préorganisation cofaciale des chromophores. La distance les séparant, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, est suffisamment courte pour observer des interactions significatives entre les deux porphyrines.

II. STRATEGIE DE SYNTHESE

Dans la première génération de composés obtenus au laboratoire, les deux porphyrines n'interagissaient qu'en présence d'un substrat. Cette communication *artificielle* était fortement dépendante des propriétés réceptrices des édifices. Son efficacité était contrôlée principalement par les contraintes stériques à la périphérie des porphyrines et les contraintes conformationnelles sur les calixarènes.

Une évolution nécessaire des architectures "*porphyrines cofaciales à espaceurs calixarènes*" consistait donc dans un premier temps en la préparation d'édifices où le lien rigide servant de levier entre le calixarène et les porphyrines serait raccourci. Le choix s'est porté sur un lien acétylénique linéaire, stable et peu encombrant d'un point de vue stérique. L'introduction de ce lien sur l'octaéthylporphyrine de nickel, peu encombrée, est décrite dans la littérature.¹⁵⁰ Nous nous sommes rapidement orientés vers la combinaison de calix[4]arènes avec des éthylnyl-octaéthylporphyrines. La stratégie employée nous a permis le développement de deux voies de synthèse.

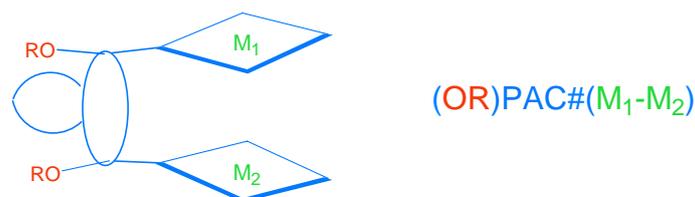


Figure 36 : nomenclature employée, avec 3 types de structures notées : PAC1, PAC2 et PAC3

1. Première approche : couplage simultané de deux porphyrines identiques :

Cette première approche, convergente, nécessite la synthèse en parallèle de précurseurs dérivés de calix[4]arènes et d'octaéthyl-porphyrine avant assemblage des édifices. Elle est représentée sur la figure suivante. Deux possibilités sont ensuite offertes au cours de ces synthèses. La première consistera à greffer les porphyrines sur des calixarènes préalablement per-alkylés pour en figer la conformation cône, la seconde consiste à coupler les porphyrines avant de bloquer la conformation du calixarène.

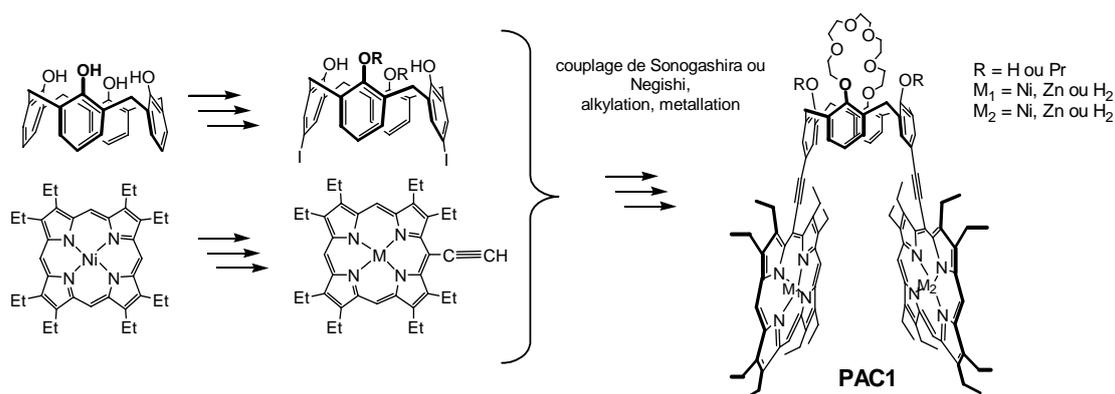


Figure 37 : approche synthétique globale pour l'élaboration des bis-octaéthylporphyrines

Dans les édifices homo-bis-porphyriniques obtenus par cette approche, la différenciation des chromophores ne peut se faire que par des méthodes statistiques de métallation à partir d'un composé de type « bis-base-libre ». Une seconde voie de synthèse a par conséquent été explorée de manière à différencier les chromophores par le squelette même de la porphyrine.

2. Seconde approche : couplages successifs de porphyrines différentes :

Elle nécessite quant à elle un couplage en deux étapes pour assembler successivement chaque porphyrine. Un édifice combinant une triaryl et une octaéthyl-porphyrine de zinc représenté sur la figure 38 a été obtenu par cette voie. Un composé de référence Pacman bis-triaryl-porphyrine de zinc a également été préparé (en une seule étape de couplage).

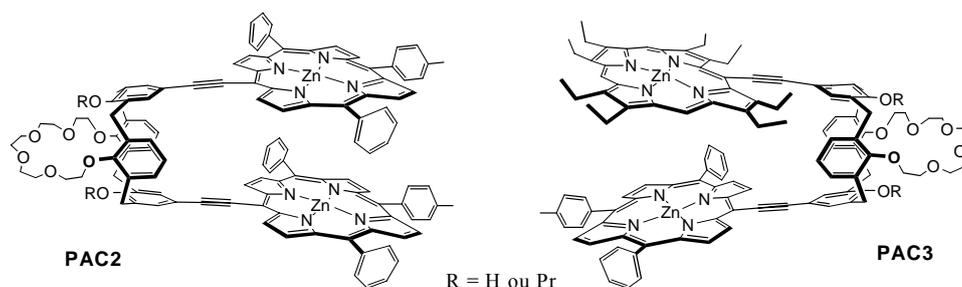


Figure 38 : Différents composés contenant la triaryl-porphyrine préparés au laboratoire

3. Considérations générales :

Le contrôle de la topographie des édifices se fait ainsi au niveau de leur synthèse suivant l'enchaînement des étapes choisi. Elles se résument globalement à des substitutions sur le calixarène permettant d'orienter sa conformation finale. Les travaux antérieurs de Danica Jokic ayant déjà démontré que la conformation pouvait être contrôlée, le greffage des porphyrines est resté au centre de notre travail et la conformation des calixarènes utilisés dans la suite du manuscrit est exclusivement cône. La stratégie utilisant le couplage avant la substitution totale du calixarène, aboutit à un rendement global plus satisfaisant. Dans un souci d'optimisation, deux différentes méthodes de couplage catalysés au palladium permettant d'assembler composés acétyléniques et halogénures d'aryle ont également été comparées : un couplage de type Sonogashira et un couplage de type Negishi.

Les approches synthétiques utilisées au laboratoire consistent généralement à adapter des méthodes de la littérature aux composés ciblés. Nous décrivons dans cette partie différentes adaptations et améliorations apportées à certaines réactions, dans la fonctionnalisation des précurseurs calix[4]arènes ou porphyriniques, ainsi que de nouveaux accès aux porphyrines employées.

III. SYNTHESE

1. Précurseurs calixarènes :

Le calix[4]arène est un élément de choix dans la construction de nos édifices, car l'utilisation d'un seul espaceur calixarène permet d'obtenir une structure ouverte. Il offre de multiples possibilités de contrôle de l'orientation des porphyrines situées sur le bord supérieur en jouant sur les substituants, leur nombre, leur position et leur bord d'attache. De plus, une identification de la conformation et de la position de la fonctionnalisation par spectroscopie RMN est possible et aisée. La préparation des précurseurs calixarènes est réalisée selon des méthodes maintenant classiques de substitution sélective sur le calixarène. Après une réaction d'O-alkylation¹⁵² sur deux groupements hydroxyle diamétralement opposés, on fait intervenir une étape d'iodation en para des groupements OH libres.¹⁵³ La substitution finale, et le choix de la conformation le cas échéant, se font par une réaction d'O-alkylation des deux fonctions hydroxyle libres restantes. Dans un premier temps nous rappellerons quelques généralités importantes de la substitution sur les calixarènes.

a) **Généralités sur la substitution du calix[4]arène :**

Différents types de substitution de groupements fonctionnels peuvent être effectués sur un calixarène. En se basant sur l'exemple du calix[4]arène parent, trois positions de fonctionnalisation sont disponibles.

- Au niveau des ponts entre les noyaux phénoliques.

Ces modifications permettent d'augmenter les capacités de coordination et de modifier la taille de la cavité, elles interviennent pendant le processus de condensation. Il existe par exemple : des homo-calixarènes, des homo-oxacalixarènes, des homo-azacalixarènes ainsi que des thiacalixarènes dans lesquels les atomes de carbone méthyléniques sont remplacés par des atomes de soufre.

- Au niveau des groupements hydroxyles des noyaux phénoliques.

Les pK_a respectifs des différents groupes hydroxyles permettent d'expliquer une régiosélectivité pour l'O-alkylation ou l'O-acylation. Pour le calix[4]arène tétrasulfoné (en raison de la faible solubilité du calix[4]arène) les pK_a ont été déterminés tels que : $pK_{a1} < 1$, $pK_{a2} = 3$, $pK_{a3} = 4$ et $pK_{a4} > 11$.¹⁵⁴ Ainsi la force et la concentration de la base employée permettront de relativement bien contrôler le nombre de substitutions (en utilisant une stoechiométrie adéquate en agent alkylant). C'est la formation de liaisons hydrogène et

d'interactions électrostatiques (et stériques) entre les groupements impliqués dans la déprotonation des groupements OH qui gouvernera la position de l'alkylation. Les deux premières substitutions s'effectueront ainsi sur deux groupements hydroxyles opposés.

La nature des ions dans le milieu ainsi que le solvant utilisé lors des substitutions sont des paramètres importants influant sur la conformation finale du composé lors de tétra-alkylations. La taille du cation associé à la base employée, sa solvataion et la densité de son nuage électronique permettront d'orienter les groupements phénoliques sélectivement en conformation *cône* en utilisant par exemple une base associée à du sodium ou du potassium, ou *1,3-alternée* favorisée avec du césium, plus volumineux et mou.

La substitution sur le bord inférieur permet de générer par exemple des sites hydrophiles et préorganisées aux propriétés analogues à celles des éthers-couronnes et d'autres macrocycles.

- *Au niveau des positions para des noyaux phénoliques.*

Les fonctions hydroxyles activant la position para des cycles phénoliques lors de substitutions électrophiles, la fonctionnalisation spécifique de positions *para* est possible sur un calix[4]arène partiellement alkylé. Le greffage partiel ou complet sur les positions para peut être effectué avec des groupements variés (sulfonates, phosphonates, amines...). Des calixarènes hydrosolubles, avec des propriétés complexantes importantes vis-à-vis des métaux de transitions (Ni, Zn, Cu) et de l'uranyle ont pu être synthétisés. Des fonctions telles que iodo, nitro, trifluoroacétates de mercure ou encore des aminoacides ont également été greffées sur le bord supérieur de calix[4]arènes et de nombreux autres exemples peuvent encore être cités.¹⁵⁵

b) O-alkylation :

La première étape de notre synthèse est une réaction de dialkylation sur le bord inférieur du calix[4]arène, elle permet de ponter deux groupements hydroxyle diamétralement opposés par une chaîne poly-éthérée, couronne [6].¹⁵² Elle est réalisée dans le l'acétonitrile à reflux, avec un très léger excès de ditosylate de pentaéthylène glycol (1,1 eq), en présence de K_2CO_3 ou de Cs_2CO_3 . Les deux choix de cations permettent de préorganiser la couronne.

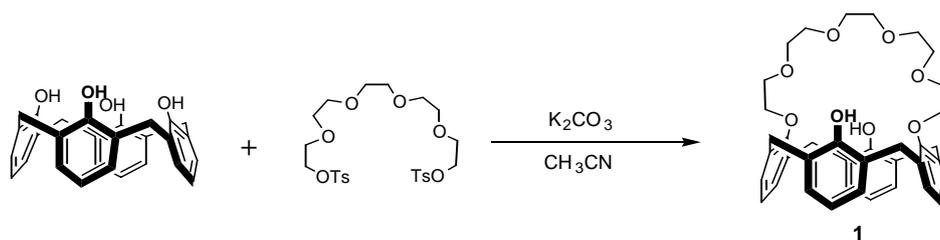


Figure 39 : synthèse du dérivé calixarène-couronne [6] 1

Le dérivé **1** obtenu, avec 70 % de rendement fait partie de la famille de récepteurs appelés calixarènes-couronne dont les premiers composés ont été obtenus par R. Ungaro et collaborateurs.¹⁵⁶ Sa conformation cône, est indiquée par son spectre RMN ¹H avec une paire de doublets (système AX), situées vers 3.3 et 4.4 ppm pour les groupements ArCH₂Ar. Le choix de l'éther couronne [6] est au départ dicté par sa sélectivité vis-à-vis du césium lors de la complexation de cations par le calixarène en conformation 1,3-alternée et le potassium en conformation cône.

c) Iodation en para :

La réaction suivante est une fonctionnalisation du bord supérieur, une iodation effectuée selon la méthode décrite par Klenke.¹⁵³ Cette méthode préconise l'utilisation d'un excès de dichloroiodate de benzyltriméthylammonium afin d'aboutir à la formation d'un composé diiodé en position para (activée) des groupements hydroxyle libres. Elle se déroule sous argon, à température ambiante, à l'abri de la lumière, dans un mélange CH₂Cl₂/MeOH (70/30) permettant de solubiliser l'ensemble des réactifs, en présence de base CaCO₃.

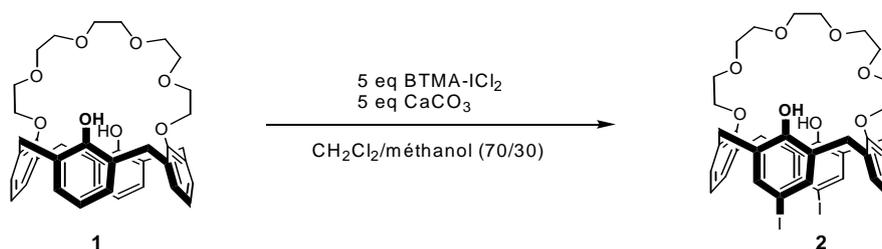


Figure 40 : Synthèse du dérivé diiodé **2**

Le rendement est bon (90 %), et le produit pur **2** est simplement récupéré après recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/MeOH. La disubstitution symétrique est confirmée encore une fois par les signaux des groupements ArCH₂Ar (un seul système AX, pour une conformation cône), ainsi que par ceux des protons aromatiques non substitués (méta et para) en RMN ¹H.

2. Précurseurs porphyriniques :

La stratégie de synthèse utilisée nous permet de coupler soit deux porphyrines identiques, soit une seule porphyrine sur l'espaceur calixarène. Dans ce dernier cas, il est ensuite possible d'y associer par la suite un second macrocycle tétra-pyrrolique afin de construire des édifices comprenant deux porphyrines de structures différentes : une octaéthyl-porphyrine (OEP) et

une triaryl-porphyrine (TAP). Les deux porphyrines employées dans ces travaux sont représentées ci-dessous leur forme fonctionnalisée par un acétylénique, utilisée ensuite dans les couplages avec les calixarènes.

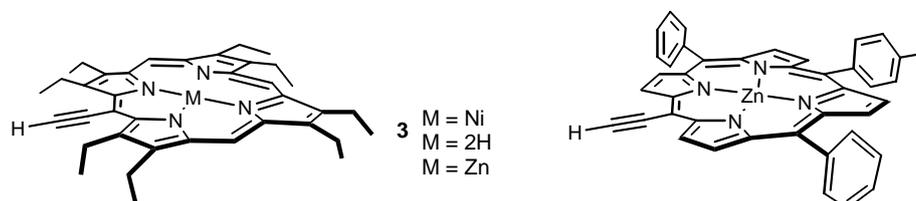


Figure 41 : deux types de précurseurs porphyriniques acétyléniques préparés

2.1. l'éthynyl-octaéthyl-porphyrine de nickel 3(Ni):

a) l'octaéthyl-porphyrine de nickel :

Elle est synthétisée selon une méthode relativement simple et efficace. La porphyrine de base: l'octaéthyl-porphyrine est très facilement accessible à l'échelle de la dizaine de grammes selon une méthode de synthèse ancienne (1967),¹⁵⁷ résumée ci-dessous, qui a été répétée plusieurs fois mais ne sera pas détaillée dans le manuscrit :

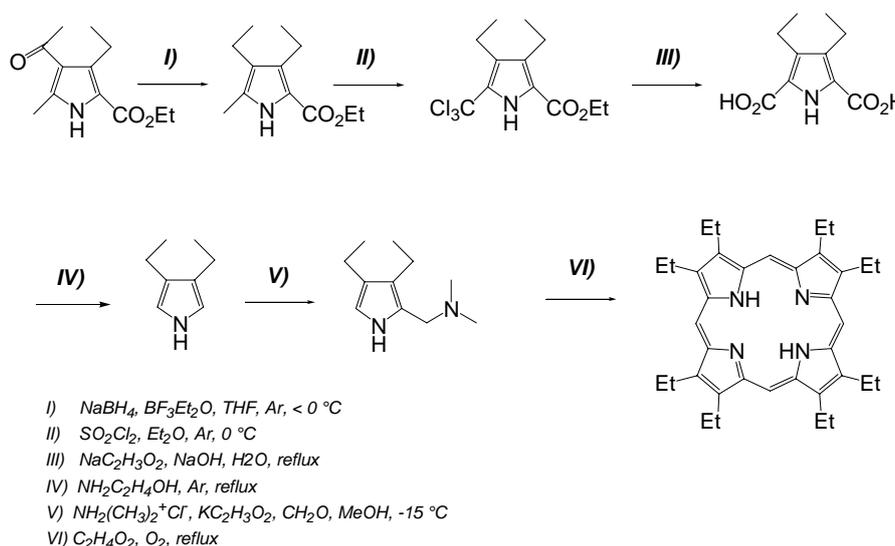


Figure 42 : schéma de synthèse de l'octaéthyl-porphyrine

Cette synthèse consiste en une cyclo-tétramérisation du 2-diméthylaminométhyl-3,4-diéthylpyrrole suivie d'une oxydation à l'air, effectuée dans l'acide acétique (distillé sur P_2O_5) à reflux avec bullage d'air. Cette base de Mannich est préparée en cinq étapes à partir du 3-

éthyl-4-acétyl-5-méthyl-pyrrole-2-carboxylate d'éthyle. La première étape est une réduction sélective de la fonction cétone en présence de borohydrure de sodium et d'éthérate de trifluorure de bore dans le tétrahydrofurane sous atmosphère inerte (argon) pour former le 3,4-diéthyl-5-méthyl pyrrole-2-carboxylate d'éthyle. La chloration du groupement méthyle se fait aussi sous argon avec le chlorure de sulfuryle dans l'éther à 0 °C. Elle est suivie d'un traitement avec de l'acétate de sodium et d'une hydrolyse pour former le diacide qui conduit au diéthyl-pyrrole pur (après distillation) par décarboxylation dans l'éthanolamine. La base de Mannich est obtenue par réaction avec le chlorure de diméthyl-ammonium et le formaldéhyde en présence d'acétate de potassium.

Remarque : Cette méthode de synthèse, est simple à mettre en œuvre (pas de purification fastidieuse à réaliser), elle permet de travailler sur d'importantes quantités de réactifs, avec des rendements corrects de 70 à 90 % suivant l'étape jusqu'à la cyclisation dont le rendement est moins important (de l'ordre de 50 %).

Le nickel est finalement introduit de manière quantitative par chauffage à reflux d'une solution de porphyrine et d'acétate de nickel dans l'acide acétique.

b) fonctionnalisation de l'octaéthyl-porphyrine de nickel :

La fonctionnalisation de la porphyrine par l'acétylène en position méso (figure 43) se fait sans grandes difficultés, suivant la méthode décrite par D. Arnold¹⁵⁰ ; elle a été réalisée plusieurs fois avec des rendements satisfaisants, 65 % en moyenne à partir de la (Ni)OEP.

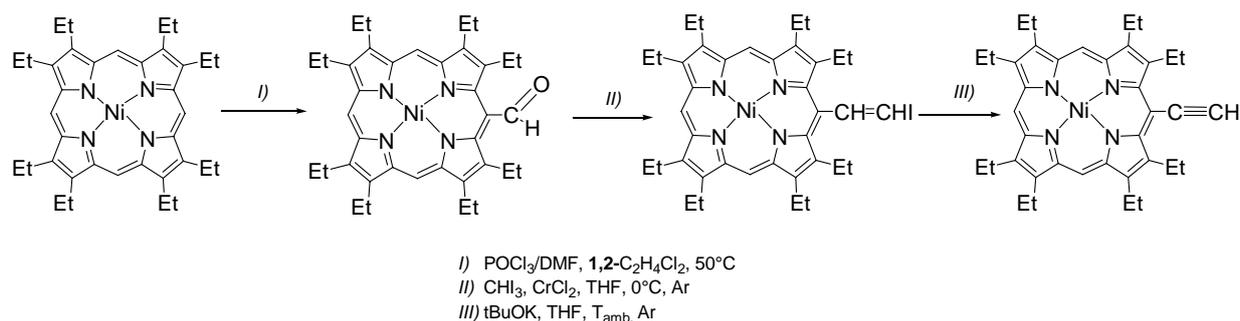


Figure 43 : schéma de synthèse de l'éthynyl-OEP de nickel

Cette fonctionnalisation passe par la formation de la *méso*-formyl-porphyrine de nickel correspondante par traitement avec le chlorure de phosphoryle dans la diméthylformamide selon la méthode de formylation de Vilsmeier,¹⁵⁸ dans le 1,2-dichloroéthane à 50 °C. Le

produit est obtenu avec des rendements de 95 à 98 % après passage sur colonne de chromatographie.

La conversion de l'aldéhyde en dérivé iodovinylé¹⁵⁰ se fait de manière quasi-stéréosélective en utilisant la combinaison iodoforme/chlorure de chrome (II) dans le tétrahydrofurane à 0 °C et sous argon selon la méthode d'halogénéation de Takai. On obtient ainsi la *trans*-iodovinyl-octaéthyl-porphyrine, avec un rendement de 65 %, après traitement au fluorure de tétra-butyl-ammonium (TBAF, pour éliminer l'excès de CHI₃) et chromatographie.

Elle est utilisée ensuite dans une réaction d'élimination¹⁵⁰ en milieu basique dans le THF en présence de tertio butanolate de potassium pour former la méso-éthynyl octaéthyl-porphyrine de nickel avec un rendement de 97 % en moyenne.

Remarques : Le passage par la méso-bromovinyl-porphyrine a également été tenté à partir du dérivé formylé par une réaction de type Wittig avec le bromure de bromo-méthyl triphénylphosphonium et pour base le butyllithium dans le THF. Malgré le bon rendement de cette étape (75 %), la formation des deux isomères (*cis* et *trans*) en proportions relativement proches, non séparables s'est avérée être un très grand problème pour la suite de la synthèse. Seul l'isomère *trans* réagit dans l'élimination, et le *cis* difficilement séparable du composé acétylénique devient alors un concurrent au calixarène dans la réaction de couplage finale, consommant la quasi totalité de la porphyrine acétylénique.

La réaction Takaï employée est une réaction récente, dont le mécanisme réactionnel n'est pas encore clairement établi. Les conditions pour un meilleur taux de réussite et une simplification de la mise en œuvre ne sont pas totalement développées. Ceci explique des échecs occasionnels lors de sa réalisation. Cependant, au laboratoire, nous sommes parvenus à nous approcher des rendements obtenus par Arnold (75 %, loin d'être atteint avec les conditions publiées) en travaillant à basse température (0 à -10 °C) avec des temps de réactions plus longs.

Le nickel dans l'OEP étant relativement inerte, son remplacement par un autre métal dans les édifices bis-porphyriniques s'est révélé difficile. Dans le but de différencier les chromophores, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'édifices hétéro-métalliques. Il a donc été nécessaire de mettre au point la préparation de dérivés éthylnyles de l'OEP de zinc.

2.2. Ethynyl-octaéthyl-porphyrine base-libre 3(H₂), et de zinc 3(Zn) :

La démétallation du précurseur de nickel a été mise au point et l'utilisation d'éthynyl octaéthyl-porphyrine de zinc a été développée. Le zinc pouvant être considéré comme un groupement "protecteur" du coeur de la porphyrine car il peut être extrait dans des conditions acides plus douces que le nickel et il résiste bien aux conditions généralement basiques des couplages utilisés.

a) Démétallation :

De manière générale, la dénickelation des dérivés acétyléniques d'OEP n'est pas permise en raison de la réactivité de la triple liaison en milieu acide. Pour cette raison, nous nous sommes orientés directement vers le traitement du précurseur iodovinyle. L'utilisation de conditions drastiques ne pose ici aucun problème, et l'obtention de l'espèce *base-libre* se fait avec 70 à 85 % de rendement par un traitement à l'acide sulfurique pur.

A cette étape, l'élimination permettant d'accéder à la porphyrine acétylénique *base-libre* 3(H₂) peut être réalisée selon les mêmes conditions (un excès de *t*-BuOK dans le THF) et avec la même efficacité (rendement quantitatif) que pour le dérivé de nickel. Les méthodes de couplage employées par la suite nécessitent l'utilisation de réactifs ou (co)catalyseurs tels que des sels de zinc (Negishi) ou de cuivre (Sonogashira) conduisant à la formation *in situ* des composés métallés correspondants. De ce fait, le zinc a été introduit dans le coeur porphyrinique avant les étapes de couplage.

b) Métallation :

Le dérivé iodovinyle *base-libre* est légèrement instable (sur colonne de chromatographie notamment), mais il reste beaucoup moins sensible à l'air que l'acétylénique. De ce fait, il peut recevoir sans grands dommages le zinc, suivant une procédure classique de métallation par l'acétate de zinc dans le THF ou la DMF à 50 °C. Cette étape se fait avec un rendement de 85 % en moyenne. Enfin, la formation des éthynyl-porphyrines correspondantes développée par Arnold peut être appliquée à cette métallo-porphyrine, avec un rendement similaire à celui obtenu pour le dérivé de nickel.

Confrontés à un manque dans l'élaboration de dérivés acétyléniques d'octaéthyl-porphyrines, limitée jusqu'alors aux dérivés de nickel, nous avons donc développé une méthode, efficace et simple, d'accès à des espèces métallées de zinc. Cette méthode n'est pas

limitée à ces métaux puisqu'elle fournit des dérivés *bases libres* pouvant accueillir une grande variété d'autres éléments (le cobalt a par exemple pu être introduit de la même manière). Elle est susceptible d'intervenir dans de nombreuses autres approches puisque l'utilité du zinc en tant que protection est efficace, comme nous pourrons le constater par la suite.

2.3. l'éthynyl-diphényl-tolyl-porphyrine de zinc (4) :

La communication entre chromophores étant plus aisée à mettre en évidence et à analyser dans des édifices comportant des chromophores différenciés, nous nous sommes également penché vers l'élaboration d'hétéro-diades organisant deux chromophores de structure différente. C'est ainsi qu'au laboratoire une stratégie de synthèse de dérivés *méso* triaryl-porphyrines portant une fonction acétylénique directement liée en position *méso* a été développée pour une communication maximisée entre les deux macrocycles dans nos architectures.

Pour contourner les difficultés inhérentes aux synthèses développées par Lindsey¹⁵¹ lorsque de grandes quantités de porphyrines doivent être préparées, cette approche se base sur la synthèse, dans un premier temps, d'une porphyrine disubstituée en positions *méso* (5,15) diamétralement opposées par des phényles, par condensation du benzaldéhyde et du dipyrrole méthane dans les conditions de Manka et Lawrence.¹⁵⁹ Elle se réalise sans problème sur de grandes quantités de réactifs pour former en une étape plus d'un gramme de porphyrine avec 50 % de rendement. Dans un second temps, une série de couplages est mise en œuvre pour substituer et fonctionnaliser de manière sélective et adéquate les deux positions restantes. Elle s'inspire de travaux déjà publiés par le laboratoire.¹⁶⁰

a) tri-substitution :

La troisième substitution consiste en une bromation sélective en position *méso* en utilisant de la N-bromo-succinimide (NBS) dans le chloroforme à 0 °C, selon une méthode décrite dans la littérature.¹⁶¹ La mono-substitution est favorisée en jouant sur la stoechiométrie, l'utilisation d'un léger défaut (0.9 équivalents) de NBS permet d'obtenir l'espèce mono-bromée **6** avec un rendement de 50 %. La formation de produit di-bromé est l'inconvénient de cette réaction simple et rapide à mettre en œuvre ; elle nécessite de ce fait plusieurs purifications par chromatographie.

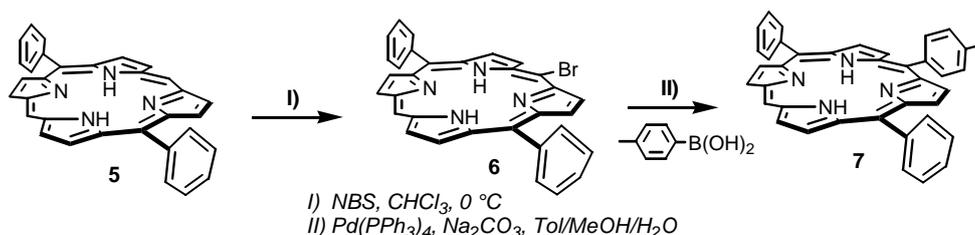


Figure 44 : préparation de la porphyrine triaryle-substituée

Dans une seconde étape, le substituant est greffé sur la porphyrine à l'aide d'un couplage de Suzuki.¹⁶² L'utilisation d'un acide tolyl-boronique, peu encombré, en léger excès (1.2 eq) permet d'aboutir avec des conditions classiques de couplage (mélange bi-phasique toluène/eau/méthanol et avec un carbonate comme base), au composé désiré **7** avec un rendement de 95 %. **Remarque** : la présence de dérivé di-bromé en tant qu'impureté difficilement séparable du mono-bromé parmi les réactifs n'est pas un problème car il conduit à un dérivé tétra-aryle facilement séparable.

b) tétra-substitution :

Cette dernière substitution se fait également en deux étapes. La première est une réaction d'iodation réalisée en utilisant l'iode et le bis(trifluoroacétate)iodobenzène, dans le chloroforme en présence de pyridine, à l'abri de la lumière. Ce type d'halogénéation efficace de porphyrine a été développé par D. Dolphin,¹⁶³ elle permet d'obtenir le dérivé iodé **8** pur avec un rendement de 90 %.

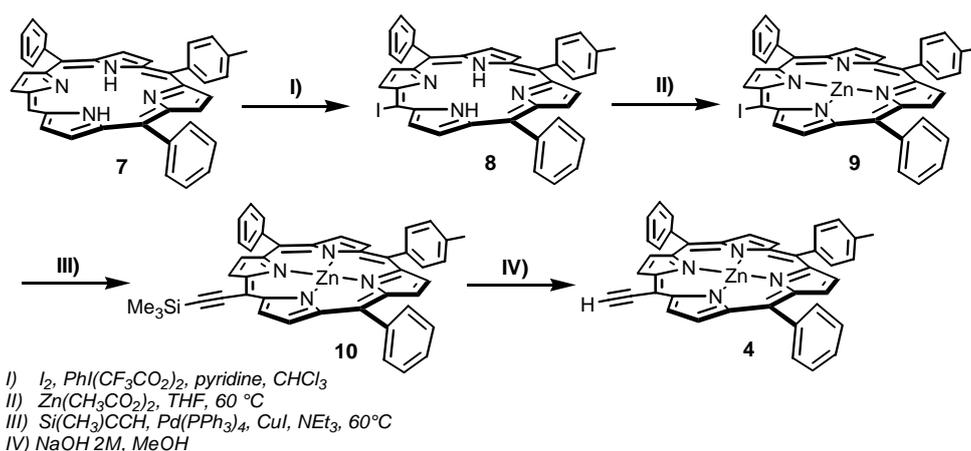


Figure 45 : préparation de l'éthynyl triaryl-porphyrine de zinc.

Ce groupement iodé permet cette fois-ci d'utiliser un couplage de type Sonogashira pour greffer la fonction acétylénique. Dans cette deuxième étape, les conditions classiques de

Sonogashira sont employées, mais avant de la réaliser, il est nécessaire de métaller la porphyrine par du zinc(II) pour éviter toute autre métallation fortuite par le cuivre, intervenant dans la réaction à venir. Ceci se fait de manière quantitative avec l'acétate de zinc dans le THF à 60 °C.

Le triméthylsilyl-acétylène (TMS-acétylène) est couplé au macrocycle en utilisant Pd(PPh₃)₂Cl₂ en présence de CuI, dans la triéthylamine. Le rendement est de 75 % après passage sur colonne chromatographique de silice pour éliminer l'espèce secondaire buta-di-yne formée, et recristallisation dans le cyclohexane à froid. Le groupement protecteur TMS empêche les réactions parasites, telles que la polymérisation des acétylènes.

De manière générale, la fonction acétylénique est déprotégée juste avant le couplage avec le calixarène, afin d'éviter au maximum la dégradation de ce réactif porphyrinique peu stable. Cette étape de déprotection est accomplie dans un minimum de méthanol par traitement avec quelques gouttes de solution aqueuse de NaOH 2 M sous agitation et argon.

Ces deux parties de préparation de précurseurs dont les étapes ont été rapidement rapportées ici, représentent une très grande partie de la synthèse globale. Il y a en effet un nombre important d'étapes (dont certaines posent encore quelques problèmes) qui a dû être réalisé régulièrement pour permettre un grand nombre d'essais de couplage.

3. Assemblages calixarène-porphyrines :

Le caractère modulable de la méthode employée pour la construction de nos édifices calixarène-porphyrine, se traduit ici par la souplesse de son utilisation et sa sélectivité contrôlable. En effet, l'assemblage de ces deux familles de macrocycles par une méthode de couplage catalysé au palladium permet de choisir le type ainsi que le nombre de porphyrines à greffer. De ce fait, il est possible d'associer deux chromophores différents. On verra que cette méthode s'adapte à des espaceurs calixarène différenciés par la nature et la disposition de leur fonctionnalisation (ainsi que par leur conformation). Celle-ci peut être préalablement déterminée par la substitution du précurseur calix[4]arène, mais également modifiée ultérieurement dans le cas des calix[4]arènes dont l'alkylation est incomplète.

a) Couplage de Sonogashira et Negishi

Deux méthodes différentes de couplage ont été testées : Sonogashira et Negishi. De légères adaptations des conditions classiques ont été apportées pour la construction de nos édifices. Ces deux voies font preuve d'efficacités différentes selon les précurseurs à assembler. Les conditions employées pour chacun des deux types de réactions seront présentées de manière générale dans un premier temps puis la comparaison de leur efficacité et les adaptations apportées à notre approche synthétique face à ces observations expérimentales seront décrites.

Les deux méthodes permettent de coupler dérivés aromatiques halogénés et acétyléniques en présence d'un complexe de palladium, dont l'espèce active doit être au degré d'oxydation (0), toujours accompagné d'un sel métallique permettant de rendre réactive l'espèce acétylénique en milieu basique. Du point de vue des transformations du complexe de palladium, dans les deux cas, les mêmes étapes interviennent dans un même ordre : addition oxydante, transmétallation, et élimination réductrice.

Le couplage de Sonogashira a été réalisé au laboratoire avec $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et CuI dans un mélange triéthyl-amine/toluène (50/50) maintenu entre 50 et 75 °C sous argon.¹⁶⁴ L'iodure de cuivre permet de rendre réactif la porphyrine par substitution du proton acétylénique par le cuivre en présence de la triéthylamine. C'est cette espèce cuivrée qui active dans un premier temps le catalyseur en le faisant passer *in situ* à la forme réduite (0) par deux trans-métallations suivies de l'élimination d'une espèce buta-di-yne bis-porphyrinique. La formation de ce produit d'homo-couplage nécessite l'utilisation d'un excès de porphyrine.

Le couplage de Negishi permet dans notre cas d'utiliser directement un catalyseur au degré d'oxydation (0) : $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, associé à ZnBr_2 en présence de triéthylamine dans le THF sous argon.¹⁶⁵ Cette réaction est plus lente. Sa vitesse moins importante peut être expliquée par l'étape d'addition oxydante dans laquelle l'espèce réactive est le complexe faiblement coordonné $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2$ obtenu suivant deux équilibres de décooordination successifs, et donc présent en concentration extrêmement faible. Cependant, elle permet des purifications plus aisées du produit désiré, avec en général beaucoup moins de produits secondaires, telles les espèces de type buta-di-yne. Une seule colonne de chromatographie suffit pour obtenir le produit pur.

b) Efficacité des méthodes de couplage : synthèse de la bisporphyrine de nickel (OH)PAC1(Ni₂)

Dans un premier temps, les tentatives de préparation d'édifices bis-porphyriniques « compacts » se sont orientées vers une stratégie similaire à celle utilisée par D. Jokic dans ses travaux. Cette approche implique le choix préalable de la conformation du calixarène dans sa forme tétra-alkylée. Au cours des travaux de Diplôme d'Etudes Approfondies, cette approche a permis d'obtenir avec un rendement faible le composé 1,3-alterné représenté sur la figure 46. La piètre efficacité du couplage a été attribuée à la réactivité moindre des iodures en para d'éthers de phénol, et à un encombrement stérique dû à la conformation 1,3 alternée du calixarène. Nous nous sommes donc orienté vers l'utilisation d'iodures en para de fonctions hydroxyle.

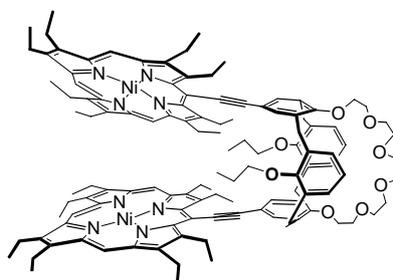


Figure 46 : premier édifice compact obtenu

La voie de synthèse actuellement utilisée représentée sur la figure suivante est très efficace. Elle permet d'obtenir des rendements de 55 % avec seulement deux substituants propyle contre seulement 15 % dans les meilleurs cas avec le précurseur 1,3-alterné totalement alkylé conduisant au composé de la Figure 46. Avec deux substituants méthyle et un précurseur calixarène plus flexible (figure 47), sans conformation figée, les rendements s'étendent de 30 % à 45 %.

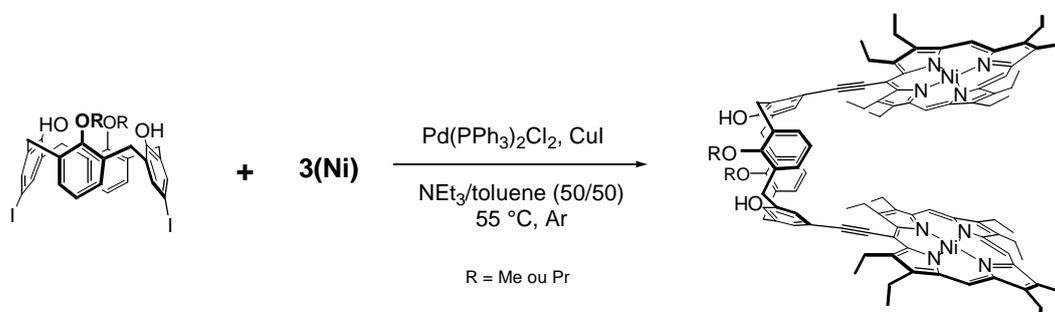


Figure 47 : couplage de Sonogashira sur précurseurs calixarène di-alkylés

Remarques : Les dérivés dipropyl et diméthyl calix[4]arènes mono et diiodés de la figure 47 sont peu solubles et leur synthèse est peu aisée, contrairement au précurseur dialkylé par une couronne-6 et son dérivé diiodé. L'introduction de la couronne-6 étant également plus efficace sur le calix[4]arène parent (70 % de rendement) que sur le di-propoxy-calixarène diiodé (47 %), seuls des calixarènes couronne-6 (R= R= -CH₂(CH₂-O-CH₂)₄CH₂-) figure 47 seront utilisés dans la suite du manuscrit.

Il semblerait que ces méthodes de couplage soient sensibles à des problèmes d'encombrement stérique déjà observés avec les édifices à « bras plus longs » par D. Jokic. En effet, il a été remarqué que pour ces composés, l'efficacité de couplage augmentait de 10 à 40 % suivant une diminution de gêne stérique au niveau des halogénures.¹⁴³ Il est donc raisonnable de penser que l'alkylation par des propyles sur les groupements hydroxyle situés « en face » des groupements iodés peut causer une contraction du bord supérieur (allostérique) défavorisant l'étape de couplage catalysée par un complexe de palladium.

D'un point de vue expérimental, pour les calixarènes portant deux substituants alkyles (R= propyle ou méthyle, figure 47), il se forme toujours de manière majoritaire la bis-porphyrine, même avec un seul équivalent de porphyrine, mais ces précurseurs calix[4]arènes sont plus difficiles d'accès. Au contraire, pour l'assemblage de l'édifice **(OH)PAC1(Ni₂)**, sur un calix[4]arène disubstitué par un éther-couronne-6, on observe deux types de composés représentés dans la figure suivante : le mono-porphyrinique noté : **(OH)PAC1(Ni₁)** accompagne toujours le bis-porphyrinique, dans des proportions variables selon la méthode de couplage choisie. Le deuxième couplage est donc moins efficace ou ralenti, probablement en raison d'une rigidification de la structure.

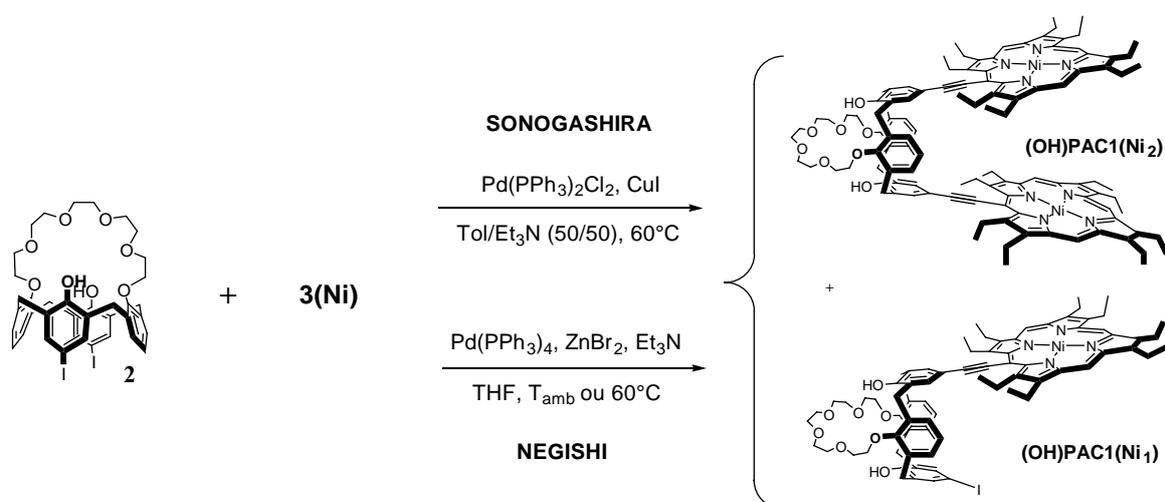


Figure 48 : assemblage du dihydroxy-calixarène-ether-couronne-6 diiodé et de l'éthynyl-octaéthyl-porphyrine de nickel par deux types de couplages catalysés au palladium

Le couplage de Sonogashira conduit à un mélange de composés bis-porphyrinique et mono-porphyrinique avec respectivement 25 et 40 % de rendement après plusieurs purifications sur colonne chromatographique et recristallisation dans le mélange chloroforme/méthanol. L'utilisation des conditions de Negishi permet d'accéder à la formation de la bis-porphyrine avec de meilleurs rendements, de l'ordre de 55 %, avec seulement 15 % de mono-porphyrine formée, tout en évitant la formation d'assemblage de type buta-di-yne entre deux porphyrines. Les composés bis-porphyrines de nickel obtenus par cette voie ont fait l'objet d'études en électrochimie qui seront détaillées dans la suite de ce manuscrit.

Remarques :

Le temps de réaction pour les couplages de type Negishi peut s'étendre jusqu'à deux semaines, selon les quantités de réactifs à coupler. Il nécessite de ce fait l'ajout régulier de petites quantités de catalyseur car celui-ci se dégrade. Après quelques jours un chauffage à 60°C permet d'accélérer la fin de la réaction.

Il est possible d'injecter dans le milieu réactionnel, en particulier lors de l'utilisation de la procédure de Sonogashira, de la porphyrine acétylénique pour compléter la réaction lorsqu'elle n'évolue plus et qu'il reste du calixarène diiodé dans le milieu. Cette étape de couplage est finalement stoppée lorsque ce dernier n'est plus observé dans le milieu réactionnel.

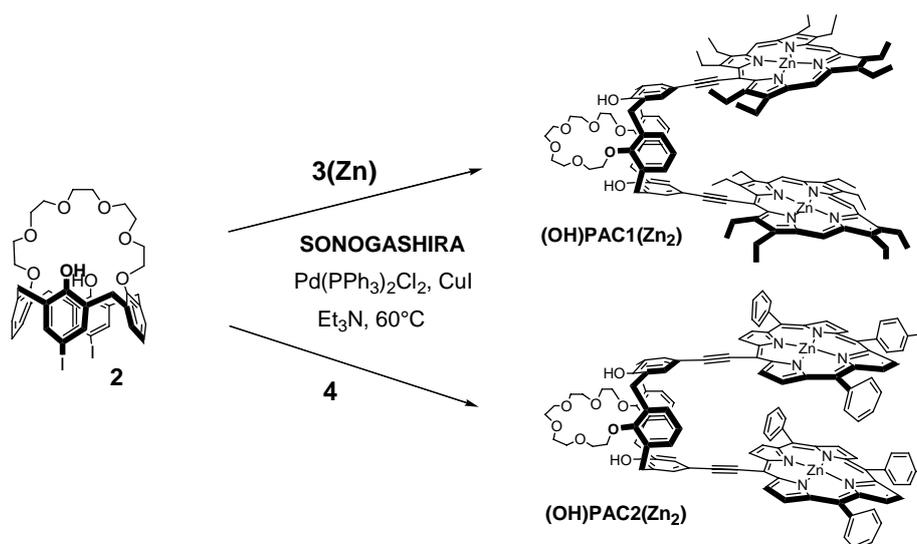
Il est donc possible par ces deux méthodes, de préparer des espèces homo-chromophoriques composés de deux porphyrines identiques, ou des dérivés mono-porphyriniques, qui serviront d'intermédiaire pour une différenciation des porphyrines.

c) Synthèse de bis-porphyrines de zinc : (OH)PAC1(Zn₂) et (OH)PAC2(Zn₂)

Les deux méthodes de couplage décrites ont été appliquées à la préparation de l'édifice bis-octaéthyl-porphyrine de zinc (OH)PAC1(Zn₂) avec des résultats significativement différents. Les conditions de Negishi ne permettent de former qu'un composé mono-porphyrinique. Même un deuxième couplage ne permet pas d'ajouter la seconde porphyrine. L'ajout dans le milieu réactionnel d'un bidentate comme le DABCO en temps que matrice de préorganisation des porphyrines de zinc, ou encore d'un sel de césium pour modifier la conformation du calixarène par complexation n'y font rien. L'utilisation de 2,3 équivalents de porphyrine ne conduit à la formation du dimère que sous forme de traces, et à la formation du

monomère avec 55 % de rendement. Le composé mono-porphyrinique peut aussi être obtenu avec seulement 1,2 équivalents de **3(Zn)** et un rendement de 45 %.

Dans ce cas, les conditions de Sonogashira sont plus efficaces, en utilisant pour solvant et base la triéthylamine pure, la tendance est inversée, avec 25 à 45 % de formation de bisporphyrine et des quantités difficilement appréciables de mono-porphyrine, sous forme de traces dans un mélange de calixarène de départ et de bis-porphyrine. Les meilleurs rendements sont obtenus grâce à des injections supplémentaires de porphyrine acétylénique au cours de la réaction.



*Figure 49 : assemblage du calixarène diiodé **2** avec l'éthynyl-octaéthyl-porphyrine ou l'éthynyl-triaryl-porphyrine de zinc.*

Ces dernières conditions sont également très efficaces pour la synthèse du composé bis-triaryl-porphyrines **(OH)PAC2(Zn₂)** qui se forme très rapidement, sans problèmes particuliers, à partir du calixarène diiodé **2** et de la porphyrine acétylénique **4** tétrasubstituée en position méso avec 35 % de rendement.

d) Différenciation des porphyrines : assemblage de l'hétérodiade (OH)PAC3(Zn₂)

Le composé mono-porphyrinique obtenu par la méthode de Negishi ci-dessus nous donne la possibilité de former des hétéro-diades incorporant deux structures porphyriniques différenciées moyennant un deuxième couplage avec la porphyrine tétrasubstituée **4** par un couplage de Sonogashira. Les rendements de cette étape se situent entre 40 et 65 %.

Dans ce cas, les chromophores ont des signatures spectrales nettement différenciées qui s'avèrent être un atout considérable dans l'étude de la topographie des édifices, ainsi que de leur comportement photophysique.

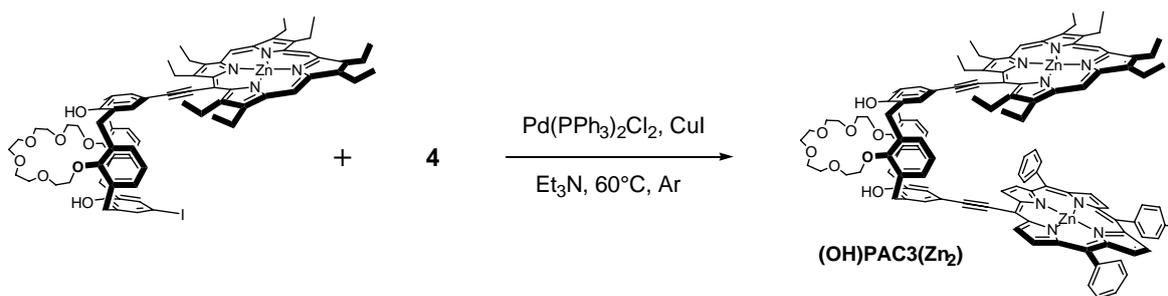


Figure 50 : synthèse d'une hétéro-diade

4. Per-alkylation des espaceurs calixarènes :

C'est lors de cette dernière étape d'éthérisation par le bromopropane, complétant les sites d'alkylation sur le bord inférieur, que l'on peut contrôler et figer la conformation de l'espaceur et donc du composé final. Les composés tétra-alkylés, exclusivement en conformation cône, sont obtenus par traitement avec NaH (en large excès) dans le THF sec à reflux sous atmosphère d'argon et en présence d'un excès de *n*-bromopropane et de NaI.

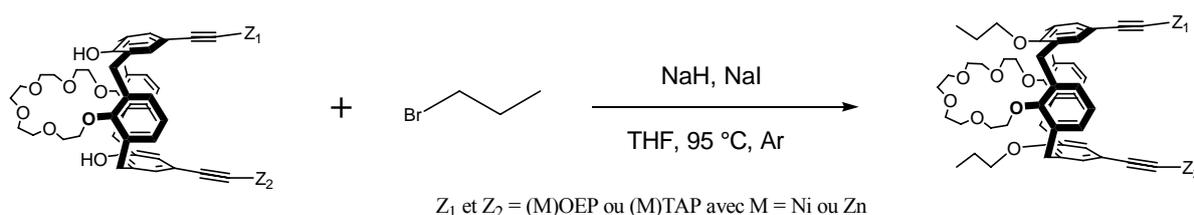


Figure 51 : per-alkylation des édifices bis-porphyriniques

Cette méthode s'applique à l'ensemble des composés présentés précédemment, avec la même efficacité, des rendements de 45 à 55 % et une réaction globalement lente, nécessitant en général une réinjection de bromopropane et NaH. Elle se déroule en effet en deux étapes successives et l'espèce mono-alkylée peut même être isolée dans certains cas. On notera que les dérivés incorporant une triaryl-éthynyl-porphyrine réagissent plus rapidement que les autres.

5. Diades homo-bis-porphyriniques (OH)PAC1(Zn-H₂) et (OPr)PAC1(Zn-H₂) :

La procédure suivante a été utilisée pour obtenir des diades hétéro-métalliques. Elle est effective aussi bien sur les composés avec espaceurs calixarènes dialkylés que sur ceux totalement substitués. La démétallation des bis-porphyrines de zinc est réalisée en solution dans le dichlorométhane par traitement en milieu bi-phasique avec une solution aqueuse contenant de 10 à 15 % d'acide chlorhydrique. Elle se fait en général de manière quantitative

dans une ampoule à décanter. Après abstraction des deux atomes de zinc, la mono-métallation est accomplie par ajout lent, goutte à goutte d'une solution d'acétate de zinc en quantité stoechiométrique (1 équivalent) dans le méthanol, à une solution de bisporphyrine *base-libre* dans le dichlorométhane à 45 °C. Le composé monométallique est isolé par colonne chromatographique d'alumine avec pour éluant le dichlorométhane.

Les produits secondaires homo-bimétallique (Zn)₂ et (H₂)₂, minoritaires, sont entièrement recyclés pour reformer soit exclusivement le composé non métallé après traitement acide soit le composé bimétallique par traitement avec un excès d'acétate de zinc dans les mêmes conditions. Ces deux derniers composés servent de références dans les études photophysiques décrites plus loin dans le manuscrit. Chacun des trois types de composés est obtenu pur sous la forme de poudre par recristallisation dans le mélange dichlorométhane/méthanol.

IV. CONCLUSION

Après quelques essais infructueux, différentes conditions d'assemblages efficaces ont été trouvées. Dans certains cas les rendements de couplages peuvent encore être optimisés, mais nous disposons maintenant d'un accès aisé à plusieurs types d'édifices.

Le couplage de Sonogashira est employé préférentiellement pour la formation de bis-porphyrine de zinc avec deux octaethyl-porphyrines ou deux triaryl-porphyrines tandis que la méthode de Negishi est préconisée pour les réactions impliquant les porphyrines de nickel. D'une manière générale, ces couplages sont plus efficaces lorsque les iodes sur le bord supérieur se trouvent en para de positions non-alkylées du bord inférieur des calixarènes. Ces deux méthodes peuvent être combinées, employées successivement en tirant parti de la tendance des couplages de Negishi à s'arrêter au produit mono-porphyrinique de zinc. Elles permettent donc, de plus, l'élaboration de composés hétéro-porphyriniques aux propriétés particulièrement intéressantes. La caractérisation spectroscopique de ces édifices, dévoilant des renseignements quant à leur topographie et à sa nature modulable fera l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES SYSTEMES BISPORPHYRIQUES SYNTHETISES

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES SYSTEMES BIS-PORPHYRINIQUES SYNTHETISES

I. INTRODUCTION

Afin d'éclaircir la géométrie de nos architectures moléculaires et de mettre en évidence la flexibilité de l'espaceur, nous présenterons dans ce chapitre différentes comparaisons de leurs caractéristiques spectroscopiques. Les observations réalisées mettront en évidence certains aspects géométriques qui seront confirmés à l'état solide par une structure cristallographique et, en solution, par une étude de RMN en deux dimensions. Dans un premier temps nous rappellerons quelques caractéristiques spectroscopiques importantes des porphyrines nécessaires à la compréhension des discussions qui vont suivre.

II. CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES PORPHYRINES

1. Le macrocycle porphyrinique :

En raison de leur structure électronique conjuguée, les porphyrines, comme nous l'avons souligné précédemment, font preuve d'une forte coloration. Elles absorbent dans le domaine du visible et du proche UV et présentent un spectre d'absorption très caractéristique. Celui-ci résulte de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et se compose d'une bande intense ($\epsilon > 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) entre 390 et 430 nm (proche UV) la bande de Soret ou bande B et de quatre autres bandes situées entre 480 et 700 nm (Visible) d'intensité dix à vingt fois plus faible, les bandes Q. La région du spectre située dans le domaine du visible, généralement sensible aux variations de structures, renseigne sur la substitution du macrocycle. En effet, les quatre bandes Q, numérotées de I à IV en partant des énergies les plus basses, voient leurs intensités relatives et leur positionnement varier notablement en fonction de la nature et de la position des substituants,¹⁶⁶ du métal (son degré d'oxydation), des ligands additionnels sur ce dernier et du solvant. Le nombre de bandes Q permet généralement de distinguer les porphyrines bases libres des métallo-porphyrines. Les bases libres présentent généralement quatre bandes Q alors que les métallo-porphyrines, à la symétrie plus grande, n'en ont que deux en général (α et β).

Le profil des spectres électroniques des macrocycles tétrapyrroliques peut être interprété en faisant appel au «modèle à quatre orbitales» de Gouterman.¹⁶⁶ Ces quatre orbitales frontières π (2 LUMO et 2 HOMO) sont représentées ci-dessous, dans le cas d'une porphyrine très symétrique (axes x et y équivalents, symétrie D_{4h}). L'ordre énergétique de ces orbitales dépendra de manière générale des substituants sur le cycle.

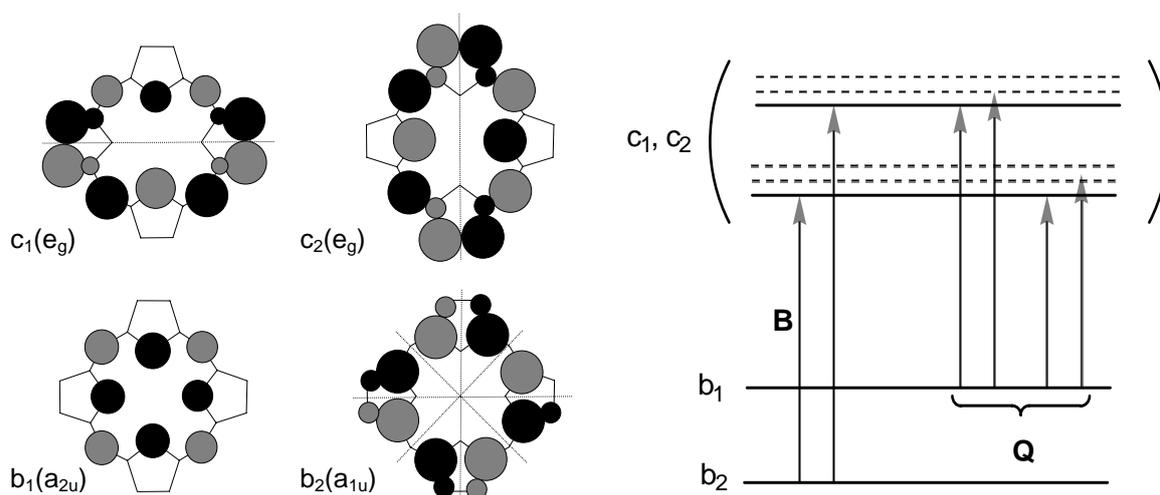


Figure 52 : Représentation schématique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour une symétrie D_{4h} .

Dans le cas d'une métallo-porphyrine symétrique (D_{4h}), les deux niveaux LUMO e_{gx} et e_{gy} sont dégénérés. En considérant une porphyrine substituée en position *méso* la HOMO la plus haute en énergie est en général a_{2u} (figure 52).

La bande de Soret, correspond à une transition permise (d'où son intensité importante) de l'état fondamental vers le deuxième état excité singulet de la molécule, ($a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$). Les bandes Q, correspondent quant à elle à des transitions non permises entre l'état fondamental et le premier état excité singulet ($a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$). C'est la vibration moléculaire du macrocycle, qui permet d'expliquer le nombre de bandes Q, les transitions se faisant en effet avec les deux premiers niveaux énergétiques vibrationnels des orbitales LUMO (0-0 et 0-1).

Les modifications de la délocalisation des 18 électrons π résultant de la métallation (ou de la protonation) des porphyrines bases libres génèrent un gain de symétrie (les axes x et y deviennent équivalents) qui se traduit généralement par la fusion des quatre bandes Q en deux bandes.

2. Les assemblages de porphyrines

Les interactions entre les chromophores dans les systèmes multi-porphyriniques (naturels et synthétiques) engendrent des variations de leurs propriétés physico-chimiques. Nous présenterons rapidement ici comment ces propriétés sont affectées et les répercussions sur leurs caractéristiques spectroscopiques.

a) Moments dipolaires de transition :

La promotion d'un électron, à l'état excité, vers un niveau d'énergie supérieur lors de l'irradiation d'un chromophore génère une paire trou-électron aussi appelée *exciton* dans les orbitales frontières. La configuration électronique du chromophore dans cet état présente en effet un électron promu dans la LUMO de l'état fondamental alors que l'orbitale HOMO qu'il a quittée est à moitié vide. Cet exciton peut être considéré comme un dipôle, qui va avoir une influence électrostatique sur son entourage. Les différents transferts d'énergie, sont dépendants des interactions entre excitons dans les assemblages à chromophores multiples.

b) Couplage excitonique entre deux chromophores :

Pour plus de simplicité, il ne sera présenté ici que l'aspect lié au couplage de seulement deux excitons. On considèrera une approche simplifiée où les moments de transition se situent le long de l'axe de symétrie le plus important au sein du chromophore. Dans le cas de porphyrines, en raison des contours respectifs des orbitales HOMO et LUMO, les moments dipolaires dus aux transitions électroniques ($\pi \rightarrow \pi^*$) sont dans le plan de la molécule.

Lorsque plusieurs chromophores se trouvent dans une proximité suffisante, le modèle excitonique décrit l'interaction résonnante entre les états excités couplés. Le couplage excitonique résulte de l'interaction entre les dipôles formés sur chacun des chromophores et les variations spectrales qu'il induit vont être fonction de leur disposition relative. Trois cas limites ont été étudiés dans les travaux pionniers de Kasha,¹⁶⁷ avec disposition parallèle, tête-à-queue ou oblique des dipôles. La disposition parallèle déplace les bandes d'absorption du spectre UV-Visible vers les énergies plus forte (bleu), alors que la disposition en tête-à-queue a un effet opposé (ces deux cas de figure sont représentés schématiquement figure 53 a et b). Dans le dernier cas (cas c figure 53), la disposition oblique des dipôles conduit au dédoublement des bandes spectrales de part et d'autre du maximum d'absorption observé en l'absence de couplage.

Dans le cas d'un couplage plus faible (chromophores éloignés par exemple), celui-ci se manifeste essentiellement par un changement de forme des bandes d'absorption (figure 53d), un élargissement ou une diminution de son intensité. Berova et coll.¹⁶⁸ ont décrit les deux situations limites pour un dimère de porphyrines connectées par un pont de longueur variable. Ils ont observé qu'avec une séparation importante, le système faisant preuve d'une plus grande flexibilité, la distribution des niveaux d'énergie de l'état excité est plus large, avec un nombre de transitions électroniques possibles plus important, traduit par une bande de Soret élargie elle aussi.

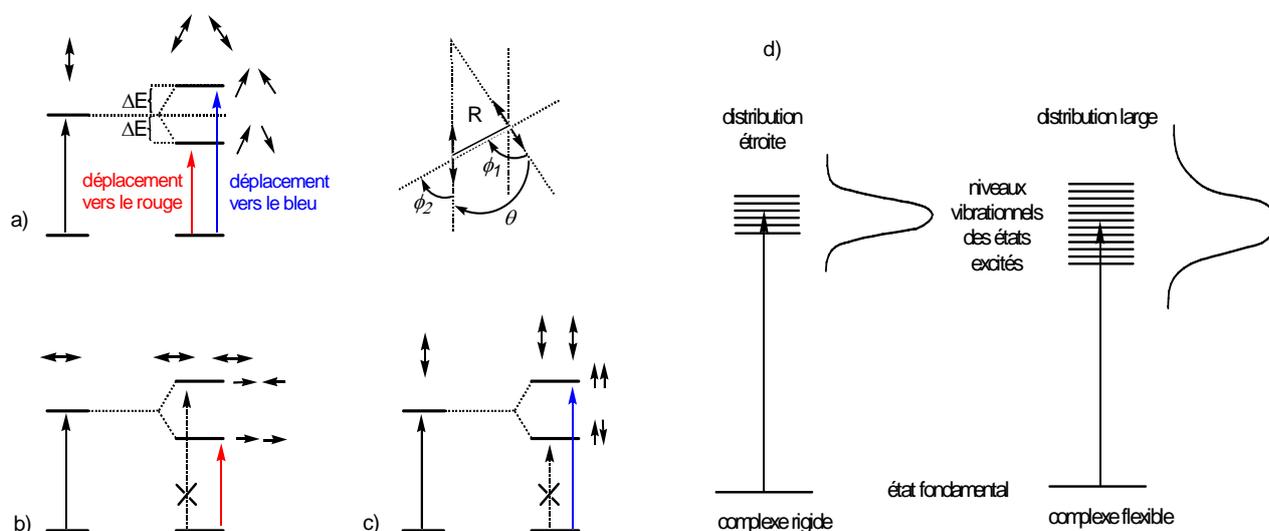


Figure 53 : traitement dipolaire des transitions et élargissement de la bande d'absorption dû a un couplage faible

D'une autre manière, Hunter et Sanders,¹⁶⁹ ont également traduit l'effet du couplage excitonique et ont confirmé que la théorie de Kasha décrivait correctement ce phénomène lorsque la distance séparant les deux chromophores était supérieure à leur dimension mais qu'une autre approche était nécessaire si elle était inférieure. En utilisant le modèle orbitalaire de Gouterman ils développèrent un traitement de la transition-monopole. Cette interprétation considère la non-équivalence des deux composantes (x et y) polarisées des bandes de Soret et Q lors d'une proximité importante des chromophores, générée par des interactions électroniques entre atomes particuliers. Ces composantes correspondent à des transitions vers des orbitales dégénérées dans le cas d'un monomère de porphyrine.

III. CARACTERISATION DES LIGANDS SYNTHETISES

On peut tirer de la caractérisation des ligands des informations sur la géométrie de nos édifices, sur les particularités topographiques des différentes familles de composés et même une idée assez précise de leurs structures.

1. Géométrie globale des édifices :

a) caractérisation RMN

Malgré l'architecture complexe des ligands préparés, leurs spectres RMN ^1H restent *relativement* simples. En effet, ils correspondent à la superposition approximative du spectre du calixarène halogéné avec celui de la (ou des) porphyrine(s) acétylénique(s) correspondante(s) comme le montre la figure 54.

Le cas des édifices homo-porphyriniques :

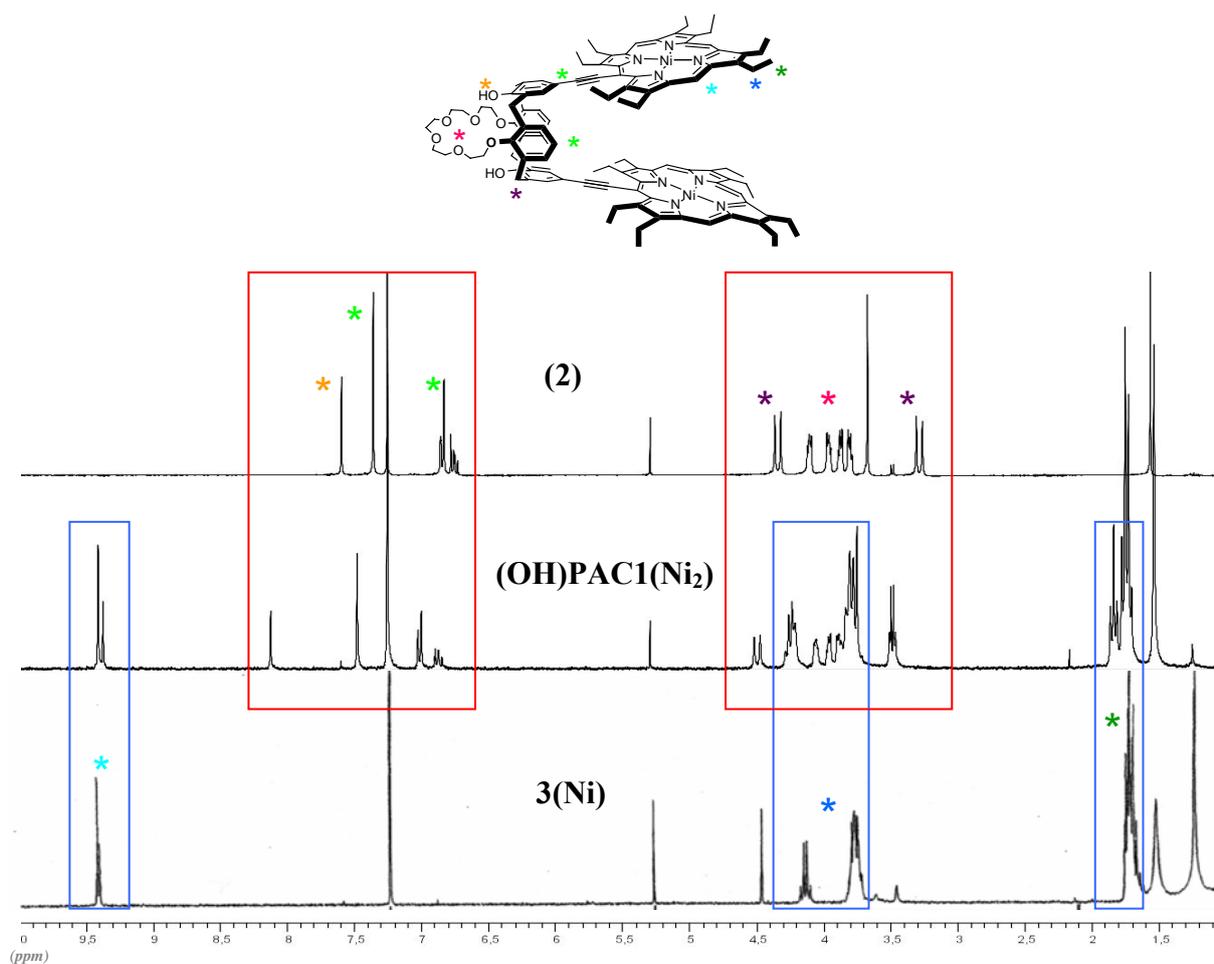


Figure 54 : superposition de spectres RMN du proton pour la bisporphyrine de nickel (OH)PAC1(Ni₂) et ses précurseurs calixarène (2) et porphyrinique 3(Ni)

Au centre se trouve le spectre de la bis-porphyrine de nickel **(OH)PAC1(Ni₂)**, on peut aisément distinguer la partie porphyrinique dont les signaux sont représentés dans les encadrés bleus et la partie calixarène, encadrée en rouge. De gauche à droite on retrouve les signaux des protons *méso* (deux singulets) dans lesquels se différencient les deux protons aux extrémités et les quatre protons latéraux. Les signaux de la partie calixarène interviennent ensuite avec les deux fonctions hydroxyles (identiques) puis trois types de protons aromatiques qui se distinguent par leur multiplicité. Les protons *méta* seront identifiés par un singulet sur les groupements phénoliques porteurs des porphyrines et par un doublet pour les autres, doublet associé à un triplet pour les protons *para* correspondants. On retrouve aussi un ensemble de groupements entre 3.1 et 4.6 ppm rassemblant, pour le calixarène : un singulet et une série de signaux identiques pour la couronne (en rose) et deux doublets pour les ponts méthyléniques (en violet), et pour les porphyrines : les signaux des CH₂ éthyliques (en bleu). Les groupements CH₃ apparaissent à l'extrémité droite du spectre.

On notera que la conformation de l'édifice, imposée par le calixarène, est cône, avec deux doublets, ou système AX, pour les protons méthyléniques de l'espaceur. Il en est de même pour l'ensemble des composés préparés. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en solution les atomes d'hydrogène des groupements OH interviennent dans des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygènes de la couronne. Dans les composés per-alkylés, les groupements propyle volumineux permettent d'imposer et figer cette conformation.

Il est important aussi de souligner dans le cas de cet assemblage **(OH)PAC1(Ni₂)** présentant un dihydroxy-calixarène, tout comme pour les autres composés du même type, que seules de très faibles variations des parties du spectre appartenant aux deux précurseurs sont observées. Cette quasi-absence de perturbations traduit un éloignement des porphyrines, probablement imposé par un calixarène qui ne présente pas de déformation géométrique ; il en résulte une quasi-indépendance des chromophores. Seul les groupements OH sont affectés, clairement déblindés. Les liaisons hydrogène avec la partie couronne restant inchangées par rapport au composé de départ, le déblindage ne peut provenir que d'une acidité plus grande, correspondant à la stabilisation de la base conjuguée (phénate) par conjugaison avec les cycles porphyriniques. Cette stabilisation apparente peut permettre d'expliquer des réactions d'alkylation très lentes sur les dérivés di-hydroxy des édifices bis-porphyriniques.

Le caractère extrêmement symétrique des architectures se traduit ici à travers la multiplicité des signaux, notamment ceux des parties aromatiques du calixarène, identiques deux à deux, pour une orientation similaire des porphyrines.

Ces premières constatations faites sur les molécules symétriques permettent de comprendre plus facilement les spectres des assemblages hétéro-porphyriniques.

Le cas des édifices hétéro-métalliques bis-OEP dipropyle :

Dans la figure 55 on représente le spectre d'une diade Zn/H₂ dont une des porphyrines est métallée au zinc (OPr)PAC1(Zn-H₂) (en haut) en y associant ceux de ses homologues bis-porphyrines de zinc (OPr)PAC1(Zn₂) (au centre) et bis-"base libre" (OPr)PAC1(H₄) (en bas).

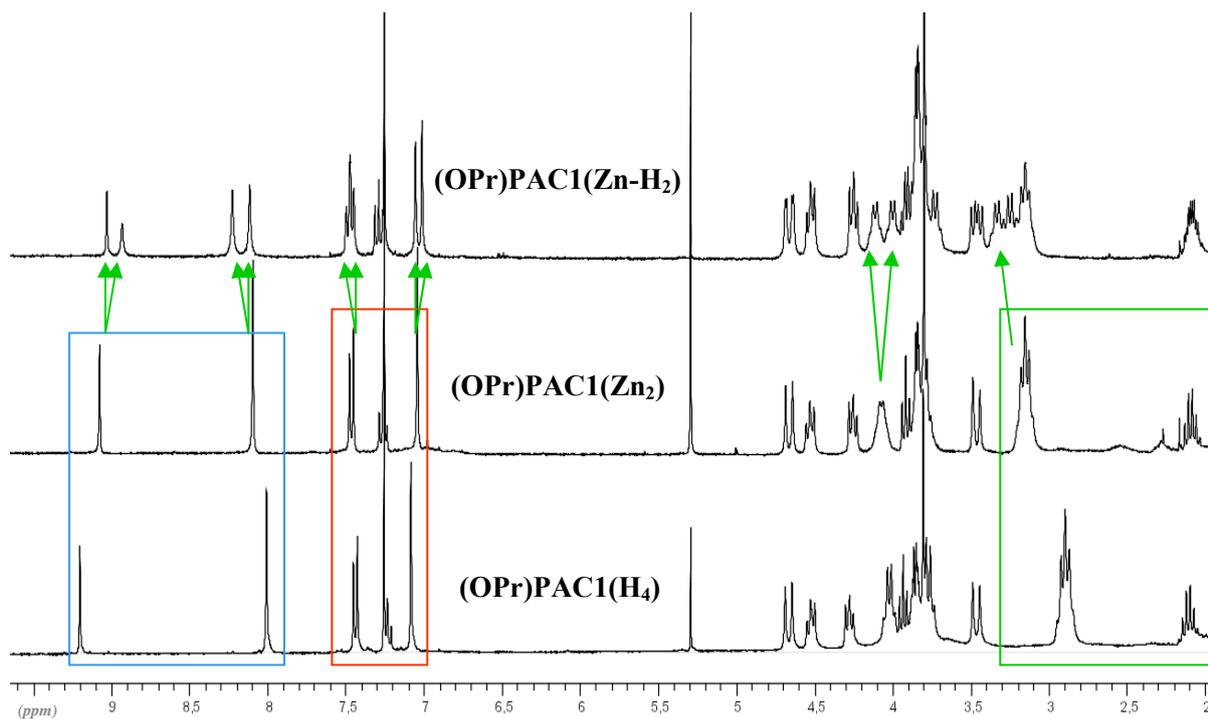


Figure 55 : superposition de spectres RMN ¹H de la diade (Zn-H₂) (OPr)PAC1(Zn-H₂) et ses homologues Zn₂ (OPr)PAC1(Zn₂) et (H₂)₂ (OPr)PAC1(H₄)

On peut constater qu'il n'y a pas d'influence du métal central des porphyrines, le spectre de la bis-porphyrine (Zn₂) est relativement identique à celui de la *base-libre*, et on aurait pu y ajouter celui de la bis-porphyrine de nickel qui lui aussi est similaire. On y retrouve les mêmes déplacements chimiques et multiplicité pour les protons *méso* des porphyrines (encadrés en bleu), aromatiques du calixarène (en rouge) ou encore des chaînes propyle (en vert). Ils sont différents de ceux de la bis-porphyrine de nickel présentée auparavant en raison de la substitution du calixarène par les groupements propyle. Pour le composé non métallé deux singulets pour les protons NH apparaissent à -0.87 et -1.28 ppm.

Une perte de symétrie peut être déduite du dédoublement des signaux des porphyrines et des protons du calixarène à proximité de ces porphyrines. Les variations de la partie inférieure du calixarène sont minimales (au niveau de la couronne ou encore des ponts

méthyléniques, très légèrement dédoublés). La métallation n'a donc pas d'influence sur la géométrie globale des édifices.

Le cas des édifices hétéro-porphyriniques :

La figure suivante présente le spectre de la diade hétéro-porphyrinique dipropylée **(OPr)PAC3(Zn₂)** sur lequel est superposé celui de la porphyrine acétylénique (protégée) de type triaryle **(4)**.

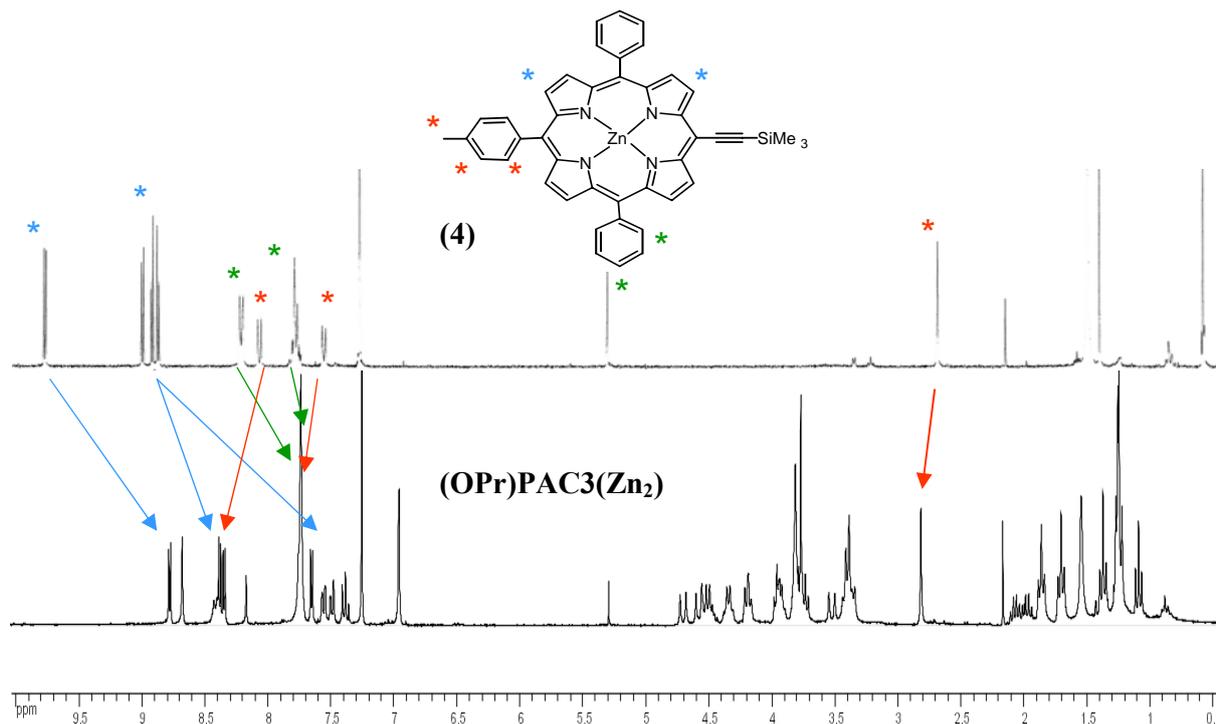


Figure 56 : superposition de spectres RMN du proton pour la bis-porphyrine **(OPr)PAC3(Zn₂) et son précurseur porphyrinique **(4)****

On peut distinguer les pics correspondants à cette partie porphyrinique, indiqué par les flèches colorées. En bleu les différents protons β -pyrroliques, en vert les protons des noyaux phényles, en rouge ceux des noyaux toyles. Le reste des signaux appartient à la seconde porphyrine (OEP) et au calixarène tel que présenté auparavant. L'attribution détaillée sera effectuée à la fin de ce chapitre grâce à une étude RMN en deux dimensions.

Un autre aspect important qui ressort ici est la perte de la symétrie de la molécule dont les répercussions spectrales sont représentées par un dédoublement de nombreux signaux de l'espaceur calixarène reliant les macrocycles. Sont affectés : les signaux des positions *mé*ta (mais pas *para*), les signaux des ponts méthyléniques, ainsi que ceux des chaînes propyles.

Cette fois, des perturbations inter-porphyriniques sont visibles. On peut observer un déplacement général vers la droite (blindage) des signaux de la porphyrine pour les protons β -

pyrroliques et phénylique et un déplacement vers la gauche (déblindage) en ce qui concerne le groupement tolyle. Ceci témoigne d'une proximité suffisante des macrocycles pour qu'ils interagissent en modifiant leurs propriétés spectrales. Chaque porphyrine présente en effet un cône de blindage de part et d'autre de son plan moyen qui influencera le déplacement chimique des protons voisins. On peut ainsi imaginer une disposition cofaciale des porphyrines, légèrement oblique où les groupements aux extrémités (tel que le tolyle) seraient les plus éloignés et se retrouverait alors à l'extérieur des cônes d'anisotropie magnétique, donc déblindés.

Cette proximité accrue des chromophores pourrait être expliquée par un effet de pincement du calixarène, imposé par les groupements propyle sur le bord inférieur. Cette tendance va pouvoir être observée plus en détail dans seconde partie de cette caractérisation à l'aide notamment de la spectroscopie d'absorption UV-Visible.

b) caractérisation UV-Visible

L'ensemble des ligands a également été caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Comme en RMN ^1H leurs spectres seront comparés à ceux des précurseurs porphyriniques qui contribuent de manière majoritaire au spectre des assemblages. Dans un premier temps, il est intéressant de superposer les signatures spectrales du précurseur à celle de différents édifices : métallés ou non, substitués ou non, mono ou bis-porphyriniques, comme le montre la figure suivante.

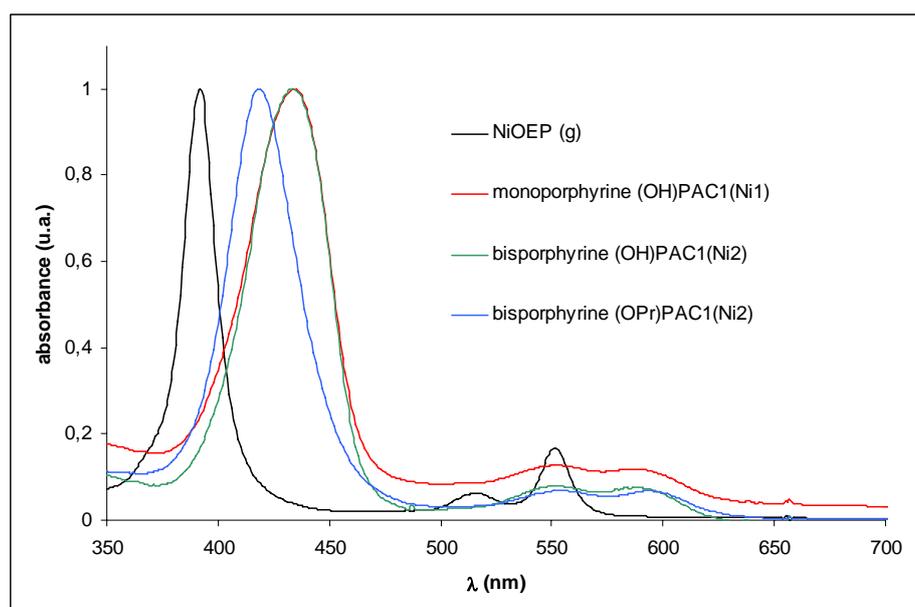


Figure 57 : Superposition des spectres de différents édifices avec celui de la NiOEP

Deux constatations peuvent être faites : de manière générale, un déplacement vers les plus grandes longueurs d'ondes et un important élargissement de la bande de Soret dans les édifices par rapport à celle de la porphyrine non substituée en position méso.

Pour les composés di-hydroxyles (diOH) où le calixarène n'est que partiellement alkylé, il faut souligner que ces caractéristiques spectrales ne sont pas dues à des interactions entre les deux chromophores d'un même ligand puisque le spectre de la mono-porphyrine (en rouge) coïncide fortement avec celui de la bis-porphyrine (vert). C'est également valable pour les composés métallés au zinc ainsi que non métallés. L'éloignement important des porphyrines déjà observé en RMN ^1H pour ce type de composés est donc confirmé ici.

On peut tout de même supposer qu'il existe un couplage excitonique faible, avec des interactions intermoléculaires entre les porphyrines de deux édifices voisins s'intercalant l'une au dessus de l'autre dans la cavité de chaque molécule. Ce qui expliquerait l'élargissement de la bande qui serait due à la flexibilité importante de ces assemblages.

Le déplacement global vers la droite peut être expliqué par l'augmentation de la conjugaison électronique de la porphyrine vers le groupement phénolique du calixarène grâce à la triple liaison les reliant. Cet effet provoquant un déplacement vers le rouge, viendrait alors contrecarrer l'effet d'un couplage excitonique fort qui provoque pour sa part un déplacement vers le bleu. On notera que l'introduction de la seconde porphyrine dans l'édifice, pour des raisons stériques, va forcer la planéité des sous-unités "porphyrine-éthynyl-calixarène". Il en ressort que seules des conclusions portant sur les variations spectrales entre des espèces cofaciales de même nature mais où la variation porte sur le degré d'alkylation du calixarène peuvent être tirées. Sur ce plan, on peut déjà remarquer dans le cas de la bis-porphyrine de nickel dipropylée (en bleu), qu'un couplage apparaît, se caractérisant par un déplacement vers le bleu de la bande de Soret pour un édifice "pincé" du fait de la présence des propyles.

Ces premières comparaisons fournissent déjà quelques informations quant à l'organisation spatiale des deux porphyrines l'une vis-à-vis de l'autre dans nos architectures. D'autres peuvent être réalisées de manière à étudier plus profondément les différences topographiques entre les différents types de composés élaborés.

2. Différences topographiques : influence de la substitution

On s'intéresse maintenant plus précisément à la différence d'interaction entre les chromophores dans nos ligands et les paramètres structuraux qui l'influencent.

En se basant sur une comparaison par spectroscopie UV-Visible (figure 58) on peut effectivement distinguer deux grandes familles d'édifices : avec et sans groupements propyles au niveau du bord inférieur du calixarène.

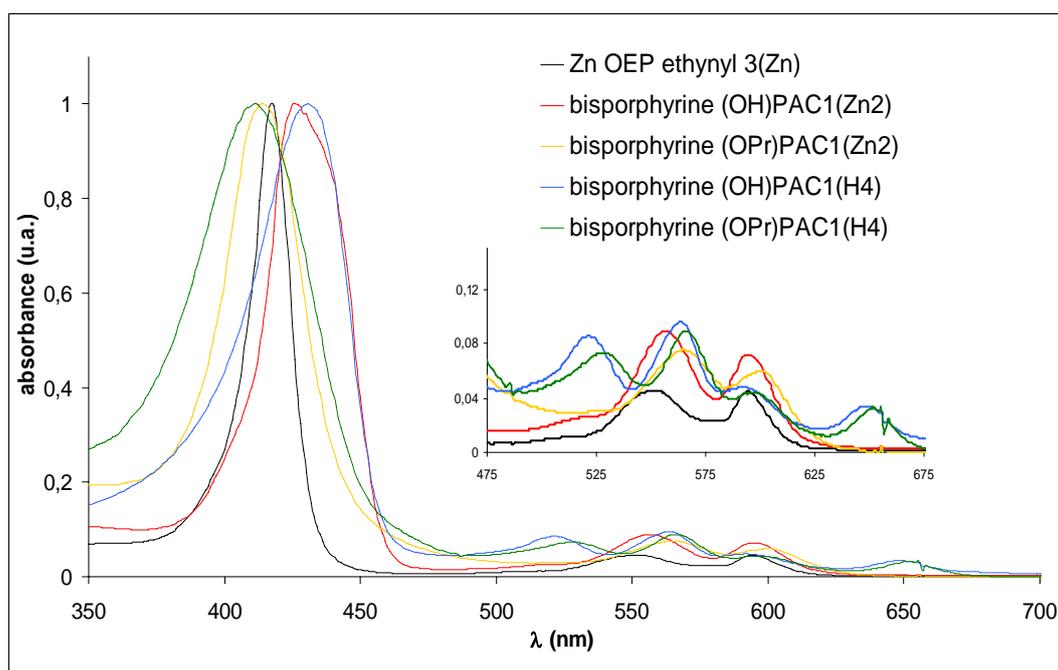


Figure 58 : influence de la substitution du calixarène sur les interactions entre chromophores.

L'ensemble des composés diOH possède une bande de Soret située entre 427 et 433 nm alors que les édifices totalement substitués au niveau du calixarène présentent une telle bande dans les longueurs d'onde plus faibles, entre 413 et 416 nm. Cette différence considérable de longueur d'onde d'absorption (environ 15 nm en moyenne) traduit bien le fait qu'il existe un couplage excitonique plus important dans les composés propylés, signe d'une proximité plus grande des chromophores. On remarquera aussi un déplacement opposé des bandes Q (spectre en bleu et rouge pour les diOH) : elles se retrouvent déplacées vers le rouge lorsque que le calixarène est substitué (en vert et jaune). Elles subissent en effet beaucoup plus les conséquences de l'extension de conjugaison que celles dues au couplage excitonique.

On peut également constater une différence de largeur de bande, très marquée entre les composés métallés ou non. Les assemblages aux porphyrines *base libre* présentent une bande élargie par comparaison avec les métallés. Cet effet est accentué avec le rapprochement supposé des chromophores pour les dipropylés. On peut penser à des interactions supplémentaires entre deux porphyrines *base libre* (liaisons H) et une proximité plus importante.

L'influence de la substitution sur le calixarène peut également être observée en RMN ^1H comme le montre la figure suivante.

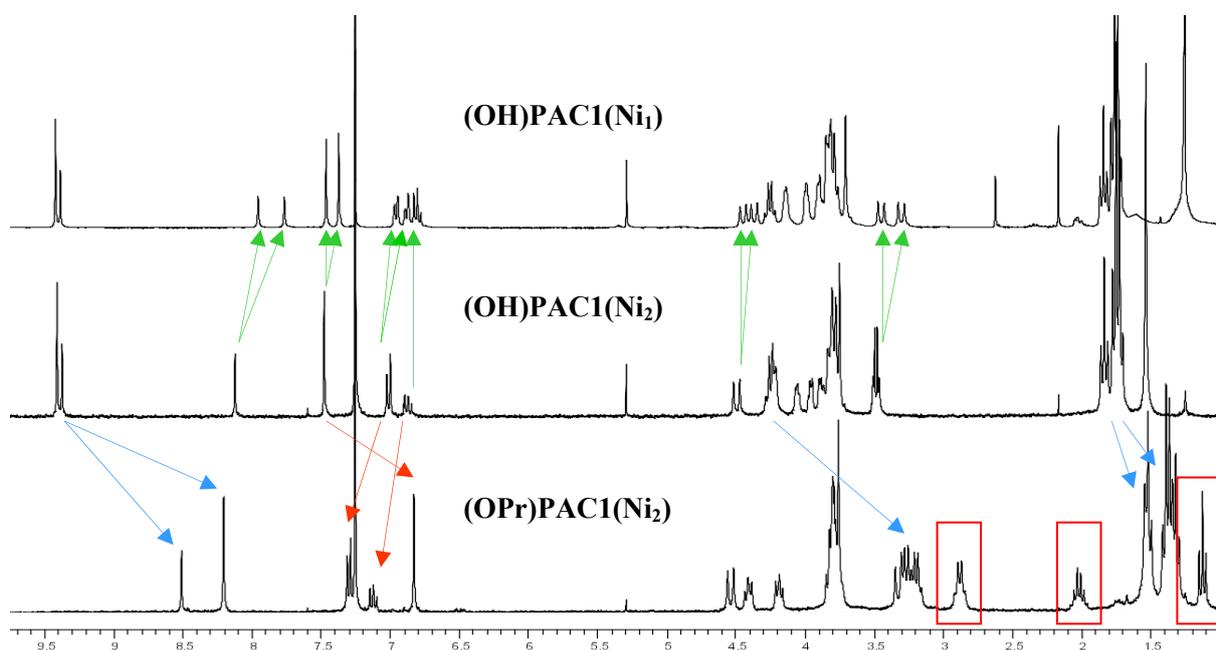


Figure 59 : superposition des spectres RMN ^1H de composés de nickel : (OH)PAC1(Ni₂), (OPr)PAC1(Ni₂) et monoporphyrinique (OH)PAC1(Ni₁)

Au centre se trouve le composé bis-porphyrinique diOH, son homologue propylé est situé en dessous. Les signaux supplémentaires apparaissant pour les groupements propyle sont encadrés en rouge. On observe clairement un déplacement important des signaux de la porphyrine (représenté par les flèches bleues). Des perturbations différentes selon les signaux des protons aromatiques du calixarène peuvent aussi être mises en évidence. Elles traduisent toutes le rapprochement des porphyrines et la déformation de l'espaceur. Elles sont identiques pour tous les composés du même type, métallés au zinc ou *base-libre*. Les protons *méta* sur groupements aryles porteur des porphyrines sont suffisamment proches pour subir le blindage imposé par le groupement aryle du calixarène qui leur est diamétralement opposé. Les protons sur les autres groupements phénoliques se retrouvent déblindés, car ils sont portés par deux

groupements aryles forcés de s'éloigner l'un de l'autre du fait du pincement du calixarène. Cette déformation du calixarène se répercute aussi au niveau des signaux de la couronne sur le bord opposé de ces groupements phénoliques. Ces hypothèses sont en accord avec les déformations observées à l'état solide comme nous le verrons dans la suite de ce document.

D'autres variations spectrales peuvent être soulignées au niveau du calixarène diOH notamment lorsqu'il n'est substitué que par une seule porphyrine. On constate évidemment la perte importante de symétrie causant le dédoublement des signaux indiqué par les flèches vertes. Mais l'aspect important est qu'il n'y a pas de variation majeure des déplacements chimiques dans le composé bis-porphyrinique, ce qui montre bien, encore une fois, l'absence d'interaction entre les chromophores dans les composés diOH.

Cette présentation détaillée des propriétés spectroscopiques nous a permis de mettre en évidence différents cas de figure pour l'organisation spatiale des architectures bis-porphyriniques. Pour une identification plus précise de la géométrie de nos molécules, des informations structurales supplémentaires et peuvent être définies par les analyses cristallographiques ou la RMN en deux dimensions.

3. Aspects structuraux

La structure de nos édifices bis-porphyriniques a été étudiée en détail en solution et à l'état solide.

a) Structure à l'état solide : résolution cristallographique

Des monocristaux du ligand **(OPr)PAC1(Ni₂)** ont été obtenus par diffusion lente de cyclohexane et de traces d'éthanol dans une solution concentrée de cette bis-porphyrine dans le dichlorométhane. Ils ont été analysés par diffraction de rayons X, sur un diffractomètre Stoe IPDS2 à 130 K par les docteurs M. Bonin et K. Schenk. La figure suivante présente deux vues suivant des angles différents de la structure obtenue ; les molécules de solvant (2 molécules de cyclohexane) et les protons sont omis pour des raisons de clarté.

Ces cristaux appartiennent au groupe spatial P2₁/c du système monoclinique. Les paramètres de la maille sont : a=15.2420 Å, b=12.5285 Å, c=60.386 Å, β=96.158°.

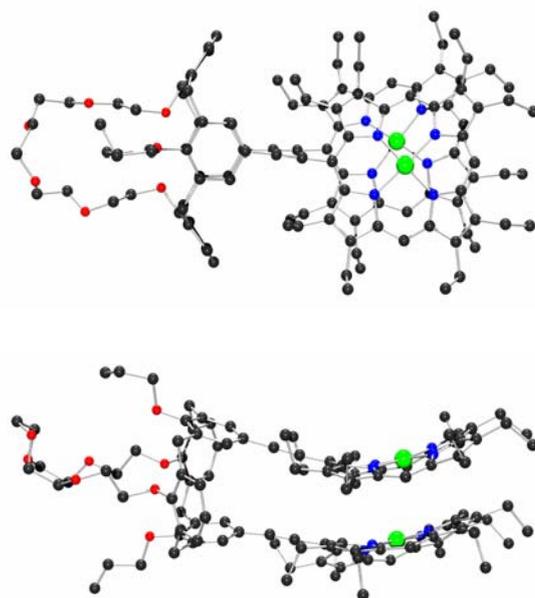


Figure 60 : structure radiocristallographique du ligand (OPr)PACl(Ni₂) de face et de profil

Les deux vues de la structure confirment bien la proximité importante des deux porphyrines maintenues à une distance de Van der Waals de l'ordre de 3.30-3.40 Å et avec pour distance inter-atomique la plus courte, entre les « plans » des macrocycles, de 3.27 Å mesurée entre Ni2 et C40. (le fichier .cif (CCDC-285582) de la structure et le logiciel Mercury[©] permettant de la visualiser sont fournis sur cd-rom en fin de manuscrit).

On notera aussi que les deux cycles porphyriniques adoptent une forme concave similaire ; cette distorsion des plans peut être expliquée par des interactions d'empilement dans la maille où les porphyrines de deux molécules voisines se disposent perpendiculairement. L'empilement cristallin, dans la maille élémentaire est représenté ci-dessous.

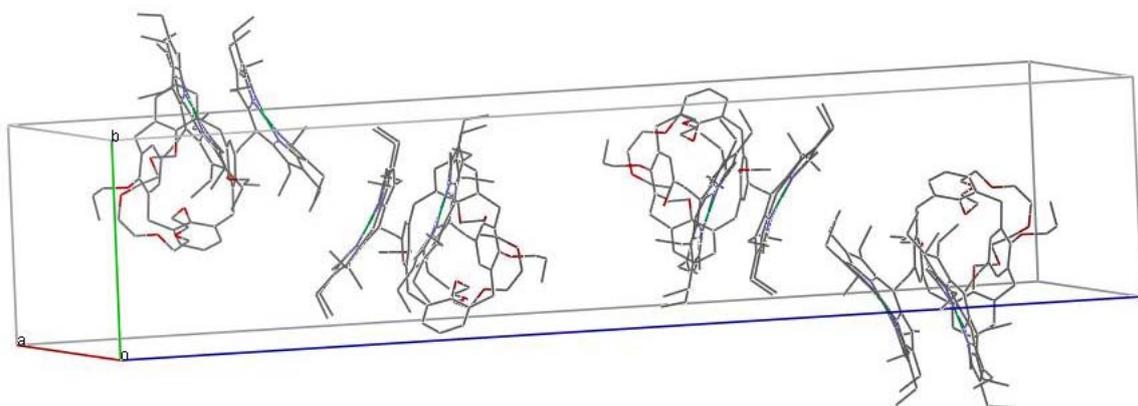


Figure 61 : maille cristalline élémentaire selon laquelle cristallise le composé (OPr)PACl(Ni₂)

Elles restent cependant cofaciales, très légèrement décalées, sans perturber la symétrie des noyaux phénoliques du calixarène (appréciable selon la vue « du dessus » des porphyrines, figure 60).

Une déformation (symétrique) importante du cône du calixarène apparaît également, avec un pincement des groupements phénoliques porteurs des porphyrines, imposé par l'agrégation de celles-ci. Ces groupements aryle présentent en effet un angle dièdre de 21.5° (appréciable sur la vue « de côté »). La cavité interporphyrinique est de ce fait plus large au niveau des positions *méso* reliées au calixarène par le lien rigide éthyne, avec une distance les séparant de 4.04 \AA . Ces déformations de l'espaceur sont en accord avec les variations de déplacements chimiques observés précédemment en RMN du proton pour ce dérivé.

La compacité importante de notre édifice est évidente lorsqu'on le compare avec la structure à l'état solide obtenue pour un des premiers composés de type Pacman développés au laboratoire par D. Jokic et représentée dans la figure suivante.

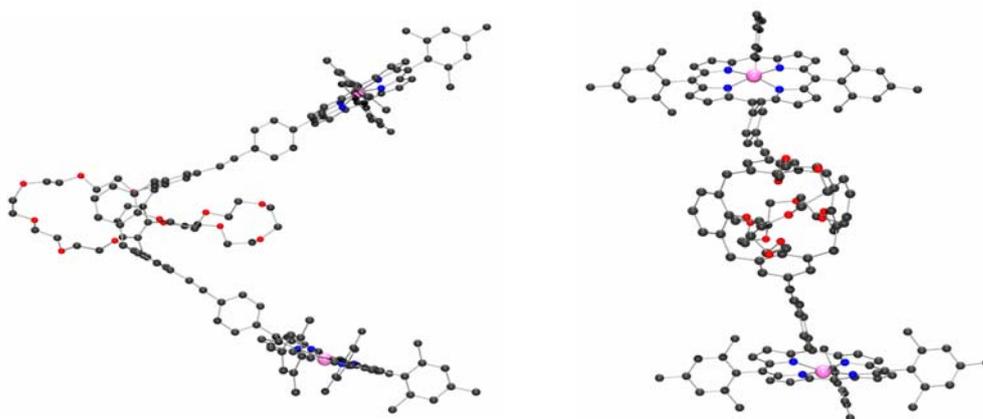


Figure 62 : structure cristallographique d'une bisporphyrine à espaceur calixarène « première génération »

Ici la conformation est 1,3-alternée et l'encombrement imposé par la chaîne polyéther entre les porphyrines est important. De ce fait aucune déformation n'est observée pour les porphyrines, trop éloignées pour interagir, avec une distance *méso-méso* de 16.7 \AA .

La distance *méso-méso* est une donnée fréquemment utilisée pour l'analyse des interactions inter-chromophoriques dans les édifices de type Pacman rigides. Les valeurs reportées dans la littérature s'étendent de 3.80 \AA pour une bis-étioporphyrine *base-libre* à espaceur biphenylène à 6.33 \AA avec un espaceur dibenzothiophène.⁵¹

Ce que la structure de notre composé (**(OPr)PAC1(Ni₂)**) met en évidence, c'est donc la compacité des architectures, avec une distance inter-porphyrinique minimisée grâce à la nature flexible de l'espaceur calixarène. Il subit aisément des déformations tout en maintenant les macrocycles tétrapyrroliques superposés dans une orientation cofaciale presque parfaite.

Cependant il est très important de pouvoir confirmer le maintien de ces caractéristiques physiques en solution. C'est ce qui va être présenté dans cette dernière partie du chapitre.

b) Structure en solution : résolution par spectroscopie RMN 2D du proton

Cette dernière partie est consacrée à la caractérisation structurale en solution de l'édifice hétéroporphyrinique (**OPr**)PAC3(**Zn**₂). La structure différente des porphyrines dans l'édifice permet en effet d'observer des interactions en ROESY 1H, contrairement aux édifices à symétrie C_{2V} préparés par ailleurs. En ce qui concerne les Pacman et diades hétérométallées, elles ne présentent pas de signaux porphyriniques suffisamment distincts pour exploiter clairement les interactions entre ces chromophores.

Cette étude RMN bidimensionnelle permet d'observer des corrélations à travers l'espace entre les protons de différents groupements relativement proches dans notre édifice. C'est ainsi qu'elle permet d'attribuer dans un premier temps l'ensemble des signaux du spectre pour ce composé dont la signature est la plus complexe et la plus délicate à interpréter dans ces travaux. Elle fournit de plus des informations précieuses sur l'organisation spatiale de notre structure.

Dans l'expérience ROESY, l'échange de l'aimantation pendant le temps de mixage se base sur l'effet Overhauser nucléaire. L'aspect du spectre se traduit par le spectre 1D sur la diagonale et des signaux croisés pour la proximité scalaire auxquels s'ajoutent les corrélations à travers l'espace. Le spectre ROESY du ligand est représenté sur la figure 64.

Dans le spectre 1D, les protons CH₃ du groupement tolyle sont facilement identifiables : un singulet qui intègre pour trois protons à 3.04 ppm, il sert de point de départ à l'attribution complète des signaux. Celle-ci ne sera pas développée ici, seul l'assignation de chaque signal sur le spectre 1D sera dévoilée dans la figure 63.

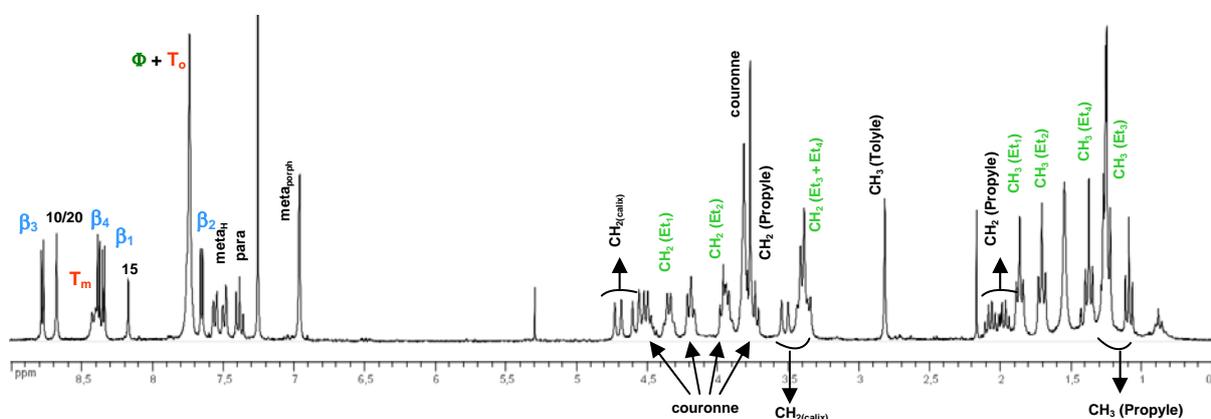


Figure 63 : spectre RMN ¹H 1D du composé (OPr)PAC3(Zn₂), 300 MHz, CHCl₃

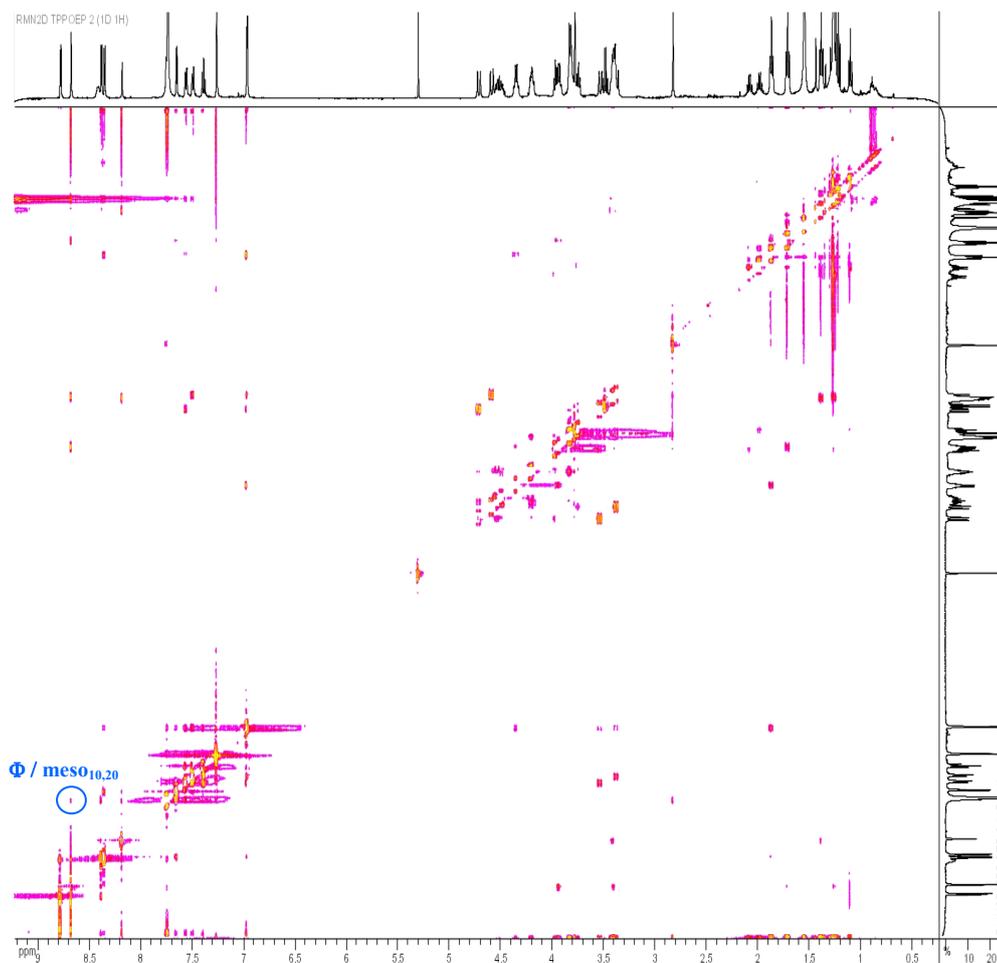


Figure 64 : spectre RMN ^1H 2D ROESY du composé (OPr)PAC3(Zn_2) 500 MHz, CDCl_3 , 298K

L'étude du composé par ROESY permet, outre l'attribution complète des résonances des deux porphyrines distinctes, l'observation de corrélations entre les deux chromophores, confirmant ainsi leur proximité dans l'espace. Sur la figure ci-dessous sont représentées les corrélations les plus significatives fournies par l'expérience ROESY.

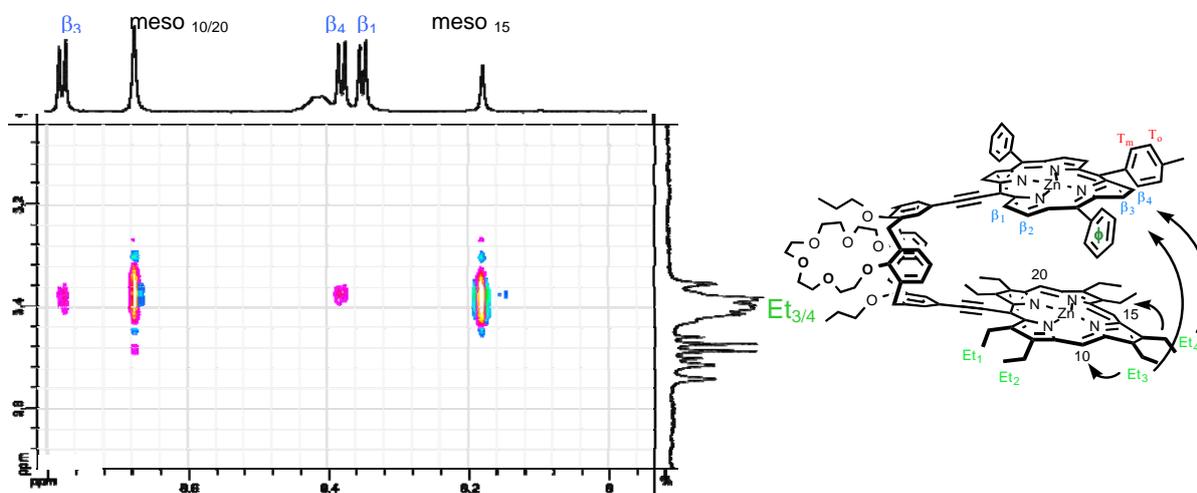


Figure 65 : Agrandissement de la zone aromatique/alkyles ROESY ^1H , (OPr)PAC3(Zn_2), 500 MHz, CDCl_3

Ce spectre témoigne d'une remarquable adéquation entre la structure en solution et celle en phase solide obtenue pour le dérivé de nickel. Toute corrélation attendue à partir de la structure obtenue au préalable sur l'édifice homo-porphyrinique est effectivement observée dans le spectre ROESY. Les corrélations identifiées entre les groupements éthyle de l'octaéthylporphyrine et les protons β -pyrroliques de la porphyrine substituée en méso représentées notamment sur le zoom de la figure 65, et celles entre les signaux des deux groupements phényle avec les protons *méso* 10 et 20, remarquables sur le spectre figure 64 (en bleu) confirment la disposition face à face et la proximité des deux porphyrines. D'autre part ces interactions symétriques justifient de l'existence d'un plan de symétrie comprenant les deux liens acétyléniques. Une certaine symétrie dans l'organisation des chromophores est donc établie, sans décalages significatifs des porphyrines rappelant les agrégats J.

IV. CONCLUSION :

Cette présentation détaillée de la caractérisation de nos molécules bisporphyriniques nous a permis de mettre en évidence, puis d'étudier plusieurs cas de figure pour leur agencement spatial. Les résultats des différentes méthodes physico-chimiques employées : RMN, spectroscopie UV-Visible, radiocristallographie, convergent et montrent bien une organisation structurale globale, compacte dans laquelle les deux porphyrines sont maintenues cofaciales quelque soit leur nature. En phase solide ou en solution, la préorganisation recherchée dans nos édifices est non seulement atteinte, mais la flexibilité contrôlée de notre espaceur est aussi démontrée. Une déformation imposée et contrôlée par la substitution du calix[4]arène permet effectivement de modifier l'espacement des chromophores. C'est ainsi que des interactions plus ou moins importantes entre les porphyrines ont pu être mis en évidence. Il est alors très intéressant d'élargir nos recherches vers des études plus poussées de la réactivité des architectures vis-à-vis de stimuli externes pour mieux comprendre leurs degrés de libertés restreints et leurs influences, et ainsi explorer leurs propriétés. On verra que le composé Pacman bis-nickel dont nous avons obtenu la structure, ne permettant pas d'expérience RMN en deux dimensions, présente des propriétés électrochimiques remarquables qui feront l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU COMPORTEMENT REDOX D'UN EDIFICE BISPORPHYRIQUE COMPACT (OPr)PAC1(Ni₂)

CHAPITRE IV

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU COMPORTEMENT REDOX D'UN EDIFICE BISPORPHYRIQUE COMPACT (OPr)PAC1(Ni₂)

I. INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré aux études physico-chimiques qui ont été menées sur l'édifice (OPr)PAC1(Ni₂), particulièrement compact, pour lequel nous avons eu la chance de pouvoir obtenir la structure en phase solide. Pour plus d'information sur son organisation et comportement en milieu organique, ses propriétés rédox ont été étudiées par la combinaison de deux types de méthodes analytiques : l'électrochimie et la spectroscopie (UV-Visible et IR proches). Ce chapitre se partagera en deux parties complémentaires, avec dans un premier temps l'étude du comportement de (OPr)PAC1(Ni₂) face à une variation de potentiel en électrochimie et spectro-électrochimie UV-visible, et dans un deuxième temps son oxydation chimique suivie par spectroscopie UV-visible et IR proche. Pour commencer, quelques points importants de l'électrochimie des porphyrines sont rappelés.

II. ELECTROCHIMIE :

1. A propos de l'électrochimie des porphyrines

Les porphyrines sont au cœur de nombreux processus naturels mettant en jeu des transferts d'électrons (photosynthèse, chaîne respiratoire, détoxification de composés endogènes, ...). Afin de mieux comprendre les mécanismes de ces différents processus redox impliqués, de nombreuses études électrochimiques ont été effectuées sur des dérivés porphyriniques, et autres modèles synthétiques de systèmes biologiques. Ainsi, certaines caractéristiques physico-chimiques naturelles de ces macrocycles ont été identifiées, et plus généralement des relations entre leur structure et leur activité rédox ont pu être établies.¹⁷⁰

a) les bases libres :

Les porphyrines bases libres en milieu non aqueux peuvent être oxydées en deux étapes monoélectroniques et réversibles conduisant successivement à un mono(radical-cation) puis un dication. En réduction, les deux premières étapes monoélectroniques et réversibles permettent l'obtention du radical monoanion, puis du dianion. Deux autres étapes

de réduction se produisent à des potentiels très négatifs (-2 et -3V par rapport au ferrocène) ; en milieu anhydre et aprotique elles correspondent à des échanges monoélectroniques et réversibles ; elles sont multiélectroniques et irréversibles dans les autres conditions.

Des études systématiques, associant électrochimie et spectroscopie UV/ Visible, ont permis de localiser les transferts électroniques :

- en réduction : l'électron est transféré au système π du macrocycle
- en oxydation : l'étape initiale du transfert électronique implique les doublets non liants des atomes d'azote pyrroliques.

b) les métallo-porphyrines :

Deux types principaux de comportement redox peuvent être distingués pour les métallo-porphyrines, selon la nature du métal complexé par le macrocycle.

Le premier type correspond aux métallo-porphyrines dont le métal est électro-inactif (Zn(II), Mg(II), Cd(II), Pd(II),...). L'oxydation et la réduction impliquent alors le macrocycle tétrapyrrolique uniquement (comportement analogue aux *bases libres*).

Le second type correspond aux métalloporphyrines comportant un métal électro-actif (Fe(III), Co(II), Mn(II), ...). Les réductions ou les oxydations peuvent alors intervenir aussi bien sur le métal que sur le ligand. Avec le fer et le cobalt par exemple, plusieurs changements du degré d'oxydation du métal sont souvent observés. Ces étapes monoélectroniques et réversibles précèdent en général celles du ligand, dans un ordre suivant l'énergie croissante à appliquer pour les transferts successifs.

c) quelques règles empiriques :

Des études de Führhop¹⁷⁰ sur des octaéthyl-porphyrines métallées il ressort que :

- la différence $E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}}$ est une constante de valeur 2.25 +/- 0.15 V.
- la différence $E_{\text{ox2}} - E_{\text{ox1}}$ est une constante de valeur 0.3 +/- 0.1 V.
- la différence $E_{\text{red1}} - E_{\text{red2}}$ est une constante de valeur 0.4 +/- 0.1 V.
- les transferts d'électrons sur les métaux électro-actifs interviennent toujours entre la première étape de réduction et la première étape d'oxydation.

Les valeurs des potentiels redox mesurés dépendent de divers facteurs, liés soit à la porphyrine elle-même, soit à son environnement, notamment :

- la nature des substituants en position β ou *méso*: avec des substituants électrodonneurs, l'oxydation du macrocycle est facilitée et sa réduction plus difficile. Des effets inverses sont observés avec les substituants électroattracteurs (CN, Cl, Br, Py⁺, ...).

- la présence de coordinants axiaux sur le métal : Le nombre, et le caractère électrodonneur ou électroaccepteur de ces ligands axiaux entrent en jeu. Moins le ligand axial est basique, plus la métalloporphyrine est facile à réduire et difficile à oxyder.
- la nature du solvant : Elle a seulement pour conséquence le déplacement des potentiels redox mesurés et reste en général sans influence sur le mécanisme du transfert électronique à l'électrode (à l'exception de présence d'eau résiduelle).

2. Comportement électrochimique de (OPr)PAC1(Ni₂)

Les études électrochimiques ont permis de déterminer les potentiels rédox et le nombre d'électrons échangés au cours des transferts de charge. Ces paramètres nous permettent d'étudier la communication entre les deux parties porphyriniques dans nos assemblages par comparaison avec ceux du précurseur porphyrinique (Ni)OEP et du synthon (Ni)OEP acétylénique. Les méthodes employées sont la voltampérométrie stationnaire (VS) et la voltampérométrie cyclique (VC). Elles se distinguent entre elles par des modalités différentes sur le plan instrumental et sont complémentaires.

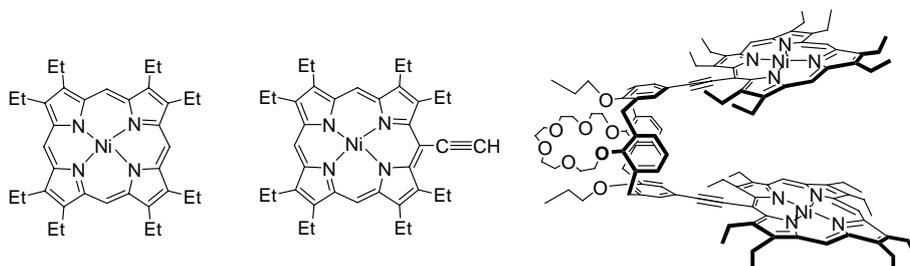


Figure 66 : molécules étudiées par électrochimie

a) Conditions opératoires :

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) en milieu CH_2Cl_2 dans une cellule classique à trois électrodes. Une électrode de travail (ET) constituée par un disque tournant en carbone vitreux ($\phi=3\text{mm}$, Radiometer Copenhagen EDI101T), une électrode auxiliaire : un fil de Pt, et une électrode de référence, en milieu aqueux, du type Ag/AgCl saturé. L'électrode de référence est séparée de la solution par un verre fritté de faible porosité. La cellule est connectée à un potentiostat PGSTAT20 (Autolab), piloté par le logiciel GPSE. Le sel de fond employé est Bu_4NPF_6 (0.1 M), Le domaine d'électroactivité du milieu est compris entre -2,4V et +1,4V par rapport au couple ferricinium/ferrocène (Fc^+/Fc). La solution d'étude était dégazée par un courant d'argon avant toutes les mesures, et pendant celles-ci un courant d'argon est maintenu en surface. L'ajout de ferrocène, en fin de manipulation, permet de repérer tous les potentiels mesurés par rapport à celui du

couple Fc^+/Fc (+0,40V/Ag-AgCl) comme le préconise l'IUPAC. Le cobaltocène est aussi utilisé comme référence interne, pour certaines mesures de ce travail.

b) Etude par voltampérométrie stationnaire :

Dans cette méthode, le dispositif d'électrode indicatrice tournante nous permet d'opérer en régime de diffusion convective stationnaire. Ainsi il n'y a pas de contribution du transfert de masse des espèces du système Red/Ox par diffusion à l'efficacité du transfert de charge. L'utilisation de la diffusion stationnaire impose la réalisation d'un balayage de potentiel relativement lent. La vitesse de rotation de l'électrode de travail est égale à 2000 tr/min et la vitesse de balayage en potentiel est fixée à 0.01 V/s.

Le tableau 2 présente le nombre d'électrons échangés et les potentiels de demi-vague obtenus.

espèce	$E_{1/2}$ (V/ Fc^+/Fc)	pen- te (mV/u.log)	Nbre d'électrons	ΔE_{red}^{ox} ($E_{ox1}-E_{red1}$)
NiOEP	-1,90	70	1	2.21
	+0,31	60	1	
	+0,96	65	1	
éthynyl NiOEP	-1.84	60	1	2.18
	+0.34	75	1	
	+0.90	85	1	
(OPr)PAC1(Ni ₂)	-1.88	75	2	2.02
	+0.14	65	1	
	+0.39	65	1	
	+0.89	80	2	

Tableau 2 : résultats de voltampérométrie stationnaire, CH₂Cl₂ + 0.1 M Bu₄NPF₆

Dans l'ensemble des mesures, la seconde réduction attendue n'a pas été étudiée car elle intervient dans la zone d'électro-activité du milieu. La valeur de la pente rend compte de la réversibilité du système. Pour un processus réversible à n électron(s), une valeur de 60/n est attendue. La valeur ΔE_{red}^{ox} mesure quant à elle, la différence entre le potentiel de demi vague de la première étape d'oxydation et de la première étape de réduction. Cette valeur peut être associée à la différence d'énergie des orbitales HOMO et LUMO des systèmes porphyriniques. Elle peut ainsi être corrélée à l'énergie de la plus grande longueur d'onde des bandes Q du spectre d'absorption UV-Visible. Nous pouvons constater une bonne adéquation de nos valeurs avec celles attendues selon les règles empiriques émises par Führop.

Les premières observations à faire concernent les deux porphyrines de référence. Le comportement électrochimique des deux précurseurs ne diffère que légèrement, avec une étape de réduction monoélectronique à -1.90 V/ Fc^+/Fc pour NiOEP alors qu'elle se situe à -1.84

$V_{/Fc+/Fc}$ pour l'éthynyl NiOEP. Toutes deux présentent deux étapes d'oxydation monoélectroniques à 0.31 et 0.96 $V_{/Fc+/Fc}$ pour NiOEP et 0.34 et 0.90 $V_{/Fc+/Fc}$ pour l'éthynyl NiOEP. La porphyrine substituée par la fonction acétylénique présente une première réduction plus facile (de 60 mV) ainsi qu'une première oxydation un peu plus difficile (de 30mV). Ces perturbations peuvent être expliquées par l'extension de la délocalisation des électrons π avec modification de la différence d'énergie des orbitales frontières qui se confirme avec un ΔE_{red}^{ox} plus faible. De la même manière l'écart entre les deux oxydations est diminué dans le cas de l'éthynyl NiOEP, indiquant que la substitution a également un effet faible mais réel sur l'énergie de couplage des deux électrons dans la HOMO. Plus concrètement, cette diminution peut être expliquée par une déstabilisation du second électron (une répulsion plus importante entre les deux électrons).

Comparé aux comportements des deux précurseurs porphyriniques, trois étapes d'oxydation sont observées pour le composé bisporphyrinique **(OPr)PAC1(Ni₂)**. Les deux premières sont monoélectroniques et la suivante diélectronique. Ces deux premiers signaux d'oxydation à 0.14 et 0.39 $V_{/Fc+/Fc}$ correspondent vraisemblablement à une même transformation rédox intervenant au niveau des deux porphyrines de l'édifice, à savoir leur première oxydation. La somme des courants des deux signaux égale en effet le courant de la seconde oxydation située à 0.89 $V_{/Fc+/Fc}$. Il semblerait alors que l'une des deux porphyrines est plus facilement oxydée dans l'édifice et que son oxydation rende ensuite celle de sa voisine légèrement plus difficile, comme le confirme le ΔE_{red}^{ox} , beaucoup plus faible pour **(OPr)PAC1(Ni₂)**. Pour la troisième vague correspondant à la seconde oxydation il n'apparaît pas d'interaction entre les porphyrines. Elle n'est pas perturbée par rapport à celle des précurseurs porphyriniques puisqu'elle est diélectronique, les deux porphyrines s'oxydent à un même potentiel. Il en est de même pour la première réduction qui a lieu à un potentiel identique pour les deux macrocycles.

L'existence de deux signaux de première oxydation des porphyrines distincts dans l'édifice **(OPr)PAC1(Ni₂)** démontre qu'il y a bien une interaction entre ces deux macrocycles en raison de leur proximité. Cependant, il nous reste à élucider la raison pour laquelle cet effet ne s'exerce pas sur leur seconde oxydation (et sur leur première réduction). La voltampérométrie cyclique est un bon moyen pour mettre en évidence les éventuelles transformations de la molécule et elle nous permet également de confirmer ces premières observations.

c) Etude par voltampérométrie cyclique :

Le dispositif d'électrode indicatrice est immobile, les voltampérogrammes sont obtenus en régime de diffusion naturelle pure. Ils dépendent de la vitesse de balayage de potentiel, laquelle peut être rendue très élevée. Ainsi le balayage de potentiel aller-retour permet d'apprécier le degré de réversibilité du système et de étudier les différents mécanismes impliqués (notamment la nature de la transformation associée au transfert de charge s'il y a lieu). Les mesures par voltampérométrie cyclique ont été enregistrées pour des vitesses de balayage en potentiel variant entre 10 V/s et 5 mV/s. Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau suivant pour une vitesse de balayage de 0.1V/s.

espèce	E^0 V/ F_c^+/F_c	ΔE_p mV	Nbre d'électrons	ΔE_{red}^{ox} ($E_{ox1} - E_{red1}$)
NiOEP	-1,91	70	1	2.19
	+0,28	65	1	
	+0,86	70	1	
éthynyl NiOEP	-1,81	80	1	2.15
	+0,34	60	1	
	+0,86	75	1	
(OPr)PAC1(Ni ₂)	$E_p = -2.41$	-	-	1.96
	-1.82	70	2	
	+0.14	60	1	
	+0.38	60	1	
	+0.85	65	2	

Tableau 3 : résultats de voltampérométrie cyclique, 0.1V/s, CH₂Cl₂ + 0.1 M Bu₄NPF₆

Observations :

Pour le précurseur NiOEP on peut estimer que, dans leur ensemble, les processus d'échanges électroniques sont réversibles avec un ΔE_p proche de 60 mV (avec un maximum de 70mV) pour des échanges monoélectroniques. Par contre pour l'éthynyl NiOEP on ne peut pas considérer la même chose, avec une dégradation partielle après chaque transfert d'électron. On observe effectivement des ΔE_p successifs de 60, 75 puis 80 mV en commençant un balayage à 0V en oxydation du voltampérogramme. Pour l'étude des variations de potentiel rédox à différentes vitesses de balayage en potentiel on se basera alors sur des comparaisons avec la référence NiOEP, stable quelque soit le nombre de balayages effectués. Elle a un comportement globalement identique à celui du précurseur acétylénique.

On notera ici aussi l'existence d'une première oxydation des porphyrines dédoublée dans l'édifice (OPr)PAC1(Ni₂). Monoélectroniques et réversibles, chacune des deux étapes témoigne de la perturbation des orbitales frontières des macrocycles. Elle est plus prononcée dans cette étude avec un ΔE_{red}^{ox} de 1.96 V/ F_c^+/F_c , signe de leur proximité importante dans

l'édifice (initialement et avant toute transformation rédox). D'autre part leur interaction change avec le degré d'oxydation atteint par chaque macrocycle puisqu'une seule des deux porphyrines a sa première oxydation favorisée et que par la suite celle de sa voisine est défavorisée. De plus, pour leur seconde oxydation, elles ont un comportement identique, avec un même potentiel rédox. On peut donc émettre l'hypothèse que le degré d'oxydation des porphyrines joue sur leur proximité.

La figure 67 témoigne de la communication entre les deux porphyrines. On y distingue clairement le dédoublement (sur la courbe en rouge) pour la première oxydation de la porphyrine de nickel lorsqu'elle est incluse dans l'édifice bisporphyrinique **(OPr)PAC1(Ni₂)** comparé à sa réponse électrochimique, dans les mêmes conditions expérimentales, lorsqu'elle est isolée sous la forme NiOEP (représentée en noir).

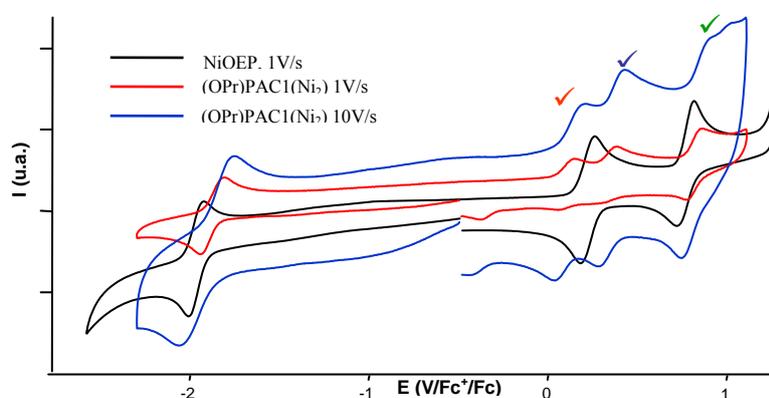


Figure 67 : voltampérogrammes obtenus pour **(OPr)PAC1(Ni₂)** ($1.9 \times 10^{-4} \text{ M}$) et NiOEP ($3.7 \times 10^{-4} \text{ M}$)

Interprétations proposées :

Pour **(OPr)PAC1(Ni₂)** la formation du premier radical cation a lieu à un potentiel moins positif que celui de NiOEP, plus positif pour le second. Cette première oxydation facilitée pourrait s'expliquer par la densité électronique plus importante dans le ligand. L'obtention du bis(radical-cation) se fait ensuite plus difficilement en raison de la proximité entre l'espèce neutre à oxyder et le premier radical (effet électrostatique) et de leur interaction accrue au travers d'un empilement aromatique.

Dans l'état bis(radical-cation) les répulsions électrostatiques entre les macrocycles porphyriniques chargés engendrent une modification de la géométrie de la molécule via une déformation de la charnière calixarène afin d'écartier les porphyrines et limiter leur interaction électrostatique. Ceci explique ensuite l'absence de perturbation de leur seconde oxydation, qui génère l'espèce tétracationique, la dernière étape d'oxydation. Cette étape correspond donc à un processus réversible à deux électrons, avec un comportement des macrocycles totalement indépendant.

L'ensemble des phénomènes observés à travers ces premières études électrochimiques est résumé de manière schématique dans la figure suivante. On peut ainsi bien distinguer deux états de notre *bouche moléculaire* : avec les mâchoires fermées puis ouvertes.

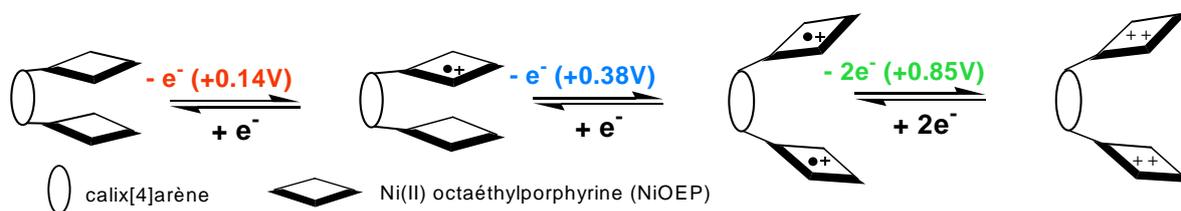


Figure 68 : représentation schématique du mouvement moléculaire électro-induit dans le ligand (OPr)PACI(Ni₂) (les codes couleurs renvoient aux vagues observées sur la figure précédente)

Entre la formation du di-radical cation (+0.38V) et la formation du tétracation (+0.85V) il existe une différence de potentiel de l'ordre de 0.5 V et l'éclatement progressif de la vague à +0.85V témoigne que le mouvement d'ouverture est de moins en moins complet lorsque la vitesse de balayage augmente de 1 à 10 V/s. Une première approximation situe donc le temps nécessaire à l'ouverture complète de la mâchoire entre 0.05 et 0.5 s qui sont les temps nécessaires pour parcourir 500 mV respectivement à 10 V/s et à 1 V/s.

Confirmations :

Il reste encore à élucider certains aspects de ce mécanisme de déformation, l'analyse de son évolution, du comportement de la molécule dans différentes conditions expérimentales, au travers, notamment de l'influence de la vitesse ou encore du domaine de balayage en potentiel. Chaque étape redox a été analysée sur un ensemble de vitesses, à une échelle restreint de potentiels, permettant d'étudier la réversibilité de chaque transfert. L'évolution des voltampérogrammes permet de suivre le cours des transformations et ainsi de renforcer notre théorie de variation de la distance inter-porphyrines influencée par leurs charges respectives.

- Influence de la vitesse de balayage :

L'ensemble des réponses électrochimiques à différentes vitesses de balayage sur la totalité du domaine d'électroactivité exploitable pour l'édifice (OPr)PACI(Ni₂) se trouve en annexe. Sur les voltampérogrammes de la figure 67 l'influence de la vitesse de balayage se traduit tout d'abord au niveau de la seconde oxydation des porphyrines. On observe un dédoublement du pic anodique à plus grande vitesse (10V/s). Il semblerait que l'on atteigne la vitesse d'ouverture de la mâchoire et que la cinétique de la quatrième oxydation soit plus lente que la vitesse de balayage. Les porphyrines sont encore suffisamment proches pour interagir lorsque le potentiel de leur seconde oxydation est atteint. Par contre elles se retrouvent

suffisamment éloignées lors du balayage retour ce qui explique qu'un seul pic cathodique est observé pour leur réduction.

Le second aspect important est l'évolution de la réversibilité du système. On constate clairement que les vagues cathodiques des étapes de première oxydation sont mal définies à faible vitesse (1V/s, en rouge) et qu'elles apparaissent bien plus symétriques par rapport à leurs vagues anodiques respectives lorsque l'on utilise de plus grandes vitesses de balayage (10V/s, en bleu). Cette perturbation de la réversibilité peut être expliquée par l'existence de phénomènes de dépôt des espèces chargées positivement sur l'électrode de travail. Ces effets sont moins présents à grande vitesse de balayage car le temps d'électrolyse est plus réduit.

Cette déposition expliquerait d'autre part l'existence du pic de réduction vers 0.4 V/ Fc^+/Fc , au cours du balayage cathodique. Il correspondrait alors à un pic de redissolution/réduction de l'espèce adsorbée lorsque l'on applique une surtension suffisante. Ce pic de redissolution est moins important à plus grande vitesse de balayage, ce qui est cohérent avec notre interprétation.

- Influence du domaine de balayage :

En limitant le domaine de balayage à un potentiel plus restreint en oxydation de manière à étudier chaque étape rédox successivement, on peut prévoir l'influence individuelle de chacun de ces transferts d'électron sur la réponse électrochimique globale de notre composé.

La figure 69 représente les voltampérogrammes obtenus après la première ou après les deux premières oxydations des porphyrines dans la molécule **(OPr)PAC1(Ni₂)**. Le balayage s'effectue toujours jusqu'à la première réduction de manière à s'assurer que l'on n'a plus d'espèces oxydées adsorbées à l'électrode, et ce processus nous permet aussi d'avoir un signal de référence pour un échange diélectronique. La totalité des voltampérogrammes à différentes vitesses pour ces deux oxydations est donnée en annexe.

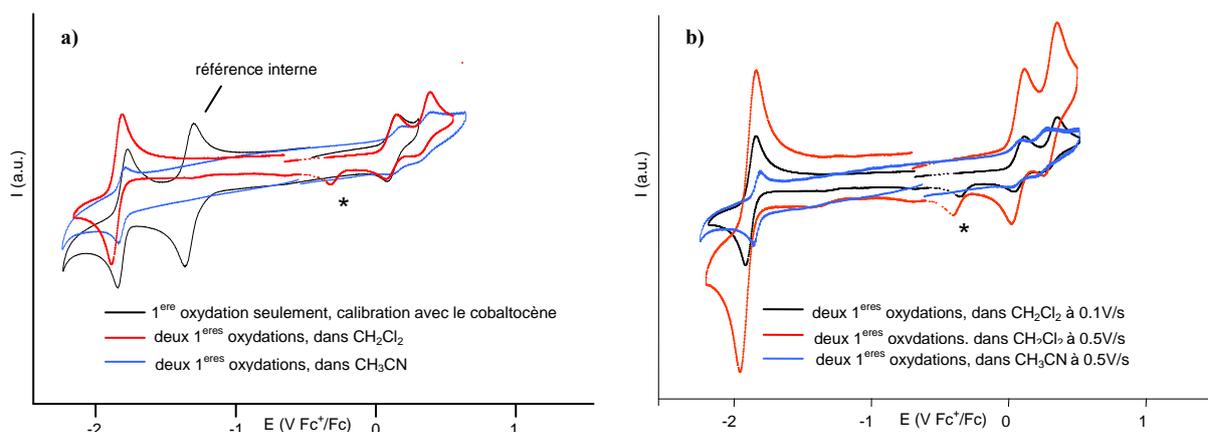


Figure 69 : a) première et seconde oxydation à 0.1 V/s, b) deux premières oxydation à 0.1 V/s et 0.5 V/s

Dans le dichlorométhane, on remarque que lorsque l'on change le sens de balayage dans le domaine anodique directement après la première oxydation d'une des porphyrines (figure 69 a) en noir), ce processus monoélectronique est totalement réversible et qu'il n'y a pas de pic de réduction à $0.4 \text{ V}_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}$. Ce n'est que lorsque l'on a balayé jusqu'à la seconde oxydation que ce pic apparaît conjointement à une perte partielle de réversibilité. C'est donc sous la forme bis(radical-cation) que l'espèce va se déposer à l'électrode dans le dichlorométhane. Encore une fois, une plus grande vitesse de balayage (figure 69 b) en rouge) permet de limiter la formation de ce pic (proportionnellement aux autres signaux) et d'augmenter par là même la réversibilité du système en raison d'un temps de déposition (et de redissolution) raccourci. L'utilisation d'acétonitrile, plus solvant pour les espèces chargées, permet d'éviter le phénomène d'adsorption de l'espèce chargée quelque soit la vitesse de balayage (en bleu dans la figure 69 a) et b)) confirmant définitivement son existence dans les mesures précédentes.

3. Etude par spectro-électrochimie

Pour décrire plus précisément le caractère géométrique bistable de notre système mis en évidence précédemment et éventuellement caractériser les espèces transitoires dans notre mouvement, nous avons suivi par spectroscopie UV-Visible l'électrolyse en couche mince sur grille de platine du composé **(OPr)PAC1(Ni₂)**. Le potentiel de l'électrolyse est fixé à partir du voltampérogramme du composé, de manière à ce que se produise chaque étape d'oxydation dont on veut étudier l'influence. La durée d'électrolyse peut être modifiée et la réversibilité du système est étudiée à travers la variation, puis la restitution de l'absorbance à une longueur d'onde choisie, témoins des modifications énergétiques et géométriques successivement apportées par la formation des espèces oxydées puis réduites.

a) Conditions opératoires :

Les mesures spectro-électrochimiques ont été réalisées à température ambiante ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) en milieu CH_2Cl_2 (**(OPr)PAC1(Ni₂)** : $1.72 \times 10^{-4} \text{ M}$) avec Bu_4NPF_6 (0.1 M) comme sel de fond. La cellule de spectro-électrochimie utilisée est représentée en annexe. L'électrode de travail est constituée par une grille de platine placée perpendiculairement au faisceau lumineux ; un fil de platine en tant qu'électrode auxiliaire et une électrode de référence en milieu aqueux du type Ag/AgCl saturé sont également utilisés. Les potentiels sont pilotés par un potentiostat EI30 M (Bruker). Les spectres UV-Visible sont enregistrés toutes les cinq secondes avec un spectrophotomètre Hewlett Packard 8452A. Le chemin optique de la cellule est de 0.1 mm.

b) électrolyse à la première étape d'oxydation :

La première oxydation d'une des deux porphyrines a été réalisée par électrolyse à un potentiel de $0.2 \text{ V}/_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}$ pendant 50 secondes puis son retour à l'état neutre a été suivi pendant 50 secondes à $-0.4 \text{ V}/_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}$. L'évolution de la bande de Soret et des bandes Q à travers les 10 spectres réalisés pendant l'électrolyse est représentée sur la figure 70. Au-delà de cette durée, on n'observe plus d'évolution, ce qui implique que toute la bisporphyrine présente dans la couche mince a été oxydée.

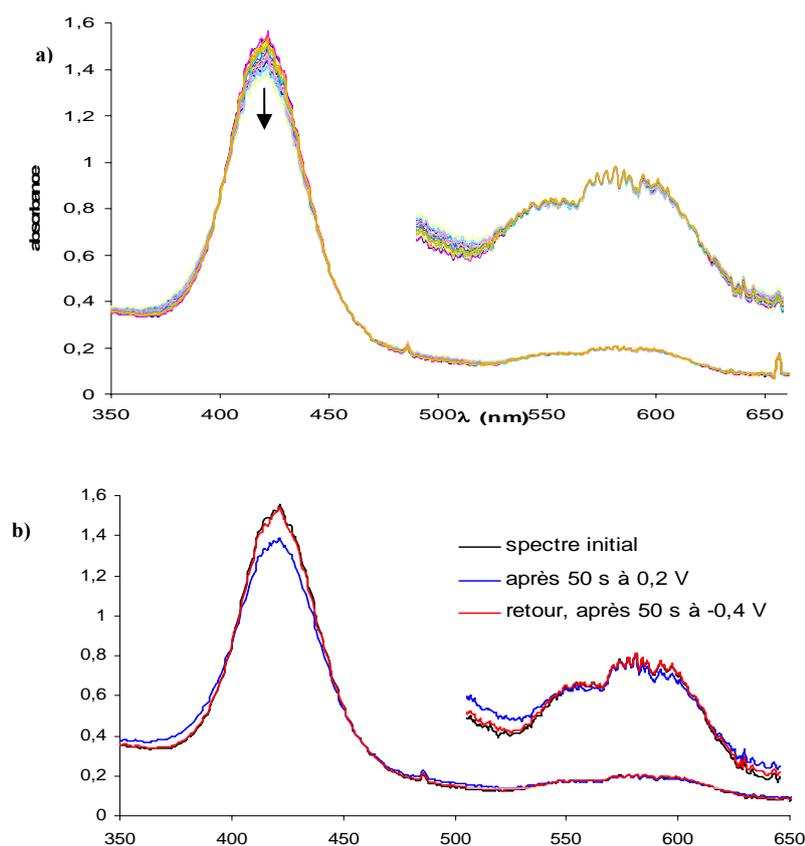


Figure 70 : évolution des spectres UV/Vis du composé (OPr)PAC1(Ni₂), a) pendant 50 s d'électrolyse à $0,2 \text{ V}/_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}$ b) avant, après 50 s d'électrolyse à $0,2 \text{ V}/_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}$ puis après 50 s à $-0,4 \text{ V}$

On notera que cette première étape d'oxydation du composé (OPr)PAC1(Ni₂) n'engendre que très peu de variation au niveau de sa réponse spectrale ; seule une légère perte d'intensité accompagnée d'un élargissement de la bande de Soret se distinguent. Les caractéristiques initiales sont complètement restituées après un retour aux conditions initiales (après un potentiel nul par rapport à AgCl/Ag pendant 50 s). Ces faibles perturbations peuvent être expliquées par le fait qu'une seule des porphyrines subit une transformation. Un intermédiaire où les porphyrines se sont rapprochées est probable, avec seulement une faible perturbation du couplage excitonique. Cette étape a une très bonne réversibilité.

c) électrolyse à la seconde étape d'oxydation :

Cette étape d'oxydation a été explorée de la même manière par suivi de l'électrolyse à 0,8 V/Fc⁺/Fc dans les mêmes conditions que précédemment. Les évolutions spectrales pendant 50 s d'électrolyse sont représentées ci-dessous.

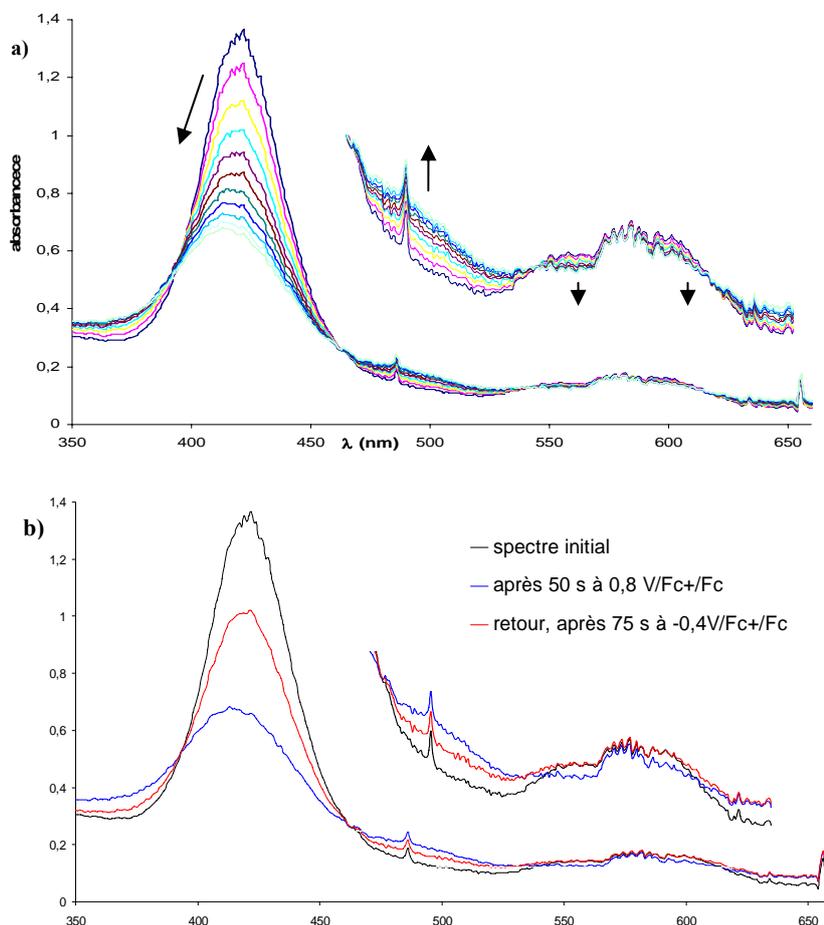


Figure 71 : évolution des spectres UV/Visible du composé (B), a) pendant 50 s d'électrolyse à 0,8 V/Fc⁺/Fc, b) avant, après 50 s d'électrolyse à 0,8 V/Fc⁺/Fc, puis après 75 s à -0,4V

Cette fois ci le spectre UV-Visible est fortement modifié suite à l'électrolyse oxydante, une forte chute d'intensité (50 %), un élargissement et un déplacement vers le bleu (422→417nm) de la bande de Soret se distingue clairement. Quatre points isosbestiques peuvent ainsi être mis en évidence (393, 464, 540, 618 nm), témoignant du passage à un nouvel état du composé. Les perturbations des bandes Q sont peu perceptibles, elles semblent subir les mêmes variations. L'intermédiaire bis(radical-cation) a un spectre très éloigné de celui du composé non oxydé en raison d'une aromaticité réduite, notamment en raison de modifications géométriques liées au rapprochement des porphyrines. C'est effectivement à partir de cette étape qu'interviennent les plus grandes modifications spectrales. L'amplitude

du spectre au niveau de la bande de Soret n'est restituée que partiellement (75 %), et le spectre initial n'est pas rétabli, même après 75 s à $-0,4 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$. Cette étape ne peut pas être considérée comme réversible, le phénomène d'adsorption intervient ici.

d) électrolyse à la troisième étape d'oxydation :

Les évolutions spectrales pendant 50s d'électrolyse à $1,1\text{V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$ sont représentées ci-dessous.

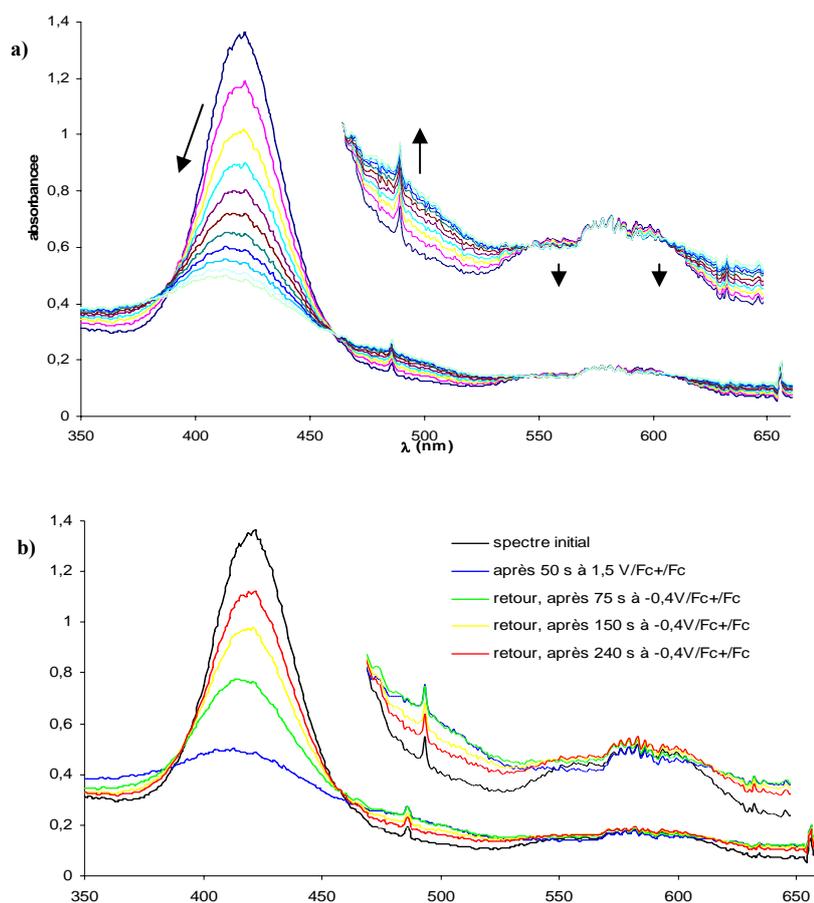


Figure 72 : évolution des spectres UV/Vis du composé $(\text{Pr})_2\text{PAC}(\text{OEPNi})_2$: a) pendant 50 s d'électrolyse à $0,8 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, b) avant, puis après 50 s d'électrolyse à $1,2 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$ puis après différentes durées à $-0,4 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$

Dans de telles conditions d'oxydation, les deux porphyrines sont doublement oxydées. Les mêmes effets sont encore une fois observés, de manière accentuée ici avec quatre points isobestiques plus marqués (387, 464, 547, 616 nm) et une bande de Soret dont l'intensité diminue jusqu'à 35 %. La restitution de signal se fait également bien plus difficilement, dans les mêmes conditions que précédemment, après 75 s à $-0,4 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$ le spectre ne présente que 55 % de l'absorbance initiale au niveau de la bande de Soret du composé. On constatera cependant que le rétablissement se fait plus lentement mais que l'on peut atteindre un degré de restitution important de l'absorbance après un temps relativement long d'électrolyse

réductrice à un potentiel inférieur à l'ensemble des potentiels d'oxydation du composé (85 % après 4 minutes à -0,4 V).

e) **Conclusion** :

La réversibilité du système en oxydation est donc fortement dépendante du degré d'oxydation atteint et de la durée d'électrolyse imposée. On peut penser que l'adsorption de l'espèce à l'électrode peut conduire à une passivation de celle-ci, qui expliquerait les difficultés de plus en plus importantes à restituer l'état initial de la molécule. Les conditions de spectro-électrochimie sont effectivement différentes de la voltampérométrie cyclique notamment au niveau de la durée d'électrolyse qui permet un temps de déposition bien plus grand. En réduction, une électrolyse a également été réalisée à -1.9 V/ F_{c+}/F_c (25 s) aucune évolution que ce soit au niveau de la bande de Soret ou des bandes Q n'a pu être observée.

4) **Conclusion sur l'étude électrochimique** :

L'ensemble de ces mesures électrochimiques témoigne, par un éclatement de la vague de première oxydation, de la formation d'espèces radical-cation sur chaque mâchoire de notre Pacman à des potentiels successifs et nettement séparés. Alors que la seconde oxydation de chaque porphyrine a lieu à un même potentiel. Ces observations traduisent un mouvement moléculaire électro-induit entre les deux étapes d'oxydation, totalement gouverné par des interactions électrostatiques. Cependant cet effet ne s'observe pas à travers la réduction. Les interactions inter-chromophores n'interviennent que lorsqu'une charge positive est créée et pourrait donc être due à un empilement favorable entre la porphyrine neutre et la porphyrine déficiente en électron, comme cela a déjà été observé dans la littérature.¹⁷¹ La voltampérométrie cyclique à vitesse variable peut être utilisée pour estimer grossièrement la cinétique de ce mouvement : entre 0.05 à 0.5 s pour l'ouverture de la mâchoire.

La réversibilité du système a été étudiée plus précisément par spectro-électrochimie. Elle est clairement diminuée par un phénomène de déposition de l'espèce à deux charges positives sur l'anode comme l'ont montré les deux méthodes électrochimiques avec des perturbations apparaissant seulement après la seconde oxydation, lorsque les deux porphyrines sont dans le même état rédox, et très fortement influencée par la durée d'électrolyse. Pour contourner ce problème purement électrochimique, nous avons contrôlé la bistabilité de notre système selon le même principe, par oxydation chimique via un dosage spectroscopique avec NOSbF_6 .

III. OXYDATION CHIMIQUE

La spectro-électrochimie nous a permis d'étudier chaque étape rédox de notre système et permet des conclusions quant à leur réversibilité, limitée par des processus purement électrochimiques. Au final, si elle fournit des informations sur les potentiels et le comportement global des édifices, elle ne fournit que peu d'informations structurales sur les différents états rédox. Nous avons pu observer que la réponse spectrale UV-Visible de notre composé évoluait progressivement avec le degré d'oxydation atteint, sans signal spécifique distinguable à chaque intermédiaire. En effet, dans la région UV-visible, ces spectres présentent de grandes similitudes pour les différents états rédox des porphyrines.

En raison de la nette différenciation des potentiels d'oxydation dans **(OPr)PAC1(Ni₂)**, l'utilisation d'un oxydant chimique en stoechiométrie contrôlée devrait permettre d'atteindre les différents états sans être limités à la couche de diffusion d'une électrode et avec une plus grande stabilité des espèces transitoires. Il a donc été entrepris une oxydation chimique de notre ligand par l'hexafluoroantimonate de nitrosonium (NOSbF₆), contrôlée par dosage, également suivi par spectroscopie. Le potentiel rédox du couple NO⁺/NO est de : 1V (Fc⁺/Fc) dans le dichlorométhane, il est bien supérieur à celui de chacune des étapes d'oxydation de notre molécule. Ce dosage a été réalisé par le Dr. Lionel Sanguinet post-docteur dans le laboratoire du Dr. Eric Levillain au CIMMA d'Angers

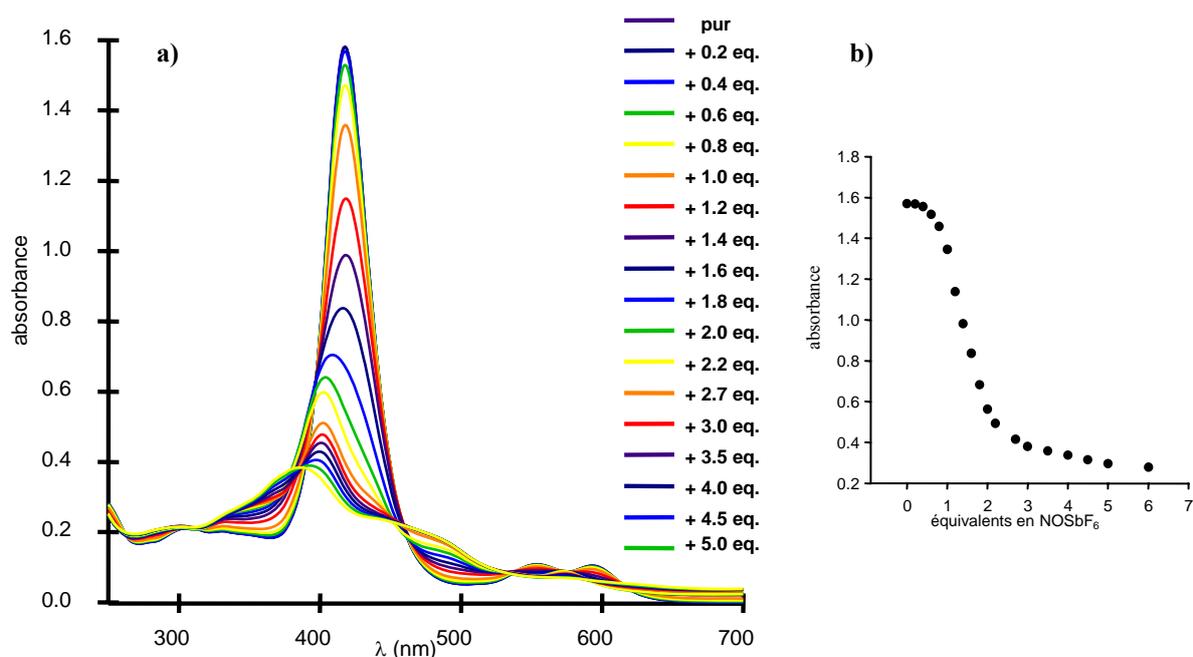


Figure 73 : dosage avec NOSbF₆: a) évolution du signal UV-visible b) variation de l'absorbance à 417 nm

L'oxydation est suivie *in situ* par spectroscopie UV-visible-NIR avec une solution initiale de **(OPr)PAC1(Ni₂)** dans le dichlorométhane à une concentration de $4,14 \times 10^{-6}$ M. A cette solution sont ajoutées différentes quantités de solution à $6,4 \times 10^{-3}$ M d'oxydant. Après chaque ajout un spectre d'absorption du mélange est enregistré. L'évolution du signal UV-visible du composé est représentée dans la figure ci-dessus.

L'évolution du signal UV-visible est globalement la même que celle observée lors de l'oxydation électrochimique avec par exemple une absorbance à 417 nm (figure 73 b)) (initialement la bande de Soret) qui passe à 85, 45, 28, et 25 % de l'absorbance initiale avec respectivement 1, 2, 3, et 4 équivalents d'oxydant. Au-delà, aucune évolution significative n'est observée. La figure 74 a) en trois dimensions permet d'apprécier plus aisément les variations apparaissant dans différents états d'oxydation des porphyrines. On remarquera que la chute importante de l'absorbance au niveau de la bande de Soret se fait lors du passage à l'espèce bis(radical-cation), c'est-à-dire entre 1 et 2 équivalents d'oxydant et que par la suite elle n'évolue que très peu. Aussi, c'est à partir de 2 équivalents que l'augmentation vers 480 nm apparaît clairement et à partir de 3 pour celle vers 800 nm. Ces bandes appartiennent donc aux porphyrines dicationiques. On constatera également que les deux bandes Q disparaissent totalement à 2 équivalents d'oxydant, les espèces oxydées ne présentent pas ces signaux, elles font place à une seule bande vers 575 nm.

D'autre part les spectres des espèces intermédiaires en spectro-électrochimie sont comparables avec les spectres d'absorption obtenus ici en présence d'un, deux, et quatre équivalents d'oxydant chimique NOSbF_6 (figure 74 b)).

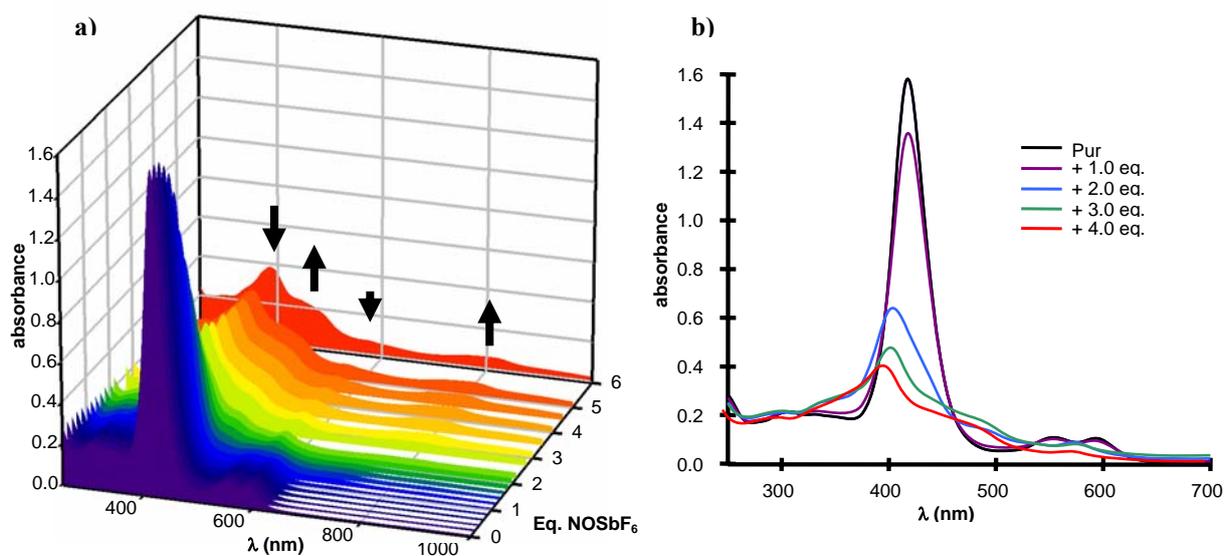


Figure 74 : dosage avec NOSbF_6 : a) évolution en 3D du signal UV-Vis, b) spectres des intermédiaires attendus

L'utilisation de la spectroscopie UV-visible-NIR au delà de 2000 nm permet de plus de mettre en évidence un composé partiellement oxydé $[(\text{OPr})\text{PAC1}(\text{Ni}_2)]^{+\bullet}$ à valence mixte. Cette observation est à mettre en regard des résultats de Scheidt et Marchon qui ont décrit la structure cristallographique d'un dimère $\text{NiOEP}^{+}/\text{NiOEP}$ généré chimiquement avec $((4\text{-BrPh})_3\text{N})\text{SbCl}_6$.¹⁷¹ Dans cet exemple la séparation moyenne entre les plans porphyriniques est de 3,36 Å. La figure suivante prouve l'existence d'une telle interaction au sein de notre édifice lors de son oxydation partielle avec l'apparition à partir de 2000 nm d'une bande qui atteint son maximum légèrement après 1 équivalent d'oxydant (1,4 eq) et qui disparaît totalement lorsque 2 équivalents ont été ajoutés. Il s'agit d'une bande d'intervallence issue du partage de l'électron non-apparié dans les orbitales π des deux cycles porphyriniques proches et en disposition adéquate pour une recouvrement constructif. Cette nouvelle bande correspond donc à une transition électronique depuis cette nouvelle orbitale moléculaire créée. Cette dernière impose un rapprochement et une association relativement forte des macrocycles. On notera aussi dans la même figure l'apparition d'une autre bande dans l'IR proche, vers 1400 nm lorsque chaque porphyrine est oxydée, après 2 équivalents.

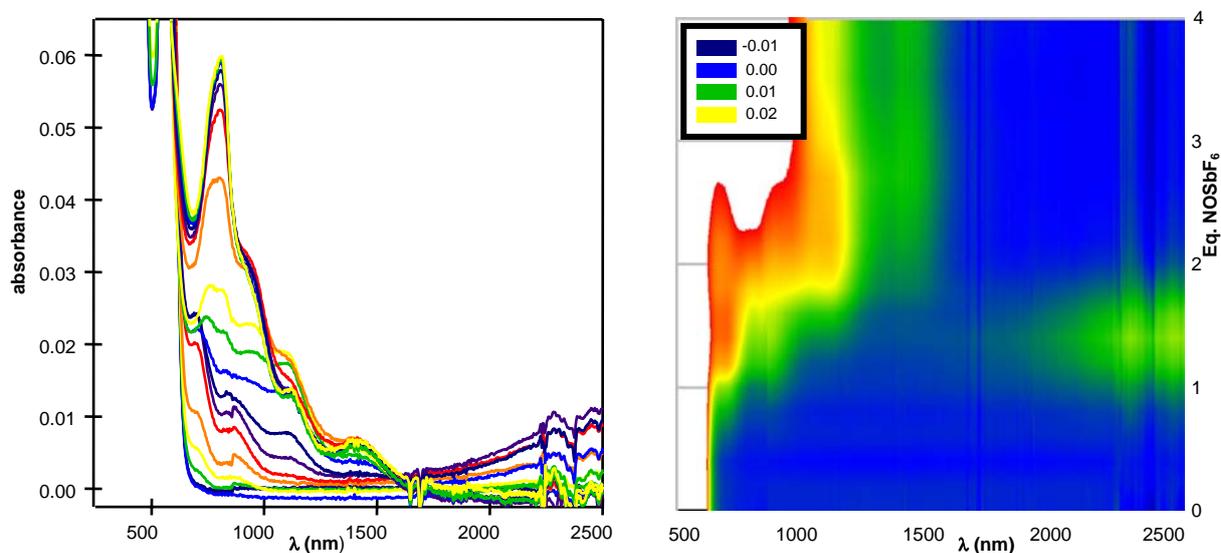


Figure 75 : évolution de l'absorbance dans la zone Vis-NIR en fonction des quantités de NOSbF_6 introduites

L'étude de $(\text{OPr})\text{PAC1}(\text{Ni}_2)$ par oxydation chimique suivie par spectroscopie corrobore bien les observations faites avec les méthodes électrochimiques et spectroscopiques. Elle permet de plus de mettre en évidence une espèce transitoire à valence mixte. L'affinité d'une sous-unité NiOEP^{+} pour une sous-unité NiOEP peut expliquer l'éclatement de la première oxydation des porphyrines dans notre dimère et ajoute ainsi une

donnée supplémentaire aux mouvements électro-induits dans l'édifice : un rapprochement des macrocycles porphyriniques avant leur ouverture.

IV. CONCLUSION

L'étude par électrochimie et spectroscopie UV-Visible-NIR du composé homo-bis-porphyrinique de nickel (OPr)PAC1(Ni₂) met en évidence des propriétés extrêmement intéressantes : un caractère bistable de l'édifice *Pacman*, c'est-à-dire une disposition contrôlée de ses *mâchoires* porphyriniques. Les propriétés électrochimiques témoignent d'une proximité des porphyrines totalement gouvernée par une communication électrostatique. Cette proximité entre les macrocycles peut être augmentée puis diminuée, et contrôlée via des processus d'oxydation. Il est donc possible de commuter deux états de notre *mâchoire moléculaire* : ouvert ou fermé, par un stimulus électrochimique. L'utilisation de la voltampérométrie cyclique pose malheureusement des problèmes de réversibilité en raison d'un phénomène de déposition et donc appauvrissement de l'espèce chargée à l'électrode. Il s'ensuit que le mouvement moléculaire est seulement *renversible* dans de telles conditions. Il est donc important de valider ce concept d'interrupteur dans d'autres conditions expérimentales : par électrochimie dans l'acétonitrile, ou encore avec utilisation d'un autre type d'électrode, sans affinité pour nos composés. Mais aussi de manière plus rigoureuse par un contrôle chimique, avec étude du retour à l'état initial par réduction. Il sera bien sûr très intéressant d'élargir ce concept à d'autres bisporphyrines, avec d'autres métaux (Zn, Cu, Co, H₂, ...) afin d'établir si le comportement de (OPr)PAC1(Ni₂) peut être étendu ou s'il est spécifique au dérivés de nickel.

Pour approfondir nos connaissances sur ces composés à porphyrines cofaciales, nous avons également exploré le domaine de la photophysique avec des études de transfert d'énergie dans des édifices hétéro-bis-porphyriniques, fournissant elles aussi de nombreuses informations quant à leur structure particulière et ses propriétés modulables. Ces études sont décrites dans le prochain et dernier chapitre de ce manuscrit.

CHAPITRE V :

**TRANSFERT D'ENERGIE DANS LES
SYSTEMES HETERO-BISPORPHYRIQUES**

CHAPITRE V

TRANSFERT D'ENERGIE DANS LES SYSTEMES HETERO-BISPORPHYRINIQUES

I. INTRODUCTION

Le dernier aspect de nos composés étudié dans ce manuscrit concerne leur capacité de transfert d'énergie intramoléculaire entre les deux extrémités chromophores lorsque celles-ci présentent des écarts énergétiques. L'approche synthétique utilisée nous a effectivement permis d'élaborer des diades luminescentes par différenciation métallique ou structurale de des deux macrocycles porphyriniques constituant la partie photoactive des architectures présentées ici. Après quelques généralités sur les phénomènes de transfert d'énergie entre deux chromophores et quelques illustrations basées sur des édifices bis-porphyriniques, ce dernier chapitre touchant au domaine de la photophysique sera organisé en deux parties. Dans un premier temps l'efficacité du transfert dans des diades hétéro-métallées de type **(OR)PAC1(Zn-H₂)** sera étudiée en fonction des géométries adoptées par les composés en solution. Les informations recueillies serviront de point de départ dans l'étude, dans une seconde partie, des interactions entre chromophores et leur comportement dans les édifices hétéro-porphyriniques (de type **PAC2** et **PAC3**). Il s'avèrera que des paramètres propres à chaque chromophore utilisé influencent le transfert d'énergie. Dans l'optique de l'utilisation potentielle des Pacman dans des phénomènes de détection de cations (sondes fluorescentes), il est impératif de cerner dans un premier temps les paramètres influençant le comportement des espèces en l'absence de tout cation.

Les études présentées s'inscrivent dans le cadre du PICS 3183 (Programme Interdisciplinaire de Coopération Scientifique du CNRS) entre l'Université de Bourgogne, l'Université de Sherbrooke, et le CLAC (Chimie des Ligands à Architecture Contrôlée) de l'Institut de Chimie de Strasbourg (UMR 7177 CNRS-ULP). Les mesures photophysiques ont été effectuées dans le cadre de cette thèse au laboratoire du Pr. Pierre D. Harvey à Sherbrooke, Québec, sous sa supervision.

II. TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE DEUX CHROMOPHORES

Les processus photoinduits dans des systèmes constitués de plusieurs sous-unités organiques possédant des propriétés de photosensibilateurs sont l'objet de nombreuses investigations. Les premiers transferts photoinduits ont été observés dans des processus **intermoléculaires** entre deux composés.¹¹ Les progrès en synthèse organique et minérale ont permis d'accéder à des systèmes unimoléculaires permettant de mieux discerner et contrôler les différents facteurs intervenant dans des transferts **intramoléculaires**.

Pour expliquer simplement les transferts énergétiques, on considèrera une diade (**D-A**) constituée d'un donneur (**D**) et d'un accepteur (**A**) (dont au moins un est photoactif) relié par un espaceur (-) inerte d'un point de vue photochimique. L'irradiation sélective de **D** est suivie d'un transfert d'énergie vers **A** (suivant la faisabilité thermodynamique et cinétique du processus). Dans ce type de composé utilisé pour l'étude du transfert, la nature de l'espaceur (conjugaison électronique, structure, taille) conditionne les interactions entre les différentes unités et, par là même, l'efficacité et la vitesse du transfert. En l'absence d'interactions avec d'autres espèces, le transfert d'énergie est finalement suivi par un processus de désactivation radiatif ou non radiatif de l'accepteur **A**.



Au cours de l'étape de transfert sont réalisées simultanément la désactivation d'un composant à l'état excité (**D***) et l'excitation d'un composant voisin à l'état fondamental (**A**), le retour à l'état fondamental du système **D-A*** se fait ensuite. De manière générale, la durée de vie de l'état excité (τ), que ce soit pour **D** ou **A**, dépend des deux phénomènes de désactivation selon l'équation suivante :

$$1/\tau = k_r + k_{nr}$$

Avec k_r et k_{nr} les constantes de vitesse de désactivation radiative et non radiative.

Le transfert énergétique est mis en évidence par la détection et comparaison des propriétés d'émission des constituants **D*** et **A*** lorsque ceux-ci sont reliés entre eux ou isolés. Une énergie d'émission plus faible des constituants reliés indiquera un couplage électronique entre eux. Une durée de vie d'émission du donneur **D*** plus courte et une exaltation de l'émission de **A*** dans la diade indiquera un processus de transfert d'énergie. Deux mécanismes majeurs ont été identifiés selon les états de spins des états excités et la

distance entre le donneur et l'accepteur : le mécanisme de type Förster¹¹ et le mécanisme de type Dexter.¹⁰

1. Transfert suivant le mécanisme de Dexter :

Comme évoqué succinctement en début de manuscrit, le principe du mécanisme de Dexter peut être résumé par les diagrammes d'énergie suivant :

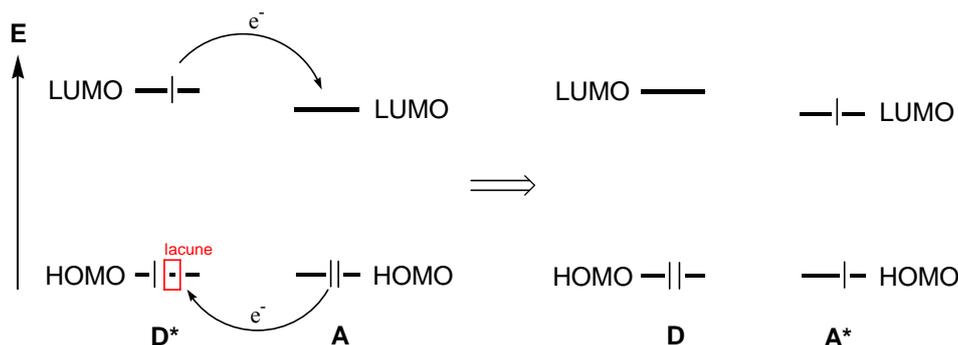


Figure 76 : Diagramme d'énergie HOMO-LUMO, mécanisme de Dexter, échange électronique

Le piégeage de l'état excité engendré s'effectue par échange électronique de l'orbitale moléculaire demi-occupée, la plus haute en énergie (à l'origine LUMO) de D* vers l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (LUMO) de A et un échange simultané se produit depuis l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) de A pour combler la lacune dans l'orbitale d'origine (HOMO) de D. Au final, la désactivation de l'accepteur s'effectue par émission d'un rayonnement (dans un dimère) lors du retour de l'électron de l'orbitale demi-occupée (à l'origine LUMO) de A* dans l'orbitale moléculaire de plus haute énergie initialement occupée dans l'état fondamentale de A.

Ce mécanisme fonctionne donc à courte distance ($< 6 \text{ \AA}$) puisque le double échange d'électrons nécessite un recouvrement important des orbitales frontières, c'est-à-dire lorsque les deux composants sont suffisamment proches ou lorsqu'ils entrent en collision.

L'expression suivante permet la détermination de la constante de vitesse du transfert :

$$(1) \quad k_{ET}^{Dexter} = \frac{2\pi}{h} KJ' \exp\left(\frac{-2R}{L}\right) = f\left(\exp\left(\frac{-2R}{L}\right)\right)$$

$$(2) \quad J' = \int_0^{\infty} I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda \quad \text{avec} \quad \int_0^{\infty} I_D(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} \varepsilon_A(\lambda) d\lambda = 1$$

K est une constante expérimentale indépendante des caractéristiques spectrales, h la constante de Planck, J représente l'intégrale de recouvrement normalisée entre le spectre d'émission de donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur (relation 2), L le rayon de Bohr du chromophore ($L = 4,8 \text{ \AA}$ pour une porphyrine¹⁷²), et R est la distance entre les deux chromophores. k_{ET} varie d'une manière exponentielle avec la distance R , tout comme la densité de probabilité de présence des orbitales, ce qui explique l'efficacité de ce mécanisme à courte distance.

2. Transfert suivant le mécanisme de Förster :

Dans le cas du transfert d'énergie de type Förster, aucun échange d'électrons n'intervient ; il s'opère par des interactions coulombiennes de type dipôle-dipôle, à travers l'espace. Les diagrammes énergétiques suivant permettent d'expliquer son fonctionnement :

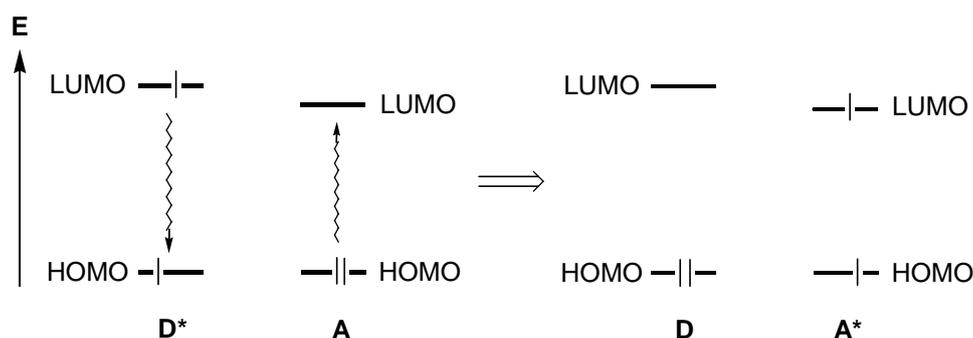


Figure 77 : Diagramme d'état des chromophores lors d'un transfert de type Förster, interaction coulombienne

Ce mécanisme permet de décrire des transferts d'énergie singulet-singulet à des distances pouvant atteindre 80 à 100 Å. La configuration électronique dans l'état excité de **D** est telle qu'il peut être assimilé à un dipôle oscillant (de transition), engendrant un champ électrostatique qui produit l'activation de **A** en **A*** (par génération d'un nouveau dipôle), lorsque **D*** se désactive.

Il n'intervient pas dans des transferts triplet-triplet en raison du faible moment dipolaire de transition des transitions triplet-singulet (transition interdite, faible coefficient d'extinction).

La relation suivante exprime la constante de vitesse du transfert :

$$(3) \quad k_{ET}^{Förster} = k_D R_F^6 \left(\frac{1}{R^6} \right) = f \left(\frac{1}{R^6} \right)$$

k_D est la constante de vitesse d'émission du donneur excité, R_F le rayon de Förster, la distance où la probabilité du transfert d'énergie est égale à celle de désactivation spontanée du donneur, R est distance séparant les deux dipôles.

R_F est dépendant de l'intégrale de recouvrement spectral J .

$$(4) \quad J_F = \frac{\int I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int I_D(\lambda) d\lambda}$$

C'est ainsi qu'un recouvrement spectral est nécessaire pour un transfert de type de Förster efficace ($J \neq 0$). Dans ce cas, k_{ET} est fonction de $1/R^6$ et, de ce fait, beaucoup moins sensible aux variations de distance inter-chromophores.

3. Exemple de transfert dans des édifices bisporphyriniques :

Les deux mécanismes sont distinguables en étudiant l'évolution de la vitesse de transfert en fonction de la distance entre le donneur et l'accepteur. Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction sur les édifices bis-porphyriniques dans la littérature, le groupe de R. Guillard et P. D. Harvey a utilisé cette méthode pour mettre en évidence le mécanisme dominant dans une série de molécules à deux macrocycles porphyriniques.⁵¹ Une étude approfondie a été menée sur une série d'édifices où les deux porphyrines sont maintenues face à face (figure 78). La distance les séparant a été variée sur la base de données cristallographiques en utilisant divers espaceurs rigides. Leur étude a porté, entre autre, sur le transfert d'énergie singulet-singulet dans ces molécules monométallées au zinc (comme nos systèmes). La représentation de k_{ET} , (constante de vitesse du transfert d'énergie) selon les coordonnées de Dexter et de Förster a permis d'attribuer le mécanisme qui gouverne le transfert dans chacune des bis-porphyrines étudiées : Förster pour (Zn-H₂)-DPO et DPS, Dexter pour (Zn-H₂)-DPA, DPB et DPX. Elle a également permis d'estimer la distance critique où le mécanisme de Dexter n'opère plus, soit 5-6 Å.

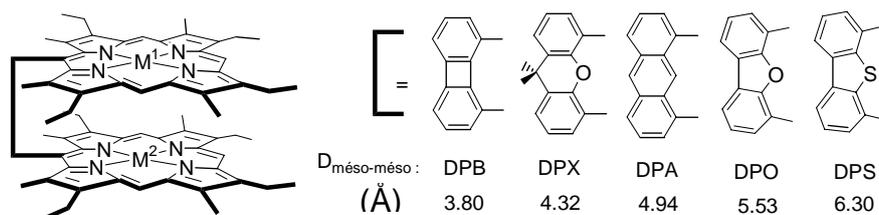


Figure 78 : Bisporphyrines utilisées par Guillard et Harvey

Ces mesures permettent d'avoir un étalonnage des vitesses de transfert d'énergie singulet-singulet en fonction de la distance inter-chromophores. Pour les études à suivre, nous nous sommes basé sur ces résultats pour interpréter les données obtenues pour nos édifices flexibles, notamment pour privilégier un mécanisme par rapport à l'autre et estimer la séparation entre nos porphyrines.

III. TRANSFERT D'ENERGIE DANS LES BISPORPHYRINES FLEXIBLES

Les comportements de deux types de dérivés Pacman ont été examinés. Les premiers, comportant deux porphyrines identiques (OEP) différenciées par une mono-méttallation au zinc, ont été étudiés en gardant à l'esprit les deux conformations mises en évidence par les études spectroscopiques préliminaires (ouverte sans substituants propyle, et fermée avec substituants propyle). L'influence de divers paramètres environnementaux sur les propriétés de luminescence, connus pour affecter la distance inter-chromophores en solution, tels la polarité du solvant ou la température du milieu a été suivie. Les autres, non symétriques, avec deux porphyrines aux structures électroniques différentes, ont été étudiés de la même manière. Les comparaisons des durées de vie et des vitesses de transfert avec le premier type d'édifices permettront d'explorer un aspect plus théorique, de principe, de l'influence de la répartition électronique dans chacun des chromophores sur l'efficacité du transfert d'énergie.

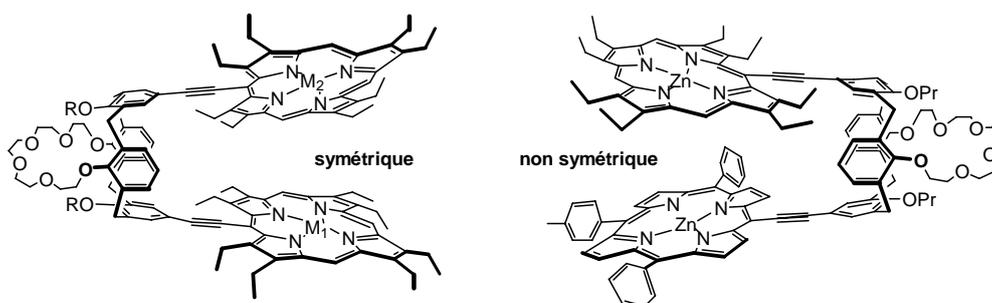


Figure 79 : deux types d'édifices étudiés

1. Considérations générales :

Comme nous l'avons vu, la durée de vie d'un état excité dépend de deux paramètres : la désactivation radiative et non radiative telle que :

$$(5) \quad \tau_F = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S}$$

La cinétique du transfert d'énergie, de fluorescence dans notre cas, est caractérisée par la constante de vitesse du transfert singulet-singulet notée k_{ET} . Cette dernière peut être calculé à partir des durées de vie de fluorescence du chromophore donneur, selon la relation suivante :

$$(6) \quad k_{ET} = \left(\frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_F^0} \right)$$

Avec τ_F et τ_F^0 : les durées de vie de fluorescence du donneur dans un système, respectivement avec et sans transfert d'énergie venant s'ajouter aux deux autres types de désactivation. C'est pourquoi il est nécessaire de mesurer les durées de vie dans des ligands de référence homo-bis-porphyriniques donneur-donneur, qui ne présentent pas cette désactivation par transfert intramoléculaire.

L'efficacité du transfert d'énergie peut également être quantifiée par son rendement quantique Φ_{ET} défini par la relation suivante.

$$(7) \quad \phi_{ET} = 1 - \frac{\tau_F}{\tau_F^0}$$

Remarque : Le rendement quantique de fluorescence n'a pas été déterminé pour nos molécules en raison d'un manque de temps et de dysfonctionnements matériels pour effectuer correctement les mesures à Sherbrooke. Il faut ajouter à cela que dans les diades la contribution du donneur est très difficile à dissocier de celle de l'accepteur et donc la valeur de son rendement quantique d'émission ne peut être extrêmement fiable.

2. Conditions opératoires :

Les échantillons sont préparés sous atmosphère inerte en boîte à gants ($P_{O_2} < 7\text{ppm}$) avec des solvants de pureté analytique dégazés. Des cellules de quartz de 1 cm de trajet optique sont employées pour les mesures à température ambiante. Les spectres à basse température (77 K) ont été réalisés dans des tubes RMN standards de 5 mm de diamètre placés dans des vases de Dewar contenant de l'azote liquide (conçus pour s'adapter aux appareils d'analyse).

La détermination de durée de vie se fait en trois étapes sur chaque échantillon : une mesure de l'absorbance, puis une détermination des longueurs d'onde d'émission et d'excitation, avant de pouvoir mesurer la durée de vie de l'état excité généré, à l'aide des données obtenue par les autres méthodes analytiques. Les spectres d'absorption ont été réalisés avec un spectromètre UV-Visible HP 8452, ceux d'émission et excitation ont été obtenus par irradiation continue (fluorimétrie stationnaire) avec un spectrophotomètre SPEX

Fluorolog 2. Les temps de vie ont été calculés à partir des spectres de décroissance de l'intensité d'émission en fonction du temps obtenus par irradiation pulsée avec un chronophotomètre PTI Timemaster TM-3, équipé d'un laser à azote avec cellule à colorant et monochromateur haute résolution (durée d'impulsion de 1,5 ns).

L'ensemble des mesures des propriétés photophysiques présentées (longueurs d'onde d'absorption, émission, excitation, durée de vie et vitesse de transfert d'énergie à l'état excité pour le donneur) ont été réalisées avec les variations suivantes :

- l'irradiation pour l'obtention des spectres d'émission a été effectuée aux longueurs d'onde des maxima d'absorption de chaque bande Q. Celle pour l'excitation, à chaque maxima d'émission obtenu.
- l'irradiation pour l'étude des temps de vie a été effectuée aux longueurs d'onde correspondantes aux maxima d'absorption de la bandes Q de plus forte énergie pour un état excité singulet des chromophores correspondants. Pour les diades, le chevauchement des bandes Q du donneur avec celle de l'accepteur ne permet pas une excitation sélective de la sous unité « donneur ». Pour essayer d'optimiser l'excitation du donneur une longueur d'onde d'excitation où l'absorbance du donneur est la plus importante face à celle de l'accepteur, avec une intensité suffisante pour être observée, a été sélectionnée. Ce choix a été fait en fonction des spectres d'absorption et d'excitation des références donneur-donneur et accepteur-accepteur.
- ces mesures ont été effectuées à température ambiante (en solution fluide à environ 298 K) et 77 K (en solvant gelé).
- enfin elles ont été effectuées dans le 2-méthyl-THF, le toluène, l'éthanol et la DMF suivant le cas de figure étudié.

3. Les diades symétriques mono-métallées :

Dans cette partie du chapitre, on exposera les propriétés de luminescence, les durées de vie et les vitesses de transfert déterminées pour le premier type d'édifices. Avec l'utilisation, dans le même édifice, de porphyrines différant par leur métallation ou non avec du zinc pourrait permettre l'exploitation données physiques extrêmement sensibles pour la détection de changements géométriques liés par exemple à la complexation de cations dans le calixarène. Dans ces cas là, les seuils de détection ne sont plus limités par les coefficients d'extinction molaire spécifiques des espèces employés jusqu'alors au laboratoire.

En se basant sur les études spectroscopiques préliminaires (chapitre III) de nombreuses données sur la disposition des porphyrines dans nos édifices en solution ont pu être établies : les deux macrocycles sont parfaitement cofaciaux dans un édifice symétrique, sans décalage l'un par rapport à l'autre, et la substitution sur le bord opposé du calixarène permet de jouer sur leur proximité. On vérifiera avec ces premières études photophysiques si ces observations sont toujours valables, on insistera ainsi sur l'influence de la proximité des chromophores sur l'efficacité du transfert, et on estimera même la distance les séparant. Pour ce faire on s'intéressera à trois aspects jouant sur la l'organisation spatiale des chromophores : l'influence de la substitution sur le calixarène, de la polarité du solvant et de sa température.

On se limitera au sein de ce chapitre à des figures relatives au comportement photophysique dans le 2-Me-THF à température ambiante. On ne présentera pas toutes les caractérisations spectroscopiques dans les différents solvants employés, ni celles à 77 K, dont on peut extraire, de la même manière, le même type de conclusions. L'ensemble des longueurs d'onde d'absorption et d'émission obtenu dans les différentes conditions étudiées est représenté dans le tableau 4.

	UV (λ nm) em (λ nm)	2-méthyl-THF		éthanol		toluene	tol/EtOH (50/50)	DMF
		298 K	77 K	298 K	77 K	298 K	298 K	298 K
(OH)PAC1	H ₄	520, 562, 595, 652	522, 562, 588, 648	-	-	520, 562, 600, 654	522, 562, 596, 654	520, 562, 592, 650
		656, 725	648, 722	-	-	657, 726	657, 723	656, 723
	Zn ₂	562, 600	562, 600	565, 602	560, 600	558, 596	564, 602	564, 602
		614, 666	606, 655	614, 667	607, 669	612, 667	618, 662	618, 662
	Zn- H ₂	522, 562, 598, 654	524, 562, 594, 648	522, 563, 598, 648	522, 561, 598, 646	522, 562, 596, 652	522, 564, 600, 654	522, 562, 600, 650
		611, 658, 725	605, 648, 722	612, 654, 722	607, 647, 721	609, 657, 725	614, 656, 724	613, 655, 723
(OPr)PAC1	H ₄	526, 564, 598, 652	528, 568, 598, 653	-	-	528, 564, 598, 654	528, 566, 598, 652	526, 564, 598, 654
		657, 728	653, 724	-	-	657, 729	658, 730	657, 729
	Zn ₂	566, 602	562, 601	-	-	570, 602	570, 602	565, 602
		614, 669	613, 672	-	-	618, 679	617, 674	614, 668
	Zn- H ₂	528, 570, 603, 656	525, 562, 600, 648	-	-	530, 566, 604, 654	530, 566, 604, 656	526, 565, 604, 654
		613, 657, 727	611, 649, 722	-	-	615, 660, 731	614, 659, 728	614, 653, 724

Tableau 4 : Ensemble des longueurs d'onde d'absorption et d'émission dans les différentes conditions étudiées (pour plus de clarté, seules les bandes Q sont données en UV-Vis ; les composés (OPr)PAC1 ne sont pas solubles dans EtOH, (OH)PAC1(H₄) n'a pas été étudié dans EtOH en raison d'un manque de temps)

3.1. Caractérisation UV-Visible :

A titre d'exemple, la superposition des spectres d'absorbances UV-Visible obtenus pour la diade et ses deux références dans lesquelles il n'y a pas de transfert est donnée à température ambiante dans le 2-Me-THF pour les deux types de structures notés : (OH)PAC1 et (OPr)PAC1 dans la figure suivante.

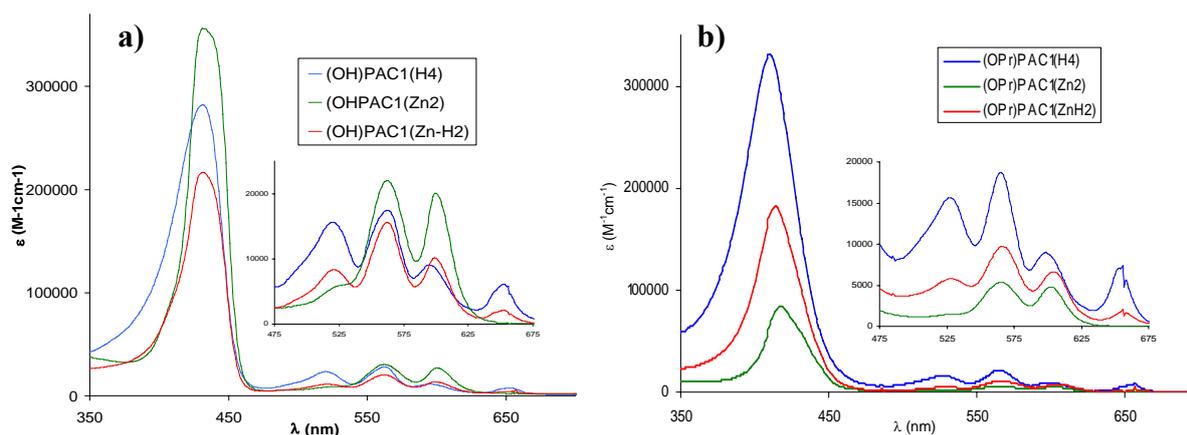


Figure 80 : superposition des spectres d'absorption des composés non, mono et di-métallés, 2-Me-THF, TA, a) (OH)PAC1, b) (OPr)PAC1

En comparant ces spectres on constatera que le comportement UV-Visible entre les différents composés des deux familles différent légèrement. Cependant le spectre d'absorption de la diade monométallique est globalement constitué par la superposition (non la somme) des absorptions des deux homo-dimères de référence.

On peut observer au niveau des bandes Q que les signaux spécifiques aux sous unités non métallées (à 520 et 650 nm pour (OH)PAC1, et à 525 et 655 nm pour (OPr)PAC1) ont une absorbance environ deux fois plus importante dans l'homo-dimère. De manière plus générale, on notera également dans cette zone, que l'absorbance de la diade se retrouve à une valeur presque moyenne entre celles des références.

Au niveau de la bande de Soret les différences entre la diade et ses références sont difficilement interprétables. Dans les composés dipropylés le spectre de la diade présente une absorbance moyenne des signaux de ses références, avec une bande de Soret à l'intensité et à la largeur à mi hauteur intermédiaire entre celles des références. On peut donc considérer qu'il existe les mêmes types d'interaction entre les chromophores dans les différents édifices.

Dans les composés diOH, la bande de Soret de la diade ne présente pas une intensité moyenne entre celle des homo-dimères. Un léger hypochromisme peut être remarqué par rapport au

spectre attendu, il montre que dans ce type de ligands les interactions entre les chromophores sont relativement différentes d'une molécule à une autre. Ces différences peuvent être dues à des interactions intermoléculaires différentes selon la métallation au Zinc (empilement aromatique entre porphyrines base libre, liaisons hydrogène, interaction intermoléculaires des zincs avec des fonctions hydroxyles...). On notera que ce type de superposition donne des informations différentes dans d'autres solvants, ce qui indique que les interactions intra et intermoléculaires influencent déjà le comportement des dérivés Pacman en ce qui concerne l'absorption. Même si elles diffèrent du comportement général observé dans d'autres conditions, nous savons choisi de présenter les superpositions dans le 2-méthyl THF car c'est ce solvant qui est utilisé de manière classique en mesure de luminescence résolue dans le temps.

A partir de ces spectres d'absorption, on détermine l'émission des composés en se basant sur une excitation à chacune des bandes Q. La bande Q de plus faible énergie correspond au passage au premier état excité de type singulet (0-0). On peut ainsi déterminer à partir des caractéristiques spectrales de chacune des références que la porphyrine de zinc constitue le donneur dans les deux types de diades avec un maximum d'absorption pour cette bande Q à 600 et 602 nm contre 652 et 655 nm pour la porphyrine *base libre*, dans les édifices respectivement diOH et dipropyle. Le chromophore *base libre* dans notre édifice absorbera, pour passer dans son état excité, un rayonnement d'énergie plus faible issu de l'émission du chromophore de zinc excité.

On constate cependant que l'on ne peut exciter sélectivement le donneur dans la dyade et donc que l'émission observé ne sera pas celle de l'accepteur base libre seulement due au transfert, mais aussi celle issue de son excitation par l'irradiation imposée.

3.2. Fluorimétrie stationnaire (irradiation continue) :

a) Spectres d'émission :

Les spectres représentés ci-dessous regroupent l'émission des trois composants : la diade, et ses deux références homo-porphyriniques pour chaque type d'édifices étudiés, avec une excitation à 562 nm (longueur d'onde de la bande Q la plus intense à laquelle les deux sous unités absorbent un maximum).

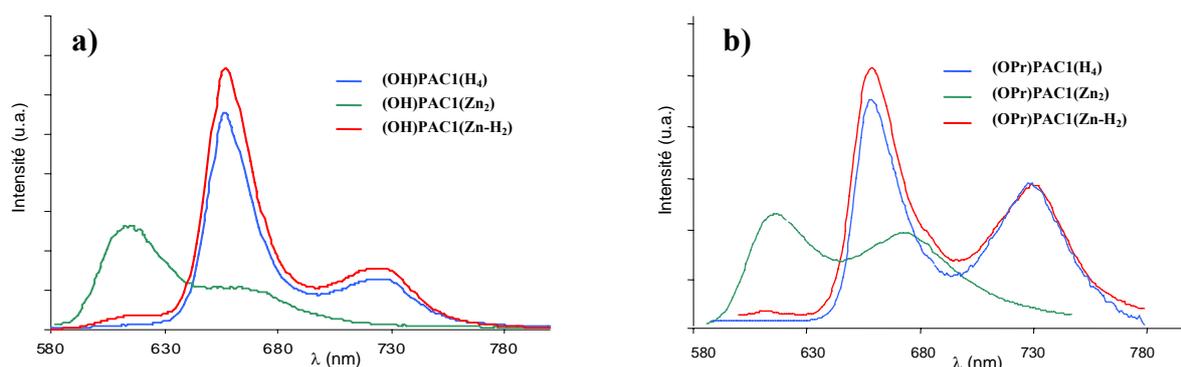


Figure 81 : superposition des spectres d'émission des composés non, mono et di-métallés, 2-Me-THF, TA, a) (OH)PACI, b) (OPr)PACI

Dans les deux séries, les spectres d'émission permettent de confirmer que la porphyrine de zinc (PZn) est le donneur et la porphyrine *base libre* (PH₂) l'accepteur d'énergie dans les diades. Les longueurs d'onde pour les maxima d'émission associés à la première transition 0-0 sont à 614 nm pour les deux références métallées contre 658 nm pour les références non métallée.

Pour les diades Zn/H₂ on retrouve les bandes d'émissions attendues pour chacune des sous unités à 614 (PZn), 658 (PZn et PH₂) et 725-728 nm pour la partie *base libre* (PH₂). Le spectre est très proche de celui de la référence *base libre*, avec seulement un très faible résidu de la bande 0-0 de la sous unité métallée (PZn) et une intensité légèrement plus importante pour la bande à 658 nm par rapport à celle à 725-728 nm.

Dans les deux types d'édifices, quelque soit la longueur d'onde d'excitation, la réponse spectrale est toujours identique. Les intensités relatives des différentes bandes ne changent pas, même dans le cas d'une excitation au niveau des bandes d'absorption spécifiques à la partie *base libre*. L'émission correspond effectivement à l'émission de la partie *base libre* avec une émission résiduelle de la porphyrine de zinc, probablement due à un transfert retour peu efficace. Il y a en effet un léger recouvrement du spectre d'émission des références bis(H₂) et de celui d'absorption de la référence bis(Zn) de qui pourrait expliquer l'existence de ces rétro-transferts. Ce type de transfert retour a déjà été observé dans des diades Zn/H₂ linéaires au laboratoire.¹⁷³ Ces observations permettent ainsi de conclure à un transfert d'énergie efficace au sein de nos deux types de diades. Les rendements quantiques de transfert sont calculés à partir des durées de vie obtenu pour la sous unité métallée dans la diade et la référence correspondante selon la relation (7). Ils sont regroupés dans le tableau 5 (en vert).

b) Spectres d'excitation :

Les spectres d'excitation sont obtenus en fixant la longueur d'onde d'émission étudiée, avec un balayage de l'irradiation. La figure suivante représente l'excitation des trois composants : la diade, et ses deux références homo-porphyriniques pour chaque type d'édifices étudiés, avec une longueur d'onde d'émission fixée à : 658 nm (à laquelle les deux références émettent de l'énergie).

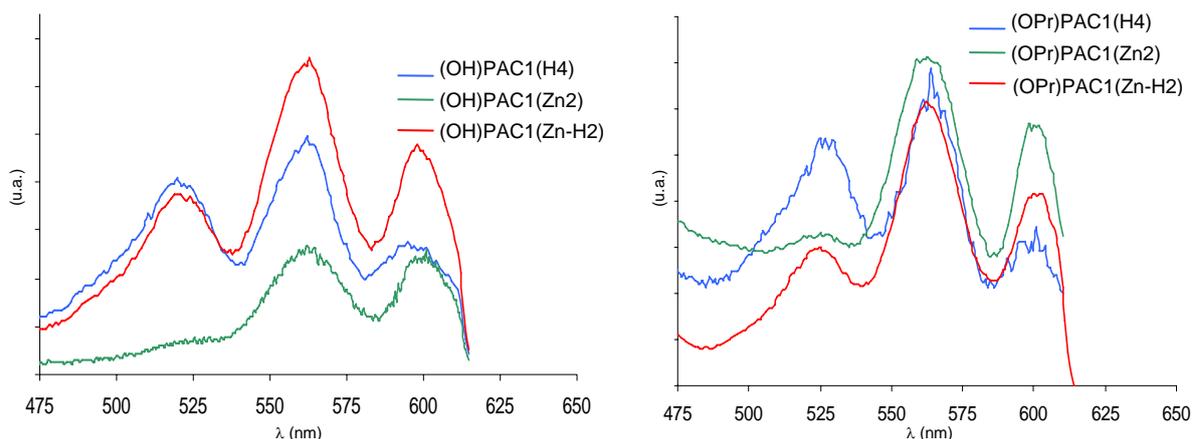


Figure 82 : superposition des spectres d'excitation (bandes Q) des composés non, mono et di-métallés, 2-Me-THF, TA, a) (OH)PAC1, b) (OPr)PAC1

On peut constater de manière générale que le spectre d'excitation de nos diades est constitué par la superposition de ceux des deux chromophores différents. Au niveau des bandes Q il coïncide parfaitement au spectre d'absorption observé précédemment. Le fait qu'il soit toujours identique quelque soit la longueur d'onde d'émission considérée, même où la sous unité métallée n'émet pas (725-728 nm) prouve qu'il y a bien un transfert de la porphyrine de zinc vers l'accepteur *base libre*. La porphyrine de zinc participe bien à l'émission observée (qui est essentiellement celle de la partie PH₂) et sa contribution intervient par transfert d'énergie vers l'accepteur.

3.3. Fluorimétrie résolue dans le temps (irradiation pulsée)

Cette méthode d'analyse permet d'étudier l'évolution au cours du temps de l'émission à une longueur d'onde caractéristique de l'espèce transitoire (donneur), excitée par impulsion laser à une longueur d'onde d'excitation sélective. L'intensité de la fluorescence du, ou des chromophores excités, est enregistrée en fonction du temps.

La mesure des temps de vie à l'aide d'un chronophotomètre est une méthode qui permet de discriminer dans les diades le chromophore donneur de l'accepteur. L'excitation du donneur est optimisée en sélectionnant une longueur d'onde où il est le seul à émettre. Pour ce faire, nous avons excité nos composé à la longueur d'onde du maximum d'absorption de la bande Q de plus haute énergie commune à l'ensemble des composés, entre 560 et 565 nm suivant le type d'édifice, le solvant et sa température. L'émission pour les diades a été suivie entre 605 et 614 nm, longueurs d'ondes auxquelles la porphyrine de zinc émet de manière majoritaire (l'émission de la partie base libre n'est pas décelable sur les spectres). Le signal de ce chromophore est faible et son temps de vie court ; chaque mesure a été répétée plusieurs fois en jouant sur l'échelle de temps d'analyse, raccourcie au maximum afin de n'étudier que la durée de vie propre à cette sous unité PZn, de manière précise avec un grand nombre d'impulsions.

Les durées de vie relatives aux composés non, mono et di-métallés sont regroupées dans le tableau 5 ; la constante de vitesse (en rouge) et le rendement quantique (en vert) de transfert sont donnés respectivement selon les relations (6) et (7).

		2-méthyl-THF		toluene	éthanol		tol/EtOH (50/50)	DMF
		298 K	77 K	298 K	298 K	77 K	298 K	298 K
(OH)PAC1	H ₄	8.41	12.11	X	-	-	6.37	10.44
	Zn ₂	1.33	2.62	1.55	2.05	2.86	0.93	1.63
	Zn-H ₂	0.18	0.28	0.17	0.38, 2.65	0.07, 2.45	0.28	0.30
	k _{ET} (ns ⁻¹)	4.8	3.3	5.2	2.1	14	2.5	2.7
	Φ _{ET}	0.86	0.89	0.89	0.81	0.98	0.70	0.82
(OPr)PAC1	H ₄	6.98	10.90	8.4	-	-	9.54	9.4
	Zn ₂	1.25	2.30	1.20	-	-	1.35	1.82
	Zn-H ₂	0.15	0.15	0.11	-	-	0.65	0.70
	k _{ET} (ns ⁻¹)	5.9	6.2	8.2	-	-	0.8	0.9
	Φ _{ET}	0.88	0.93	0.91	-	-	0.52	0.61

Tableau 5 : ensemble des durées de vie d'état excité dans les différentes conditions étudiées (en ns), vitesses et rendements quantiques de transfert pour les diades

a) Observations générales :

Dans la totalité des molécules étudiées, les durées de vie de fluorescence des bis-porphyrines de zinc sont plus courtes que celles de leurs homologues *base libre* ; la présence du métal désactive la fluorescence du macrocycle.

La comparaison de l'ensemble des données photophysiques déterminées pour les différentes diades avec celles de leurs références dans les deux types de molécules (OH et OPr) permet de mettre en évidence le piégeage efficace de l'état excité de la porphyrine de zinc par la porphyrine base libre. On constate par exemple une forte diminution de la durée de vie du donneur, qui corrobore la perte d'intensité de son émission par rapport à ses propriétés dans les références métallées. La contribution de la fluorescence de cette sous unité à l'émission des dérivés monométallés est effectivement presque nulle, elle est caractérisée par une durée de vie très courte de 0.07 à 0.7 ns. Ce comportement permet de conclure à une communication importante entre les deux chromophores dans nos architectures.

Le comportement de l'accepteur témoigne lui aussi de la présence d'interaction entre les deux extrémités porphyriniques face à face dans les édifices puisque le temps de vie de ce dérivé porphyrinique base libre PH_2 dans le dimère **(OH)PAC1(H₄)** diffère quelque peu par rapport à celui du chromophore isolé dans l'espèce mono-porphyrinique **(OH)PAC1(H₂)** qui a également été étudiée dans le 2-méthyl-THF. Une légère diminution de τ_F avec 8.4 et 12.1 ns respectivement à 298 K et 77K dans le dimère, contre 8.7 et 12.4 ns pour le monomère est observée. Elle peut être expliquée par la présence d'interactions désactivantes supplémentaires entre les macrocycles dans les bis-porphyrines ; par collisions notamment, déjà observées dans les travaux de Guilard et Harvey.⁵² D'autant plus que notre espaceur flexible laisse un plus grand degré de liberté aux chromophores qui s'entrechoquent.

Une étude de différents paramètres pouvant influencer la géométrie de nos molécules a été menée afin d'analyser plus précisément leur structure et sa flexibilité en suivant leur comportement face à des contraintes telles que : encombrement stérique, rigidification de la charnière calixarène par substitution sur le bord inférieur ou encore la température du milieu d'étude ou la polarité du solvant.

b) Influence de la substitution sur le calixarène :

Observations expérimentales :

En se basant sur les mesures effectuées dans le 2-méthyl-THF, peu polaire non protique, on peut constater de manière générale des perturbations de la fluorescence se traduisant par une diminution de la durée de vie de l'état excité, quelque soit la nature des macrocycles, lorsqu'ils sont maintenus en disposition cofaciale par un calixarène peralkylé. Ceci peut être expliqué, dans les références homo-porphyriniques notamment, par une augmentation de la proximité des chromophores due à un effet allostérique imposé par les groupements propyles, favorisant leur interaction et désactivation par des processus non radiatifs. De plus, l'absence de liaisons hydrogène sur le bord inférieur du calixarène offre de plus grands degrés de liberté aux porphyrines en *para*, dans le cas des édifices (OPr)PAC1. Les mêmes observations peuvent être faites pour les données obtenues dans le toluène, dont les propriétés sont considérées voisines de celle du 2-méthyl-THF. Le comportement à 77K n'est pas expliqué pour l'instant par ces considérations car peu de désactivation par relaxation est attendue à cette température.

En ce qui concerne le transfert dans les diades, on constatera, dans le 2-méthyl-THF comme dans le toluène, qu'il est efficace dans les deux types de molécules avec des rendements quantiques de 0,86 à 0,93 selon le solvant et la température du milieu. Il est cependant bien plus rapide dans l'édifice (OPr)PAC1(Zn-H₂) avec par exemple une constante de vitesse k_{ET} de 5.9 et 8.2 ns⁻¹ dans le 2-méthyl-THF et le toluène à température ambiante, contre seulement 4.8 et 5.2 ns⁻¹ pour le composé (OH)PAC1(Zn-H₂) dans les mêmes conditions. Cette augmentation de la vitesse de transfert témoigne encore une fois en faveur d'un rapprochement des parties photoactives dans l'espèce substituée par les groupements propyles, telle qu'elle est attendue selon les deux types de mécanismes possibles : Förster et Dexter (lorsque R augmente). La légère augmentation du rendement quantique vient également, en ce sens, conforter cette hypothèse.

Modélisations moléculaires :

Cette approche géométrique à partir des paramètres photophysiques est soutenue par des calculs de modélisation moléculaire réalisés par le Professeur Pierre D. Harvey à l'Université de Sherbrooke. Des méthodes DFT ont été utilisées pour visualiser la topographie des deux types de bis-porphyrines. Une optimisation géométrique en « phase gazeuse », c'est-

à-dire pour des molécules non-solvatées, sans influence de l'environnement, a été employée et a permis d'aboutir aux géométries des deux composés suivants.

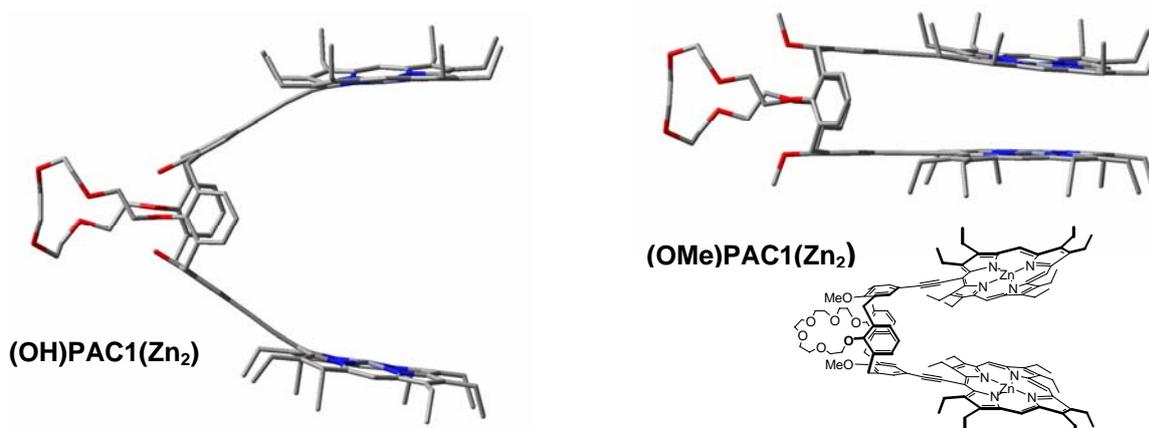


Figure 83 : modélisation moléculaire en « phase gazeuse » pour le composé (OH)PAC1(Zn₂) et son homologue substitué par des groupements méthyle noté : (OMe)PAC1(Zn₂)

Des groupements méthyle ont été employés à la place de groupements propyle dans l'édifice peralkylé pour un gain de temps de calcul. L'utilisation de ces groupements permet d'éliminer l'intervention de liaisons hydrogène au niveau du bord supérieur. Le composé **(OMe)PAC1(Zn₂)** a été obtenu dans une conformation très compacte, très proche de celle observée pour la structure cristallographique du composé dipropyle **(OPr)PAC1(Ni₂)** (chapitre III), en raison d'un encombrement stérique au niveau du bord inférieur de l'espaceur avec les substituants méthyle « pointant vers l'extérieur ». Il n'y a pas de déformation apparente des plans porphyriniques comme celle due à l'empilement cristallin dans la structure du composé de nickel, néanmoins l'optimisation obtenue pour le composé de zinc prouve une bonne adéquation de la méthode de calcul utilisée avec la réalité.

Dans l'édifice **(OH)PAC1(Zn₂)** d'autres interactions interviennent au niveau du bord inférieur forçant à une disposition beaucoup plus « espacée » des porphyrines, et ce quelque soit la géométrie de départ imposée avant calcul. On peut clairement observer une proximité importante des deux groupements hydroxyle avec les deux atomes d'oxygène de la couronne adjacents, en accord avec les interactions symétriques de type liaisons hydrogène attendues à ce niveau dans l'édifice.

C'est ainsi que les calculs de modélisation moléculaire concordent avec les interprétations géométriques proposées pour les modifications des propriétés émissives observées en solution suivant les différents types de composés étudiés. Dès lors on pourra

parler de conformation « fermée » pour le ligand peralkylé et « ouverte » pour les composés diOH de manière à simplifier la compréhension des interprétations à suivre.

Dans **(OH)PAC1(Zn-H₂)** avec une géométrie « ouverte », la séparation donneur-accepteur attendue est élevée, avec par exemple dans l'espèce bimétallique **(OH)PAC1(Zn₂)** une distance C_{més}-C_{més} de 12.46 Å et Zn-Zn de 13.63 Å selon les calculs de modélisation. Il serait dans ce cas très surprenant d'observer un transfert d'énergie rapide et efficace à travers l'espace (Förster). Une explication peut être donnée par l'extension de conjugaison des électrons π à travers la liaison acétylénique, vers le groupement phénolique du calixarène. En effet, les orbitales frontières des deux chromophores s'étendraient alors jusqu'à l'espaceur et le transfert d'énergie pourrait se dérouler au sein de sa cavité. Les deux groupements phénoliques porteurs des porphyrines, face à face sont effectivement maintenus à une distance suffisamment courte pour un transfert efficace à travers l'espace (la distance entre les oxygènes des groupements hydroxyle est de 3.92 Å, appropriée pour un mécanisme de type Dexter).

La répartition de la densité électronique dans les orbitales frontières a également été déterminée par modélisation dans **(OH)PAC1(Zn₂)** ainsi que dans un composé de référence de type phényl-éthynyl-porphyrine de zinc. Tous deux montrent une densité électronique bien distribuée au delà de la triple liaison, jusqu'à l'atome d'oxygène du groupement OH dans **(OH)PAC1(Zn₂)** comme le confirme la figure suivante.

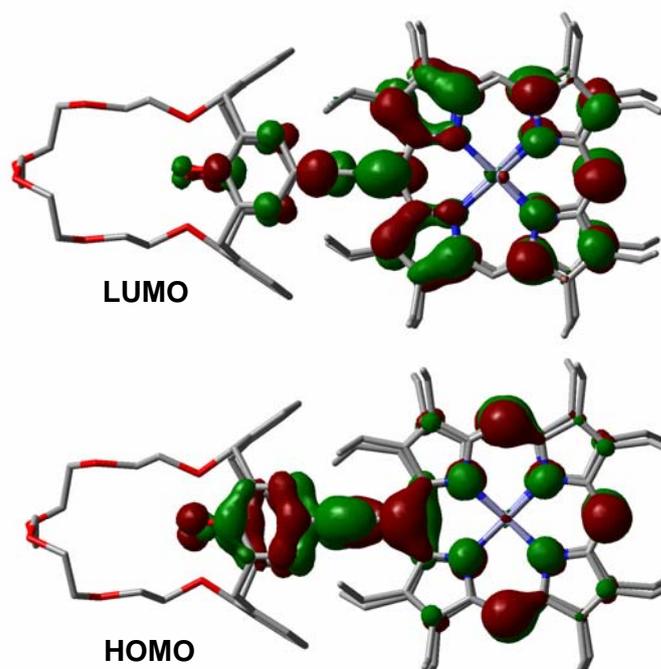


Figure 84 : densité électronique dans les orbitales frontières calculée pour **(OH)PAC1(Zn₂)**

Le calcul des orbitales moléculaires frontières permet d'élargir les possibilités de transfert envisageables entre les deux espèces photoactives dans notre système avec l'existence probable de deux sites et de deux mécanismes de transfert d'énergie : à l'intérieur de la cavité du calixarène ou à l'extérieur, entre les deux porphyrines. En tenant compte du fait que l'efficacité de ce type de transfert est fortement dépendante de la séparation des chromophores, certains seront favorisés par rapport aux autres selon la géométrie de l'édifice.

Mécanismes de transfert possibles :

L'espaceur de type calixarène séparant nos chromophores ne permettant pas de conjugaison électronique, le transfert sera toujours à travers l'espace. Les études menées par Guillard et Harvey⁵¹ ont montré que le mécanisme de type Dexter est dominant face à celui de Förster jusqu'à une distance "donneur-accepteur" de 5 Å. En considérant que cette constatation peut être élargie à un système comme le notre, où la conjugaison électronique des espèces porphyriniques est plus étendue, et donc que dans les deux sites possibles de transfert on peut considérer que la distance de basculement entre les deux mécanismes est proche de 5 Å, la prédominance d'un mécanisme par rapport à l'autre dépendra elle aussi de la géométrie de la molécule.

Dans des conditions autorisant la formation de liaisons hydrogène, en se basant sur les calculs de modélisation pour l'édifice **(OH)PAC1(Zn-H₂)** il est envisageable, que le transfert, vu son efficacité, se fasse à travers le calixarène de manière majoritaire, par un mécanisme de Dexter au niveau des atomes d'oxygènes dont la proximité est la plus grande (3.9 Å), auquel on doit aussi associer une contribution de type Förster, possible au niveau des autres éléments de l'espaceur (phényles des calixarènes et beaucoup plus faible entre les porphyrines).

Dans l'édifice **(OPr)PAC1(Zn-H₂)**, en s'appuyant sur la structure à l'état solide de son homologue métallé au nickel, seule source d'information (pour le moment) quant à la géométrie des composés peralkylés par des propyles, soutenue cependant par la modélisation de l'espèce méthylée, on peut considérer que le transfert s'effectuera majoritairement au niveau des porphyrines. Avec une distance les séparant beaucoup plus courte que dans son précurseur diOH : 3.3 à 3.4 Å entre les plans porphyriniques, 4.04 Å entre les carbones *méso* reliés au calixarène, il serait dans ce cas majoritairement de type Dexter. Au niveau du calixarène, avec une distance séparant les carbones porteurs des porphyrines de 4.34 Å et une séparation de 5.80 Å au niveau des atomes d'oxygène des groupements propoxy, le transfert

est moins aisé et donc moins probable. Dans l'état actuel, le mécanisme ne peut pas être défini avec certitude.

Le processus d'échange d'énergie dans nos système est très complexe, il est issu d'une combinaison entre deux mécanismes et plusieurs lieux de transfert qui s'étendent certainement, en raison de la conjugaison électronique, tout au long de l'axe calixarène-porphyrine. Les contributions respectives des mécanismes de transfert et la localisation de ce dernier varient de plus en fonction de la géométrie de la molécule, influencée par les conditions extérieures.

Néanmoins, deux tendances différentes pour le transfert d'énergie au sein de nos molécules ont pu être avancées selon le type de système étudié ; elles sont résumées dans la figure suivante.

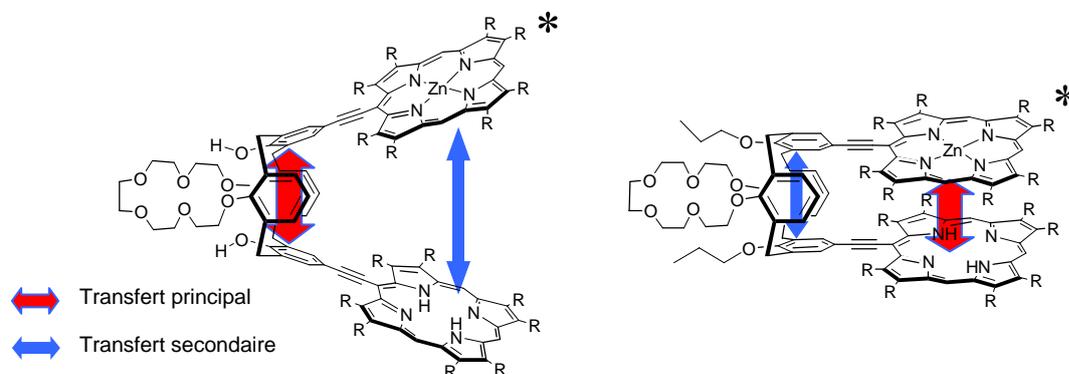


Figure 85 : représentation des deux types de transferts possibles selon la substitution au niveau du calixarène

Pour approfondir ces études photophysiques, il est maintenant intéressant de se pencher vers la perturbation des transferts observés par des modifications extérieures agissant notamment sur la géométrie et la flexibilité de nos systèmes.

c) Influence de la température du milieu :

Afin de valider les hypothèses émises précédemment nous pouvons étudier dans un premier temps l'influence de la température du milieu. Elle jouera sur la viscosité du solvant et donc sur la flexibilité de nos systèmes en solution.

Quels que soient les ligands analysés, les énergies d'émission à 77 K dans le 2-Me-THF sont supérieures à celles observées à température ambiante, de plus les signaux de fluorescence sont mieux résolus avec des bandes plus fines. De la même manière les durées de vie sont elles aussi augmentées.

Le milieu étant gelé à 77 K, les molécules de solvant ne peuvent pas se réorganiser autour du dipôle créé par la transition électronique, de plus les processus de désactivation non radiatifs seront annulés. Les molécules retournent donc à leur état fondamental à partir d'un état excité plus énergétique qu'à 298 K expliquant leur plus longue durée de vie (loi du seuil d'énergie). Ce constat d'influence des propriétés physiques du milieu confirme l'importance des processus de désactivation par voie non radiative de nos composés dans un solvant fluide et par là même, les mouvements vibrationnels nombreux existant entre les deux parties photoactives.

Pour ce qui est de la constante de vitesse de transfert dans les diades elle est fortement diminuée dans **(OH)PAC1(Zn-H₂)** à 77K comparée à sa valeur à température ambiante. Par contre elle est légèrement augmentée dans **(OPr)PAC1(Zn-H₂)**. Le rendement quantique quant à lui est augmenté dans les deux cas, de manière plus prononcée pour **(OPr)PAC1(Zn-H₂)**, témoignant ainsi d'un transfert globalement plus efficace à 77 K par immobilisation des chromophores. La différence de vitesse du transfert, dont l'efficacité reste identique dans les deux types de diades, met ici aussi en évidence l'existence de plusieurs voies différentes employées pour l'échange d'énergie, spécifiques à chaque dimère monométallé, dépendantes de l'éloignement et de la disposition relative des donneurs et accepteurs d'énergie. On soulignera simplement que l'effet de la substitution sur la vitesse de transfert mis en évidence précédemment (une accélération) est plus marqué dans le solvant gelé. Ce qui nous permet de conclure de manière générale, à une compacité plus importante des composés de type **(OPr)PAC1** comparée à celle des composés de type **(OH)PAC1** et ce quelque soit le type ou le site de transfert prédominant.

L'hypothèse de transfert au niveau de la cavité du calixarène peut tout de même être justifiée ici avec les perturbations importantes de sa vitesse dans le cas de la diade en conformation « ouverte » en supposant que le mécanisme de Dexter attendu soit favorisé par les interactions orbitales lors des mouvements vibratoires à température ambiante (plus que lors d'un recouvrement constant des orbitales frontières). Dans ce cas, à 77 K le transfert serait limité essentiellement aux interactions dipolaires (minoritaires à température ambiante). Pour la conformation « fermée », la structure compacte et la zone étendue de transferts possibles seront peu perturbée, ce qui explique les faibles variations de la constante de vitesse avec la température du milieu.

d) influence de la polarité du solvant :

Par l'utilisation des effets de solvant, nous avons tenté d'intervenir sur la géométrie de nos ligands, en modifiant la disposition relative des chromophores et donc du type de transfert et sa position au sein de la molécule et son mécanisme.

Les mesures de durée de vie des molécules de type (OPr)PAC1 n'ont pas pu être réalisées dans l'éthanol en raison de l'insolubilité des composés (OPr)PAC1 dans ce milieu. Néanmoins, des mesures dans le mélange de solvant toluène/éthanol (50/50) ont été réalisées en vue d'études de complexation de cations, qui n'ont pas pu être menées à bien, elles sont données à titre informatif.

Les solvants peu polaires, non protiques, tels le 2-méthyl-THF et le toluène favoriseront les liaisons hydrogène intramoléculaires. Dans ces conditions, on retrouvera les propriétés exposées précédemment. L'utilisation de solvants polaires tels la DMF et polaires-protiques tels l'éthanol permet d'éliminer la contribution des liaisons hydrogène forçant l'ouverture de la molécule. La polarité du solvant interviendra dans ce cas au niveau des interactions inter-porphyriniques (interaction d'empilement favorisée).

On constatera de manière générale que la durée de vie des chromophores à l'état excité dans l'ensemble des molécules est plus élevée dans les solvants polaires (éthanol et DMF) à température ambiante, les constantes de vitesse et les rendements quantiques de transfert quant à eux présentent une variation inverse, ils sont plus faibles. Cette tendance est valable également dans le mélange toluène/éthanol. Elle peut être expliquée en partie par l'augmentation des processus de désactivation par relaxation vibrationnelle et collisions. Des interactions dipolaires plus importantes avec les molécules de solvant autour du composé à l'état excité et des états vibrationnels plus nombreux, dans ces solvants polaires en raison d'une flexibilité plus grande de l'espaceur (amplitude de mouvement plus grande pour les porphyrines) pourraient expliquer cette tendance. La diminution des vitesses de transfert reste toutefois difficilement explicable. Il est possible qu'elle dénote la prépondérance d'une contribution de type Dexter à travers les ponts hydrogènes plus forte dans les édifices ouverts qu'entre des porphyrines, très proches dans les édifices fermés.

On remarquera également que l'efficacité et la rapidité du transfert sont beaucoup plus fortement perturbées pour la diades dipropylée (OPr)PAC1(Zn-H₂). La constante k_{ET} passe de 5.9 et 8.2 ns dans le 2-Me-THF et le toluène respectivement, à 0.9 ns dans la DMF à température ambiante, alors que pour la diade (OH)PAC1(Zn-H₂) k_{ET} passe de 4.8 et 5.2 ns à 2.7 ns en suivant les mêmes conditions. Il en est de même pour le rendement quantique Φ_{ET}

qui passe de 0.88 et 0.91 à 0.61 pour **(OPr)PAC1(Zn-H₂)** et de 0.86 et 0.89 à 0.82 pour **(OH)PAC1(Zn-H₂)** toujours en suivant les mêmes conditions.

La DMF est un solvant polaire non protique, qui ne va intervenir que faiblement au niveau des liaisons hydrogène présentes dans les édifices diOH, dont la géométrie sera alors moins affectée. Ce qui explique que les transferts soient moins perturbés pour ce type de composé dans la DMF face à leur comportement dans le 2-Me-THF ou le toluène.

L'effet attendu de la polarité du solvant sur nos molécules dipropylées dépourvues de liaisons hydrogène entre les sous unités photoactives est un rapprochement plus important des chromophores porphyriniques de manière à réduire la cavité hydrophobe existante entre les macrocycles. Un tel effet pourrait diminuer l'efficacité d'un mécanisme de type Förster dans un transfert localisé au niveau des porphyrines.

Ces observations démontrent la complexité du système monométallique dipropylé où plusieurs types de transferts interviennent conjointement et ne sont pas gouvernés uniquement par des aspects géométriques, et donc très difficilement interprétables à travers cette étude.

3.4 Conclusion :

Les propriétés photophysiques de nos diades témoignent de systèmes extrêmement complexes, au sein desquels des transferts d'énergie efficaces et rapides sont observés. La nature flexible de l'espaceur calixarène utilisé assure une modulation possible de la distance inter-porphyrinique par des conditions environnementales telles que la température du milieu ou la nature du solvant. Les perturbations des propriétés photophysiques engendrées, différentes selon la substitution de l'espaceur, ont permis de mettre en évidence deux grandes tendances pour les échanges d'énergie : au sein du calixarène ou entre les porphyrines. Il reste cependant très difficile d'expliquer le mécanisme opérant de manière dominante en raison de nombreuses combinaisons probables entre différents types de transfert.

Encore une fois, l'existence de deux conformations selon la substitution de l'espaceur: « ouverte » et « fermé » est démontrée avec un transfert au sein du calixarène favorisé dans le cas des édifices **(OH)PAC1(Zn-H₂) et un transfert s'opérant entre les porphyrines pour les édifices **(OPr)PAC1(Zn-H₂)**, dans les solvants non polaires.**

Même si des études complémentaires sont sans doute nécessaires, ces observations serviront de base pour l'étude du second type d'édifice, aux porphyrines différentes maintenues de manière cofaciale par un même type d'espaceur dipropylé. On

s'intéressera cette fois ci à l'influence de la structure électronique des macrocycles photoactifs sur l'efficacité et la vitesse du transfert énergétique.

4. Les diades dissymétriques hétéro-porphyriniques :

A travers cette seconde étude photophysique, on s'intéressera aux effets de paramètres structuraux sur les propriétés photophysiques d'une diade hétéro-porphyrinique engendrée par différenciation structurale des éléments photoactifs impliqués dans un transfert d'énergie. Pour ce faire, on analysera de la même manière absorption UV-Visible, émission et excitation ainsi que durée de vie de l'état excité engendré dans une série de trois molécules : la diade et deux références donneur-donneur et accepteur-accepteur. Cette diade notée **(OPr)PAC3(Zn₂)** est constituée par deux types de porphyrines de zinc : une octaéthyl et une triaryl-porphyrine (notées OEP et TAP), greffées sur le calixarène tétrasubstitué. Elle est donc accompagnée dans cette étude de deux dimères homo-porphyriniques de type bis-octaéthyl-porphyrine : **(OPr)PAC1(Zn₂)** et bis-triaryl-porphyrine : **(OPr)PAC2(Zn₂)**. Après avoir déterminé quel rôle joue chaque chromophore dans le transfert, on considérera sa vitesse et son efficacité en faisant une comparaison avec les résultats des systèmes symétriques présentés dans la première partie de ce chapitre.

Cette étude préliminaire se limitera à des mesures effectuées très récemment dans le 2-Me-THF par Jennifer WYTKO au laboratoire du professeur Pierre Harvey à Sherbrooke, Québec. L'ensemble des données photophysiques obtenues est représenté dans le tableau suivant :

	(OPr)PAC1(Zn₂)		(OPr)PAC2(Zn₂)		(OPr)PAC3(Zn₂)	
	298 K	77 K	298 K	77 K	298 K	77 K
UV-Vis (λ nm)	566, 602	562, 601	575, 628	580, 632	571, 608, 628	568, 600, 632
Emission (λ nm)	614, 672	613, 672	627, 692	635, 695	629, 692	633, sh 646, 693
τ (ns)	1.25	2.30	0.31	0.76	1.2	1.89
k_{ET} (ns⁻¹)	-	-	-	-	0.03	0.09
Φ_{ET}	-	-	-	-	0.04	0.18

Tableau 6 : ensemble des données photophysiques pour le système hétéro-porphyrinique et ses deux références homo-porphyriniques

4.1. Caractérisation UV-Visible :

La superposition des spectres d'absorption UV-Visible obtenus pour les trois ligands de structure différente : la diade et ses deux références dans lesquelles il n'y a pas de transfert est donnée à température ambiante dans le 2-Me-THF dans la figure suivante.

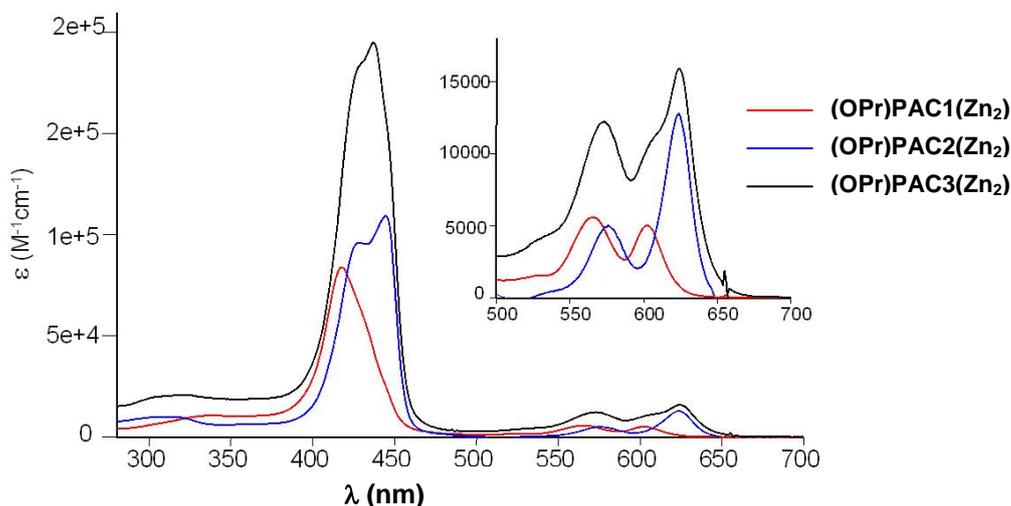


Figure 86 : spectres d'absorption de la diade hétéroporphyrinique (OPr)PAC3(Zn₂) et de ses deux références, 2-Me-THF, 298 K

Le comportement UV-Visible de ce système hétéro-bisporphyrinique **(OPr)PAC3(Zn₂)** peut se traduire grossièrement en la somme des spectres d'absorptions des deux homo-dimères de référence de type **PAC1** et **PAC2**.

On constatera que la bande de Soret des deux références est très large avec un dédoublement dans le cas de la bis-triaryl-porphyrine (PAC2), et un très léger épaulement pour la bis-octaéthyl-porphyrine (PAC1). Ce phénomène peut être attribué à un couplage excitonique entre les deux chromophores face à face. Il est intéressant de souligner le fait que le spectre de la diade (PAC3) ne semble pas subir cet effet, généralement accompagné d'un hypochromisme, avec un coefficient d'extinction molaire qui correspond globalement au double de ceux des deux porphyrines dans les références. D'autre part, les maxima d'absorption distinguables pour la diade correspondent à ceux des deux sous unités (ZnOEP : 422 nm et ZnTAP : 438 nm). On pourra en conclure en première approximation que le couplage excitonique dans la diade hétéro-porphyrinique est plus faible que dans les espèces homo-porphyriniques, traduisant ainsi des orientations respectives plus défavorables des moments dipolaires,¹⁶⁷ car elle est différente dans les deux types de porphyrine face à face.

De manière générale, l'ensemble bandes d'absorption de la référence **(OPr)PAC1(Zn₂)** sont plus haute en énergie que celles de **(OPr)PAC2(Zn₂)**. De ce fait, le transfert d'énergie attendu, issu de l'irradiation de l'espèce hétéroporphyrinique **(OPr)PAC2(Zn₂)** se fera de la sous unité ZnOEP vers la sous unité ZnTAP.

4.2. Fluorescence :

L'émission de nos systèmes a été étudiée par irradiation à différentes longueurs d'onde au niveau de l'absorption des bandes Q. On ne peut exciter sélectivement le donneur (ZnOEP) dans la dyade. L'émission observée ne correspond pas seulement à celle de l'accepteur (ZnTAP) seulement due au transfert, mais aussi celle issue de son excitation par l'irradiation imposée, elle est représentée ci-dessous.

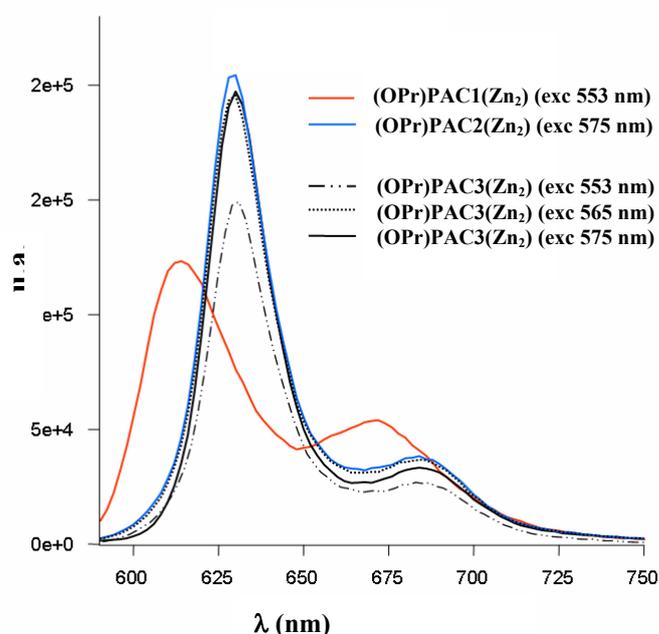


Figure 87 : spectres d'émission de la diade hétéroporphyrinique et de ses deux références, 2-Me-THF, 298 K

Les spectres sont obtenus avec une absorbance de 0.1 à la longueur d'onde d'excitation. L'émission obtenue en excitant à 553 est plus faible car seule la contribution du transfert de ZnOEP vers ZnTAP est effective, ZnOEP étant excité de manière préférentielle par rapport à ZnTAP qui absorbe très peu.

Quelque soit la longueur d'onde d'excitation choisie, au niveau de la bande Q de plus haute énergie que ce soit pour la sous unité ZnOEP (565 nm selon sa référence bis-porphyrinique) ou pour la sous unités ZnTAP (575 nm selon sa référence) le spectre de luminescence obtenu est toujours le même, il correspond à celui de la sous unité ZnTAP puisqu'il peut se superposer à celui de la référence correspondante avec deux bandes à 627 et

692 nm. Aucune contribution de l'émission de la sous unité ZnOEP n'est visible, même lorsque l'on irradie la diade à une longueur d'onde à laquelle son absorption est majoritaire. On peut conclure à un transfert qui semble efficace, avec un piégeage complet de l'état excité du donneur ZnOEP par l'accepteur ZnTAP.

Au regard des spectres d'excitation des trois systèmes, représentés dans la figure suivante, on peut aussi mettre en évidence le transfert puisque le spectre de la diade correspond à la superposition des spectres des deux références (comme le spectre d'absorption).

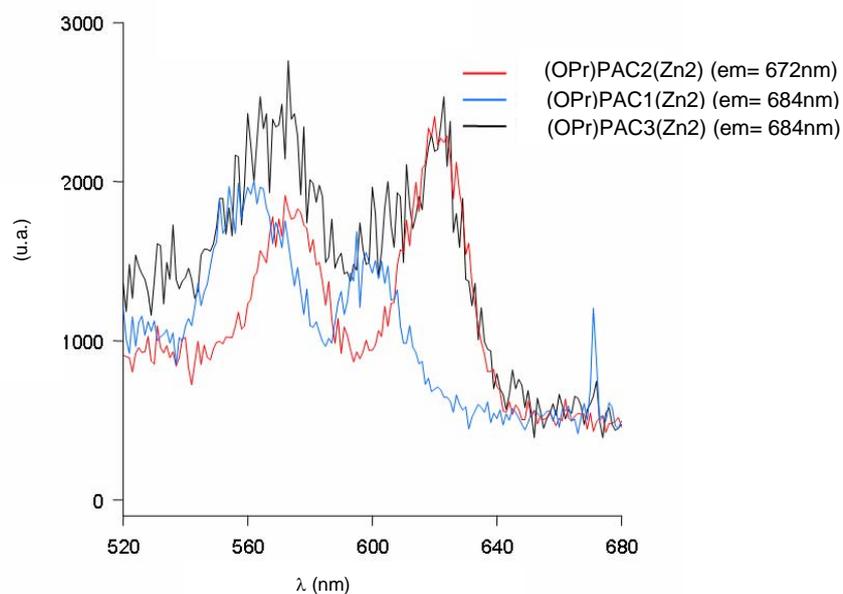


Figure 88 : spectres d'excitation de la diade hétéro-porphyrinique et des deux références, 2-Me-THF, 298 K

Le fait que l'émission soit toujours identique quelque soit la longueur d'onde d'émission considérée, montre qu'il y a bien un transfert de la porphyrine de ZnOEP vers l'accepteur ZnTAP. La porphyrine de OEP participe bien à l'émission observée (qui est essentiellement celle de la partie TAP) et sa contribution intervient par transfert d'énergie vers l'accepteur.

4.3. Fluorescence résolue dans le temps :

Les résultats de luminescence résolue dans le temps sont en complète contradiction avec les observations faites en fluorimétrie statique dans la mesure où l'on constate que le transfert d'énergie est inefficace avec des rendements quantiques de 0.04 et 0.18 dans le 2-Me-THF, respectivement à température ambiante et à 77 K. Les constantes de vitesses elles aussi sont extrêmement faibles : 0.03 et 0.09 ns⁻¹ dans les mêmes conditions. Les mêmes

observations peuvent être faites dans d'autres solvants (DMF, toluène). Le transfert semble légèrement amélioré dans le solvant gelé, où il y a moins de désactivation non radiatives.

Il est de ce fait très difficile d'interpréter correctement les durées de vie dans la diade hétéro-porphyrinique. On soulignera que la durée de vie du système homo-porphyrinique bis(ZnTAP) **PAC2** à l'état excité est bien plus faible que celle du système bis(ZnOEP) **PAC1** avec 0.31 et 0.76 ns à température ambiante et 77 K contre 1.25 et 2.30 ns pour (OPr)**PAC1**(Zn₂). La substitution par des groupements aryle en position *méso* désactive plus fortement la fluorescence du macrocycle porphyrinique que la présence de substituant en position β .

La symétrie des orbitales moléculaires HOMO des deux types de porphyrines employés est très différente. L'orbitale HOMO des porphyrines *méso*-substituées est de symétrie a_{2u} ; elle est de symétrie a_{1u} pour les β -substituées. La représentation schématique de la répartition de la densité électronique dans ces orbitales donnée dans la figure 89 permet par exemple de visualiser la présence d'un maximum de densité électronique en position *méso* pour la symétrie a_{2u} et son absence en symétrie a_{1u} .

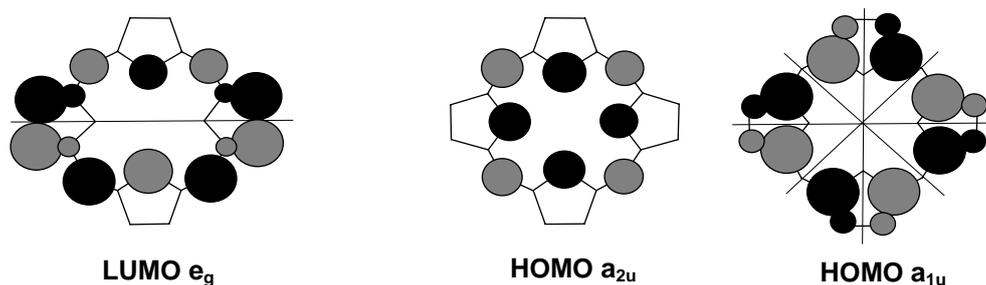


Figure 89 : représentation schématique de la densité électronique dans les orbitales frontières des deux types de porphyrines employés dans nos systèmes.

L'orbitale LUMO dans les deux types de porphyrines présente une même symétrie de type e_g . On peut donc s'attendre à ce que l'efficacité du transfert par recouvrement des orbitales au niveau de deux porphyrines proches et face à face, tel qu'il est attendu dans la structure compacte imposée par l'espaceur calixarène tétrasubstitué soit fortement différente entre nos deux types de systèmes. Il sera effectivement défavorisé dans le cas du système hétéro-porphyrinique.

De la même manière, les interactions dipolaires pouvant exister entre les deux sous unités face à face dans le système dissymétrique seront défavorisées en raison de l'orientation différente des dipôles engendrés par l'excitation lumineuse, déjà observée à travers l'absorbance UV-visible de ce composé.

L'encombrement stérique entre les différents groupements joue également un rôle, il est possible qu'il oblige les chromophores à s'éloigner et s'orienter de manière défavorable à toute communication.

La dernière éventualité est que la désactivation de la partie ZnOEP se fasse par le biais d'un transfert de charge et non pas d'énergie. Ce type d'éventualité peut être étudié par le biais de l'absorption des états transitoires, ce qui n'a pas été réalisé dans le cadre de ces travaux très récents et qui constitue certainement un objectif essentiel dans la poursuite des travaux.

4.4. Conclusion :

Les propriétés photophysiques de système hétéro-porphyrinique basé sur l'organisation face à face et à proximité d'une octaéthyl-porphyrine et une triarylporphyrine sont très difficiles à exploiter puisqu'elles présentent des données contradictoires quant à l'efficacité du transfert d'énergie singulet-singulet. Bien que les résultats de fluorimétrie stationnaire témoignent d'un transfert efficace avec un piégeage d'énergie d'excitation d'un chromophore par son voisin, on s'attend à un transfert défavorisé par l'organisation de la structure électronique dans chacun des macrocycles maintenus dans une disposition défavorable à leur communication.

On peut alors imaginer que piégeage du chromophore donneur peut se faire par un processus de désactivation autre que le transfert d'énergie singulet-singulet ; la déformation possible et nécessaire à une interaction des sous unité porphyrinique est sans doute lente et coûteuse en énergie. Il est possible que ce processus de désactivation soit plus complexe qu'une désactivation par transfert d'énergie. Des études des états transitoires sont certainement nécessaires, ainsi que des études de polarisation de fluorescence afin de déterminer l'orientation préférentielle des moments de transition dans les espèces Zn OEP et ZnTAP.

Ce système de diade a été élaboré dans le but de différencier au maximum les chromophores, il a été étudié de manière rapide et très récente, les résultats présentés dans ce chapitre ne sont que préliminaires et de nombreuses mesures supplémentaires restent à réaliser. Notamment après des essais de métallation sélective des macrocycles différents, qui en multipliant les possibilités de contrôle des propriétés physico-chimiques de nos systèmes, pourraient ouvrir la voie vers de nouvelles propriétés photophysiques et photochimiques très intéressantes dans ces diades.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ces travaux ont porté sur le développement d'une voie synthèse efficace de nouveaux édifices bis-porphyriniques à caractère cofacial de type Pacman, en vue d'études de la communication entre deux macrocycles porphyriniques dont la disposition serait contrôlée.

Ils ont conduit à l'élaboration de molécules compactes et flexibles organisant deux porphyrines autour d'un espaceur de type calixarène et assurant une préorganisation face à face et un caractère modulable à la séparation de ces macrocycles. Le choix de l'espaceur calix[4]arène en tant que « charnière » vient des grandes possibilités de contrôle conformationnel qu'il offre par le biais de sa substitution et de son potentiel pour la construction de récepteurs.

Différents types de ligands ont ainsi pu être préparés, comportant des porphyrines soit identiques : deux octaéthyl-porphyrines de nickel, soit différenciées : deux octaéthyl-porphyrines dont une seule métallée par du zinc, ou par une association octaéthyl/triaryl-porphyrine de zinc.

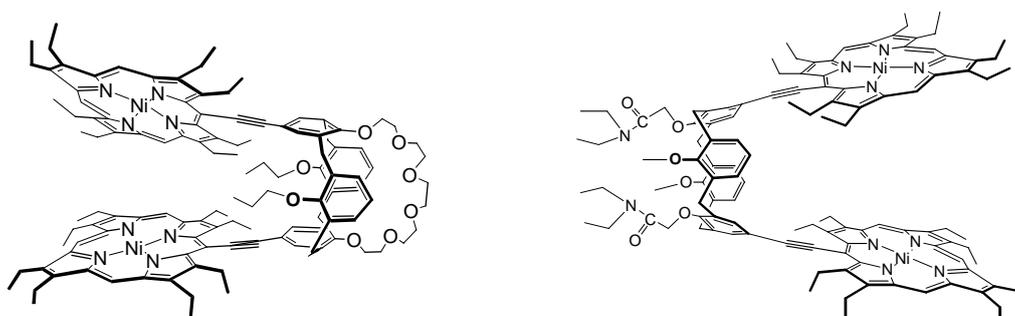
L'ensemble des caractérisations physico-chimiques réalisées a permis une étude détaillée de la topographie de ces architectures en solution et à l'état solide. Elles ont montré que la préorganisation recherchée est non seulement atteinte, mais aussi que le contrôle de la flexibilité des édifices est effective. Elles offrent à chacun des édifices Pacman des propriétés particulières qui ont été explorées à travers des études des interactions inter-porphyriniques par électrochimie dans les édifices homo-porphyriniques et par photophysique dans les hétéro-bis-porphyrines, qui présentent des caractères de diades énergétiques.

Les propriétés électrochimiques du composé métallé au nickel traduisent, par un mouvement moléculaire électro-induit, un caractère bistable avec une disposition contrôlée des *mâchoires* porphyriniques.

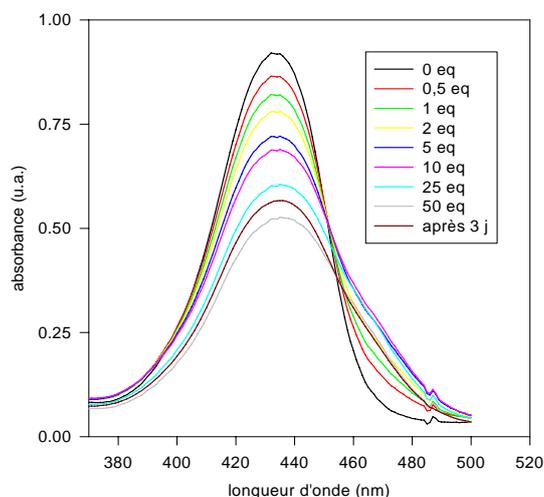
L'utilisation de mesures physiques telles que la vitesse de transfert énergétique entre les deux chromophores dans les diades a également permis de mettre en évidence deux géométries dites *ouverte* et *fermée* selon la substitution du calixarène avec l'existence de deux sites privilégiés de transfert : au sein du calixarène ou entre les porphyrines.

Il faut souligner que des optimisations au niveau des synthèses peuvent être apportées, notamment dans l'étape de couplage pour l'association, au calixarène, de porphyrines dont le métal central est autre que le nickel.

La méthode de synthèse présentée s'est restreinte à un seul type de calixarène en conformation cône, tétrasubstitué par une chaîne éther couronne et des propyles. Il est évident que la substitution contrôlée de l'espaceur n'est pas limitée par les porphyrines et va permettre l'élaboration d'une grande variété d'édifices différents, ouvrant ainsi un vaste éventail de propriétés à explorer. Pour illustrer ces propos, à titre d'exemple, les composés suivants, non décrits dans le manuscrit, ont également été synthétisés durant ces travaux.



Il existe ainsi au niveau du calixarène, la possibilité de création de sites de complexation variés. Une des orientations à suivre est probablement la reconnaissance spécifique d'élément, comme des polluants radioactifs qu'il serait très intéressant de détecter à l'état de traces, grâce à la modulation des interactions entre les porphyrines. A titre d'exemple à nouveau, des études préliminaires de complexation de cations suivie par spectroscopie UV-Visible ont été réalisées dans l'édifice (OH)PAC1(Ni₂). La complexation du plomb a engendré des réorganisations détectables des porphyrines comme le montrent les spectres suivants obtenus avec l'acétate de plomb. Ce ligand pourrait être utilisés pour son dosage.



La différenciation des porphyrines n'en est qu'à ses prémices, et il serait extrêmement intéressant d'aboutir à un contrôle synthétique efficace des propriétés énergétiques de chacun des chromophores. La métallation différenciée dans les édifices OEP-TAP devrait être facilement accessible en raison de vitesse de complexation métallique différente de chacune des porphyrines. Elle pourrait fournir de grandes possibilités de transferts différents pour des études de complexation, ou de détection (sondes luminescentes). Elle pourrait également servir à l'élaboration de nouveaux catalyseurs hétéro-métallique pour l'activation de petites molécules, ou de réduction de l'oxygène, par exemple dans le cas de dérivés du cobalt.

Nous avons pu observer que la communication entre les porphyrines fournit également un moyen de commuter deux états de notre *mâchoire moléculaire* : ouvert ou fermé par un stimulus électrochimique dans les cas du composé bimétallique de nickel. Cet interrupteur moléculaire pourra par la suite être incorporé à des systèmes plus complexes par le biais d'un greffage sur une surface par exemple. Il est donc intéressant dans un premier temps de valider le concept de bistabilité en solution pour des édifices autres que ceux impliquant des porphyrines de nickel. Il sera ensuite extrêmement attrayant de tenter de transposer ces propriétés à l'état solide. Un greffage sur surface nécessitera des transformations synthétiques de la partie calixarène en introduisant des substituants fonctionnalisés. Le dépôt sur surfaces de composés présentant une bande d'intervallence et des propriétés contrôlables suivant le degré d'oxydation du Pacman pourrait alors être utilisé en électronique moléculaire soit pour le stockage d'information (caractère bistable), soit pour la préparation de nouveaux types de transistors à effet de champ.

EXPERIMENTAL SECTION

EXPERIMENTAL SECTION

I. GENERAL CONSIDERATIONS

Emission and excitation spectra were obtained using a double monochromator Fluorolog 2 instrument from Spex. Fluorescence lifetimes were measured on a Timemaster Model TM-3/2003 apparatus from PTI. The source was a nitrogen laser equipped with a high-resolution dye laser (FWHM \sim 1500 ps) and the fluorescence lifetimes were obtained from deconvolution and distribution lifetime analysis.

UV-visible spectra were measured with an Agilent 8453E spectrometer.

Cyclic and stationary voltammetry was carried in CH_2Cl_2 , FLUKA puriss, used without further purification) containing 0.1 M Bu_4NPF_6 (FLUKA, electrochemical grade, used without further purification) as supporting electrolyte. A conventional three-electrode cell was connected to an Autolab PGSTAT20 (Eco Chemie B. V. Utrecht, Holland) computerized electrochemical device. A glassy carbon disk (Radiometer Copenhagen EDI 101 T, diameter 3 mm) served as the working electrode. The surface of the disk was polished with a felt pad (ESCIL FD 1 B) soaked with $1\mu\text{m}$ diamond suspension (ESCIL 1PS4A-1MIC) and washed with ethanol before use. A platinum wire was used as the counter electrode. The thin-layer spectroelectrochemistry cell used is depicted in the annexe ; the working electrode was a platinum grid (1000 mesh), a platinum wire was utilized as the counter-électrode, the reference electrode was an AgCl/Ag aqueous KCl saturated electrode. The three electrodes were connected to an EI30 M potentiostat (Brucker). The optical path of the cell is about 0.1 mm.

Elemental analyses were performed by the Service Commun de Microanalyse at the Institut de Chimie de Strasbourg and at the Institut Universitaire de Technologie Robert Schuman, Strasbourg Sud.

Mass spectra were performed by the Service Commun de Spectrométrie de Masse at the Institut de Chimie de Strasbourg on a FAB : ZAB-HF Mass spectrometer and on a biflex Brucker spectrometer.

Melting points were determined with an Electrothermal 9100 digital apparatus.

$^1\text{H-NMR}$ spectra were recorded on Bruker Avance 500, Avance 400 and Avance 300 spectrometers. Chemical shifts were determined by taking the solvent as reference : CHCl_3 (7.26 ppm).

UV-Visible studies were performed on a Hewlett Packard HP8452A diode array spectrophotometer (precision 1 nm) or on an Agilent 8453E spectrometer with a quartz cell (1 cm wide).

Column chromatography was performed with silica gel (40–63 μm) or aluminium oxide 90 (neutral) from Merck. TLC: silica gel 60 F₂₅₄, MERCK ; aluminium oxide : Polygram Alox N/UV₂₅₄, MACHEREY-NAGEL.

II. PURIFIED COMMERCIAL PRODUCTS

Triethylamine was distilled over KOH under argon before use ; THF over Na and benzophenone ; dichloromethane over CaH_2 . Prior to fluorescence measurements, the 2-methyltetrahydrofuran and toluene were distilled over Na under argon, ethanol over CaH_2 .

N-Bromosuccinimide (Acros Chemicals 10745) was recrystallized from acetic acid and stored at 4°C .

All other commercial chemicals and solvents (ACS for analysis) were used without further purification unless otherwise stated.

III. SYNTHESIS OF LIGANDS AND COMPLEXES

Prepared according to literature procedures :

Calixarene precursors :

25,27- crown-[6]-dihydroxycalix[4]arene (1) ¹⁵²

5,7-diiodo-25,27- crown-[6]-dihydroxycalix[4]arene (2) ¹⁵³

Porphyrin precursors:

Nickel octaethylporphyrin (h) ¹⁵⁷

Nickel meso-formyl-octaethylporphyrin (i) ¹⁵⁸

Nickel iodoethenyl-octaethylporphyrin (j) ¹⁵⁰

Nickel ethynyl octaethylporphyrin (3) ¹⁵⁰

10,20-diphenylporphyrin (5) ¹⁵⁹

5-bromo-10,20-diphenylporphyrin (6) ¹⁶¹

In the laboratory :

Porphyrin precursors

Free-base 5-iodovinyl-octaethylporphyrin j(H₂):

The Ni-complex of iodovinylporphyrin (j) (30 mg, 0.042 mmol) was dissolved in 5 ml of sulfuric acid. The mixture was stirred at room temperature for 5 min, after which time the solution was poured into ice-water, extracted with dichloromethane and twice washed with water. The solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on an alumina column eluted with a 1:1 mixture of hexane and dichloromethane. A red-brown band was collected and the solution was evaporated. Crystallisation of the residue from chloroform-methanol yielded **j(H₂)** as purple needles (24 mg, 0.036 mmol, 85%). R_f=0.37 (Al₂O₃, CH₂Cl₂/Hexane, 1/3)

M.p. > 300° C

UV-vis (λ_{\max} in nm, (ϵ in M⁻¹cm⁻¹)) : toluene: 407 (178726) 506 (19829), 540 (16210), 575 (16823), 627 (10921).

¹H NMR (300 MHz in CDCl₃): -3.80 (s, 2H, NH), 1.84 (m, 24H, CH₂CH₃), 4.18 (m, 16H, CH₂CH₃), 6.56 (d, 1H, CH=CHI), 9.91 (s, 1H, meso-H), 9.96 (s, 2H, meso-H), 10.13 (d, 1H, CH=CHI).

Zinc iodovinyl-octaethyl-porphyrin j(Zn):

Free base iodovinylporphyrin **j(H₂)** (30 mg, 0.046 mmol) and zinc acetate (50 mg, 0.228 mmol) were added to 10 ml of dimethylformamide. The reaction mixture was refluxed under an argon atmosphere for 2 h, after which time spectrophotometry indicated that metal insertion was complete. The solution was poured into water, extracted with dichloromethane and twice washed with water. The dried (Na₂SO₄) dichloromethane solution was evaporated to yield a residue which was purified by chromatography on an alumina column

(dichloromethane-hexane: 1/1). Crystallisation of the purple residue from chloroform-methanol yielded **j(Zn)** as dark microcrystals in 86% yield (28 mg, 0.04 mmol). Rf=0.68 (Al₂O₃, CH₂Cl₂/Hexane, 1/3).

M.p. > 300° C

UV-vis (λ_{\max} in nm, (ϵ in M⁻¹cm⁻¹)) : toluene: 411 (185431), 541 (17419), 578 (12341)

¹H NMR (300 MHz in CDCl₃): 1.73 (t, 6H, CH₂CH₃), 1.94 (q, 18H, CH₂CH₃), 4.10 (m, 16H, CH₂CH₃), 6.38 (d, 1H, CH=CHI), 9.95 (s, 1H, meso-H), 10.09(d, H, CH=CHI), 10.14 (s, 2H, meso-H).

Zinc 5-ethynyl-octaethylporphyrin 3(Zn):

The zinc complex of the iodovinylporphyrin **j(Zn)** (20 mg., 0.027 mmol) was dissolved in dry THF (5 ml) under argon. Excess *t*-BuOK (0.15 ml of a 1.5 M solution in THF) was added via syringe causing the solution to immediately turn purple/green. The solution was stirred for a further 10 min then the reaction was quenched by the addition of water. CH₂Cl₂ was added and the organic layer was collected, washed thoroughly with water, dried over Na₂SO₄, filtered, and the solvent was removed under vacuum to yield a purple residue (11 mg, 0.019 mmol, 69%). The product **3(Zn)** could be used in subsequent coupling procedures without further purification.

M.p. > 300° C

UV-vis λ_{\max} in nm in toluene: 419, 553, 597

¹H NMR (300 MHz in CDCl₃): 1.81 (m, 24H, CH₂CH₃), 3.78 (m, 12H, CH₂CH₃), 4.21 (q, 4H, CH₂CH₃), 4.45 (s, 1H, C≡CH), 9.43 (s, 1H, meso-H), 9.47 (s, 2H, meso-H).

Free-base 5-ethynyl-octaethylporphyrin 3(H₂):

The free base iodovinylporphyrin **j(H₂)** (20 mg., 0.030 mmol) was dissolved in dry THF (5 ml) under argon. Excess *t*-BuOK (0.15 ml of a 1.5 M solution in THF) was added via syringe causing the solution to immediately turn purple/green. The solution was stirred for a further 10 min then the reaction was quenched by the addition of water. CH₂Cl₂ was added and the organic layer was removed and washed thoroughly with water, dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was removed under vacuum to yield a purple residue (32 mg, 0.023 mmol, 78%). The product **3(H₂)** was used in the next steps without further purification.

M.p. > 300° C

UV-vis λ_{\max} in nm in toluene: 414, 513, 551, 585, 641

¹H NMR (300 MHz in CDCl₃): 1.88 (m, 24H, CH₂CH₃), 4.05 (m, 12H, CH₂CH₃), 4.35 (q, 4H, CH₂CH₃), 4.42 (s, 1H, C≡CH), 9.95 (s, 1H, meso-H), 10.10 (s, 2H, meso-H).

FAB⁺ MS (M/e) : C₃₈H₄₆N₄ : 559.2 (calcd : 558.80)

10,20-diphenyl-5-(4'-tolyl)porphyrin (7):

To a degassed mixture of 5-bromo-10,20-diphenylporphyrin (**6**) (190 mg, 0.35 mmol), 4-tolylboronic acid (56 mg, 0.42 mmol), and Na₂CO₃ (101 mg, 0.95 mmol) in toluene (8 ml), MeOH (5 mL) and water (0.5 ml), Pd(PPh₃)₄ (0.12 mg, 0.01 mmol) was added. The vigorously stirred suspension was refluxed under argon for 19 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was washed twice with 30 ml of 2M Na₂CO₃ (aq) containing 5 ml of concentrated aq. NH₃. The organic phase was dried over Na₂SO₄, filtered,

and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica (C₆H₁₂/CH₂Cl₂: 2/1) afforded (**7**) as a violet solid (184 mg, 0.33 mmol, 95%).

This product was characterized by comparison with literature data.¹⁷⁴

5-Iodo-10,20-diphenyl-15-(4'-tolyl)-porphyrin (8):

A solution of iodine (101 mg, 0.40 mmol) in 12 ml CHCl₃ was added to a light-protected solution of [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (212 mg, 0.50 mmol) in 20 ml of CHCl₃. Pyridine (6 pipette drops) was added to this solution, causing decoloration to light yellow. This solution was added dropwise over 40 min to a light-protected solution of 10,20-diphenyl-5-(4'-tolyl)porphyrin (**7**) (184 mg, 0.33 mmol) in 100 ml of CHCl₃. After stirring for 2 h at room temperature in the absence of light, the solution was washed with sat. Na₂S₂O₃(aq) (2 x 100 mL), dried over Na₂SO₄, filtered, and solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, C₆H₁₂/CH₂Cl₂: 1/3) to afford the iodoporphyrin (**8**) (200 mg, 0.30 mmol) in 89% yield.

M.p. > 300° C.

UV-vis (λ_{\max} in nm, (ϵ in M⁻¹cm⁻¹)): toluene: 378 (14400), 424 (24590), 520 (10300), 556 (6700), 598 (3100), 655 (2500).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.64 (d, J=4.8 Hz, 2H, β_1), 8.82 (m, 4H, $\beta_2 + \beta_3$), 8.73 (d, J=4.8 Hz, 2H, β_4), 8.15 (m, 4H, phenyl), 8.02 (d, J=7.9 Hz, 2H, tolyl), 7.75 (m, 6H, phenyl), 7.52 (d, J=7.9 Hz, 2H, tolyl), 2.66 (s, 3H CH₃ tolyl), -2.74 (s, 2H, NH).

Elemental analysis calculated for C₃₉H₂₇N₄I + 0.5(C₆H₁₂): C 70.00, H 4.62, N 7.77; found: C 69.63, H 4.14, N 7.61.

Zinc 5-Iodo-10,20-diphenyl-15-(4'-tolyl)-porphyrin (9):

A mixture of (**8**) (200 mg, 0.03 mmol) and zinc(II) acetate dihydrate (700 mg, 0.30 mmol) was refluxed in 60 ml of THF for 3 h. After cooling, the solvent was evaporated and the residue was dissolved in CH₂Cl₂. The mixture was washed twice with water, dried over Na₂SO₄, filtered, and evaporated under vacuum to afford the zinc porphyrin (**9**) (215 mg, 0.29 mmol, 97%). This compound was used without further purification for the next step.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.79 (d, J=4.9 Hz, 2H, β_1), 8.96 (d, J=4.8 Hz, 2H, β_2), 8.93 (d, J=4.9 Hz, 2H, β_3), 8.87 (d, J=4.8 Hz, 2H, β_4), 8.19 (m, 4H, phenyl), 8.06 (d, J=8.2 Hz, 2H, tolyl), 7.76 (m, 6H, phenyl), 7.54 (d, J=7.9 Hz, 2H, tolyl), 2.70 (s, 3H, CH₃ tolyl).

Zinc 5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-10,20-diphenyl-15-(4'-tolyl)porphyrin (10):

In a flask thoroughly flushed with argon, zinc porphyrin (**9**) (190 mg, 0.256 mmol) and trimethylsilylacetylene (44 μ l, 0.307 mmol) were added to degassed Et₃N (distilled, 30 ml). Catalytic amounts of Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI (10 mol %) were then added. The degassed reaction mixture was stirred at 60° C for one night. The solvent was evaporated, then the residue was dissolved in CH₂Cl₂, washed three times with water, and dried by three azeotrope distillations (toluene-ethanol). The crude mixture was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane: 1/3) to eliminate starting material (TMS-acetylene) and butadiyne by-product (homo-coupling). The desired coupling product was collected as a large violet band. Pure compound (**10**) was obtained by recrystallization in cyclohexane (130 mg, 0.189 mmol, 75%)

M.p. > 300° C

UV-vis (λ_{\max} in nm, (ϵ in $M^{-1}cm^{-1}$): CH_2Cl_2 : 311 (5400), 352 (4400), shoulder 410 (20500), 429 (173700), 561 (7300), 601 (5300).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 9.75 (d, $J=4.8$ Hz, 2H, β_1), 8.97 (d, $J=4.7$ Hz, 2H, β_2), 8.90 (d, $J=4.8$ Hz, 2H, β_3), 8.85 (d, $J=4.8$ Hz, 2H, β_4), 8.20 (m, 4H, phenyl), 8.05 (d, $J=8.2$ Hz, 2H, tolyl), 7.76 (m, 6H, phenyl), 7.54 (d, $J=7.9$ Hz, 2H, tolyl), 2.70 (s, 3H, CH_3 tolyl), 0.61 (s, 9H, $SiMe_3$).

Elemental analysis calculated for $C_{44}H_{36}N_4ZnSi + CH_3OH$: C 72.62, H 5.15, N 7.53; found: C 72.53, H 5.01, N 7.15.

Zinc 5-ethynyl-10,20-diphenyl-15-(4'-tolyl)porphyrin (4):

Porphyrin (**10**) (130 mg, 0.189 mmol) was dissolved in a minimum of THF (plus a few drops of MeOH to enhance the solubility) and a few drops of 2M NaOH (aq) were added. The reaction mixture was stirred for 1 hour (until no protected product was observed on TLC). The solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 and the organic layer was washed with a saturated solution of NH_4Cl and water, dried over Na_2SO_4 , filtered, and evaporated under reduced pressure. The product (**4**) (116 mg, 0.18 mmol, 95%) was used immediately in subsequent coupling procedures without further purification. So there is no characterisation of this unstable product.

Pacman bisporphyrins

Nickel octaethylporphyrin derivatives:

Dihydroxy-calix[4]arene-crown[6] bis and mono-porphyrin : (OH)PAC1(Ni₂) and (OH)PAC1(Ni₁):

Negishi approach:

In a flask thoroughly flushed with argon, Et_3N (1 ml, 7.2 mmol) was added to a solution of $ZnBr_2$ (37 mg, 0.162 mmol) in 10 mL of freshly distilled THF. The degassed reaction mixture turned pale pink after stirring for 1-3 min at 25° C. The reaction mixture was then successively treated (under argon) with the diiodo-crown[6]-dihydroxycalix[4]arene (**2**) (62 mg, 0.071 mmol), *meso* ethynyl-NiOEP (**Ni**)**3** (100 mg, 0.162 mmol), and $Pd(PPh_3)_4$ (10 mg, 0.008 mmol). The reaction was monitored by TLC using silica gel plates and cyclohexane/ CH_2Cl_2 and CH_2Cl_2 /acetone (4/1) mixtures as eluents. After 3 days at 55° C, $Pd(PPh_3)_4$ (10 mg) and $ZnBr_2$ (37 mg) were added. After 7 days, the solvent was evaporated, the residue dissolved in CH_2Cl_2 , washed with aqueous NH_4Cl , 10% HCl, aqueous $NaHCO_3$, 10% HCl, and H_2O (twice), then dried by three azeotrope distillations (toluene-ethanol). The crude mixture was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) to eliminate starting material (ethynylporphyrin) and butadiyne products (homo-coupling of ethynylporphyrin). A polarity gradient was then introduced using increasing amounts of acetone (2.5; 5; 7.5; 10; 15; 20; 25%) in CH_2Cl_2 to collect, in two consecutive red bands, the bis-porphyrin and mono-porphyrin adducts. Pure compounds were obtained by recrystallisation in a mixture of CH_2Cl_2 /MeOH (bis-porphyrin (OH)PAC1(Ni₂): 58 mg, 0.031 mmol, 45%; monoporphyrin (OH)PAC1(Ni₁): 15 mg, 0.011 mmol, 15%).

(OH)PAC1(Ni₂):

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{max} in nm (ϵ in $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)):

Toluene: 435 (220656), 554 (15956), 589 (15656)

CH₂Cl₂: 433 (224387.5), 551 (17816), 583 (17191)

DMF: 435 (211691), 551 (14205), 583 (13684)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

9.41 (s, 4H, H_{meso}), 9.38 (s, 2H, H_{meso}), 8.13 (s, 2H, OH), 7.48 (s, 4H, H_{meta}(porph)), 7.01 (d, J=7.3Hz, 4H, H_{meta}(H)), 6.87 (t, J=7.3Hz, 4H, H_{para}), 4.50 (d, J=13Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.25 (q, J=7.1Hz, 12H CH₂CH₃), 4.05 (t, J=3.8Hz, 4H, H_{crow}), 3.95 (t, J=3.7Hz, 4H, H_{crow}), 3.88 (t, J=4Hz, 4H, H_{crow}), 3.78 (t, J=7.5Hz, 26H, H_{crow}+CH₂CH₃ + s, 4H, H_{crow}), 3.49 (m (q+d), 8H, CH₂CH₃ + ArCH₂Ar), 1.84 (t, J=7.3Hz, 12H, CH₂CH₃) 1.74 (m (t+t), J=7.3Hz, 36H, CH₂CH₃).

FAB⁺ MS (M/e): C₁₁₄H₁₂₆N₈Ni₂O₈ : 1852.8 (calcd : 1853.66)

(OH)PAC1(Ni₁):

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{max} in nm (ϵ in $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)):

Toluene : 433 (154039), 554 (10253), 589 (10188)

CH₂Cl₂ : 434 (168433), 553 (21420), 587 (20026)

DMF : 435 (152086), 554 (11136), 583 (10774)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

9.43 (s, 2H, H_{meso}), 9.39 (s, 1H, H_{meso}), 7.96 (s, 1H, OH), 7.77 (s, 1H, OH), 7.47 (s, 2H, H_{meta}(porph)), 7.38 (s, 2H, H_{meta}(I)), 6.96 (d, J=7.3, 2H, H_{meta}(H)), 6.89 (d, J=6.4, 2H, H_{meta}(H)), 6.81 (t, J=7.5, 2H, H_{para}), 4.45 (d, J=13.2, 2H, ArCH₂Ar), 4.37 (d, J=13.2, 2H, ArCH₂Ar), 4.26 (q, J=7.1, 4H, CH₂CH₃), 4.14 (m, 4H, H_{crow}) 3.99 (m, 4H, H_{crow}), 3.90 (m, 4H, H_{crow}), 3.82 (m, 16H, H_{crow} + CH₂CH₃), 3.71 (s, 4H, H_{crow}), 3.45 (d, J=13.2, 2H, ArCH₂Ar), 3.31 (d, J=13.2, 2H, ArCH₂Ar), 1.85 (t, J=7.1, 6H, CH₂CH₃), 1.77 (m, 18H, CH₂CH₃).

Sonogashira Approach:

In a flask thoroughly flushed with argon, porphyrin (**Ni**)**3** (140 mg, 0.227 mmol) and calixarene (**2**) (91 mg, 0.103 mmol) were added to a degassed mixture of distilled toluene/Et₃N (1/1; 20 ml). Catalytic amounts of Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI (10 mol %) were then added. The degassed reaction mixture was stirred at 55° C for 48 h. The solvents were evaporated, then the residue was dissolved in CH₂Cl₂, washed three times with water, and dried by three azeotrope distillations (toluene-ethanol). The crude mixture was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) to eliminate starting material (ethynylporphyrin), diporphyrin butadiyne by-product (homo-coupling), and other degradation products. A polarity gradient was then introduced with increasing proportions of acetone (2.5; 5; 7.5; 10; 15; 20; 25%) in CH₂Cl₂ to collect, in two consecutive red bands, bis-porphyrin (**A**) and mono-porphyrin products. Pure compounds were obtained by recrystallization in a CH₂Cl₂/MeOH mixture (bis-porphyrin **(OH)PAC1(Ni₂)**: 50 mg, 0.027 mmol, 25%; mono-porphyrin **(OH)PAC1(Ni₁)**: 20 mg, 0.015 mmol, 15%).

Alkylation of the nickel bisporphyrin:

Dipropoxy-calix[4]arene-crown[6]-bisporphyrin (nickel) (OPr)PAC1(Ni₂):

In a flask thoroughly flushed with argon, NaH (10 mg, 0.4 mmol) was added to a degassed solution of bis-porphyrin derivative (OH)PAC1(Ni₂) (70 mg, 0.038 mmol) in 20 ml of freshly distilled THF. The reaction mixture was stirred at 55° C for 30-45 min. Propyl bromide (41 mg, 0.35 mmol) and a spatula tip of NaI were then added. The reaction was monitored by TLC (silica gel plates eluting with CH₂Cl₂/acetone: 3/1). Two products were formed: mono and dipropoxy-calixarene; after 3 days, more NaH was added (10 mg, 0.4 mmol). After 7 days the reaction was quenched with 25 ml of 10% HCl. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in CH₂Cl₂. The organic phase was washed three times with water and dried by three successive azeotrope distillations (toluene-ethanol). The same alkylation procedure was repeated using the mixture of monopropoxy and dipropoxy derivatives to finally afford the dipropoxy derivative as the major product. The residue was then purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/Acetone (95/5) and SiO₂, CH₂Cl₂) to afford (OPr)PAC1(Ni₂) as a purple solid (40 mg, 0.021 mmol, 55%).

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{max} in nm (ϵ in M⁻¹.cm⁻¹):

Toluene : 419 (164469), 552 (18428), 593 (19031)

CH₂Cl₂ : 418 (257978), 555 (17609), 594 (17587)

DMF : 419 (251441), 554 (14407), 594 (14197)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

8.53 (s, 2H, H_{meso}), 8.23 (s, 4H, H_{meso}), 7.32 (d, J=7.5Hz, 4H, H_{meta(H)}), 7.15 (t, J=7.5Hz, 2H, H_{para}), 6.85 (s, 4H, H_{meta(porph)}), 4.56 (d, J=13.2Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.43 (*pseudo* q, 4H, CH₂CH₃), 4.31 (*pseudo* q, 2H, CH₂CH₃), 4.19 (*pseudo* q, 6H, CH₂CH₃), 3.82 (m, 26H, CH₂CH₃ + H_{crown}), 3.35 (d, J=13.2, 4H, ArCH₂Ar), 3.25 (m, 16H, CH₂CH₃+OCH₂CH₂CH₃), 2.91 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₃ + CH₂CH₃), 2.03 (q, J=7.3Hz, 6H, OCH₂CH₂CH₃), 1.75 (m, 4H, CH₂CH₃), 1.54 (t, J=7.5Hz, 18H, CH₂CH₃), 1.38 (m, 18H, CH₂CH₃), 1.14 (t, J=7.5Hz, 8H, CH₂CH₃).

FAB⁺ MS (m/e): C₁₂₀H₁₃₈N₈Ni₂O₈: 1936.8 (calcd: 1937.82)

Elemental analysis calculated for C₁₂₀H₁₃₈N₈Ni₂O₈ + CH₂Cl₂: C 71.85, H 6.98, N 5.54; found: C 72.02, H 6.90, N 5.18.

Zinc and free-base octaethylporphyrin compounds:

Iodo-dihydroxy-calix[4]arene-crown[6]-monoporphyrin (free base) (OH)PAC1(H₂):

In a flask thoroughly flushed with argon, Et₃N (2 ml, 14.4 mmol) was added to a solution of ZnBr₂ (60 mg, 0.268 mmol) in 25 ml of THF (freshly distilled). The degassed reaction mixture turned pale pink after stirring for 1-3 min at 25° C. The reaction mixture was then successively treated (and degassed) with the diiodo-crown[6]-dihydroxycalix[4]arene **6** (100 mg, 0.112 mmol), *meso*-ethynyl(Zn)OEP **3(Zn)** (160 mg, 0.26 mmol, in 10 ml of THF), and Pd(PPh₃)₄ (10 mg, 0.008 mmol). The reaction was monitored by TLC (silica gel plates, cyclohexane/CH₂Cl₂: 3/7, or CH₂Cl₂/acetone: 4/1). After 3 days and 7 days, Pd(PPh₃)₄ (10 mg) and ZnBr₂ (40 mg) were added and the temperature was increased to 55° C. After 10

days (no further evolution was observed), the solvent was evaporated. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ and washed successively with 5% NH₄Cl (aq) solution, 10% HCl, 5% NaHCO₃ (aq), 10% HCl, and H₂O (x2), then dried by azeotrope distillation with toluene and ethanol (x3). The product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) to eliminate the starting material (ethynylporphyrin) and the butadiyne product (degradation of ethynylporphyrin). The polarity of the eluent was gradually enhanced by using an acetone gradient (2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25%) in CH₂Cl₂ to recover as a single red band, the free base compound **H₂-7**, which could be recrystallized in a CH₂Cl₂/MeOH mixture (80 mg, 0.006 mmol, 52%). When 2.3 equivalents of mesoethynyl(Zn)OEP **3(Zn)** were used, only traces of bis-porphyrin compound were observed. This free base compound could also be produced with 1.2 equivalents of **3(Zn)**; however, the yield of the mono-porphyrin compound decreases to 44%. *Nota Bene*: A second Negishi coupling on the mono-porphyrin never generated the bis-porphyrin compound.

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{\max} in nm (ϵ in M⁻¹.cm⁻¹)): CH₂Cl₂ : 431 (205000), 521 (18500), 563 (20700), 592 (11600), 649 (8700).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 10.10 (s, 2H, H_{meso}), 9.88 (s, 1H, H_{meso}), 8.06 (s, 1H, OH), 7.85 (s, 1H, OH), 7.70 (s, 2H, H_{meta(porph)}), 7.41 (s, 2H, H_{meta(l)}) 7.08 (d, J=7.2 Hz, 2H, H_{meta(H)}), 6.91 (m,(t+d), 4H, H_{para} + H_{meta(H)}), 4.54 (d, J=13.2 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.43 (m (q+d) (J=7.3 and 13.2 Hz) (6H, CH₂CH₃ + ArCH₂Ar)), 4.04 (m, 28H, H_{crow} + CH₂CH₃), 3.75 (s, 4H, H_{crow}), 3.56 (d, J= 13.2 Hz , 2H, ArCH₂Ar), 3.35 (d, J= 13.2 Hz , 2H, ArCH₂Ar) 1.90 (m, 24H, CH₂CH₃), -2.63 (s, 1H, NH), -2.80 (s, 1H, NH).

Dihydroxy-calix[4]arene-crown[6]-bisporphyrin (free base) (OH)PAC1(H₄):

In a flask thoroughly flushed with argon, *meso*-ethynyl-(Zn)OEP **3(Zn)** (120 mg, 0.193 mmol) and the diiodo-crown[6]-dihydroxycalix[4]arene (**2**) (72 mg, 0.103 mmol) were added to degassed Et₃N (50 mL). To this degassed solution, catalytic amounts of Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI (10 mol %. each) were added. The reaction mixture was stirred at 55° C for 1 week, and the formation of bis- and mono-porphyrin adducts was monitored by TLC (CH₂Cl₂/acetone: 95/5). Additional *meso*-ethynyl-(Zn)OEP (50 mg, 0.08 mmol) and the corresponding catalytic amounts of Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI were added after reaction times of 7 and 12 days, to optimize the formation of the bis-porphyrin material. After 12 days, no further evolution was observed by TLC. The solvents were evaporated, and the crude residue was taken in CH₂Cl₂, washed with water, and treated with 10% HCl to remove the zinc(II) metal core. After washing with water (twice), the crude products were dried by two azeotrope distillations with a mixture of toluene and ethanol. The free base bis-porphyrin **(OH)PAC1(H₄)** was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane (9/1)) to eliminate the starting material (ethynylporphyrin), butadiyne derivative (homo-coupling), and other by-products produced by degradation of ethynylporphyrin. The polarity of the eluent was increased by using a gradient of acetone (2.5; 5; 7.5; 10; 15; 20; 25%) in CH₂Cl₂ to recover two red bands: a fast moving band: free base bis-porphyrin **(OH)PAC1(H₄)** (46%); and a slower band mono-porphyrin product (traces). Ultimately, pure free base product was obtained by recrystallisation from a mixture of CH₂Cl₂/MeOH (60 mg, 0.0345 mmol, 42%).

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{\max} in nm (ϵ in M⁻¹.cm⁻¹)): CH₂Cl₂ : 431 (356400), 522 (29000), 564 (33100), 592 (15800), 649 (10700).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 10.11 (s, 4H, H_{meso}), 9.88 (s, 2H, H_{meso}), 8.30 (s, 2H, OH), 7.75 (s, 4H, $\text{H}_{\text{meta(porph)}}$), 7.17 (d, $J=7.4$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{meta(H)}}$), 7.01 (t, $J=7.4$ Hz, 2H, H_{para}), 4.62 (d, $J=13.4$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 4.48 (q, $J=7.7$ Hz, 8H CH_2CH_3), 4.31 (m, 4H, H_{crown}), 4.08 (m (t+q), 34H, $\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_{\text{crown}}$), 3.83 (s, 4H, H_{crown}), 3.63 (d, $J=13.4$ Hz, 4H, ArCH_2Ar) 1.90 (m (t), $J=7.5$ Hz, 48H, CH_2CH_3), -2.62 (s, 2H, NH), -2.80 (s, 2H, NH).
FAB⁺ MS (m/e): $\text{C}_{114}\text{H}_{130}\text{N}_8\text{O}_8$: 1741.10 (calcd: 1740.30)

Metallation procedure for (OH)PAC1(Zn₂) and (OH)PAC1(Zn-H₂):

In a flask thoroughly flushed with argon, free base bis-porphyrin (OH)PAC1(H₄) (70 mg, 0.040 mmol) was dissolved in 40 mL of CH_2Cl_2 . The reaction mixture was degassed and heated to reflux. A solution of $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10.6 mg, 0.048 mmol) in 7 mL of $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1) was added dropwise over a period of 1.5 h. The reaction was monitored by UV-Vis spectroscopy and TLC (aluminium oxide, CH_2Cl_2) for the disappearance of the free base bisporphyrin. After 1.5 h, the solvents were evaporated and the residue was dissolved in CH_2Cl_2 and purified by column chromatography (aluminium oxide, CH_2Cl_2). The red band corresponding to the free base bis-porphyrin (OH)PAC1(H₄) was collected first. The second moving red band that eluted with 1 to 5% acetone in CH_2Cl_2 contained the zinc-free base bis-porphyrin dyad (OH)PAC1(Zn-H₂). The last fraction that eluted with 15-20% acetone in CH_2Cl_2 contained the zinc bis-porphyrin (OH)PAC1(Zn₂) contaminated by traces of the zinc-free base bis-porphyrin, which could not be detected by TLC. This last fraction was treated with a solution of 10% HCl, washed three times with H_2O , and dried by azeotrope distillation with toluene and ethanol to regenerate the free base bis-porphyrin (OH)PAC1(H₄).

The bis zinc-porphyrin (OH)PAC1(Zn₂) was later obtained by full metallation of the free base (OH)PAC1(H₄) using the procedure described above with 10 equivalents of $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in methanol for 4 h. The solvent was evaporated, and the residue was dissolved in CH_2Cl_2 , washed with H_2O (3 times), and dried by toluene-ethanol azeotrope distillation.

Dihydroxy-calix[4]arene-crown[6]-bisporphyrin (OH)PAC1(Zn₂):

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{max} in nm (ϵ in $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): CH_2Cl_2 : 426 (390500), 556 (34800), 595 (28100).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 10.11 (s, 4H, H_{meso}), 10.03 (s, 2H, H_{meso}), 8.23 (s, 2H, OH), 7.74 (s, 4H, $\text{H}_{\text{meta(porph)}}$), 7.15 (d, $J=7.7$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{meta(H)}}$), 6.98 (t, $J=7.3$ Hz, 2H, H_{para}), 4.59 (d, $J=13.7$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 4.51 (q, $J=6.95$ Hz, 8H, CH_2CH_3), 4.25 (m, 4H, H_{crown}), 4.08 (m, 28H, $\text{H}_{\text{crown}} + \text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.98 (m, 4H, H_{crown}), 3.91 (m, 4H, H_{crown}), 3.79 (s, 4H, H_{crown}), 3.72 (pseudo t, 2H, H_{crown}), 3.61 (d, $J=13.7$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 1.91 (m, 48H, CH_2CH_3).

FAB⁺ MS (m/e): $\text{C}_{114}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}_2$: 1867.86 (calcd: 1867.05)

Dihydroxy-calix[4]arene-crown[6]-bisporphyrin (Zn-H₂) dyad (OH)PAC1(Zn-H₂):

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{max} in nm (ϵ in $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): CH_2Cl_2 : 427 (358000), 522 (18600), 560 (31200), 594 (20100), 648 (5100).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 10.10 (s, 4H, H_{meso}), 10 (s, 1H, H_{meso}), 9.88 (s, 1H, H_{meso}), 8.20 (s, 1H, OH), 8.16 (s, 1H, OH), 7.74 (s, 4H, $\text{H}_{\text{meta(porph)}}$), 7.15 (d, $J=7.6$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{meta(H)}}$), 6.98 (t, $J=7.3$ Hz, 2H, H_{para}), 4.52 (m (d+q), $J=12.4$ Hz and $J=7.4$ Hz, 12H (4+8), $\text{ArCH}_2\text{Ar} +$

CH_2CH_3), 4.08 (m (t+q), 32H, $\text{H}_{\text{crown}} + \text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.93 (m, 4H, H_{crown}), 3.89 (m, 4H, H_{crown}), 3.76 (s, 4H, H_{crown}), 3.69 (pseudo t, 2H, H_{crown}), 3.59 (d (d+d), J= 12.4 Hz, 4H, ArCH_2Ar), 1.91 (m, 48H, CH_2CH_3), -2.63 (s, 2H, NH), -2.81 (s, 2H, NH).
FAB⁺ MS (m/e): $\text{C}_{114}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}_2$: 1803.94 (calcd: 1803.68)

Alkylation of the zinc bisporphyrin:

Dipropoxy-calix[4]arene-crown[6]-bisporphyrin (free-base) (OPr)PAC1(H₄):

In a flask thoroughly flushed with argon, NaH (10 mg, 0.4 mmol) was added to a degassed solution of zinc bis-porphyrin derivative **(OH)PAC1(Zn₂)** (45 mg, 0.024 mmol) in 20 mL of freshly distilled THF. The reaction mixture was stirred at 55° C for 30-45 min, then propyl bromide (11 μL , 0.12 mmol) and a spatula tip of NaI were added. The reaction was monitored by TLC using silica gel plates and a CH_2Cl_2 /acetone (3/1) mixture as eluent. Two products were formed: mono and dipropoxy-calixarene; after 3 more days, NaH was added (10 mg, 0.4 mmol). After 7 additional days, extra NaH (10 mg, 0.4 mmol) and propyl bromide (11 μL , 0.12 mmol) were added. Finally, after 10 days, the reaction was quenched with 25 mL of H_2O . The solvent was evaporated then the residue was dissolved in CH_2Cl_2 . The organic phase was washed with 10% HCl, then three times with water, and dried by three successive azeotrope distillations (toluene-ethanol). The same alkylation procedure was repeated using the resulting mixture of monopropoxy and dipropoxy derivatives to finally obtain the dipropoxy derivative as the major product. Purification by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /acetone: 95/5, and SiO_2 , CH_2Cl_2) afforded **(OPr)PAC1(H₄)** as a purple solid (22 mg, 0.012 mmol, 50%).

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{max} in nm (ϵ in $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): toluene : 412 (52100), 528 (3000), 565 (3500), 599 (1600), 655 (1200).

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): 9.20 (s, 2H, H_{meso}), 8.01 (s, 4H, H_{meso}), 7.44 (d, J=7.6Hz, 4H, $\text{H}_{\text{meta(H)}}$), 7.24 (t, J=7.7Hz, 2H, H_{para}), 7.09 (s, 4H, $\text{H}_{\text{meta(porph)}}$), 4.67 (d, J=13.2Hz, 4H, ArCH_2Ar), 4.53 (pseudo t, 4H, H_{crown}), 4.28 (pseudo t, 4H, H_{crown}), 4.05 (q, 8H, CH_2CH_3), 3.94 (t, J=7.3Hz, 4H, H_{crown}), 3.82 (m, 20H, $\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_{\text{crown}}$), 3.47 (d, J=13.2, 4H, ArCH_2Ar), 2.90 (m, 16H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.11 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.76 (t, J=7.8Hz, 12H, CH_2CH_3), 1.51 (t, J=7.5Hz, 12H, CH_2CH_3), 1.35 (m, 24H, CH_2CH_3), 1.21 (t, J=7.5Hz, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), -0.87 (s, 2H, NH), -1.28 (s, 2H, NH).

Metallation for preparing (OPr)PAC1(Zn₂) and (OPr)PAC1(Zn-H₂):

The procedure is the same as that used for the preparation of **(OH)PAC1(Zn₂)** and **(OH)PAC1(Zn-H₂)** (see above).

Dipropoxy-calix[4]arene-crown[6]- (Zn₂)bisporphyrin (OPr)PAC1(Zn₂):

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{max} in nm (ϵ in $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): CH_2Cl_2 : 414 (146500), 565 (8250), 600 (6750)

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): 9.08 (s, 2H, H_{meso}), 8.1 (s, 4H, H_{meso}), 7.46 (d, J=7.6Hz, 4H, $\text{H}_{\text{meta(H)}}$), 7.24 (t, J=7.7Hz, 2H, H_{para}), 7.05 (s, 4H, $\text{H}_{\text{meta(porph)}}$), 4.65 (d, J=13.4Hz, 4H, ArCH_2Ar), 4.51 (pseudo t, 4H, H_{crown}), 4.26 (pseudo t, 4H, H_{crown}), 4.07 (m, 8H, CH_2CH_3), 3.94 (t, J=7.84 Hz, H, H_{crown}), 3.84 (m, 20H, $\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_{\text{crown}}$), 3.47 (d, J=13.4, 4H,

ArCH₂Ar), 3.15 (m, 16H, OCH₂CH₂CH₃ + CH₂CH₃), 2.10 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₃), 1.70 (t, J=7.8Hz, 12H, CH₂CH₃) 1.44 (m, 24H, CH₂CH₃), 1.24 (m, 18H, CH₂CH₃ + OCH₂CH₂CH₃).
FAB⁺ MS (m/e): C₁₂₀H₁₄₀N₈O₈Zn: 1950.9 (calcd: 1951.21) + 975.45 = M/2.

Dipropoxy-calix[4]arene-crown[6]- (Zn-H₂) bisporphyrin dyad (OPr)PAC1(Zn-H₂):

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{max} in nm (ε in M⁻¹.cm⁻¹)): toluene: 415 (139500), 531 (5900), 572 (8500), 608 (6600)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.03 (s, 1H, H_{meso}), 8.97 (s, 1H, H_{meso}), 8.23 (s, 2H, H_{meso}), 8.12 (s, 2H, H_{meso}), 7.48 (d+d, 4H, H_{meta(H)}), 7.29 (t, J=7.4 Hz, 2 H, H_{para}), 7.06 (s, 2H, H_{meta(porph)}), 7.02 (s, 2H, H_{meta(porph)}), 4.66 (m (d+d), J=11.4 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.53 (pseudo t, 4H, H_{crow}), 4.25 (pseudo t, 4H, H_{crow}), 4.11 (pseudo q, 4H, CH₂CH₃), 4.00 (pseudo q, 4H, CH₂CH₃), 3.91 (m, 4H, H_{crow}), 3.83 (m, 16H, H_{crow} + CH₂CH₃), 3.73 (pseudo q, 4H, CH₂CH₃), 3.46 (d+d, J= 12.4 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 3.29 (m (q+q), 8H, CH₂CH₃), 3.15 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₃ + CH₂CH₃), 2.08 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₃), 1.69 (m (t+t), J=7.8Hz, 12H, CH₂CH₃) 1.46 (m, 36H, CH₂CH₃), 1.21 (m, 6H, OCH₂CH₂CH₃), -0.87 (s, 1H, NH), -1.28 (s, 1H, NH).

FAB⁺ MS (m/e): C₁₂₀H₁₃₈N₈O₈Zn₂: 1888.01 (calcd : 1887.83).

Triaryl-bis-porphyrin dyads and heterodyads :

Dihydroxy-calix[4]arene-crown[6]-(Zn₂)bis(triarylporphyrin) (OH)PAC2(Zn₂)

In a flask thoroughly flushed with argon, zinc triarylporphyrin (**4**) (32 mg, 0.052 mmol) and the diiodo-crown[6]-dihydroxycalix[4]arene (**2**) (20 mg, 0.023 mmol) were added to degassed NEt₃ (25 mL). To the degassed solution, catalytic amounts of Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI (10 mol % each) were added. The reaction mixture was stirred at 60° C for 5 days, during which time the formation of bis-porphyrin adduct was monitored by TLC (CH₂Cl₂/acetone: 95/5). Catalytic amounts (10 mol %) of Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI were added twice after reaction times of 2 and 4 days, to optimize the formation of the bis-porphyrin material. After 5 days, no further evolution was observed by TLC. The solvents were evaporated under vacuum. The crude residue was taken in CH₂Cl₂, washed with water (x3), then dried by azeotrope distillation with a mixture of toluene and ethanol (x3). The zinc bisporphyrin (OH)PAC2(Zn₂) was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂). The polarity of the eluent was increased by using a gradient of acetone (2.5; 5; 7.5; 10; 15; 20; 25%) in CH₂Cl₂ as eluent to recover the product in one violet-green band (15 mg, 0.008 mmol, 35%). This compound was used with no further purification for the subsequent alkylation step.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.85 (d, J=4.6 Hz, 4H, β₁), 8.97 (d, J=4.6 Hz, 4H, β₂), 8.84 (m (d+d), 8H, β₃ + β₄), 8.20 (m, 8H, phenyl), 8.04 (d, J=7.9Hz, 4H, tolyl), 7.70 (m, 4H, tolyl), 7.54 (m, 8H, phenyl), 7.35 (s, 4H, H_{meta(porph)calix}), 7.06 (d, J = 6.9 Hz, 4H, H_{meta(H)calix}), 6.80 (m, 6H, H_{para(calix)} + phenyl), 4.65 (d, J=13.4Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.50 (t, J=3.8Hz, 4H, H_{crow}), 4.20 (t, J=3.8Hz, 4H, H_{crow}), 3.83 (m, 12H, H_{crow} + OCH₂CH₂CH₃) 3.77 (s, 4H, H_{crow}), 3.44 (d, J=13.4, 4H, ArCH₂Ar), 2.02 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₃), 1.52 (s, 6H, CH₃tolyl), 1.18 (t, J=7.5Hz, 6H, OCH₂CH₂CH₃).

Dihydroxy-calix[4]arene-crown[6]-(triaryl) and (octaethyl)-(Zn₂)bisporphyrin (OH)PAC3(Zn₂)

In a flask thoroughly flushed with argon, zinc triarylporphyrin (**4**) (15 mg, 0.024 mmol) and the zinc mono-porphyrin compound (OH)PAC(Zn₁) (25 mg, 0.018 mmol) were added to degassed Et₃N (30 mL). To the degassed solution, catalytic amounts of Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI were added. The reaction mixture was stirred at 60° C for 3 days. The formation of bisporphyrin adduct was monitored by TLC (CH₂Cl₂/acetone: 95/5). Catalytic amounts (10 mol % each) of Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI were added after 1 day, to optimize the formation of the bis-porphyrin material. After 3 days, no further evolution was seen by TLC. The solvents were evaporated, then the crude residue was taken in CH₂Cl₂, washed with water (3x), and the crude products were dried by azeotrope distillation (3x) with a mixture of toluene and ethanol. The zinc bisporphyrin (OH)PAC3(Zn₂) was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane: 9/1) to eliminate the starting material (ethynylporphyrin), butadiyne derivative (homo-coupling) and other by-products produced by degradation ethynylporphyrin. The polarity of the eluent was increased by using a gradient of acetone (2.5; 5; 7.5; 10; 15; 20; 25%) in CH₂Cl₂ to recover the product in one violet-green band (22 mg, 0.012 mmol, 65%). A second column was sometimes necessary if there a diiodocalixarene was present as an impurity in the mono-porphyrin reagent. The product was used without other purification for the next step of alkylation.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 10.04 (s, 2H, mesoOEP), 9.95 (s, 1H, mesoOEP), 9.81 (d, J=4.6 Hz, 2H, β), 8.97 (d, J=4.6 Hz, 2H, β), 8.88 (d, J=4.7 Hz, 2H, β), 8.84 (d, J=4.7 Hz, 2H, β), 8.20 (m, 4H, phenyl), 8.07 (d, J=7.9 Hz, 2H, tolyl), 7.74 (m, 10H, phenyl + OH + H_{meta}(porph)calix), 7.67 (s, 2H, H_{meta}(porph)calix), 7.54 (d, J=7.9 Hz, 2H, tolyl), 7.03 (m, 4H, H_{meta}(H)calix), 6.84 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H_{para}(calix)), 4.48 (q, J=7.5 Hz, CH₂CH₃), 4.33 (m, 4H, ArCH₂Ar), 4.05 (m, 12H, CH₂CH₃), 3.82 (m, 4H, H_{crown}), 3.65 (m, 4H, H_{crown}) 3.50 (m, 12H, H_{crown}), 3.38 (m, 4H, ArCH₂Ar), 2.56 (s, 3H, CH₃ tolyl), 1.89 (m, 24H, CH₂CH₃).

Alkylation for preparing (OPr)PAC2(Zn₂) and (OPr)PAC3(Zn₂):

The procedure is the same as that used for the preparation of (OPr)PAC1(H₄) (see above) without the acidic treatment (washing with 10 % HCl). The following quantities of starting materials were used: (OH)PAC2(Zn₂) (15 mg, 8.1 μmol); (OH)PAC3(Zn₂) (28 mg, 15 μmol). The residues were purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/acetone: 97.5/2.5) then recrystallized in MeOH to afford (OPr)PAC2(Zn₂) (8 mg, 4 μmol, 50%) and (OPr)PAC3(Zn₂) (16 mg, 8.3 μmol, 55%) as purple powders.

Dipropoxy-calix[4]arene-crown[6]-bis-(Zn₂)triarylporphyrin (OPr)PAC2(Zn₂):

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{max} in nm (ε in M⁻¹.cm⁻¹)): 423 (113900), 575 (5260), 611 (9720)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.80 (d, J=4.6 Hz, 4H, β), 8.44 (d, J=4.6 Hz, 4H, β), 8.19 (d, J=4.7 Hz, 4H, β), 7.87 (m, 8H, β + H tolyl), 7.72 (m, 4H, tolyl), 7.63 (m, 8H, phenyl), 7.52 (m, 8H, phenyl + H_{meta}(H)calix), 7.41 (t, J=7.3 Hz, 2H, H_{para}(calix)), 7.06 (d, J = 6.9 Hz, 8H, phenyl), 7.01 (s, 4H, H_{meta}(porph)calix), 4.65 (d, J=13.4 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.50 (t, J=7.3 Hz 4H, H_{crown}), 4.20 (t, J=7.3 Hz 4H, H_{crown}), 3.83 (m, 12H, H_{crown} + OCH₂CH₂CH₃) 3.77 (s, 4H, H_{crown}), 3.44 (d, J=13.4 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 2.02 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₃), 1.52 (s, 6H, CH₃tolyl) 1.18 (t, J=7.5 Hz, 6H, OCH₂CH₂CH₃).

FAB⁺ MS (m/e): C₁₂₆H₁₀₂N₈O₈Zn₂: 1986.64 (calcd: 1986.99)

Dipropoxy-calix[4]arene-crown[6]-(Zn)triarylporphyrin-(Zn)octaethylporphyrin (OPr)PAC3(Zn₂)

M.p. > 300° C

UV-Vis (λ_{max} in nm ($\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 420 (183.8), 574 (9.59), 620 (8.45)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.95 (s, 1H, mesoOEP), 8.79 (d, J=4.6 Hz, 2H, β_3), 8.68 (s, 2H, mesoOEP), 8.38 (m, 6H, $\beta_4 + \beta_1 + \text{tolyl}$), 8.17 (s, 1H, mesoOEP), 7.74 (m, 12H, phenyl + tolyl), 7.66 (d, J=4.6 Hz, 2H, β_2), 7.53 (m (d+d), H_{meta(H)calix}), 7.39 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H_{para(calix)}), 6.96 (s, 2H, H_{meta(porph)calix}), 4.71(d, J=13.4Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.54 (m, 6H, ArCH₂Ar + couronne), 4.35 (q, J=7.6 Hz, 4H, CH₂CH₃), 4.19 (t, J=7.8 Hz, 4H, H_{crow}), 3.95 (m, 8H, H_{crow} + CH₂CH₃) 3.77 (m, 16H, H_{crow} + OCH₂CH₂CH₃), 3.53 (d, J=13.4 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.39 (m, 6H, ArCH₂Ar + CH₂CH₃), 2.82 (s, 3H, CH₃tolyl), 2.03 (m, 4H, CH₂CH₂CH₃), 1.86 (t, J=7.4 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.71 (t, J=7.4 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.37 (t, J=7.4 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.22 (t, J=7.4 Hz, 9H, CH₂CH₃ + OCH₂CH₂CH₃), 1.09 (t, J=7.4Hz, 3H, OCH₂CH₂CH₃).

FAB⁺ MS (m/e) : C₁₂₃H₁₂₀N₈O₈Zn₂ : 1970.77 (calcd : 1969.10)

REFERENCES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.*, **1984**, *180*, 385
2. J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 6027-6036
3. B. Ward, C. B. Wang, K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5236
4. M. Nencki, N. Sieber, *Arch. Expt. Path. Pharmacol*, **1884**, *18*, 401.
5. W. Z. Kuster, *Physiol. Chem.*, **1912**, *82*, 463.
6. H. Fischer, J. Klarer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1926**, *450*, 181.
7. R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.*, **1961**, *2*, 383.
8. a) M. O. Senge, *The Porphyrin Handbook*, vol. I, Kadish K. M., Smith K. M., Guilard R., Academic Press, San Diego, **2000**, 239.
b) E. F. Meyer Jr., D. L. Cullen, *The Porphyrins*, vol. III, Dolphin D., Academic Press, New York, **1978**, 513.
c) D. L. Cullen, E. F. Meyer Jr., K. M. Smith, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1179 ; R. Guilard, C. Lecomte, K. M. Kadish, *Struct. Bond.*, **1987**, 205.
9. W. R. Scheidt, Y. J. Lee in *Struct. Bond.*, **1987**, *64*, 1.
10. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836
11. - T. Förster, *Naturwissenschaften*, **1946**, *33*, 166.
- T. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, *2*, 55.
12. - M. R. Wasielewski, M. H. Studier, J. J. Katz, *Proc. Natl. Acad. Sci. (US)*, **1976**, *73*, 4282
- S. G. Boxer, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5406.
13. J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert, B. S. Tovrog, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1977**, *74*, 18.
14. C. K. Chang, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 800.
15. N. E. Kagan, D. Mauzerall, R. B Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 5484.
16. J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature*, **1985**, *318*, 618.
17. C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 5388.
18. C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 164.
19. J. P. Collman, J. E. Hutchison, M.A. Lopez, A. Tabard, R. Guilard, W.K. Seok, J.A. Ibers, M. L'Her, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9869.
20. J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8066.

21. J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. S. Ennis, M. A. Lopez, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8074.
22. J. P. Collman, J. E. Hutchison, P. S. Wagenknecht, N. S. Lewis, M. A. Lopez, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8206.
23. J. P. Collman, Y. Ha, R. Guilard, M. A. Lopez, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1788.
24. J. P. Collman, Y. Ha, P. S. Wagenknecht, M. A. Lopez, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9080.
25. J. S. Lindsey, C. I. Schreiman, C. H. Hsu, C. P. Kearney, M. A. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 827.
26. J. P. Collman, D. A. Tyvoll, L. L. Chng, H. T. Fish, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1926.
27. J. P. Collman, H. T. Fish, P. S. Wagenknecht, D. A. Tyvoll, L. L. Chng, T. A. Eberspacher, J. I. Brauman, J. W. Bacon, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6746.
28. J. E. Hutchison, T. A. Postlethwaite, C. Chen, K. W. Hathcock, R. S. Ingram, W. Ou, R. W. Linton, D. A. Tyvoll, L. L. Chng, J. P. Collman, *Langmuir*, **1997**, *13*, 2143.
29. R. Guilard, M. A. Lopez, A. Tabard, P. Richard, C. Lecomte, S. Brandès, J. E. Hutchison, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9877.
30. R. Guilard, S. Brandès, C. Tardieux, A. Tabard, C. Miry, P. Gouérec, Y. Knop, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11721.
31. M. Lachkar, A. Tabard, S. Brandès, R. Guilard, A. Atmani, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4141.
32. S. Fukuzumi, K. Okamoto, C. Gros, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10441.
33. F. Jérôme, C. Gros, C. Tardieux, J.-M. Barbe, R. Guilard, *New J. Chem.*, **1998**, 1327.
34. K. Kadish, L. Frémond, Z. Ou, J. Shao, C. Shi, F. C. Anson, F. Burdet, C. Gros, J. M. Barbe, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5625.
35. R. Guilard, C. Gros, J. M., Barbe, E. Espinosa, F. Jérôme, A. Tabard, J. M. Latour, J. Shao, Z. Ou, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7441.
36. K. M. Kadish, J. Shao, Z. Ou, L. Frémond, R. Zhan, F. Burdet, J. M. Barbe, C. Gros, R. Guilard, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6744.
37. R. Guilard, F. Burdet, J. M. Barbe, C. Gros, E. Espinosa, J. Shao, Z. Ou, R. Zhan, R. Kadish, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3972.
38. K. Kadish, L. Frémond, F. Burdet, J. M. Barbe, C. Gros, R. Guilard, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, *100*, 858.
39. J. M. Barbe, C. Stern, E. Pacholska, E. Espinosa, R. Guilard, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2004**, *8*, 301.

40. C. J. Chang, Y. Deng, A. F. Heyduk, C. K. Chang, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 959.
41. Y. Deng, C. J. Chang, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 410.
42. C. J. Chang, Y. Deng, C. Shi, C. K. Chang, F. C. Anson, D. G. Nocera, *Chem. Commun.*, **2000**, 1355.
43. C. J. Chang, Y. Deng, S-M. Peng, G-H. Lee, C-Y. Yeh, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3008.
44. C. J. Chang, Z. H. Loh, C. Shi, F. C. Anson, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10013.
45. L. L. Chng, C. J. Chang, D. G. Nocera, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 4075
46. C. J. Chang, E. A. Baker, B. J. Pistorio, Y. Deng, Z-H. Loh, S. E. Miller, S. D. Carpenter, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3102.
47. B. J. Pistorio, C. J. Chang, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7884
48. J. Rosenthal, B. J. Pistorio, L. L. Chng, D. G. Nocera, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 1885
49. J. Rosenthal, T. D. Lockett, J. M. Hodgkiss, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6546.
50. Z. H. Loh, S. E. Miller, C. J. Chang, S. D. Carpenter, D. G. Nocera, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 11700.
51. C. J. Chang, Z. H. Loh, Y. Deng, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8262.
52. S. Faure, C. Stern, R. Guillard, P. D. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1253.
53. F. Bolze, C. P. Gros, M. Drouin, E. Espinoza, P. D. Harvey, R. Guillard, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *643-644*, 89.
54. S. Faure, C. Stern, E. Espinoza, J. Douville, R. Guillard, P. D. Harvey, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3469.
55. F. Bolze, M. Drouin, P. D. Harvey, C. P. Gros, E. Espinoza, R. Guillard, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2003**, *7*, 474.
56. F. Bolze, C. P. Gros, P. D. Harvey, R. Guillard, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2001**, *5*, 569.
57. S. Faure, C. Stern, R. Guillard, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9232.
58. L. Flamigni, M. R. Johnston, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 1368.
59. L. Flamigni, M. R. Johnston, L. Giribabu, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, No.17, 3938.
60. L. Flamigni, G. Marconi, M. R. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 4488.
61. M. R. Johnston, M. J. Gunter, R. N. Warrener, *Chem. Commun.*, **1998**, 2739.

62. E. Iengo, E. Zangrando, E. Alessio, J. C. Chambron, V. Heitz, L. Flamigni, J. P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5879.
63. A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8657.
64. J. Brettar, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, N. Solladié, *Chem. Commun.*, **2001**, 733.
65. R. S. Wylie, E. G. Levy, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.*, **1997**, 1611.
66. J. T. Flechter, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12393.
67. J. T. Flechter, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4311.
68. J. T. Flechter, M. J. Therien, *Inorg. Chem.*, **2002**, *42*, 331.
69. H. A. Staab, T. Carell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, No 14, 1466.
70. J. E. McMurry, T. Lectka, J. G. Rico, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 3748.
71. - M. O. Senge, K. R. Gerzevske, M. G. H. Vicente, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 750.
- M. O. Senge, M. G. H. Vicente, K. R. Gerzevske, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5625.
72. T. E. Clement, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1150.
73. L. Jiao, B. H. Courtney, F. R. Fronczek, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 501.
74. H. S. Cho, D. H. Jeong, M-C Yoon, Y. H. Kim, Y-R Kim, D. Kim, S. C. Jeung, S. K. Kim, N. Aratani, H. Shinmori, A. Osuka, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 4200.
75. W. Cui, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10350.
76. W. Cui, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8266.
77. W. Cui, X. P. Zhang, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4994.
78. D. Monti, M. Venanzi, G. Manchini, F. Marotti, L. La Monica, T. Boschi, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 1901.
79. L. La Monica, D. Monti, G. Mancini, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, G. D'Arcangelo, R. Paolesse, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 597.
80. D. Monti, L. La Monica, A. Scipioni, G. Manchini, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 780.
81. Y. Kubo, Y. Murai, J. Yamanaka, S. Tokita, Y. Ishimaru, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 6019.
82. D. K. Guldi, C. Luo, A. Swartz, M. Scheloske, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **2001**, 1066.
83. Y. Kubo, Y. Ishii, T. Yoshizawa, S. Tokita, *Chem. Commun.*, **2004**, 1394.
84. - T. Hayashi, M. Nonogushi, T. Aya, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *38*, 1603.
- T. Hayashi, T. Aya, M. Nonogushi, T. Mizutani, Y. Hisaeda, S. Kitagawa, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 2803.
85. - X. Huang, K. Nakanishi, N. Berova, *Chirality*, **2000**, *12*, 237.

- X. Huang, B. Borhan, B. H. Rickman, K. Nakanishi, N. Berova, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 215.
- H. Liu, J. Huang, X. Tian, X. Jiao, G.-T. Luo, L. Ji, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *272*, 295.
- Q. Yang, C. Olmsted, B. Borhan, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, No. 20, 3423.
- 86. T. Ema, N., Ouchi, T. Doi, T. Korenaga, T. Sakai, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, No. 18, 3985.
- 87. - X. Huang, B. H. Rickman, B. Borhan, N. Berova, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6185.
- 88. V. V. Borovkov, J. M. Lintuluoto, Y. Inoue, *Helv. Chim. Acta*, **1999**, *82*, 919.
- 89. V. V. Borovkov, J. M. Lintuluoto, Y. Inoue, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 5051.
- 90. V. V. Borovkov, G. A. Hembury, Y. Inoue, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, *37*, 449.
- 91. V. V. Borovkov, J. M. Lintuluoto, Y. Inoue, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, No. 11, 1565.
- 92. V. V. Borovkov, J. M. Lintuluoto, M. Fujiki, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4403.
- 93. V. V. Borovkov, J. M. Lintuluoto, Y. Inoue, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, No. 2, 169.
- 94. V. V. Borovkov, I. Fujii, A. Muranaka, G. A. Hembury, T. Tanaka, A. Ceulemans, N. Kobayashi, Y. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5481.
- 95. P. Ballester, A. Costa, A. M. Castilla, P. M. Deyà, A. Frontera, R. M. Gomila, C. A. Hunter, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 2196.
- 96. M. Capó, P. Ballester, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 1055.
- 97. T. Haino, T. Fujii, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 257.
- 98. T. Haino, T. Fujii, Y. Fukazawa, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, No. 7, 2579.
- 99. J. P. Collman, J. L. Kendall, J. L. Chen, T. A. Eberspacher, C. R. Moylan, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5603.
- 100. J. P. Collman, J. L. Kendall, J. L. Chen, K. A. Collins, J. C. Marchon, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1661.
- 101. K. D. Benkstein, C. L. Stern, K. E. Splan, R. C. Johnston, K. A. Walters, F. W. M. Vanhelsmont, J. T. Hupp, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2818.
- 102. D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, L. Chaker, M. Burgess, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10704.
- 103. H. Shinmori, Y. Yasuda, A. Osuka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 1197
- 104. V. Thanabal, V. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 3643.
- 105. K. Sasaki, H. Nakagawa, X. Zhang, S. Sakurai, K. Kano, Y. Kuroda, *Chem. Commun.*, **2004**, *6*, 408.

106. L. D. Costanzo, S. Geremia, L. Randaccio, R. Purrello, R. Lauceri, D. Sciotto, F. G. Gulino, V. Pavone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 4245.
107. Y. Kuroda, A. Kawashima, Y. Hayashi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4929.
108. - Y. Kuroda, K. Sugou, K. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7833.
- K. Sugou, K. Sasaki, K. Kitajima, T. Iwaki, Y. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1182.
109. S. Shinkai, M. Ikeda, A. Sugasaki, M. Takeuchi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 494.
110. - J. P. Collman, P. Denisevitch, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1979**, *101*, 117.
111. - J. P. Collman, C. S. Bencosme, R. R. Durand, R. P. Kreh, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 2699.
- R. R. Durand, C. S. Bencosme, J. P. Collman, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 2710.
112. J. M. Zaleski, C. K. Chang, D. Nocera, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 13206.
113. A. Hamilton, J. M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5158.
114. M. Gubelmann, A. Harriman, J. M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 308.
115. C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5773.
116. H. L. Anderson, C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5780.
117. N. Bampos, V. Marvaud, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, No. 2, 335.
118. K. Tashiro, T. Aida, J-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9477.
119. J-Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi, K. Kinbara, K. Saigo, T. Aida, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, No. 10, 1857.
120. K. Tashiro, T. Aida, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic. Chem.*, **2001**, *41*, 215.
121. J. T. Landrum, D. Grimmett, K. J. Haller, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 2640.
122. M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4810.
123. -S. Yagi, I. Yonekura, M. Awakura, M. Ezoe, T. Takagishi, *Chem. Commun.*, **2001**, 557.
-S. Yagi, M. Ezoe, I. Yonekura, T. Takagishi, H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4068.
124. L. Flamigni, A. M. Talarico, B. Ventura, R. Rein, N. Solladié, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 701.

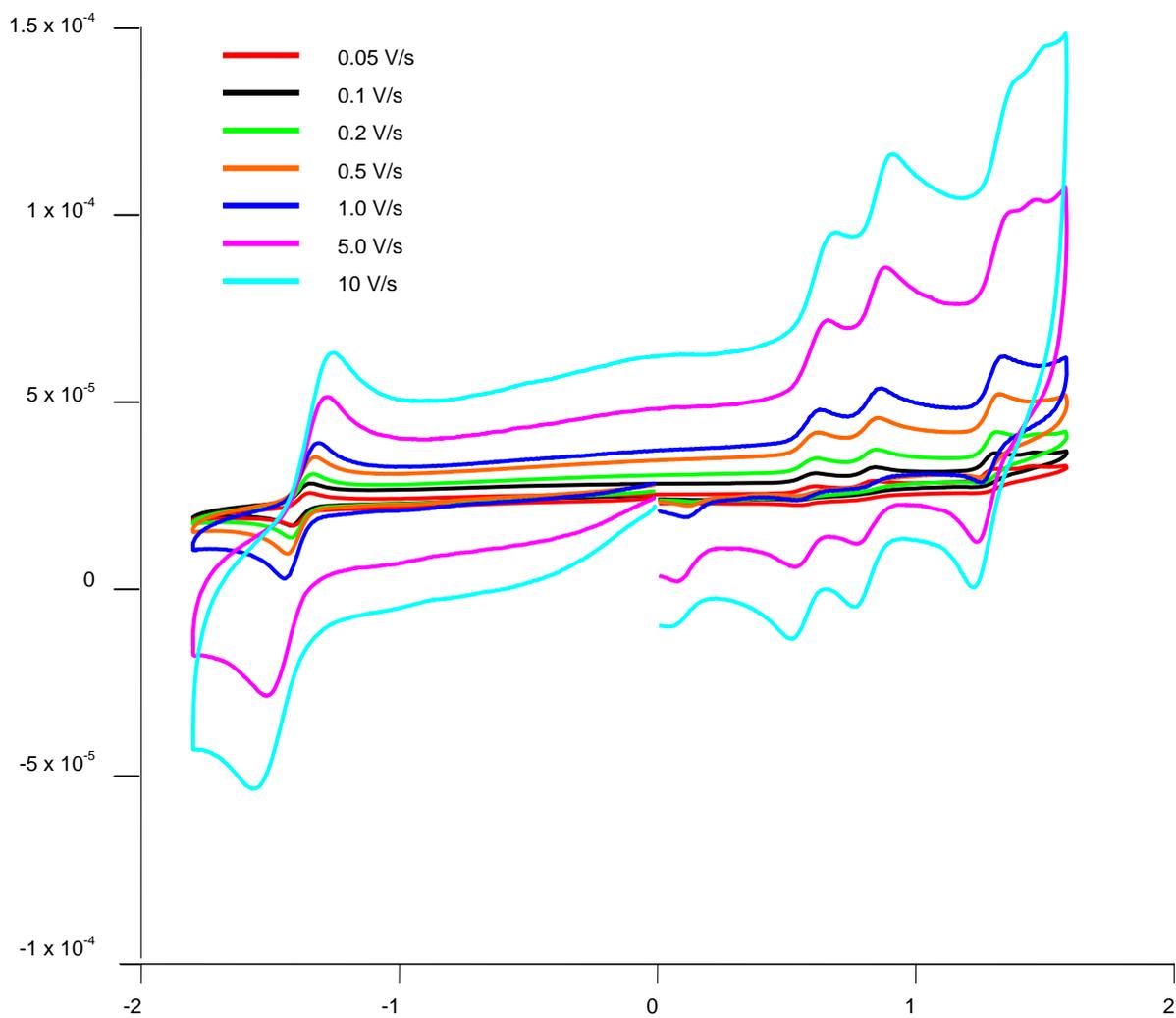
125. K. Takahashi, A. Gunji, D. Guillaumont, F. Pichierri, S. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2925.
126. - T. Arimura, C. T. Brown, S. L. Springs, J. L. Sessler, *Chem. Commun.*, **1996**, 2293.
- T. Arimura, S. Ide, H. Sugihara, S. Murata, J. L. Sessler, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 977.
127. T. Arimura, S. Ide, Y. Suga, T. Nishioka, S. Murata, M. Tachiya, T. Nagamura, H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10744.
128. T. Nagasaki, H. Fujishima, M. Takeuchi, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1995**, 1883.
T. Nagasaki, H. Fujishima, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **1994**, 989.
R. Nakamura, A. Ikeda, L. D. Sarson, S. Shinkai, *Supramolecular Chemistry*, **1998**, *9*, 25
D. M. Rudkevich, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 6585.
D. M. Rudkevich, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 7131.
H. Iwamoto, Y. Yukimasa, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 8191.
D. M. Rudkevich, A. N. Shivanyuk, Z. Brzozka, W. Verboom, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, No. 19, 2124.
R. Fiammengo, P. Timmermann, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.*, **2000**, 2313.
P. K. Panda, C-H. Lee, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, No.5, 671.
M. Dudič, P Lhoták, V. Král, K. Lang, I. Stibor, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 5949.
129. A. Baeyer, *Ber.* **1872**, *5*, 25-26.
130. - L. H. Baekeland, *Ind. Eng. Chem. (Industry)*, **1913**, *5*, 506
- L. H. Baekeland, *U. S. Patent*, 942, 699.
131. - A. Zinke, E. Ziegler, *Ber. Dtsh. Chem. Ges.*, **1941**, *74*, 1729
- A. Zinke et E. Ziegler, *Chem. Ber.*, **1944**, *77*, 264.
132. G. D. Andretti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1979**, 1005.
133. C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 4905.
134. D. R. Stewart, and C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4136.
135. - C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3782.
- C. D. Gutsche, M. Iqbal, D. Stewart, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 742.
- C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth., coll. vol.*, **1993**, *8*, 75.
136. B. Dhawan, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 1536.
137. B. T. Hayes, R. F Hunter, *J. Appl. Chem.*, **1958**, *8*, 743.
138. V. Böhmer, P. Chhim, H. Kammerer, *Makromol. Chem.*, **1979**, *180*, 2503.

- V. Böhmer, L Merkel, U. Kunz, *J Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 896.
- V. Böhmer, F. Marschollek, L. Zetta, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3200.
139. C. D. Gutsche, P. A. Reddy, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56.
140. C. Jaime, J. de Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sanchez, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 3372.
141. Z. Asfari, J. Vicens, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, No. 4, 627.
142. D. M. Rudkevich, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 7131.
143. R. Milbradt, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, No. 17, 2999.
144. D. Jokic, Z. Asfari, J. Weiss, *Org. Lett.*, **2002**, 4, No. 13, 2129.
145. M. Dudič, P Lhoták, I. Stibor , K. Lang, P. Prošková, *Org. Lett.*, **2003**, 5, No. 2, 149.
146. - M. Dudič, P Lhoták, I. Stibor , H. Dvoráková, K. Lang, P. Prošková, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 5475.
- M. Dudič, P Lhoták, H. Petříčková, I. Stibor, K. Lang, J Sykora, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 2409.
147. L. Baldini, P. Ballester, A. Casnati, R. M. Gomila, C. A. Hunter, F. Sansone, R. Ungaro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14181.
148. J-P. Tremblay-Morin, S. Faure, D. Samar, C. Stern, R. Guillard, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, No. 8, 2836.
149. E. Hao, F. R. Fronczek, M. Graça, H. Vicente, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 1233.
150. D. Jokic, C. Boudon, G. Pognon, M. Bonin, K. J. Schenk, M. Gross, J. Weiss, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4199.
151. D. Arnold, R. D. Hartnell, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 1335.
152. A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, F. Ugozzoli, F. Arnaud, S. Fanni, M-J. Schwing, R. J. M. Egberink, F. de Jong, D. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2767.
153. B. Klenke, W. Friedrichsen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 3377.
154. V. Bohmer, E. Schade, W. Vogt, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **1984**, 5, 221.
155. C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coordination Chemistry Reviews*, **1997**, 165, 93.
156. C. Alfieri, E. Dradi, A. Pochini, G. D. Andreotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 1075.
157. H. W. Whitock, R. Hanauer, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 2169.
158. A. W. Johnson, D. Oldfield, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 794.
159. J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron. Lett.*, **1989**, 30, 6989.
160. I. Leray, B. Valeur, D. Paul, E. Regnier, M. Koepf, J. A. Wytko, C. Boudon, J. Weiss, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, 4, 280.

161. - S. G. DiMugno, V. S-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 5983.
 - D. P. Arnold, R. C. Bott, H. Eldridge, F. M. Elms, G. Smith, M. Zojaji, *Aust. J. Chem.*, **1997**, 50, 495.
162. A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147.
163. R. W. Boyle, C. K. Johnson, D. Dolphin, *Chem. Commun.*, **1995**, 527.
164. - S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, 1980, 627.
 - P. J. Stang, F. Diederich, *Modern Acetylene Chemistry*, 1995, 415.
165. - L. Anastasia, E. Negishi, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 3111.
 - E. Negishi, M. Qian, F. Zeng, L. Anastasia, D. Babinski, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1597.
 - E. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1979.
166. M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, **1961**, 6, 138.
167. - M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, M. Ashraf, *Pure Appl. Chem.*, **1965**, 11, 371.
 - M. Kasha, *Radiat. Res.*, **1963**, 20, 55.
168. X. Huang, B. Borhan, N. Berova, K. J. Nakanishi, *J. Indian Chem. Soc.*, **1998**, 725.
169. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, A. J. Stone, *Chem. Phys.*, **1989**, 133, 395.
170. - Kadish, K. M.; van Caemelbecke, E.; Royal, G. In *The Porphyrin Handbook*; Academic Press, **2000**, vol. 8, 1.
 - Smith, K. M. In *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier: Amsterdam, 1975.
 - Kadish, K. M. In *The Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media*, Lippard, S. J., Ed.; *Progress in Inorganic Chemistry* 34, 1986, 435.
 - Fuhrhop, J.-H.; Kadish, K. M.; Davis, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5140.
 - Giraudeau, A.; Callot, H.; Jordan, J.; Ezhar, I.; Gross, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**,
171. W.R. Scheidt, B. Cheng, K.J. Haller, A.Mislankar, A.D. Rae, K.V. Reddy, H. Song, R.D. Orosz, C.A. Reed, F. Cukiernik, J.C. Marchon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1181.
172. J. P. Fillers, K. G. Ravichandran, I. Abdalmuhdi, A. Tulinsky, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 417.
173. I. Leray, D. Paul, E. Regnier, M. Koepf, J. A. Wytko, C. Boudon, J. Weiss, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, 280.
174. L.-M. Jin, L. Chen, J.-J. Yin, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3994-4001.

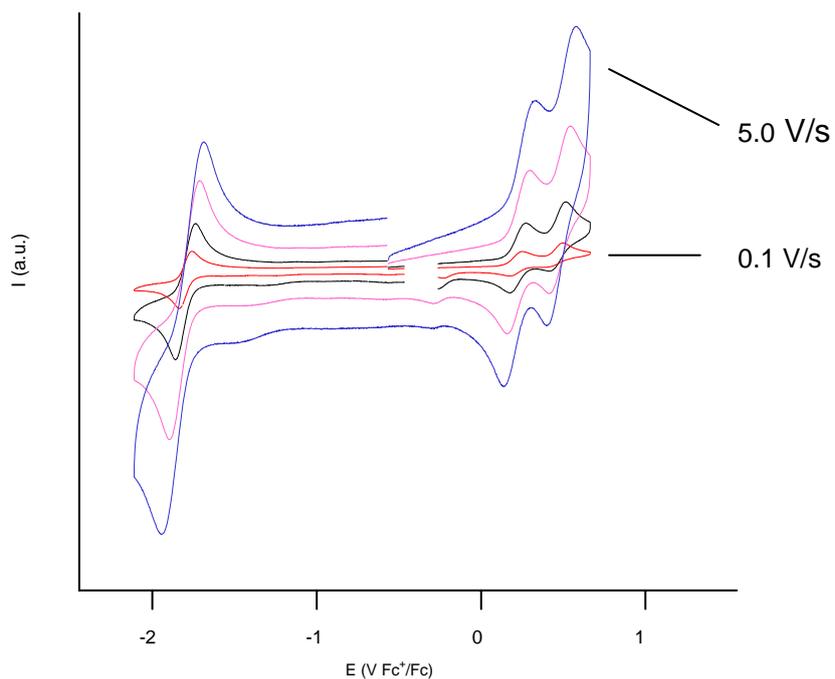
ANNEXES

ANNEXES

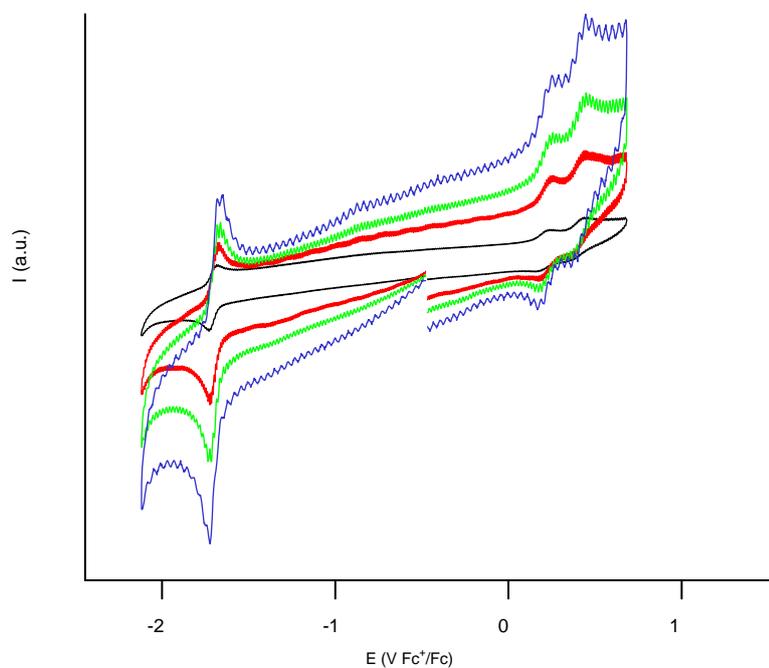


Réponse électrochimique du composé (OPr)PAC1(Ni₂) à différente vitesse de balayage dans CH₂Cl₂ (0.1M TBAPF₆), ET = carbone vitreux, CE = Pt, ER = Ag/AgCl.

ANNEXES

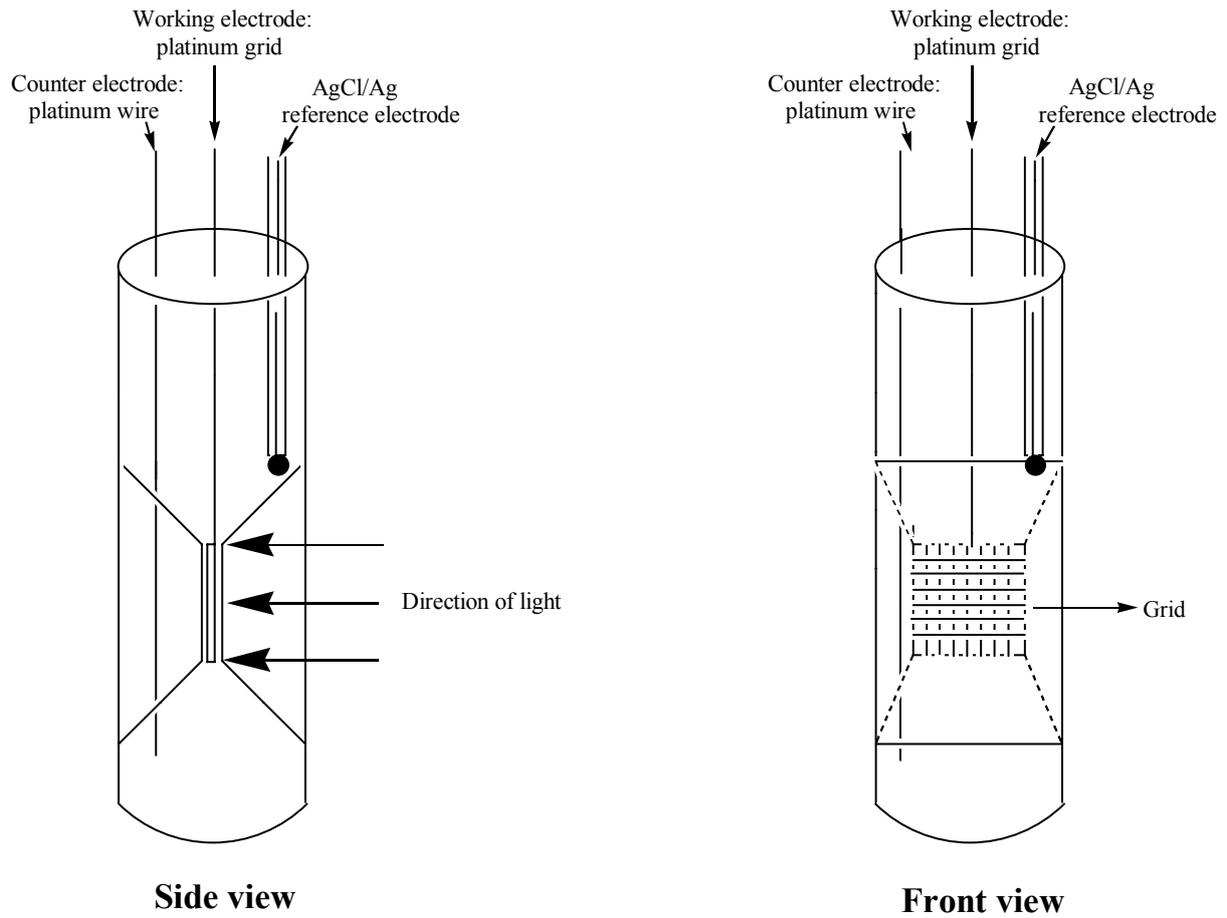


Réponse électrochimique du composé (OPr)PAC1(Ni₂) à 0.1 ; 0.5 ; 2 ; 5 V/s dans CH₂Cl₂ (0.1M TBAPF₆), ET = carbone vitreux, CE = Pt, ER = Ag/AgCl.

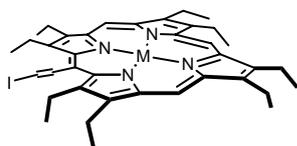
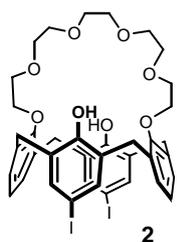


Réponse électrochimique du composé (OPr)PAC1(Ni₂) à 0.1 ; 0.5 ; 2 ; 5 V/s dans CH₃CN (0.1M TBAPF₆), ET = carbone vitreux, CE = Pt, ER = Ag/AgCl.

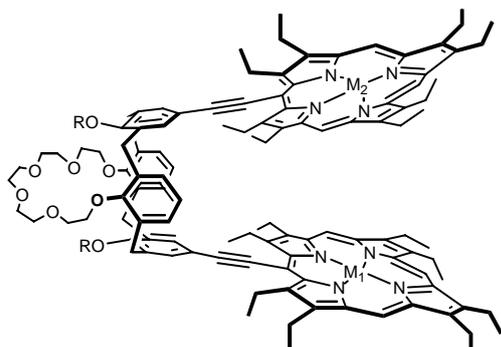
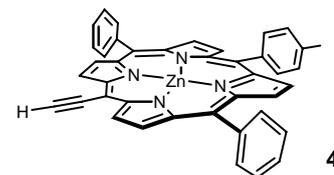
DESCRIPTIF DE LA CELLULE DE SPECTROELECTROCHIMIE



RECAPITULATIF DES COMPOSES SYNTHETISES



M = Ni
M = 2H
M = Zn



(OH)PAC1(Ni₂) : M₁ = M₂ = Ni ; R = H

(OH)PAC1(H₄) : M₁ = M₂ = H₂ ; R = H

(OH)PAC1(Zn₂) : M₁ = M₂ = Zn ; R = H

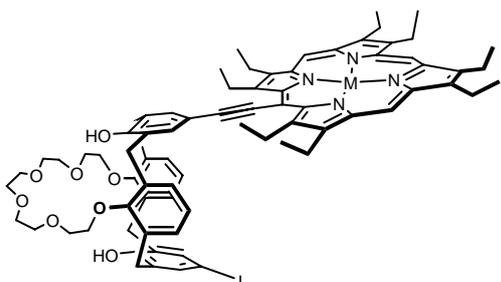
(OH)PAC1(Zn-H₂) : M₁ = Zn & M₂ = H₂ ; R = H

(OPr)PAC1(Ni₂) : M₁ = M₂ = Ni ; R = Pr

(OPr)PAC1(H₄) : M₁ = M₂ = H₂ ; R = Pr

(OPr)PAC1(Zn₂) : M₁ = M₂ = Zn ; R = Pr

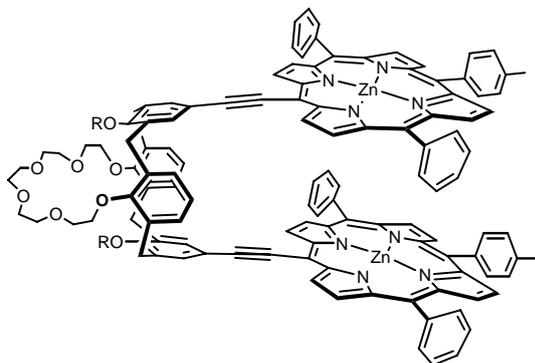
(OPr)PAC1(Zn-H₂) : M₁ = Zn & M₂ = H₂ ; R = Pr



(OH)PAC1(Ni₁) : M = Ni

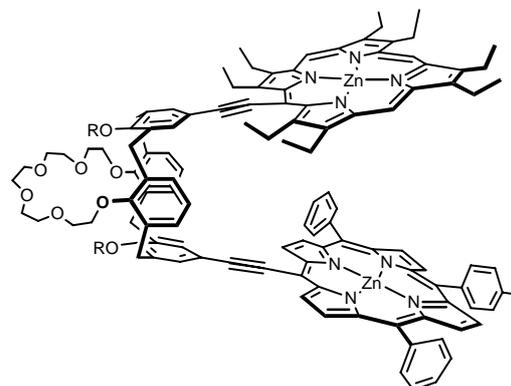
(OH)PAC1(H₂) : M = 2H

(OH)PAC1(Zn₁) : M = Zn



(OH)PAC2(Zn₂) : R = H

(OPr)PAC2(Zn₂) : R = Pr



(OH)PAC3(Zn₂) : R = H

(OPr)PAC3(Zn₂) : R = Pr