



THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Discipline : Sciences Chimiques

par Fabrice ECKES

**DISPOSITIFS LUMINESCENTS
A BASE
DE PORPHYRINES ET DE LANTHANIDES**

Soutenue publiquement le 18 Décembre 2009 devant la commission d'examen:

Dr. Dario Bassani (Université Bordeaux)	Rapporteur externe
Prof. Claude Gros (Université de Bourgogne)	Rapporteur externe
Prof. Bernold Hasenknopf (Université Pierre et Marie Curie)	Examineur
Prof. Valérie Heitz (Université de Strasbourg)	Examineur
Prof. Mir Wais Hosseini (Université de Strasbourg)	Codirecteur de thèse
Prof. Véronique Bulach (Université de Strasbourg)	Codirecteur de thèse

A mes parents

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier les membres du jury : Pr. Valérie Heitz, Dr. Dario Bassani, Pr. Claude Gros, et Pr. Bernold Hasenknopf d'avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens également à remercier très chaleureusement mes directeurs de thèse Pr. Mir Wais Hosseini et Pr. Véronique Bulach.

Merci Pr. Hosseini pour votre accueil au Laboratoire de Chimie de Coordination Organique et pour m'avoir donné l'occasion de travailler sur ce projet pluridisciplinaire et audacieux. Durant les quatre années passées au laboratoire, j'ai toujours apprécié vos conseils et votre enthousiasme.

Merci Véro pour ton encadrement au quotidien, ta gentillesse et ta patience mais aussi pour la résolution des structures cristallines et ton aide lors de la rédaction de ce manuscrit.

Merci pour votre disponibilité sans faille et la confiance que vous m'avez accordé.

J'aimerais ensuite remercier le groupe du Pr. De Cola de l'université de Münster pour les études photophysiques et tout particulièrement Aurélie Guénet qui a réalisé les mesures et s'est grandement impliqué dans la collaboration.

Merci également à Jack Harrowfeld pour ses conseils précieux concernant la coordination des lanthanides. Je tiens également à saluer les services communs de masse et de RMN pour leur aide.

Merci à tous les membres du laboratoire et premièrement à Stéphane Baudron, Catherine Bronner et Pierre Dechambenoit pour les nombreuses soirées "Desperate" et "passeport" qui étaient à chaque fois l'occasion de bonnes rigolades. Stéphane, merci également pour avoir été un voisin de bureau formidable durant ces trois années, une source d'informations dans des domaines variés, toujours motivant et de bonne humeur!

Ich möchte mich auch bei Elisabeth Kühn bedanken: meine Labornachbarin die mit mir unter Porphyrinsynthese gelitten hat und mit der die Stimmung in der Laborgemeinschaft immer sehr gut war.

Merci aux membres du laboratoire: Sylvie Ferlay et Ernest Graf pour les nombreuses discussions scientifiques et non scientifiques ainsi qu'à Valérie Rey, Nathalie Kyritsakas, Aziz Jouati et Jean Marc Planeix pour leurs contributions respectives.

Je tiens également à remercier les nombreux stagiaires, doctorants et post doctorants dont j'ai croisé le chemin au laboratoire qui ont apporté une touche internationale et contribué à l'excellente ambiance générale. Par ordre "d'ancienneté", merci à Emmanuel Deiters et Adrien Métivet pour leurs travaux sur les 8-hydroxyquinoléines protégées, Julien Bourlier, Domingo Salazar, Claude Wolter, Yusuke Yoshida, Marina Koslova, Jérôme Ehrhart, Katia Nchimi Nono qui a travaillé à la synthèse des porphyrines disubstituées durant ses stages M1 et M2, Cory Black, Brandon Kilduf, Mei Jin Lin, Cristina Carpanese, Dmitry Pogozhev "my Russian friend", Nicolas Zigon, Thomas Lang, Nicolas Delcey, et Fabien Sguerra.

Merci à toute ma famille et tout particulièrement à mes parents pour leur soutien logistique (vive les Tupperwares!) et leurs encouragements dans les moments difficiles.

Enfin merci à Pascale pour avoir toujours été à mes côtés et pour m'avoir constamment soutenu, remotivé et aidé à affronter les coups durs.

TABLE DES MATIERES

Table des Matières.....	1
Introduction.....	3
1. SENSIBILISATION D'IONS LANTHANIDE.....	8
2. BUT DU PROJET.....	16
3. PLAN DU MANUSCRIT.....	19
Chapitre I: Synthèse Organique.....	18
1. GENERALITE SUR LES PORPHYRINES.....	31
2. HISTORIQUE.....	44
3. UTILISATION DU GROUPEMENT PROTECTEUR ALLYLOXY.....	51
4. SYNTHÈSE DU LIGAND SANS GROUPEMENT PROTECTEUR.....	59
5. PORPHYRINES DISUBSTITUEES DE TYPE P(QOH ₂).....	69
6. PORPHYRINE NE PORTANT QU'UN GROUPEMENT 8-HYDROXYQUINOLEINE.....	82
Chapitre II: Métallations.....	89
1. GENERALITES.....	93
2. SYNTHÈSE DE $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ ET $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$	107
3. METALLATION DES QUINOLEINES PAR UN LANTHANIDE.....	118
Chapitre III: Propriétés Photophysiques.....	143
1. INTRODUCTION.....	147
2. SPECTRES D'ABSORPTION.....	158
3. ETUDES PHOTOPHYSIQUES.....	146
Conclusion et Perspectives.....	185
Annexes.....	191
1. ABREVIATIONS.....	195
2. PARTIE EXPERIMENTALE.....	196
3. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.....	217
4. PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....	225

Introduction

SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
SOMMAIRE	5
1. SENSIBILISATION D'IONS LANTHANIDE	8
<i>1.1. Systèmes comportant un chromophore lié au lanthanide</i>	9
1.1.1. Ligands indépendants	9
1.1.2. Ligands préorganisés	11
1.1.3. Ligands de natures différentes	11
<i>1.2. Systèmes dans lesquels le chromophore n'est pas directement lié au lanthanide</i>	12
1.2.1. Chromophore organique	13
1.2.2. Chromophore contenant un métal	13
<i>1.3. Niveaux énergétiques mis en jeu</i>	16
2. BUT DU PROJET	17
3. PLAN DU MANUSCRIT	20
4. BIBLIOGRAPHIE	21

Le 21^e siècle sera sans doute le siècle de la lumière. Elle est pressentie pour devenir une source d'énergie renouvelable de plus en plus importante dans un futur proche⁽¹⁻⁴⁾ et de nouvelles utilisations de la lumière se développent bien au delà de la seule fonction d'éclairage. Les domaines concernés sont très variés avec par exemple les télécommunications par fibre optique,^(5, 6) le diagnostique médical,^(7, 8) ou encore la conception d'ordinateurs "optiques" dans lesquels les photons remplaceraient les électrons.⁽⁹⁻¹¹⁾

Chacune de ces utilisations nécessite des sources lumineuses aux propriétés particulières en terme de mode d'excitation, de longueur d'onde émise ou de temps de vie. Des dispositifs aux propriétés ad hoc peuvent être mis au point par exemple à partir de composés métallo-organiques qui offrent une infinité de combinaison entre métaux et ligands.

Dans ce cadre, les complexes de lanthanides ont été largement étudiés.^(7, 12-20) Ces métaux sont caractérisés par une sous-couche électronique 4f en cours de remplissage qui conduit à des transitions f-f luminescentes. De manière générale, les orbitales 4f étant des orbitales internes, les quinze ions trivalents de la série des lanthanides ont des propriétés chimiques similaires. Par contre, chacun d'entre eux est caractérisé par un spectre d'émission unique qui est très peu influencé par l'environnement de l'ion métallique. Ce spectre est constitué de raies fines pouvant être situées sur une large gamme d'énergies allant du proche infrarouge à l'ultraviolet avec des temps de vie longs.

Ces propriétés, uniques dans la classification périodique, rendent les lanthanides intéressants pour un grand nombre d'applications. En particulier, les complexes de Néodyme, d'Erbium et d'Ytterbium sont des sources de lumière dans le domaine proche infrarouge très étudiées ayant des applications principalement dans les domaines de la télécommunication par fibre optique et dans l'imagerie médicale. En effet, la silice constituant les fibres optiques et les milieux biologiques absorbent très peu dans la fenêtre [1-1,6 μm]^(19, 21) et [700-900 nm]⁽²²⁾ respectivement.

En revanche, l'inconvénient majeur des lanthanides est lié au fait que les transitions f-f impliquées dans la luminescence sont interdites selon la règle de Laporte.⁽²³⁾ L'absorbance de ces ions est donc très faible et leur excitation directe requiert l'emploi de sources lumineuses intenses et donne lieu à une très faible luminescence.⁽¹⁵⁾

Pour contourner cet écueil, la photoluminescence centrée sur un lanthanide est généralement obtenue par une excitation indirecte de l'ion depuis l'état excité d'un chromophore placé à proximité. Ce principe est appelé **sensibilisation** ou **effet d'antenne**.

Afin d'obtenir des complexes photoluminescents efficaces, leur conception doit pallier une seconde difficulté liée au fait que les états excités des lanthanides sont aisément désexcités de manière non radiative par des liaisons OH NH ou CH. Ce point est crucial pour les lanthanides émettant dans le domaine proche infrarouge dont les états excités sont particulièrement proches en énergie des harmoniques de vibration de ces liaisons. Une façon de surmonter ceci consiste à empêcher la coordination de solvant ou d'eau en complétant la première sphère de coordination du lanthanide par des ligands chélatants et encombrants. Il faut alors tenir compte du fait que les ions lanthanides sont relativement volumineux,⁽²⁴⁾ et acceptent des nombres de coordination supérieurs ou égaux à 8.

1. SENSIBILISATION D'IONS LANTHANIDE

De nombreuses revues décrivent les différentes possibilités de sensibilisation des lanthanides.^(7, 15, 16, 20)

Nous allons, dans un premier temps, décrire certains exemples représentatifs de systèmes où le ligand autour du lanthanide joue également le rôle de chromophore (Figure 1 A).

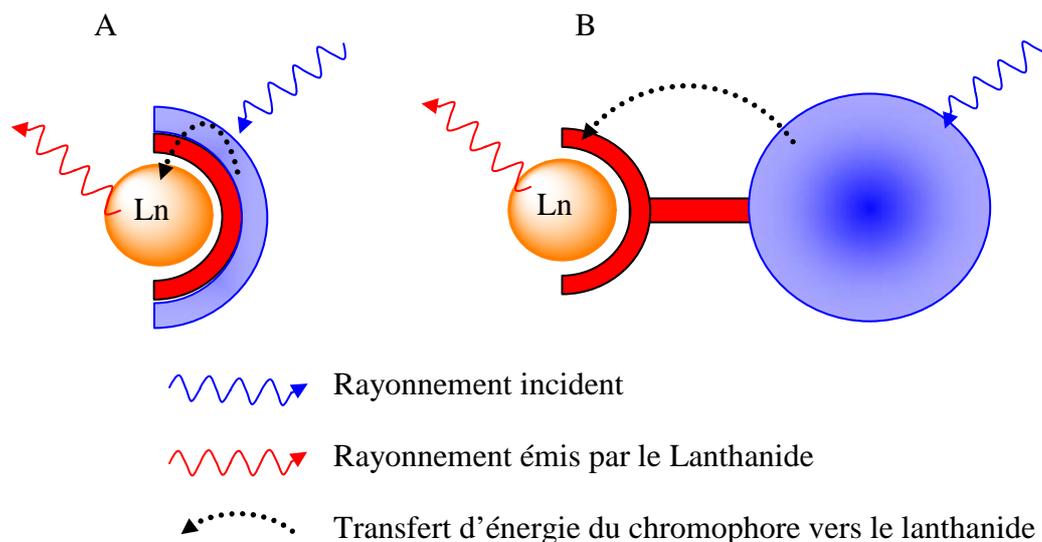


Figure 1: Deux types de complexes pour la sensibilisation. En rouge le site dédié à la coordination du lanthanide et en bleu la partie chromophore.

Puis nous aborderons les complexes pour lesquels la coordination du lanthanide est assurée par un site dédié où le chromophore n'est pas directement lié au lanthanide (Figure 1 B).

1.1. Systèmes comportant un chromophore lié au lanthanide

Afin de protéger les ions lanthanides et éviter la désactivation par le solvant, il est possible de concevoir des complexes mettant en jeu plusieurs ligands chélatants. Ces ligands peuvent être indépendants ou préorganisés.

1.1.1. Ligands indépendants

Plusieurs complexes de ce type ont été décrits, en particulier avec le ligand 8-hydroxyquinoléine (Figure 2).^(25, 26)

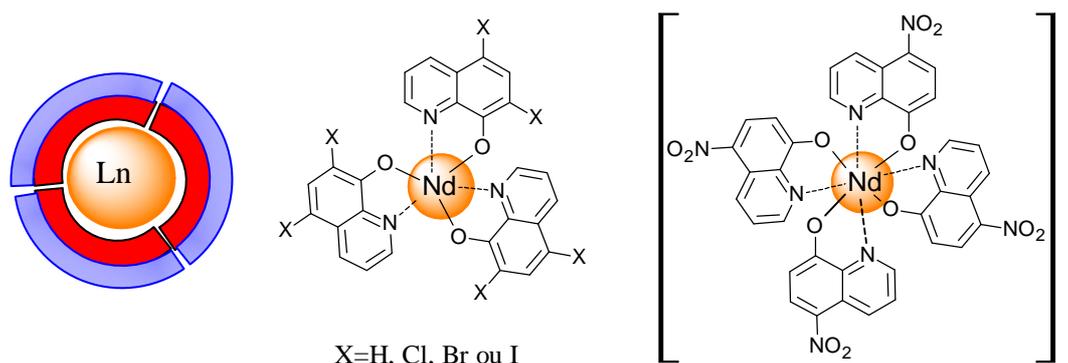


Figure 2: Exemples de complexes de lanthanides constitués de ligands indépendants

Les lanthanides possèdent des géométries de coordination très variables. En effet, les orbitales externes de l'ion étant de type s, aucune direction n'est privilégiée par une éventuelle interaction orbitalaire. La géométrie de coordination est donc principalement gouvernée par la minimisation de la répulsion stérique entre les ligands. Ainsi *van Deun et al.* ont montré que la synthèse de complexes neutres constitués de trois ligands 8-hydroxyquinoléines par lanthanide conduisait en général à la formation d'un mélange.⁽²⁷⁾

Afin de contrôler d'avantage le processus de coordination, différents groupes ont mis au point des ligands conduisant à des assemblages bien définis.

Mazzanti et al.⁽²⁸⁾ ont décrit la synthèse d'une "roue d'Europium" en utilisant un dérivé de terpyridine asymétrique, fonctionnalisée par une fonction acide carboxylique. L'édifice autoassemblé (Figure 3) contient deux types d'ion Europium trivalent: les ions Eu_1 sont

nonacoordinés avec six atomes d'azote et trois atomes d'oxygène dans leur sphère de coordination, alors que l'ion Eu_2 présent au centre de la roue est coordonné par six atomes d'oxygènes de carboxylates.

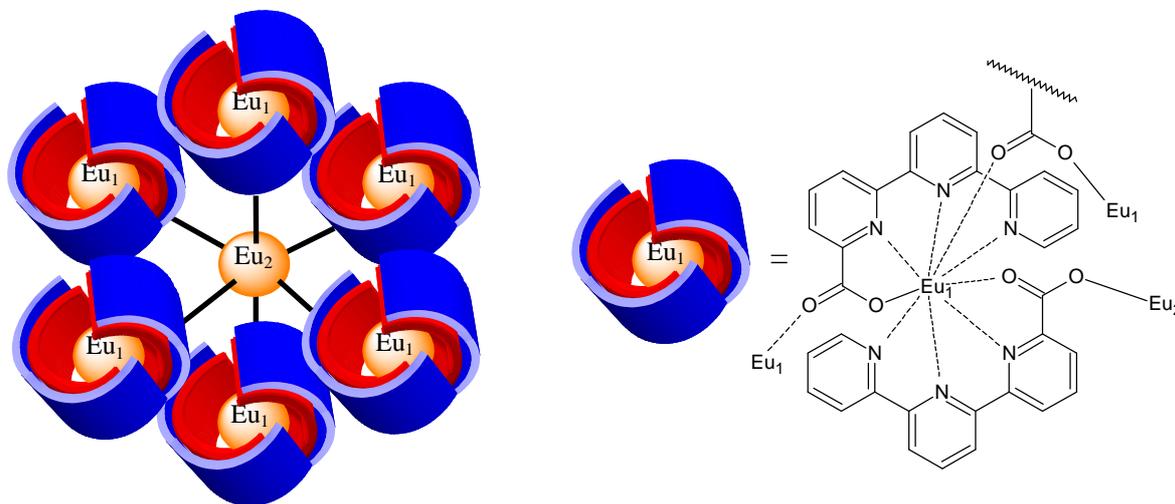


Figure 3: "Roue d'Europium" décrite par Mazzanti et al

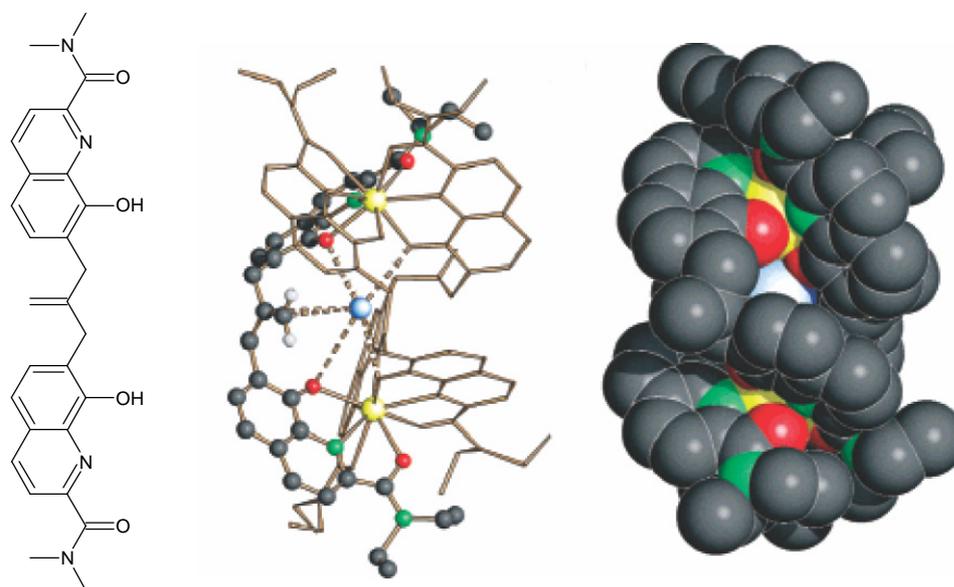


Figure 4: Exemple d'hélicate décrit par Piguet et al.⁽²⁹⁾

Un second type d'édifice autoassemblé a été décrit par Piguet et al.⁽³⁰⁾ les hélicates font intervenir trois ligands identiques autour de deux ou trois centres métalliques (Figure 4).^(29, 31, 32) Les lanthanides émettant dans le visible (Samarium) et dans le proche infrarouge (Ytterbium) sont sensibilisés efficacement par les ligands.

1.1.2. Ligands préorganisés

Plusieurs stratégies ont été élaborées afin de préorganiser les ligands de manière covalente (Figure 5).

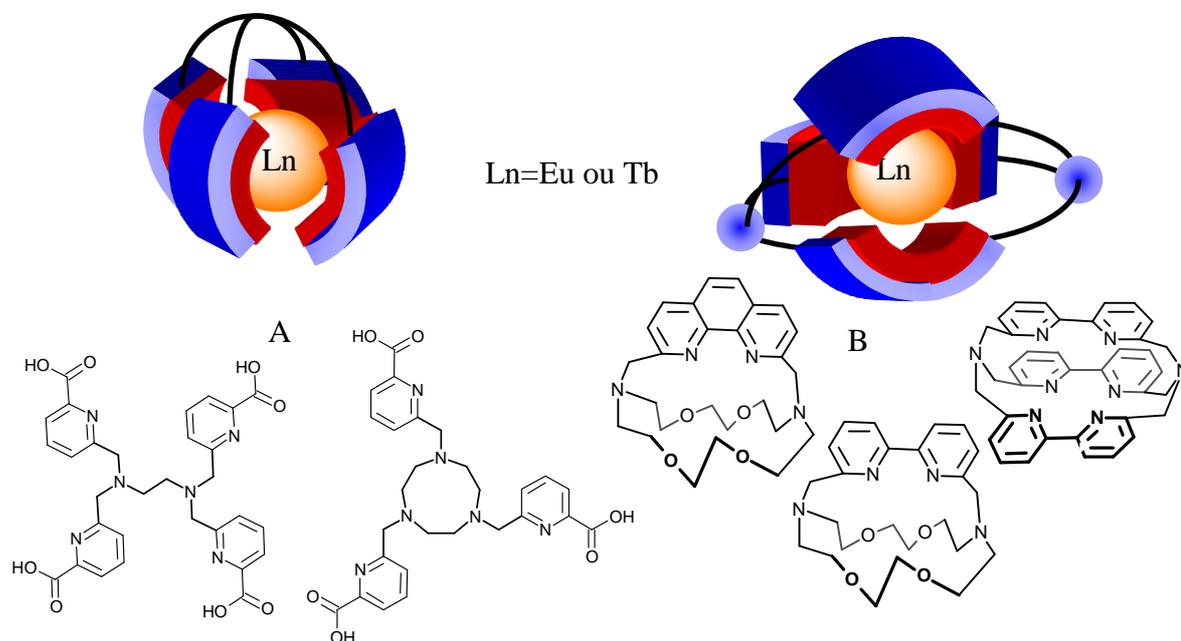


Figure 5: Exemples de complexes de lanthanides où les ligands sont préorganisés de manière covalente

Mazzanti *et al.* ont décrit des ligands à base d'éthylènediamine⁽³³⁾ ou de triazacyclononane⁽³⁴⁾ fonctionnalisés par des dérivés d'acide picolinique (Figure 5 A).

Les exemples décrits par Lehn *et al.* mettent en jeu la coordination du lanthanide par des groupements de type cryptand à base de 2,2'-bipyridine, de phénanthroline et de leurs analogues N-oxide (Figure 5 B).^(35, 36)

Pour ces deux familles de ligands, une sensibilisation efficace de l'Europium et du Terbium a été observée.

1.1.3. Ligands de natures différentes

Les composés tétrapyrroliques tels que les porphyrines et les phtalocyanines sont souvent utilisés comme chromophores mais également comme ligands chélatants. Bien que la cavité soit trop étroite pour l'insertion d'un lanthanide, leur coordination par les quatre atomes d'azote de la porphyrine reste possible et conduit à des complexes pour lesquels l'ion métallique se situe au-dessus du plan du cycle (Figure 6). La sphère de coordination est alors complétée par un second ligand de nature variée.⁽³⁷⁻⁴⁰⁾

Wong *et al.* décrivent la synthèse de complexes hétérobimétalliques mettant en jeu une porphyrine, un lanthanide et un métal d.⁽⁴¹⁾ Cependant, la porphyrine est métallée par le lanthanide et le métal d joue un rôle structural (Figure 6).

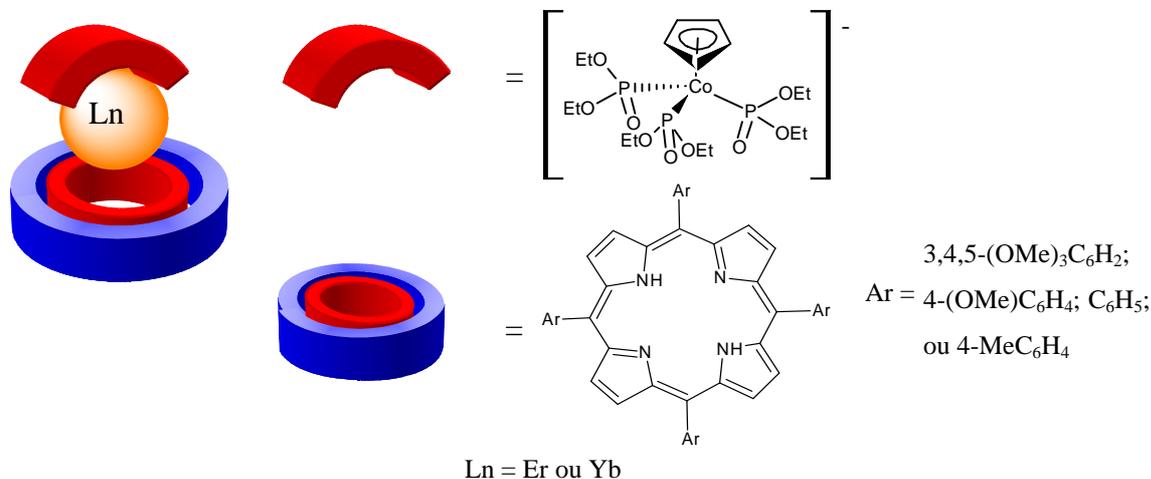


Figure 6: Exemple d'un complexe hétérobimétallique à base de porphyrine et de lanthanide

1.2. Systèmes dans lesquels le chromophore n'est pas directement lié au lanthanide

Des systèmes, dans lesquels le chromophore n'est pas en contact direct avec le lanthanide, ont également été décrits. La coordination du métal est généralement assurée par un site riche en fonctions carboxylates tel que l'acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-N,N',N'',N'''-tétraacétique (DOTA) (Figure 7), l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou leurs dérivés. Ces complexes peuvent être fonctionnalisés par un chromophore purement organique ou métallo-organique.

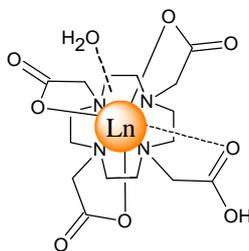


Figure 7: Complexe neutre Ln-DOTA

En absence de chromophore, de tels complexes ont également été employés comme agents de contraste en IRM. En effet, ces complexes sont particulièrement efficaces du fait de la coordination de molécules d'eau sur le lanthanide paramagnétique (Figure 7 et Figure 8)^(12, 42-45)

1.2.1. Chromophore organique

Plusieurs études des propriétés photophysiques de complexes de lanthanides sensibilisés par un chromophore organique ont été publiées.

Verhoeven et al.⁽⁴⁶⁾ ont publié une étude détaillée de la sensibilisation de lanthanides émettant dans le domaine du proche infrarouge par un chromophore organique de type fluorescéine ou éosine. La coordination du lanthanide est assurée par un dérivé de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (Figure 8 A).

Un autre exemple a été récemment publié par *Gunnlaugson et al.*⁽⁸⁾ L'Europium est coordonné par un dérivé de DOTA et sensibilisé par un dérivé de naphthalène (Figure 8 B). Ce complexe s'est révélé être un indicateur efficace de fissures osseuses. En effet, les fonctions carboxylates périphériques se coordinent sur les ion Ca^{2+} au niveau de ces fissures.

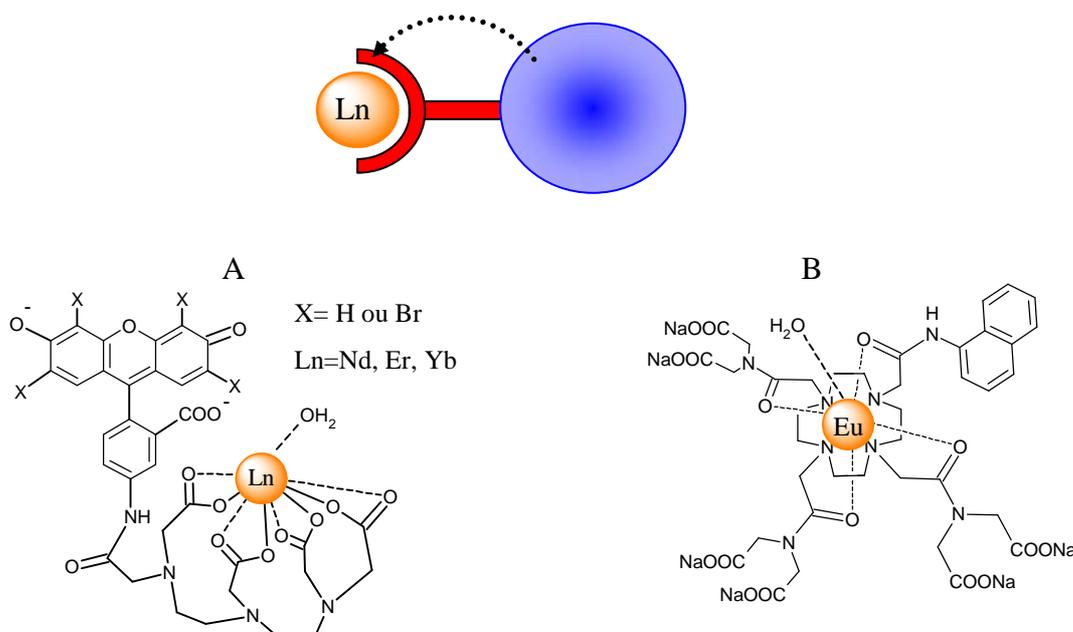


Figure 8: Systèmes contenant un site de coordination dédié au lanthanide et un chromophore organique

1.2.2. Chromophore contenant un métal

L'émission dans le proche infrarouge peut être utilisée dans le domaine médical^(7, 15, 47) mais l'excitation du chromophore organique dans l'ultraviolet peut détériorer les milieux biologiques.

Les complexes de métaux de transition du bloc d permettent d'accéder à des niveaux excités plus bas en énergie à travers des transitions de type transfert de charge du métal vers le

ligand (MLCT). Ainsi la longueur d'onde d'excitation de tels chromophores peut être ajustée de manière précise et ramené à des énergies plus basses dans le domaine visible.

L'un des premiers exemples a été décrit par *van Veggel et al.*⁽⁴⁸⁾: le système comprend deux sites de coordination pour le lanthanide et un chromophore dérivé du complexe de Ruthénium trisbipyridine (Figure 9 A). Le maximum d'absorption de ce complexe se situe vers 450 nm et la luminescence du Ruthénium diminue lors de l'introduction de deux ions Néodyme ou Ytterbium. Parallèlement, l'émission caractéristique du lanthanide est observée dans la région proche infrarouge.

Un système similaire utilisant le même chromophore $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ fonctionnalisé mais où le site de coordination du lanthanide est un calix[4]arène a également été réalisé par *Maestri et al.*⁽⁴⁹⁾

Parmi les complexes de type hélicate, *Piguet et al.* ont décrit une série de complexes hétérobimétalliques d-f (Figure 9 B) dans lesquels le temps de vie du lanthanide est nettement prolongé grâce au complexe de Chrome ou de Ruthénium adjacent.^(50, 51)

Un réseau monodimensionnel hétérobimétallique a été obtenu par *Ward et al.* (Figure 9 C).^(19, 52) Chaque ion Ytterbium est octacoordiné par trois anions de la thenoyl-trifluoroacétone et par deux complexes de Platine pontants.

Beeby et al. ont décrit⁽⁵³⁾ un système comportant une porphyrine comme chromophore, et celle-ci n'est pas impliquée dans la coordination du lanthanide. La cavité reste donc accessible pour y insérer un second métal pouvant permettre de moduler le transfert énergétique vers le lanthanide. Dans le cas de la porphyrine métallée au Palladium, un transfert énergétique est observé mais la présence d'oxygène diminue fortement l'émission centrée sur le lanthanide.

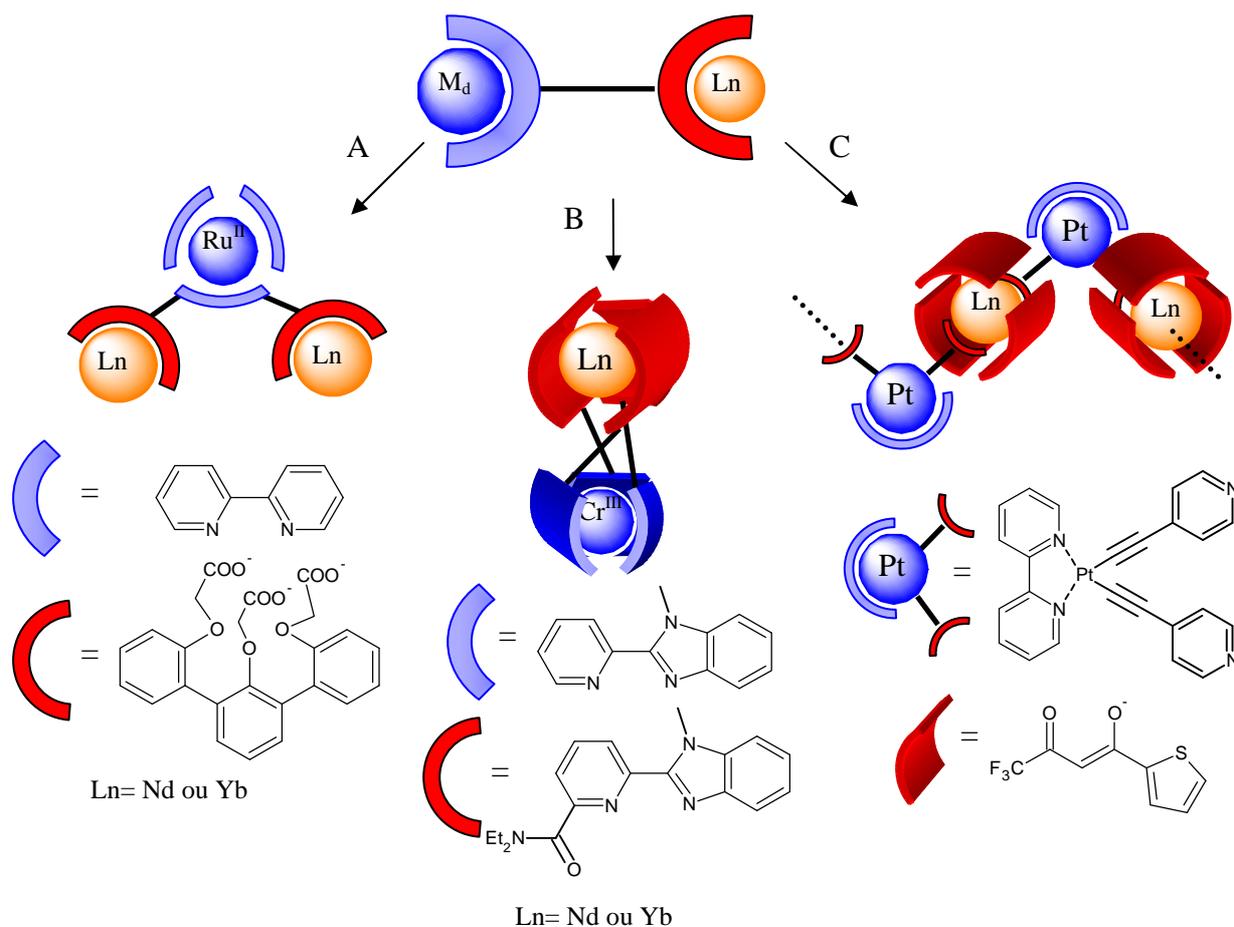


Figure 9: Représentation schématique de systèmes hétérobiméalliques

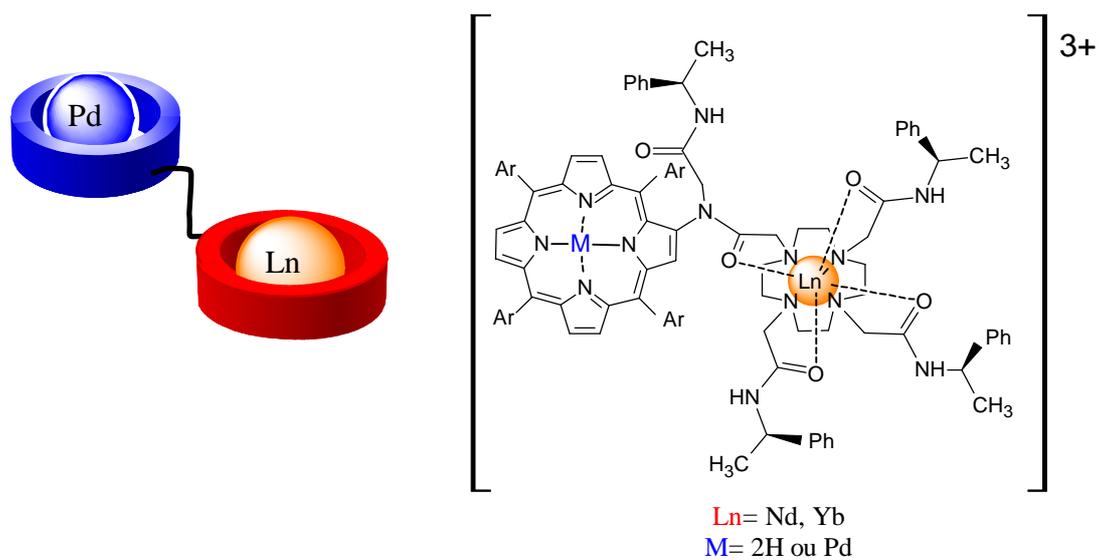


Figure 10: Exemple de système comportant une porphyrine sensibilisant un lanthanide décrit par Beeby et al.

1.3. Niveaux énergétiques mis en jeu

Quel que soit le chromophore ou le système considéré, la sensibilisation s'effectue en trois étapes.

Dans un premier temps, le rayonnement incident est absorbé par le chromophore et celui-ci passe dans un état excité singulet. Le schéma généralement admis fait alors intervenir un croisement intersystème vers un état excité de type triplet centré sur le chromophore. Le système est dans l'état excité noté EE (Figure 11 A). Cette étape est facilitée dans le cas de chromophores métallo-organiques contenant des atomes lourds qui perturbent les niveaux électroniques du système par un important couplage spin orbite.⁽²³⁾

Par la suite, l'énergie est transférée du chromophore vers le lanthanide (Figure 11 B). L'efficacité de ce transfert dépend de la différence d'énergie entre l'état triplet du chromophore et le niveau excité du lanthanide. De manière empirique, le transfert est maximum lorsque la différence d'énergie est comprise entre 2500 et 5000 cm^{-1} .⁽¹⁶⁾

Enfin le lanthanide se désexcite de manière radiative en émettant son spectre caractéristique.

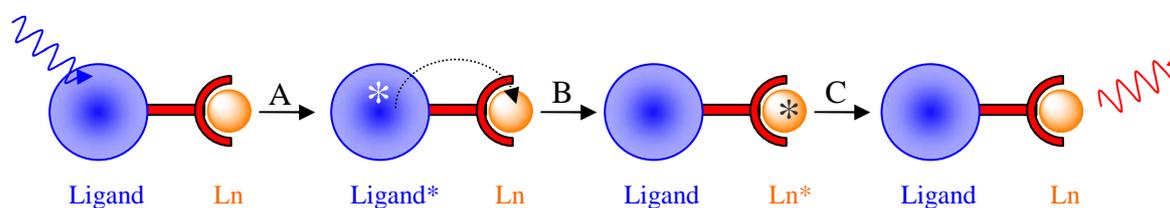


Figure 11: Les trois étapes de la sensibilisation: absorption par le ligand (A), transfert énergétique vers le lanthanide (B) et émission du lanthanide (C).

2. BUT DU PROJET

Dans le cadre de ce projet, nous nous proposons de tirer profit de la luminescence des lanthanides à travers un nouveau dispositif photoluminescent mettant en jeu le chromophore porphyrinique. L'énergie de l'état triplet de ce dernier devrait permettre de sensibiliser les lanthanides dont le niveau émissif est bas en énergie. Ces lanthanides sont le Néodyme, l'Erbium et l'Ytterbium et leur spectre d'émission se situe dans le domaine du proche infrarouge.

La porphyrine jouera également un rôle structural. En effet, elle portera quatre fonctions 8-hydroxyquinoléine et les préorganisera de manière convergente dans la même région de l'espace. Ainsi placées, les 8-hydroxyquinoléines devraient former une cavité apte à la coordination d'un lanthanide (Figure 12).

Dans ces conditions, le lanthanide devrait être situé à proximité du chromophore afin de faciliter le transfert énergétique tout en laissant la cavité de la porphyrine disponible pour accueillir un métal d. Celui-ci peut modifier les caractéristiques des états excités du système, et par là même, moduler le transfert énergétique vers le lanthanide.

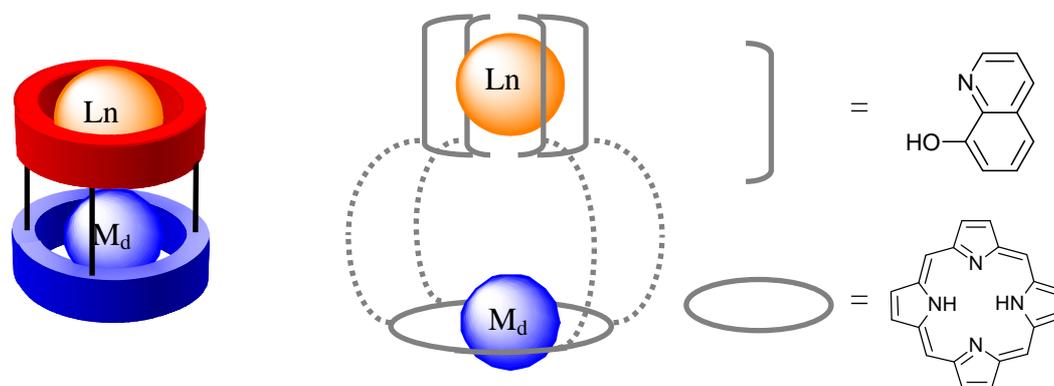


Figure 12: Représentations schématiques du système ciblé

La rigidité du système ciblé devrait permettre de limiter les désactivations non radiatives en limitant les possibilités de rotation à l'intérieur du complexe. Il en résulte un système *a priori* très efficace dont l'une des applications possibles serait la formation d'un milieu amplificateur optique pour laser.

Un LASER (acronyme de **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation⁽⁵⁴⁾) repose sur le principe de l'émission stimulée. Cette émission a lieu lorsqu'un composé à l'état excité reçoit un rayonnement dont l'énergie correspond exactement à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de ce composé (Figure 13 C). Dans ce cas, ce rayonnement incident provoque la désexcitation du composé qui libère un photon de même énergie et de même phase que le photon incident.⁽⁵⁴⁾

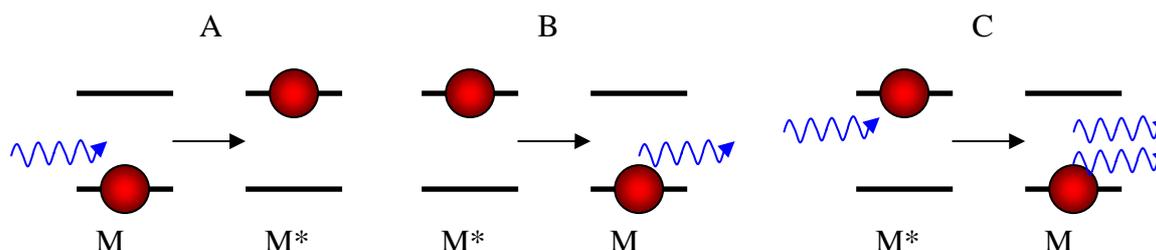


Figure 13: Trois modes d'interaction entre la lumière et la matière: absorption d'un photon (A), émission spontanée d'un photon (B) ou émission stimulée (C)

Une amplification du signal est observée lorsqu'un milieu contient plus d'espèces à l'état excité (M*) qu'à l'état fondamental (M). Une telle situation est appelée inversion de population et peut être atteinte plus facilement lorsque le temps de vie de l'état excité émissif est long et que les possibilités de désexcitation non radiatives sont limitées.

Très récemment, le concept d'émission stimulée a été appliqué sur des porphyrines par *Min et al.*⁽⁵⁵⁾ lors de la mise au point d'un nouveau type de microscopie. Cette méthode fait appel à deux lasers femtoseconde (fs) de longueurs d'onde différentes. Un pulse de chaque laser est envoyé successivement sur l'échantillon. Le premier pulse est absorbé par la porphyrine qui passe alors à l'état excité. Le deuxième pulse d'une longueur d'onde identique à la longueur d'onde de fluorescence de la porphyrine provoque donc l'émission stimulée de la porphyrine. L'intervalle entre les deux pulses est d'environ 300 fs et permet de provoquer la désexcitation radiative de la porphyrine plus rapidement que la désexcitation non radiative.

Grâce à cette méthode, les auteurs ont pu observer entre autre, la fluorescence de l'hémoglobine alors que dans ce cas, en absence de stimulation, la désactivation non radiative est bien plus efficace que l'émission d'un photon.

Par ailleurs, des systèmes similaires au système ciblé ont été décrits dans la littérature.

A titre d'exemple, une porphyrine surmontée d'une cavité a déjà été synthétisée par *Kuroda et al.* (Figure 14).⁽⁵⁶⁾ Cependant la cavité était conçue dans ce cas pour accueillir une quinone afin de permettre un transfert électronique photoinduit efficace entre la porphyrine et la quinone.

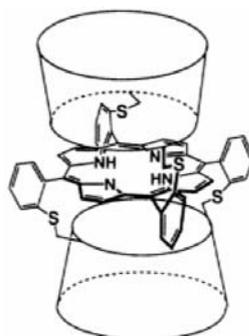


Figure 14: Porphyrine surmontée de deux cyclodextrines étudiée par *Kuroda et al.*⁽⁵⁶⁾

D'autre part, un système comportant une métalloporphyrine et une fonction quinoléine a été récemment publié par *Anzenbacher et al.* (Figure 15).^(57, 58) La quinoléine est liée à la position *méso* de la porphyrine par différents ponts dérivés du fluorène. Les complexes d'Aluminium sont électroluminescents et il est à noter que dans ce cas, la porphyrine joue uniquement le rôle de luminophore et est excitée *via* le complexe l'aluminium.

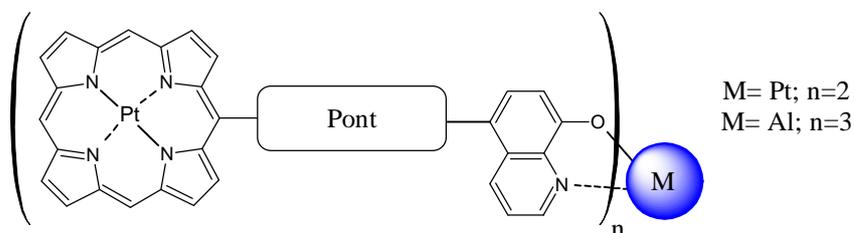


Figure 15: Systèmes étudiés par *Anzenbacher et al.*

3. PLAN DU MANUSCRIT

Dans ce manuscrit nous décrivons dans un premier temps la synthèse et la caractérisation d'une famille de ligands ditopiques à base de porphyrine possédant 1, 2 ou 4 fonctions 8-hydroxyquinoléine.

La deuxième partie traitera de la synthèse de complexes monométalliques ou hétérobimétalliques grâce à l'introduction spécifique d'un métal d et d'un métal f dans chacun des sites ainsi que les études structurales menées par diffraction des Rayons X sur monocristal de certains composés.

Dans un troisième chapitre nous détaillerons l'analyse des propriétés photophysiques de composés modèles et des complexes porphyriniques mono et hétérobimétalliques de Néodyme et de Palladium.

4. BIBLIOGRAPHIE

- (1) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- (2) Thompson, B.C.; Fréchet, M.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58.
- (3) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N.S. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324.
- (4) Huang, C.H.; McClenaghan, N.D.; Kuhn, A.; Hofstraat, J.W.; Bassani, D.M. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3409.
- (5) Knight, J.C. *Nature* **2003**, 424, 847.
- (6) Astfalk, G. *Appl. Phys. A* **2009**, 95, 933.
- (7) Müller, G. *Dalton Trans.* **2009**, 44, 9692.
- (8) McMahon, B.; Mauer, P.; McCoy, C.P.; Lee, T.C.; Gunnlaugsson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, ASAP Novembre 2009.
- (9) Morris, T. *Appl. Phys. A* **2009**, 95, 941.
- (10) Vlasov, Y.A.; Bo, X.Z.; Sturm, J.C.; Norris, D.J. *Nature* **2001**, 414, 289.
- (11) Tan, M.; Rosenberg, P.; Yeo, J.S.; McLaren, M.; Mathai, S.; Morris, T.; Kuo, H.P.; Straznický, J.; Jouppi, N.P.; Wang, S.Y. *Appl. Phys. A* **2009**, 95, 945.
- (12) Cotton, S. *Lanthanides & Actinides*; Ed.: Macmillan Education; **1991**.
- (13) Bünzli, J.C.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 1048.
- (14) Bünzli, J.C.G. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 53.
- (15) Leonard, J.P.; Nolan, C.B.; Stomeo, F.; Gunnlaugsson, T. *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 1.
- (16) Bünzli, J.C.; Piguet, C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Chapitre 235* **2007**, 37, 217.
- (17) Bünzli, J.C.G.; Comby, S.; Chauvin, A.S.; Vandevyver, C.D.B. *Journal of Rare Earths* **2007**, 25, 257.
- (18) Wong, W.K.; Zhu, X.; Wong, W.Y. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2386.
- (19) Ward, M.D. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1663.
- (20) Eliseeva, S.V.; Bünzli, J.C.G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, DOI: 10.1039/b905604c.
- (21) Desurvire, E. *Physics today* **1994**, January, 20.
- (22) Britton, C. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1998**, 838, 29.
- (23) Schriver, D.F.; Atkins, P.W. *Inorganic Chemistry, Third edition*; Ed.: Oxford University Press; **1999**.
- (24) *CRC Handbook of Chemistry and Physics 66th Edition, page F-164*; Ed.: Weast R.C.; **1985-1986**.
- (25) Van Deun, R.; Fias, P.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2, 302.
- (26) Iwamuro, M.; Adachi, T.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Nakashima, N.; Yanagida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 1359.
- (27) Van Deun, R.; Fias, P.; Nockemann, P.; Shepers, A.; Parac-Vogt, T.N.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8461.
- (28) Bretonnière, Y.; Mazzanti, M.; Pécaut, J.; Olmstead, M.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9012.
- (29) Albrecht, M.; Osetskaya, O.; Fröhlich, R.; Bünzli, J.C.G.; Aebischer, A.; Gumy, F.; Hamacek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14178.
- (30) Piguet, C.; Bünzli, J.C.G.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G.; Williams, A.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8197.
- (31) Martin, N.; Bünzli, J.C.G.; McKee, V.; Piguet, C.; Hopfgartner, G. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 577.

- (32) Gonçalves e Silva, F.R.; Malta, O.L.; Reinhard, C.; Güdel, H.U.; Piguet, C.; Moser, J.E.; Bünzli, J.G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1670.
- (33) Chatterton, N.; Bretonnière, Y.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7595.
- (34) Nonat, A.; Imbert, D.; Pécaut, J.; Giraud, M.; Mazzanti, M. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4207.
- (35) Alpha, B.; Balzani, V.; Lehn, J.M.; Perathoner, S.; Sabbatini, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1266.
- (36) Alpha, B.; Lehn, J.M.; Mathis, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 266.
- (37) He, H.; Wong, W.K.; Guo, J.; Li, K.F.; Wong, W.Y.; Lo, W.K.; Cheah, K.W. *Aust. J. Chem* **2004**, 57, 803.
- (38) He, H.; Guo, J.; Zhao, Z.; Wong, W.K.; Wong, W.Y.; Lo, W.K.; Li, K.F.; Luon, L.; Cheah, K. *Eur. J. Inorg. Chem* **2004**, 837.
- (39) Buchler, J.W.; De Cian, A.; Fischer, J.; Kihn-Botulinski, M.; Paulus, H.; Weiss, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3652.
- (40) Wong, W.K.; Zhang, L.; Wong, W.T.; Xue, F.; Mak, T.C.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 615.
- (41) Wong, W.K.; Hou, A.; Guo, J.; He, H.; Zhang, L.; Wong, W.Y.; Li, K.F.; Cheah, K.W.; Xue, F.; Mak, T.C.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3092.
- (42) Woods, M.; Kiefer, G.E.; Bott, S.; Castillo-Muzquiz, A.; Eshelbrenner, C.; Michaudet, L.; McMillan, K.; Mudigunda, S.D.K.; Ogrin, D.; Tircso, G.; Zhang, S.; Zhao, P.; Sherry, A.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9248.
- (43) Desreux, J.F.; Loncin, M.F. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 69.
- (44) Horrocks, W.D.; Hove, E.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4386.
- (45) Caravan, P.; Ellison, J.J.; McMurry, T.J.; Lauffer, R.B. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2293.
- (46) Werts, M.H.V.; Hofstraat, J.W.; Geurts, F.A.J.; Verhoeven, J.W. *Chem. Phys. Lett* **1997**, 276, 196.
- (47) Faulkner, S.; Pope, S.J.A.; Burton-Pye, B.P. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, 40, 1.
- (48) Klink, S.I.; Keizer, H.; van Veggel, F.C.J.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4319.
- (49) Beer, P.D.; Szemes, F.; Passaniti, P.; Maestri, M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3965.
- (50) Imbert, D.; Cantuel, M.; Bünzli, J.C.G.; Bernardinelli, G.; Piguet, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15698.
- (51) Torelli, S.; Imbert, D.; Cantuel, M.; Bernardinelli, G.; Delahaye, S.; Hauser, A.; Bünzli, J.C.G.; Piguet, C. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3228.
- (52) Ronson, T.K.; Lazarides, T.; Adams, H.; Pope, S.J.A.; Sykes, D.; Faulkner, S.; Coles, S.J.; Hursthouse, M.B.; Clegg, W.; Harrington, R.W.; Ward, M.D. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 9299.
- (53) Beeby, A.; Dickins, R.S.; FitzGerald, S.; Govenlock, L.J.; Maupin, C.L.; Parker, D.; Riehl, J.P.; Siligardi, G.J.A.; Williams, G. *Chem. Commun* **2000**, 13, 1183.
- (54) Dändliker, R. *Les Lasers, principe et fonctionnement*; Ed.: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes; **1996**.
- (55) Min, W.; Lu, S.; Chong, S.; Roy, R.; Holtom, G.R.; Xie, X.S. *Nature* **2009**, 461, 1105.
- (56) Kuroda, Y.; Ito, M.; Sera, T.; Ogoshi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7003.
- (57) Montes, V.A.; Rodgers, M.A.J.; Anzenbacher Jr, P. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10464.
- (58) Montes, V.A.; Pérez-Bolívar, C.; Estrada, L.A.; Shinar, J.; Anzenbacher Jr, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12598.

Chapitre I : Synthèse Organique

SOMMAIRE

CHAPITRE I : SYNTHESE ORGANIQUE	25
 SOMMAIRE	 27
 1. GENERALITES SUR LES PORPHYRINES	 31
1.1. <i>Nomenclature</i>	31
1.2. <i>Synthèse</i>	33
1.2.1. Porphyrine tétrasubstituée : méthode d'Adler	33
1.2.2. Porphyrine disubstituée	34
1.2.2.1 Méthode des aldéhydes mixtes	34
1.2.2.2 Méthode de MacDonald	35
1.3. <i>Caractérisation</i>	36
1.3.1. La Résonance Magnétique Nucléaire	36
1.3.1.1 RMN ¹ H	36
1.3.1.2 RMN ¹³ C	37
1.3.2. Spectroscopie UV-visible	37
1.3.3. Caractérisation à l'état cristallin	40
1.4. <i>Atropoisomérisation</i>	41
 2. HISTORIQUE	 44
2.1. <i>Synthèse de la porphyrine P(NH₂)₄</i>	44
2.2. <i>Ligand porphyrine-catéchol</i>	45
2.3. <i>Ligand porphyrine-quinoléine protégé par des groupes méthoxy</i>	47
2.3.1. Intérêt de la quinoléine	47
2.3.2. Synthèse du ligand contenant quatre groupements méthoxy	48
2.3.3. Structure de l'intermédiaire tétraprotégé α ₄ P(QOMe) ₄	49
2.3.4. Déprotection des groupements méthoxy	50
 3. UTILISATION DU GROUPEMENT PROTECTEUR ALLYLOXY	 51
3.1. <i>Synthèse de la quinoléine protégée Q(OAllyl)COOH</i>	51
3.2. <i>Couplage sur α₄P(NH₂)₄ en utilisant la méthode des ester activés</i>	51
3.3. <i>Couplage sur α₄P(NH₂)₄ en utilisant le chlorure d'acyle</i>	52
3.3.1. Synthèse de PhQOAllyl	52
3.3.2. Couplage sur α ₄ P(NH ₂) ₄	53
3.3.3. Couplage sur αβ ₂ αβP(NH ₂) ₄	54
3.4. <i>Retrait du groupement protecteur allyloxy</i>	56
3.4.1. Méthode employant un dérivé du Bore	57
3.4.2. Méthode employant du Palladium	58

4. SYNTHÈSE DU LIGAND SANS GROUPEMENT PROTECTEUR.....	59
4.1. Activation par un chlorure d'acyle.....	59
4.2. Activation par un ester activé.....	60
4.2.1. Mécanisme du couplage avec HBTU.....	60
4.2.2. Ligand de référence.....	63
4.2.3. Couplage sur la porphyrine $\alpha_4P(NH_2)_4$	64
4.2.4. Analyse RMN 1H de $\alpha_4P(QOH)_4$	65
4.2.5. Couplage sur d'autres atropoisomères.....	68
5. PORPHYRINE DI SUBSTITUÉE DE TYPE $P(QOH)_2$	69
5.1. Synthèse de $\alpha_2P(NH_2)_2$ et $\alpha\beta P(NH_2)_2$	70
5.1.1. Synthèse du dipyrrométhane.....	72
5.1.2. Synthèse de la porphyrine trans $P(NO_2)_2$	72
5.1.3. Réduction des fonctions nitro.....	73
5.2. Synthèse et caractérisations de $\alpha_2P(QOH)_2$ et $\alpha\beta P(QOH)_2$	73
5.2.1. Synthèse et caractérisation de $\alpha_2P(QOH)_2$	73
5.2.2. Synthèse du ligand $\alpha\beta PQ(OH)_2$	80
6. PORPHYRINE NE PORTANT QU'UN GROUPEMENT 8-HYDROXYQUINOLEINE.....	82
6.1. Synthèse de <i>P-QOH</i>	82
6.1.1. Synthèse de la 5-formyl-8-hydroxyquinoléine.....	83
6.1.2. Synthèse de la porphyrine <i>P-QOH</i>	83
6.2. Caractérisation à l'état solide.....	84
7. CONCLUSION.....	85
8. BIBLIOGRAPHIE.....	86

La première étape de ce travail a consisté à synthétiser une famille de ligands ditopiques originaux. Le cœur de ces ligands est constitué d'un macrocycle porphyrinique apte à la coordination de métaux d. Ces porphyrines portent des bras coordinants de type 8-hydroxyquinoléine orientés du même côté du plan porphyrinique afin de former une cavité pouvant accueillir un métal f.

Dans un premier temps, nous décrirons les voies de synthèse possibles et les propriétés générales des porphyrines, puis nous rappellerons les résultats antérieurs obtenus au laboratoire sur cette thématique. Nous aborderons ensuite la synthèse du ligand tétrasubstitué dans l'optique de la synthèse de complexes contenant une porphyrine et un lanthanide.

Nous décrirons également la synthèse d'un ligand porphyrinique ne possédant que deux bras coordinants. Ce ligand peut conduire à des complexes comprenant deux porphyrines autour d'un lanthanide.

Enfin un troisième type de composé a également été synthétisé: la porphyrine ne porte dans ce cas qu'un seul fragment 8-hydroxyquinoléine et peut donc conduire à des complexes où le lanthanide est entouré de trois ou quatre chromophores porphyriniques.

1. GENERALITES SUR LES PORPHYRINES

1.1. Nomenclature

Les porphyrines font partie de la famille des macrocycles tétrapyrroliques. Elles se présentent sous la forme de quatre cycles pyrroliques reliés par quatre ponts méthènes. Ce sont des dérivés aromatiques: le système π comprend 22 électrons dont 18 sont impliqués dans l'aromaticité (Figure I-1):

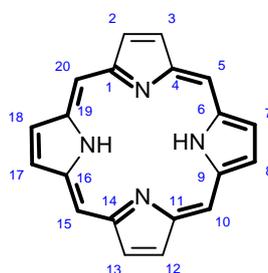


Figure I-1: Numérotation du macrocycle porphyrinique et mise en évidence de l'aromaticité (en gras)

Les positions 5, 10, 15, 20, appelées position *méso*, ainsi que les position 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 (position β -pyrroliques) peuvent être fonctionnalisées aisément lors de la synthèse de ces composés.⁽¹⁻³⁾

La famille des macrocycles tétrapyrroliques contient d'autres espèces partiellement réduites telles que les chlorines et les bactériochlorines (Figure I-2):

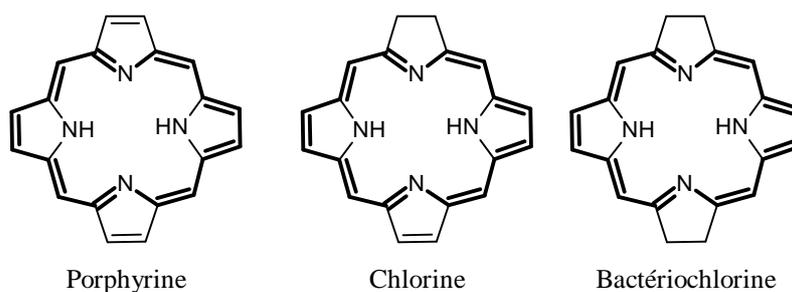


Figure I-2: Macrocycles tétrapyrroliques

Ces composés ne seront pas étudiés lors de ces travaux, mais peuvent être formés comme produits secondaires lors de la synthèse des porphyrines.

La porphyrine est un composé amphotère: deux azotes du cycle porphyrinique sont basiques et peuvent être protonnés par des acides minéraux tels que HCl. La déprotonation des deux fonctions NH est plus difficile et peut être réalisée en employant des alkoxydes de sodium (Figure I-3).⁽⁴⁾

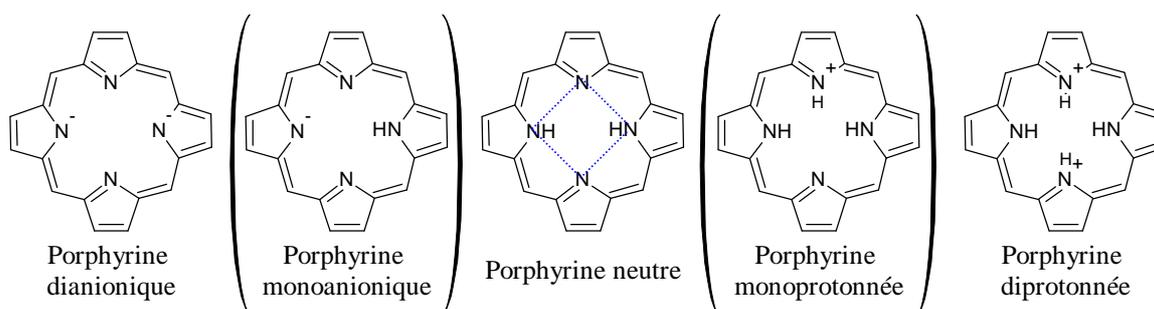


Figure I-3: Protonation et déprotonation d'une porphyrine. Les espèces entre parenthèses ne sont pas isolables

La porphyrine est un composé aromatique, donc globalement plan. Dans le cas de la porphyrine neutre, les liaisons hydrogène intramoléculaires (pointillés bleus Figure I-3) ainsi que les échanges tautomériques contribuent au maintien de cette planarité.

En milieu acide, la première protonation est difficile car elle induit une rupture de la planarité. Cela rend le deuxième site plus accessible et la deuxième protonation est facilitée. Il

en est de même pour la déprotonation en milieu basique. En conséquence les espèces monoanionique et monocationique ne peuvent pas être isolées.

1.2. Synthèse

Au cours des travaux présentés dans ce manuscrit, deux types de *méso*-tétraaryles porphyrines ont été synthétisés (Figure I-4):

- de type A_4 : c'est-à-dire possédant un seul type de groupements aromatique en positions *méso*.
- de type *trans* A_2B_2 : possédant deux groupements différents en position *méso*, chaque groupement étant présent deux fois en position *trans*.

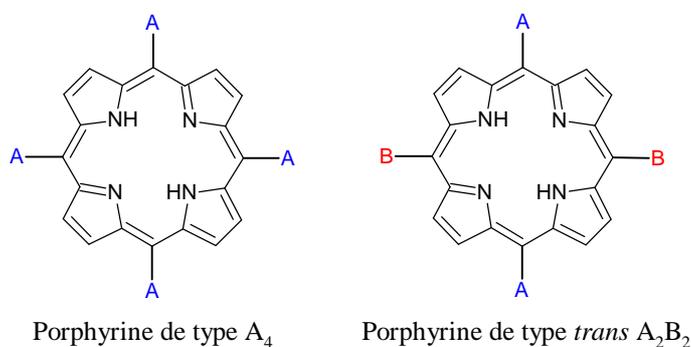


Figure I-4: Porphyrines synthétisées

Plusieurs voies de synthèse de ces composés sont connues,^(1, 2, 5) chacune étant optimisée en vue d'obtenir un type particulier de porphyrine.

1.2.1. Porphyrine tétrasubstituée : méthode d'Adler

Les *méso*-tétraaryles porphyrines ont été synthétisées dès 1935 par *Rothmund*,⁽⁵⁻⁷⁾ mais, en 1967, *Adler*⁽²⁾ proposa une méthode optimisée et décrivit l'exemple de la synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine (**TPP**): un mélange équimolaire de pyrrole et de benzaldéhyde est chauffé à reflux dans l'acide propionique, en présence d'air (Figure I-5). La porphyrine est récupérée par simple filtration et purifiée par lavage au méthanol.

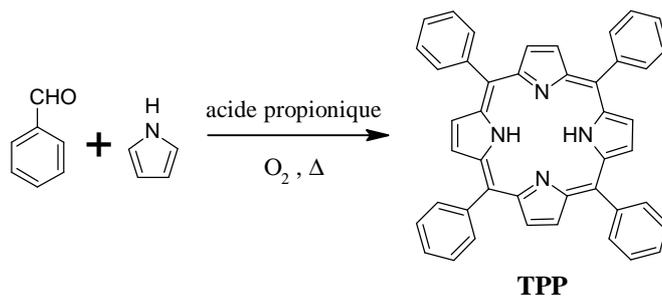


Figure I-5: Synthèse de la TPP

1.2.2. Porphyrine disubstituée

Deux méthodes sont généralement utilisées pour les porphyrines de type *trans* A₂B₂

1.2.2.1 Méthode des aldéhydes mixtes

Cette méthode a été développée par *Little et al.*⁽⁸⁾ et est dérivée de la méthode d'Adler vue précédemment. Elle met en jeu deux aldéhydes différents et conduit à un mélange de porphyrines (Figure I-6).

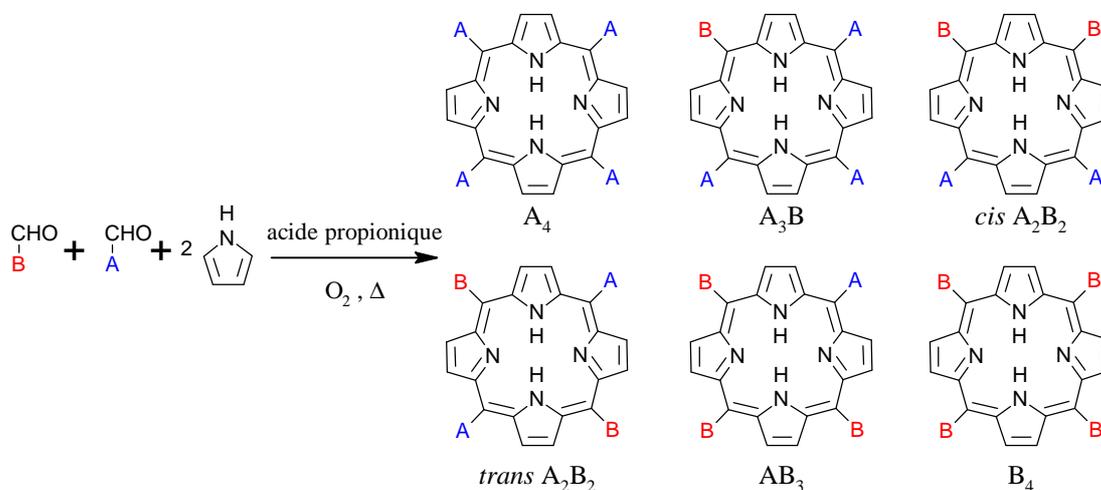


Figure I-6: Mélange de porphyrines obtenues avec la méthode des aldéhydes mixtes

Cette méthode permet de synthétiser six composés différents en une étape. Cependant, la composition de ce mélange dépend fortement de la nature des aldéhydes mis en jeu et la séparation des différents composants peut s'avérer fastidieuse.

1.2.2.2 Méthode de MacDonald

Pour éviter la formation de tels mélanges, *MacDonald et al.*⁽¹⁾ ont décrit une voie de synthèse plus ciblée, en trois temps (Figure I-7):

- la première étape est la synthèse d'un dipyrrométhane⁽⁹⁾ (DPM): le pyrrole est utilisé comme solvant et la réaction est catalysée par un acide de Lewis ou de Bronsted.
- le dipyrrométhane réagit avec un aldéhyde en milieu acide pour former un porphyrinogène.
- le milieu est neutralisé et le porphyrinogène est oxydé en porphyrine.

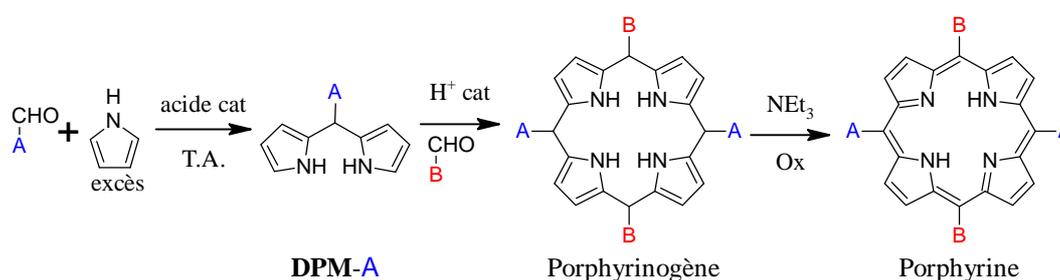


Figure I-7: Synthèse d'une porphyrine de type *trans* A₂B₂ selon la méthode de MacDonald

Cette méthode présente cependant des inconvénients:

- la synthèse d'un DPM est souvent délicate: ces composés étant photosensibles et s'oxydent en présence d'air.⁽⁹⁾
- les conditions expérimentales ont une grande influence sur le rendement de la réaction, en particulier le choix des catalyseurs acides, mais également les concentrations des milieux réactionnels.⁽¹⁰⁾
- le porphyrinogène intermédiaire est également une espèce instable qui peut se fragmenter durant la réaction et conduire ainsi à un phénomène dit de "scrambling" qui engendre la formation d'autres porphyrines comme par exemple l'isomère *cis*.⁽¹⁰⁾
- Les aldéhydes **A** et **B** ne jouent pas des rôles symétriques: la réaction du DPM-A avec l'aldéhyde **B** donne en général des rendements différents de la réaction du DPM-B avec l'aldéhyde **A**.

Malgré cela, cette technique offre souvent les meilleurs rendements et conduit en général à des mélanges réactionnels plus aisés à séparer que la méthode des aldéhydes mixtes.

1.3. Caractérisation

Quels que soient les substituants, les propriétés intrinsèques du cycle porphyrinique permettent de l'identifier aisément en utilisant différentes méthodes analytiques.

1.3.1. La Résonance Magnétique Nucléaire

1.3.1.1 RMN ^1H

Deux types de signaux caractéristiques sont observés:

- les protons β -pyrroliques résonnent vers 9 ppm, la multiplicité du signal dépend de la symétrie de la porphyrine. Le déplacement chimique est fonction des substituants des positions β -pyrroliques ainsi que de la nature des substituants en position *méso*.
- les protons portés par les azotes pyrroliques sont des protons échangeables, fortement blindés dont le signal apparaît vers -2 ppm.

Les origines de ces valeurs inhabituelles de déplacement chimique ont une explication commune (Figure I-8): du fait de son aromaticité, la porphyrine se comporte comme une bobine. Lors de la mesure d'un signal RMN, l'échantillon est soumis à un champ magnétique intense (en orange Figure I-8) qui provoque le mouvement des électrons du cycle aromatique (en vert Figure I-8). Ces courants de cycle créent à leur tour un champ magnétique induit et forme un cône d'anisotropie magnétique où le champ induit va s'additionner (en bleu) ou se soustraire au champ appliqué (en rouge).

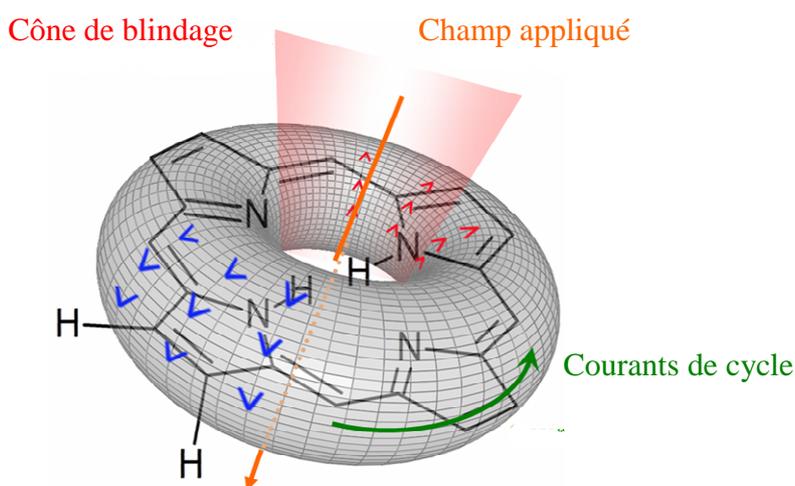


Figure I-8: Champs magnétiques induits sur la porphyrine

De ce fait, les protons situés à l'extérieur de la porphyrine apparaissent déblindés alors que les protons dans le cône apparaissent blindés.

1.3.1.2 RMN ^{13}C

En RMN ^{13}C , certains signaux sont élargis du fait des échanges tautomériques NH.⁽¹¹⁾ De plus, les atomes de carbone quaternaires ont des temps de relaxation relativement élevés, d'environ une seconde. Il en résulte des signaux d'intensité faible.

1.3.2. Spectroscopie UV-visible

Les bandes d'absorption observées sont dues à des transition $\pi\text{-}\pi^*$. L'important système conjugué est responsable de la diminution du gap HOMO-LUMO. De ce fait les transitions électroniques subissent un effet bathochrome important et sont observables dans le visible. Dans le cas des porphyrines, on distingue deux zones caractéristiques (Figure I-9).

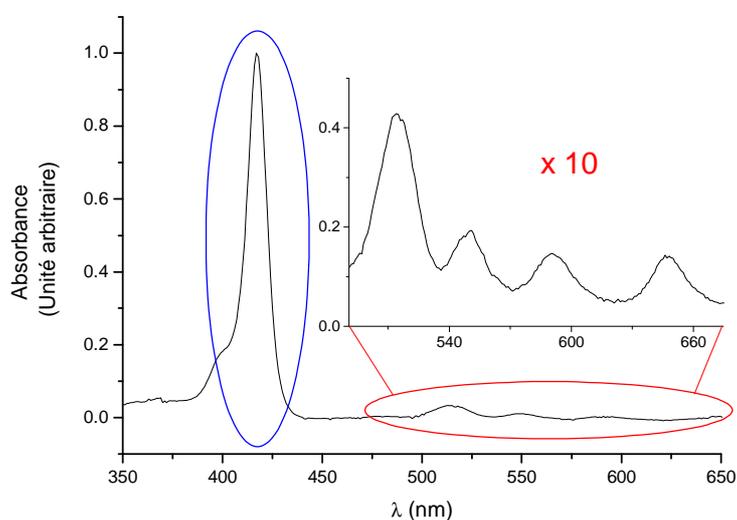


Figure I-9: Spectre UV-visible de la **TPP** (CH_2Cl_2 , T A)

- La bande de Soret ou bande B (en bleu, Figure I-9) aux alentours de 420 nm: correspond à la transition entre l'état fondamental S_0 et le deuxième état singulet S_2 (Figure I-10). Cette transition est permise selon la règle de Laporte, ce qui se traduit par un coefficient d'extinction molaire très élevé ($\epsilon \approx 2 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).⁽¹²⁾
- Les bandes Q entre 500 et 700 nm^(13, 14) (en rouge, Figure I-9): ces bandes correspondent aux transition entre l'état fondamental et le premier état singulet S_1 (en rouge Figure I-10). Ces transitions sont également permises selon la règle de Laporte ($\epsilon \approx 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Leur nombre dépend de la symétrie de la porphyrine:⁽¹³⁾ selon le modèle de Gouterman, une porphyrine base libre, neutre est comparable à un système à 18 centres et 18 électrons, de symétrie D_{2h} (Figure I-11). Les directions x et y sont différenciées, il existe alors deux états électroniques distincts et quatre bandes Q sont observées. En revanche, une porphyrine métallée ou diprotonnée est assimilée à un

système de 16 centres et 18 électrons de symétrie D_{4h} (Figure I-11). Les directions x et y sont alors équivalentes et les niveaux énergétiques sont dégénérés. On n'observe alors que deux bandes Q.

Chaque transition électronique entre les états S_0 et S_1 donne lieu à deux bandes d'absorption: ces transitions électroniques sont toujours au départ du niveau vibronique fondamental de S_0 . En revanche, pour le niveau S_1 , les états vibroniques fondamentaux et le premier état excité sont peuplés, les deux bandes associées sont nommées Q_{0-0} et Q_{0-1} respectivement (Figure I-12).

Dans le cas de la **TPP**, la différence d'énergie entre deux transitions Q_{0-0} et Q_{0-1} vers un même niveau électronique, est en moyenne de 0,17 eV (Figure I-12). Cela correspond à une énergie d'environ 1300 cm^{-1} ce qui est proche des valeurs tabulées pour les élongations C=C dans les porphyrines (environ 1250 cm^{-1}).⁽¹⁵⁾

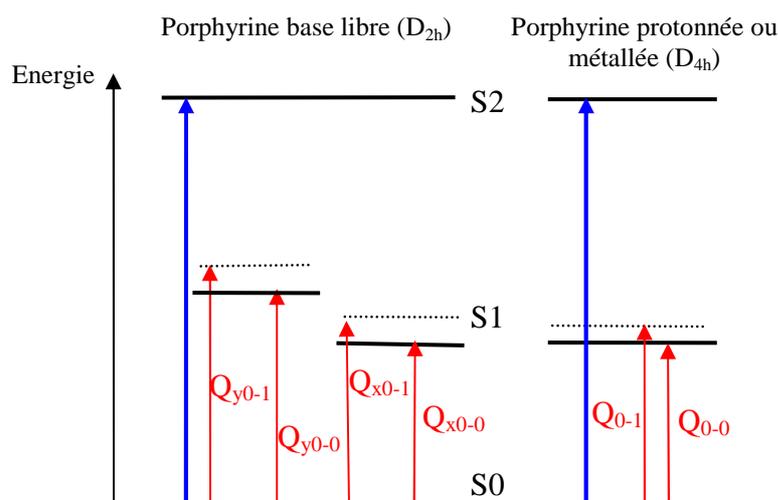


Figure I-10: Niveaux énergétiques mis en jeu dans la porphyrine base libre et métallée

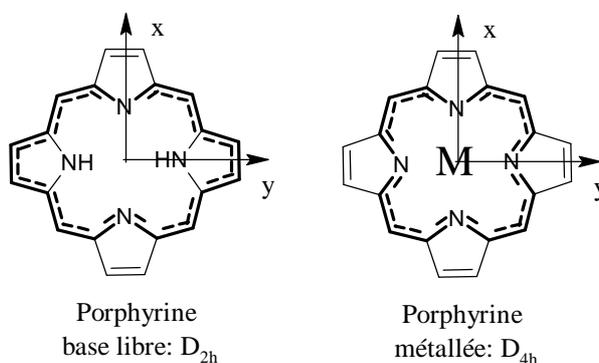


Figure I-11: Symétrie des porphyrines base libre ou métallée

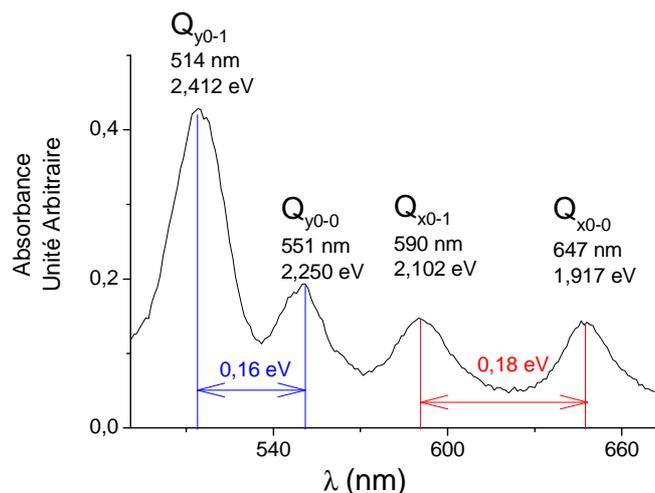


Figure I-12: Nomenclature et énergie des bandes Q de la TPP

Les intensités relatives des bandes dépendent des substituants en position β -pyrrolique (Figure I-13). Par convention, les bandes Q sont numérotées par ordre croissant d'énergie

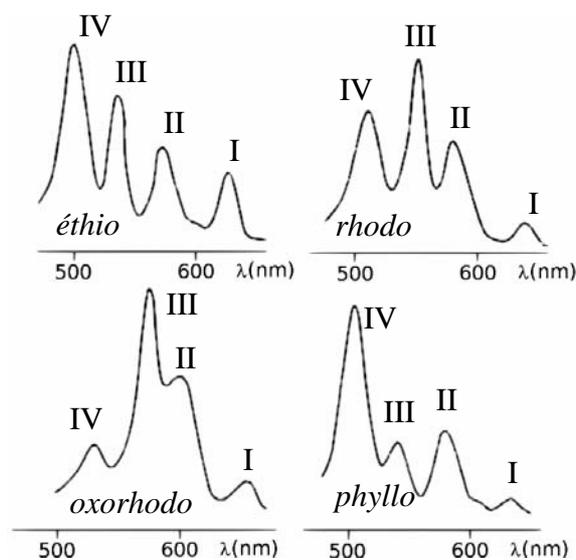


Figure I-13: Profil des bandes Q pour les quatre grands types de spectre d'absorption

Les différents profils nous renseignent sur les substituants des positions β -pyrroliques:⁽¹⁶⁾

Le profil "éthio" correspond généralement aux tétraarylporphyrines ainsi qu'aux porphyrines substituées sur au moins six positions β -pyrroliques.

Le profil "rhodo" est observé lorsque les positions β -pyrroliques sont substituées par des groupements riches en électron π .

Le profil "*oxorhodo*" est un cas particulier du profil "*rhodo*": il correspond à une porphyrine où les positions β -pyrroliques de deux pyrroles opposés sont substituées par des groupements riches en électrons π .

Les porphyrines portant des groupements saturés ont en général un profil de type "*phyllo*".

1.3.3. Caractérisation à l'état cristallin

Malgré le système aromatique et les échanges tautomériques, le cycle porphyrinique conserve une certaine flexibilité et peut être déformé de différentes manières. Ces déformations sont en général une combinaison des quatre conformations présentées ci-après (Figure I-14):⁽¹⁷⁻²⁰⁾

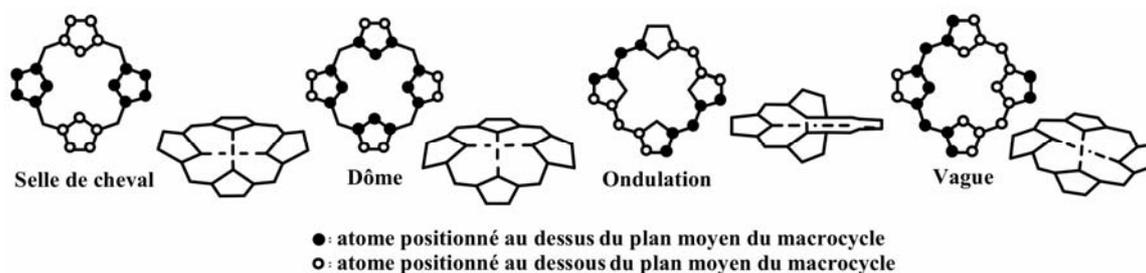


Figure I-14: conformations du cycle porphyrinique à l'état cristallin

- La forme "selle de cheval" (*saddle*): les cycle pyrroliques sont situés alternativement au-dessus et en-dessous du plan moyen.
- Le "dôme" (*dome*) : les azotes pyrroliques sont situés au-dessus et les carbones β -pyrroliques en-dessous du plan moyen.
- "L'ondulation" (*ruffling*): les carbones *méso* consécutifs sont situés, alternativement, au-dessus puis en-dessous du plan moyen.
- La "vague" (*wave*) : deux carbones *méso* consécutifs sont situés au-dessus du plan moyen, les deux autres sont en-dessous.

Ces différentes déformations observées à l'état cristallin sont induites par différents facteurs. Un facteur important est la taille de l'ion métallique dans le cas de métalloporphyrines: un ion trop petit entraîne en général une déformation de type *ruffling*,⁽²⁰⁾ alors qu'un atome trop gros pour la cavité porphyrinique ou un métal coordonné par un ligand axial entraînent une déformation de type *dome* ou *saddle*.^(19, 21) D'autres facteurs sont

également à considérer tels que par exemple l'encombrement des substituants en position β -pyrroliques ou les effets de packing dans le cristal.

1.4. Atropoisomérisation

Dans le cas des *méso*-tétraarylporphyrines, les groupements aromatiques en *méso* et la porphyrine ne sont pas coplanaires du fait d'une gêne stérique entre les protons β -pyrroliques et les protons en position *ortho* du substituant. Cependant, l'agitation thermique à température ambiante fournit suffisamment d'énergie pour passer la barrière d'activation et la rotation des phényles est possible.

Par contre en substituant un des atomes hydrogène en position *ortho* par un substituant "R" plus volumineux, une gêne stérique plus importante apparaît entre les protons β -pyrroliques et ce substituant et la rotation des substituants en position *méso* peut être bloquée à température ambiante. Pour les porphyrines de type A_4 possédant quatre substituants *méso* identiques, cela conduit à quatre atropoisomères en fonction de la position relative de chaque substituant "R" par rapport au plan porphyrinique (Figure I-15). Les différents atropoisomères peuvent être séparés par chromatographie.

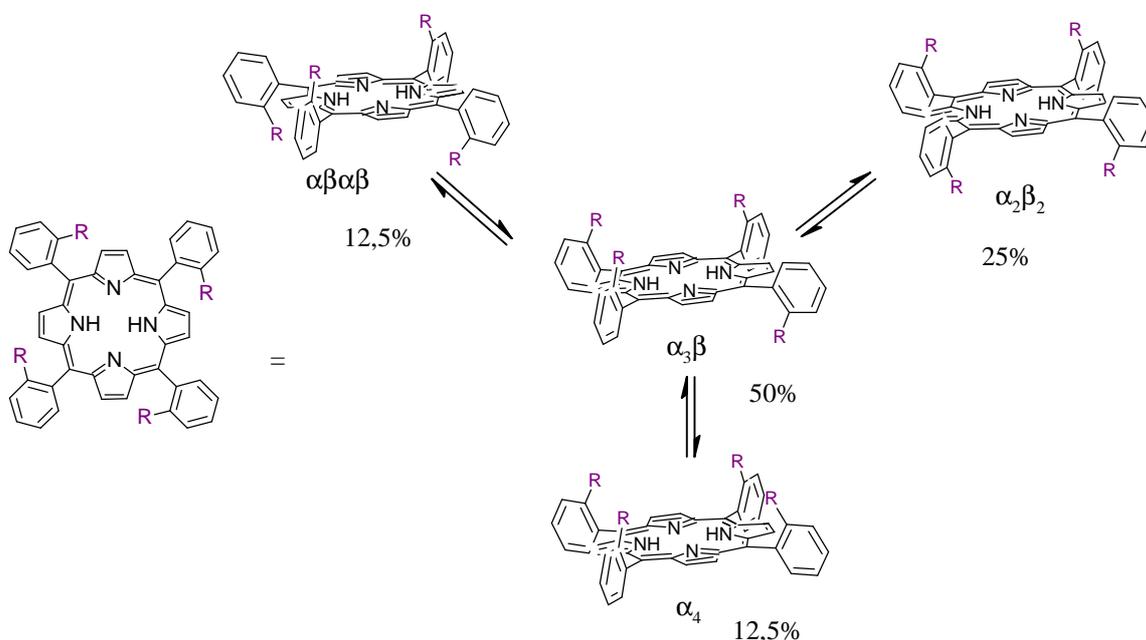


Figure I-15: Atropoisomères et leur interconversion (suivant le mécanisme thermique)

L'interconversion entre les différents isomères est possible suivant deux mécanismes différents:

- le mécanisme thermique:^(22, 23) l'énergie d'activation pour permettre la rotation des phényles est apportée en chauffant le mélange.
- le mécanisme photochimique:^(22, 24) un rayonnement incident provoque une élongation de la liaison porphyrine-phényle ce qui diminue la gêne stérique et permet la rotation à température ambiante. Il est à noter que ce mécanisme implique la rotation simultanée de deux phényles.

Les proportions notées Figure I-15 sont celles d'un mélange statistique. Ces proportions peuvent être modifiées en fonction des conditions réactionnelles et en particulier la polarité du solvant.⁽²⁵⁻²⁷⁾ En plus de la température, deux facteurs peuvent influencer l'interconversion entre les différents isomères:

- l'encombrement des positions *ortho*: plus le substituant en *ortho* est encombré plus l'énergie d'activation est élevée. De même la présence de substituants éthyle ou méthyle sur les positions β -pyrroliques rend la rotation du groupement phényle en *méso* plus difficile.⁽²³⁾
- la nature du métal dans la porphyrine: l'introduction d'un métal de taille adaptée à la cavité (Zinc ou Palladium) renforce la rigidité du macrocycle ce qui entrave la rotation des groupements phényle en *méso*. Au contraire, la métallation par un métal plus petit (Nickel) déforme le macrocycle, ce qui favorise la rotation. Il en est de même pour la protonation.^(22, 24)

Différentes méthodes ont été mises au point pour augmenter la proportion d'un atropoisomère dans le mélange. Ainsi, *Lindsey* a montré qu'il était possible d'augmenter fortement la proportion de l'atropoisomère α_4 dans le mélange de porphyrines $\mathbf{P}(\text{NH}_2)_4$.⁽²⁵⁾ Cet enrichissement est rendu possible par la différence de polarité entre les quatre atropoisomères: le mélange d'isomères est chauffé au reflux du toluène en présence de silice. La température permet la rotation des phényles. L'atropoisomère le plus polaire (α_4) s'adsorbe le plus fortement à la surface de la silice. Cela déplace les équilibres en solution vers la formation de l'atropoisomère α_4 . La porphyrine α_4 peut ensuite être isolée à température ambiante par chromatographie (Figure I-16).

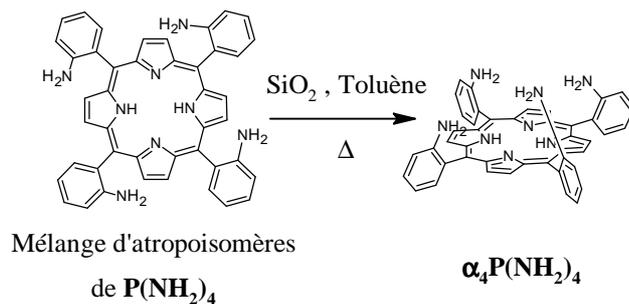


Figure I-16: Enrichissement en atropoisomère α_4 du mélange de porphyrines $P(NH_2)_4$ selon Lindsey

L'enrichissement en l'isomère le moins polaire ($\alpha\beta\alpha\beta$) est également possible, notamment dans le cas de substituants en *ortho* ayant une forte densité électronique tels que les fonctions cyano⁽²⁸⁾ ou nitro⁽²⁹⁾. Dans ces cas, les répulsions électrostatiques entre les groupements favorisent l'isomère $\alpha\beta\alpha\beta$ dans lequel ces répulsions sont minimales.

Au laboratoire, *Bertrand Zimmer* a mis au point des conditions favorisant les atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ et $\alpha_2\beta_2$ de la porphyrine substituée par quatre groupements catéchols protégés par des méthoxy (Figure I-17).⁽²⁷⁾

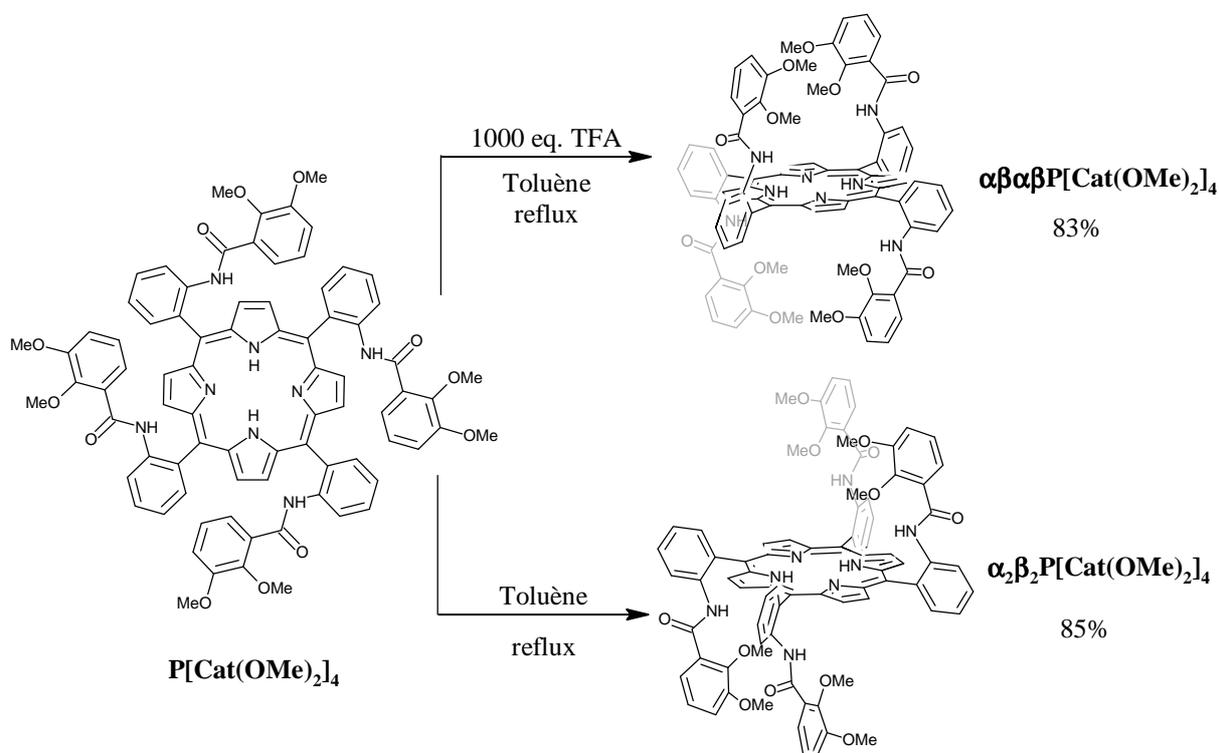


Figure I-17: Enrichissement en atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ ou $\alpha_2\beta_2$

2. HISTORIQUE

La synthèse de composés luminescents à base de porphyrines est traitée depuis environ neuf ans au sein du laboratoire : *Bertrand Zimmer*^(26, 27) puis *Emmanuel Deiters*⁽¹⁸⁾ ont obtenu des résultats préliminaires qui ont servi de point de départ à mon travail de thèse. Ces résultats vont être brièvement présentés dans cette partie.

2.1. Synthèse de la porphyrine $P(NH_2)_4$

Les ligands envisagés sont basés sur l'architecture schématisée ci-après (Figure I-18). La porphyrine est substituée de façon covalente par quatre bras chélatants. L'orientation convergente de ces substituants génère un site de coordination idéal pour la complexation d'un ion lanthanide à proximité du chromophore porphyrinique (Figure I-18).

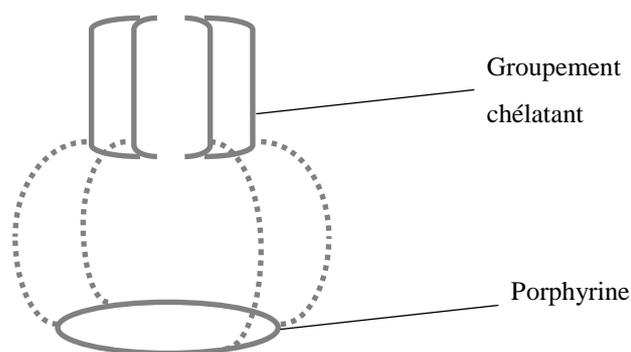


Figure I-18: Représentation schématique du ligand visé

La porphyrine précurseur est la *méso*-tétra(*o*-amino)phénylporphyrine ($P(NH_2)_4$). Cette porphyrine a été largement décrite dans la littérature puisqu'elle a été utilisée lors de la synthèse d'analogues d'hémoprotéines telle que la "Picket-Fence Porphyrin" par *Collman*⁽³⁰⁾ dans les années 70.

La porphyrine $P(NH_2)_4$ est synthétisée dans les conditions d'*Adler* (Figure I-19). L'*o*-nitrobenzaldéhyde réagit avec un équivalent de pyrrole dans l'acide acétique à reflux pour former la *méso*-tétra(*o*-nitro)phénylporphyrine. Celle-ci est récupérée par simple filtration du fait de sa faible solubilité dans la plupart des solvants organiques. Les fonctions nitro sont ensuite réduites par le chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique à chaud ce qui conduit au mélange d'atropoisomères de $P(NH_2)_4$ en proportion statistique (12,5%, 25%, 50%, 12,5% pour les formes $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha_2\beta_2$, $\alpha_3\beta$, α_4 respectivement). Ce mélange est ensuite enrichi en atropoisomère α_4 selon la méthode décrite par *Lindsey*.⁽²⁵⁾

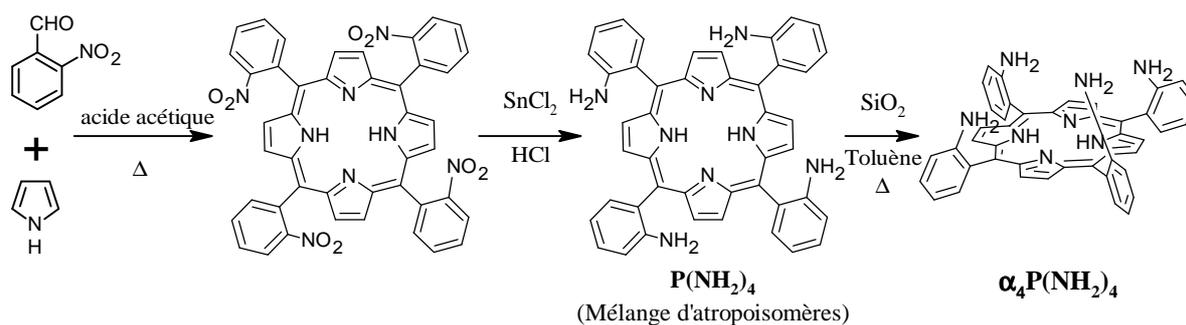


Figure I-19: Synthèse de l'atropoisomère $\alpha_4\text{P(NH}_2)_4$

2.2. Ligand porphyrine-catéchol

Dans un premier temps, le site envisagé pour la coordination des lanthanides était formé de quatre groupements catéchols⁽²⁶⁾ (Figure I-20). En effet, les lanthanides sont considérés comme des acides durs et donc oxophiles. De plus, leur rayon atomique de l'ordre de 1 Å autorise une coordinence élevée: supérieure ou égale à 8. Une cavité formée par quatre sites catéchols semble donc tout à fait adaptée à la coordination d'un ion lanthanide Ln(III).

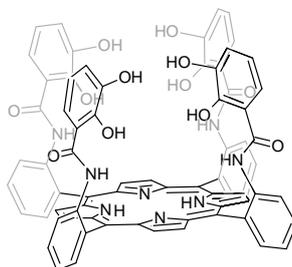


Figure I-20: Ligand $\alpha_4\text{P(Cat(OH)}_2)_4$

La voie de synthèse mise au point (Figure I-21) utilisait le chlorure de l'acide 2,3-diméthoxybenzoïque. Celui-ci est condensé à la porphyrine $\alpha_4\text{P(NH}_2)_4$ pour conduire au ligand tétrasubstitué octaprotégé. Les huit groupements méthoxy ont ensuite été retirés en utilisant la méthode usuelle faisant appel à BBr_3 . Le ligand ainsi déprotégé a été caractérisé par diffraction de rayons X sur monocristal (Figure I-22).

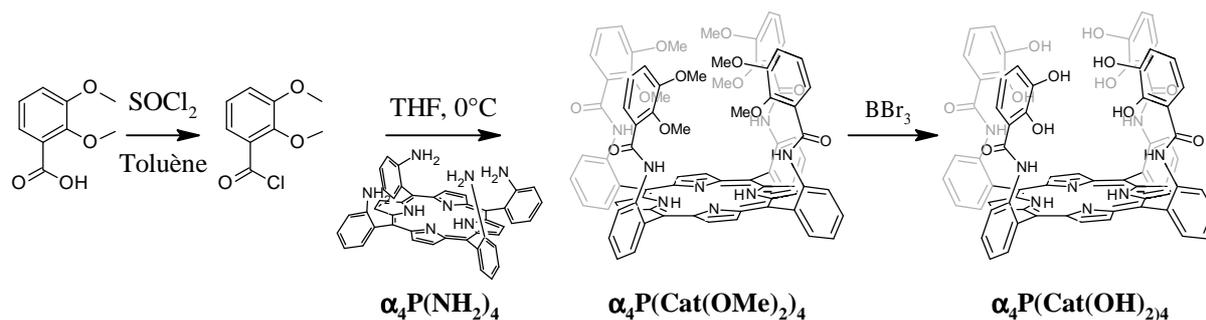


Figure I-21: Synthèse du ligand $\alpha_4\text{P}(\text{Cat}(\text{OH})_2)_4$

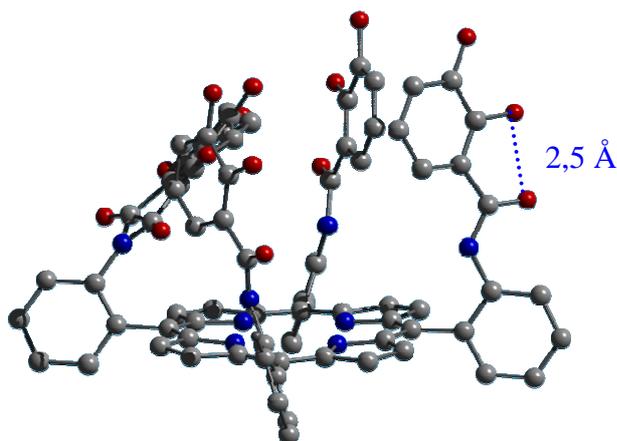


Figure I-22: Structure obtenue par diffraction de RX sur monocristal de $\alpha_4\text{P}(\text{Cat}(\text{OH})_2)_4$.
 Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogènes et les solvants ne sont pas représentés

La structure obtenue confirme l'introduction de quatre groupements catéchols et leur position du même côté du plan porphyrinique. De plus, chaque bras est rigidifié par une liaison hydrogène intra bras: les distances entre les atomes d'oxygène du groupement amide et un atome d'oxygène du catéchol sont comprises entre 2,5 et 2,6 Å. L'orientation divergente des quatre sites chélatants à l'état solide peut être expliquée par des liaisons hydrogène intermoléculaires avec des distances O-O de l'ordre de 2,8 Å (Figure I-23).

Malheureusement, les multiples essais de formation de complexes discrets à partir de lanthanides et de $\alpha_4\text{P}(\text{Cat}(\text{OH})_2)_4$ n'ont pas abouti, et des espèces fortement insolubles ont été obtenues dans tous les cas. Une explication pourrait provenir de la forte densité de charges négatives obtenue après déprotonation des catéchols. Cela entraînerait une forte répulsion intramoléculaire entre les fragments catéchols déprotonnés, ce qui conduirait à favoriser une orientation divergente des sites de coordination et générer ainsi des polymères de coordination insolubles.

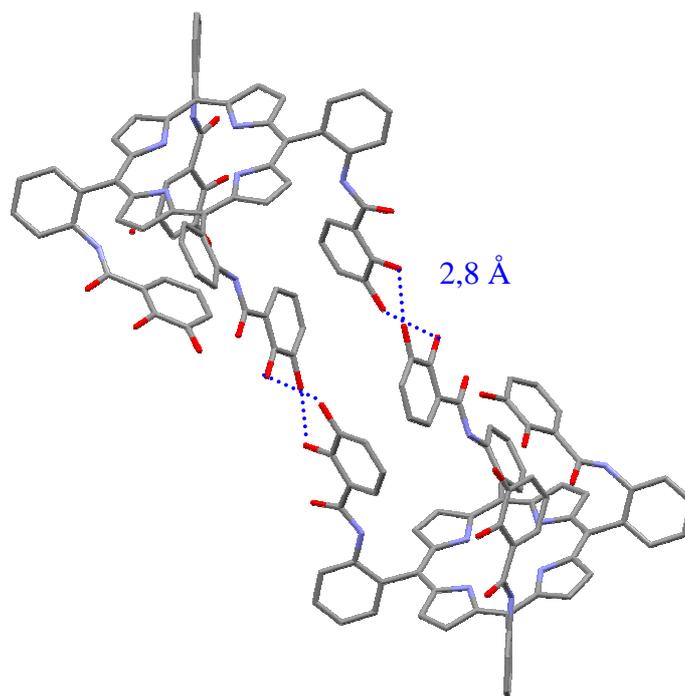


Figure I-23: Liaisons hydrogène intermoléculaires
(Dans un souci de clarté, les atomes hydrogène, les solvants ainsi que les atomes désordonnés sont omis)

2.3. Ligand porphyrine-quinoléine protégé par des groupes méthoxy

2.3.1. Intérêt de la quinoléine

A partir de ce constat, un nouveau ligand a été envisagé au sein du laboratoire lors de la thèse de *Emmanuel Deiters*.⁽¹⁸⁾ Le composé ciblé fait intervenir la 8-hydroxyquinoléine à la place du catéchol (Figure I-24). En effet, après déprotonation, ces groupements chélatants sont monoanioniques ce qui diminue la densité de charge négative au-dessus de la porphyrine d'un facteur deux par rapport à $\alpha_4\text{P}(\text{Cat}(\text{OH})_2)_4$.

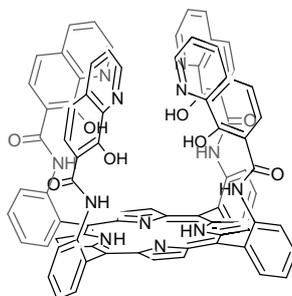


Figure I-24: Nouveau ligand contenant des fonctions 8-hydroxyquinoléine: $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$

La synthèse mise au point fait intervenir le couplage d'un dérivé de la 8-hydroxyquinoléine sur $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$.

Dans un premier temps, la 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine est formée par une réaction de Kolbe-Schmitt⁽³¹⁾ sur la 8-hydroxyquinoléine (Figure I-25). La première étape de cette réaction est la déprotonation de la 8-hydroxyquinoléine par KOH dans le toluène. L'équilibre est déplacé par distillation azéotropique de l'eau formée. La deuxième étape est l'attaque de CO_2 par l'anion 8-hydroxyquinolate. Le potassium joue le rôle de "template" et favorise la réaction en *ortho* plutôt qu'en *para*. La 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine a été obtenue à l'échelle d'une vingtaine de gramme avec un rendement global de 60%.

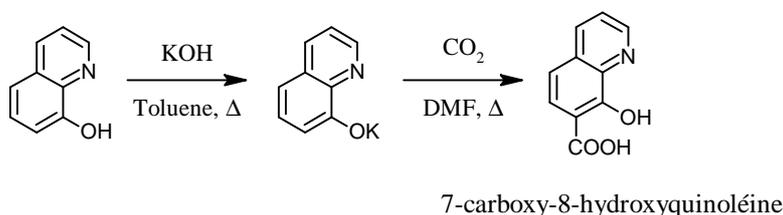


Figure I-25: Synthèse de la 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine

La protection du groupement hydroxyle de la 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine a été réalisée en deux étapes en adaptant une méthode décrite dans la littérature.⁽³²⁾ Les conditions optimales ont été déterminées au laboratoire. Un large excès d'iodure de méthyle et de carbonate de potassium (30 équivalents) est ajouté à la 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine en solution dans un mélange DMF-acétone.⁽¹⁸⁾ Après chromatographie, la 7-carbométhoxy-8-méthoxyquinoléine est saponifiée pour conduire à la 7-carboxy-8-méthoxyquinoléine (Figure I-26).

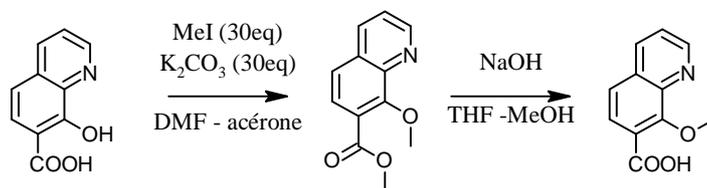


Figure I-26: Synthèse de la 7-carboxy-8-méthoxyquinoléine

2.3.2. Synthèse du ligand contenant quatre groupements méthoxy

Deux voies de synthèse ont été étudiées afin de greffer quatre groupements 7-carboxy-8-méthoxyquinoléine sur $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$:

- la première voie nécessite la transformation préalable de la fonction acide de la quinoléine en chlorure d'acyle par l'intermédiaire de chlorure de thionyle ou d'oxalyle.
- la seconde utilise la méthode des "ester activés" faisant appel à des agents activant la fonction acide carboxylique de nature variée (dicyclohexylcarbodiimide, N,N'-carbonyldiimidazole).

Le meilleur rendement a été obtenu en utilisant la deuxième méthode. En effet, $\alpha_4\text{P}(\text{OMe})_4$ a été synthétisé avec un rendement de 60% après utilisation de l'hexafluorophosphate d'*o*-benzotriazole-1-yl-N,N,N',N'-tétraméthyluronium (HBTU) et de la 4-N-diméthylaminopyridine (DMAP), dans des conditions adaptées de la littérature (Figure I-27).^(33, 34)

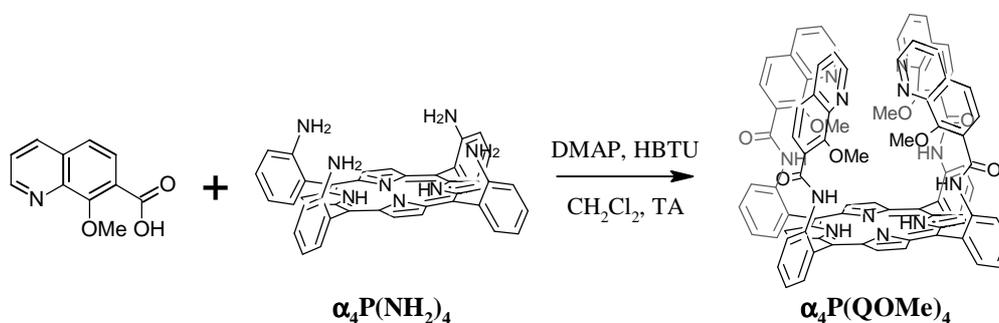


Figure I-27: Synthèse du ligand protégé par quatre fonctions méthoxy $\alpha_4\text{P}(\text{QOMe})_4$

2.3.3. Structure de l'intermédiaire tétraprotégé $\alpha_4\text{P}(\text{QOMe})_4$

Des monocristaux de $\alpha_4\text{P}(\text{QOMe})_4$ ont été obtenus et il a été possible de déterminer la structure cristalline par diffraction de rayons X (Figure I-28):⁽¹⁸⁾

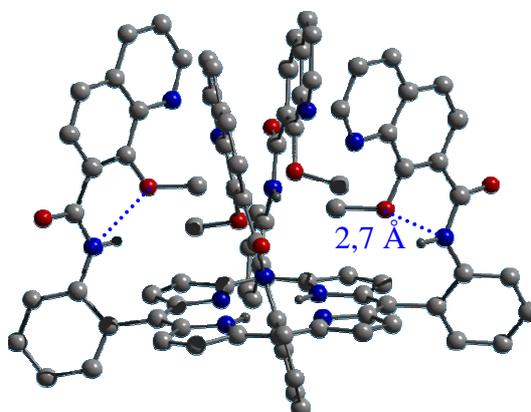


Figure I-28: Structure RX de $\alpha_4\text{P}(\text{QOMe})_4$
Par soucis de clarté, les atomes d'hydrogènes ont été omis

Celle-ci confirme la substitution des quatre fonctions amino et la présence des quatre bras du même coté du plan de la porphyrine.

Ces bras adoptent une orientation convergente. Celle-ci est due vraisemblablement à la formation de quatre liaisons hydrogène intra-bras: les distances $N_{amide}-O_{méthoxy}$ étant d'environ 2,7 Å. Ces liaisons hydrogène contribuent à rigidifier le bras chélatant, laissant pour principal degré de liberté la rotation autour de la liaison $C_{més0}-C_{phényle}$.

Le composé cristallise dans une conformation dans laquelle les bras déprotégés formeraient un site de coordination octadentate de type N_4O_4 apte à la coordination de lanthanides. La distance entre le centroïde des atomes d'azote et d'oxygène de ce site de coordination et le centre de la cavité porphyrinique serait d'approximativement 5 Å, ce qui est suffisamment proche pour permettre un éventuel transfert énergétique entre la porphyrine et un lanthanide.⁽³⁵⁾

2.3.4. Déprotection des groupements méthoxy

La déprotection des groupements méthoxy a été tentée à l'aide de BBr_3 ⁽¹⁸⁾ mais n'a malheureusement pas abouti à la formation du composé ciblé malgré l'ajout d'un large excès de réactif. Les analyses RMN et de spectrométrie de masse (MALDI) ont mis en évidence une déprotection partielle de l'intermédiaire, ce qui pourrait être expliqué par une faible solubilité des espèces partiellement déprotégées. L'analyse par spectrométrie de masse a également permis d'identifier des adduits avec des dérivés du Bore, qui pourraient provenir de l'interaction du Bore avec les sites azotés de la quinoléine.

D'autres méthodes de déprotection ont été tentées, en utilisant notamment le diphenylphosphure de Lithium (PPh_2Li)⁽³⁶⁾ ou à l'iodure de triméthylsilyle (Me_3SiI)⁽³⁷⁾ mais le ligand $\alpha_4P(QOH)_4$ n'a jamais pu être détecté.

Mon travail de thèse a débuté à ce stade.

3. UTILISATION DU GROUPEMENT PROTECTEUR ALLYLOXY

Mon premier objectif a été de substituer le groupement méthoxy par un groupe différent. Ce dernier doit être résistant aux conditions de couplage et doit pouvoir être retiré aisément après greffage des bras sur le noyau porphyrinique. Le groupe allyloxy semblait être un candidat de choix.⁽³⁸⁻⁴⁰⁾

3.1. Synthèse de la quinoléine protégée Q(OAllyl)COOH

La protection de la fonction hydroxy de la 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine est effectuée en deux étapes (Figure I-29):

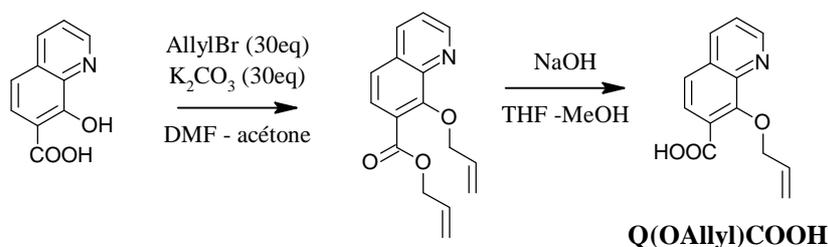


Figure I-29: Synthèse de Q(OAllyl)COOH

Dans un premier temps les fonctions carboxy et hydroxy sont protégées en milieu basique en présence d'un large excès de bromure d'allyle (AllylBr) et le composé diprotégé est formé avec un rendement de 69%. La saponification de la fonction ester en milieu basique conduit au produit ciblé avec un rendement de 85%.

3.2. Couplage sur $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ en utilisant la méthode des ester activés

Dans un premier temps, les conditions (DMAP/HBTU)⁽⁴¹⁾ mises au point lors de la synthèse de l'équivalent "méthoxy": $\alpha_4\text{P}(\text{QOMe})_4$ ont été employées.

Malheureusement, l'analyse du produit majoritaire par RMN et spectrométrie de masse a montré que l'on forme en réalité une espèce disubstituée avec un rendement d'environ 30% (Figure I-30). Le composé tétrasubstitué n'a pas été observé même en augmentant le temps de réaction et les quantités de réactifs.

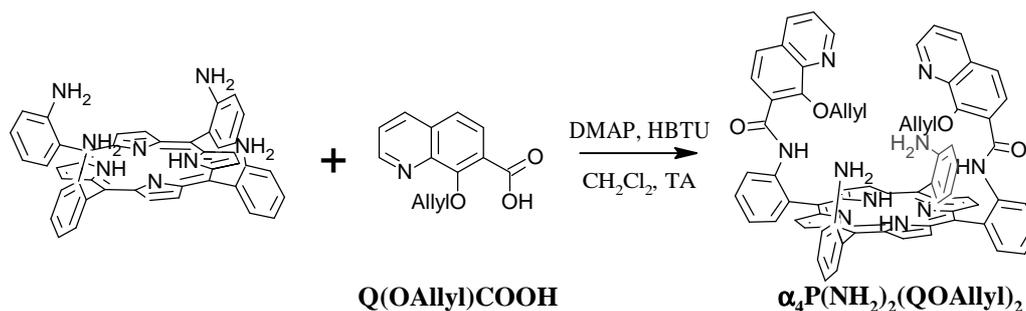


Figure I-30: Synthèse de $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{QOAllyl})_2$ (méthode des esters activés)

Cette substitution partielle de $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ pourrait être expliquée de deux façons:

- soit par une trop faible réactivité de l'ester activé.
- soit par un encombrement stérique trop important induit par les fonctions allyles.

3.3. Couplage sur $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ en utilisant le chlorure d'acyle

Nous avons donc tenté dans un premier temps de greffer les fragments 7-carboxy-8-allyloxyquinoléine *via* la formation du chlorure d'acyle.

3.3.1. Synthèse de PhQOAllyl

Afin de mettre au point les conditions réactionnelles, nous avons tout d'abord étudié la réactivité du chlorure d'acyle de $\text{Q}(\text{OAllyl})\text{COOH}$ avec l'aniline afin de former un ligand "modèle" (Figure I-31):

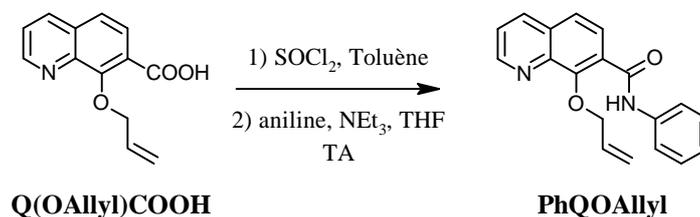


Figure I-31: Synthèse de PhQOAllyl

Les conditions optimales ont été obtenues en formant le chlorure d'acyle *in situ*: le chlorure d'acyle de $\text{Q}(\text{OAllyl})\text{COOH}$ est formé par action d'un excès de chlorure de thionyle (SOCl_2) sur une suspension de l'acide dans le toluène distillé. Après ajout de triéthylamine et d'aniline, PhQOAllyl est isolé avec un rendement de 50%.

3.3.2. Couplage sur $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$

L'ajout d'un large excès de chlorure d'acyle (8 équivalents) à la solution de $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ dans le THF sous atmosphère d'argon est réalisé à 0°C afin d'éviter l'atropoisomérisation. Le milieu est ramené à température ambiante et agité durant une semaine (Figure I-32).

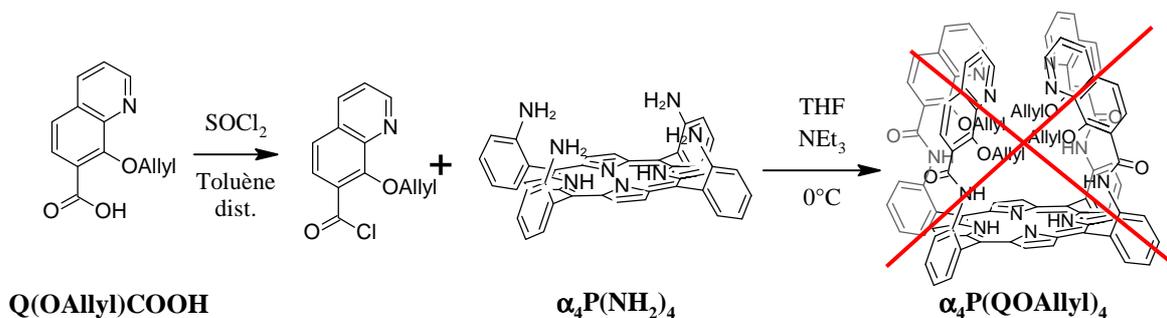


Figure I-32: Voie de synthèse envisagée

Un mélange de composés partiellement substitués est à nouveau obtenu. Les deux produits principaux ont pu être isolés et identifiés par RMN et par spectrométrie de masse. Il s'agit pour le produit majoritaire de l'espèce trisubstituée ($\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)(\text{QOAllyl})_3$) et pour l'autre du composé disubstitué ($\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{QOAllyl})_2$) déjà décrit précédemment (Figure I-33):

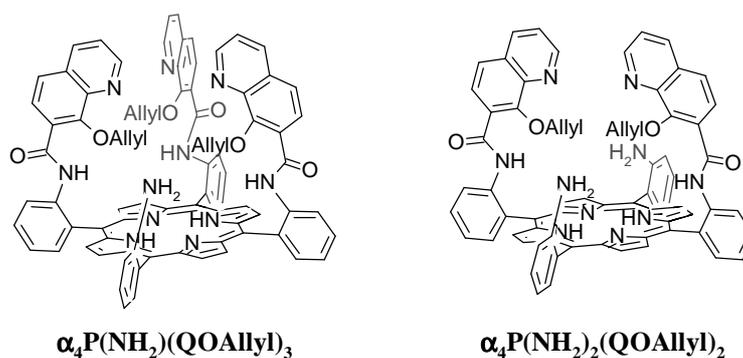


Figure I-33: Produits majoritaires isolés après réaction de $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ avec le chlorure d'acyle

Nous avons tenté de faire réagir l'espèce trisubstituée sur un excès de chlorure d'acyle. Malheureusement, le produit tétrasubstitué n'a à nouveau pas été observé. Cela semble indiquer que la substitution partielle des fonctions amino provient d'une gêne stérique trop importante.

Des monocristaux du produit disubstitué $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{QOAllyl})_2$ ont été obtenus par évaporation lente d'acétone et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure I-34):

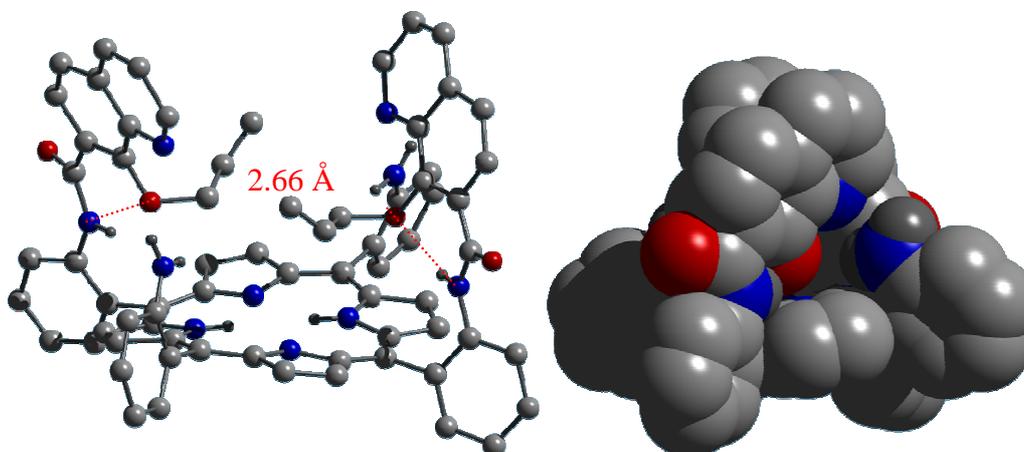


Figure I-34: Structure de $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{QOAllyl})_2$ (les hydrogènes et les solvants ont été omis par soucis de clarté)

La structure (Figure I-34) confirme l'introduction de deux quinoléines en position *trans* et fait à nouveau apparaître, pour chaque quinoléine, une liaison hydrogène intra-bras entre le NH de l'amide et l'oxygène de l'allyloxy (distance N-O de 2,66 Å). La vue en modèle compact fait clairement apparaître l'encombrement stérique important généré par les deux groupements 8-allyloxyquinoléine, ce qui limite probablement l'accès aux deux fonctions amines restantes.

3.3.3. Couplage sur $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{NH}_2)_4$

Afin d'apporter une preuve supplémentaire à cette hypothèse, nous avons testé la réactivité de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ dans les mêmes conditions (Figure I-35).

Dans ce cas, nous observons la substitution des quatre fonctions amine et la formation de $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{QOAllyl})_4$ avec un rendement de 49%.

De plus, des monocristaux de petite taille et de faible pouvoir diffractant ont été obtenus par diffusion lente de méthanol dans le chloroforme (Figure I-36).

La structure confirme la substitution des quatre fonctions amines et une orientation alternée ($\alpha\beta\alpha\beta$) des 8-hydroxyquinoléines. A nouveau, une liaison hydrogène intra-bras impliquant l'hydrogène de la fonction amide et l'oxygène de la quinoléine est présente pour chaque bras (distance N-O d'environ 2,7 Å).

Par contre, et contrairement aux cas précédents, les noyaux quinoléines ne sont pas tous orientés vers la porphyrine à l'état solide. Pour les bras A et D, on note un angle dièdre

proche de 83° entre le phényl *méso* et la quinoléine liée (Figure I-36), ce qui illustre la flexibilité du système, avec dans ce cas, une rotation au niveau de la liaison C_{phényl}-N_{amide}. Cette conformation dans le cristal, pourrait être attribuée à des effets de compactage (Figure I-37), ainsi qu'à la présence de solvant dans l'unité asymétrique (Figure I-38).

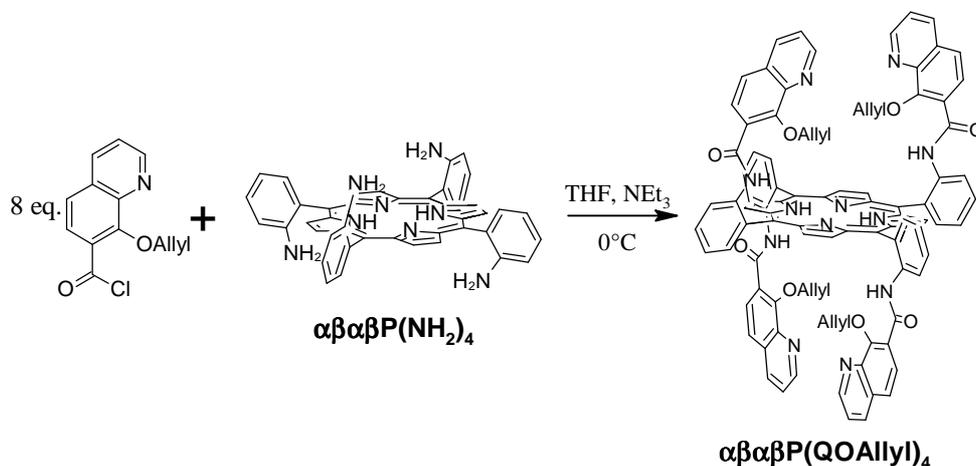


Figure I-35: Réaction du chlorure d'acyle de Q(OAllyl)COOH sur $\alpha\beta\alpha\beta\text{P(NH}_2)_4$

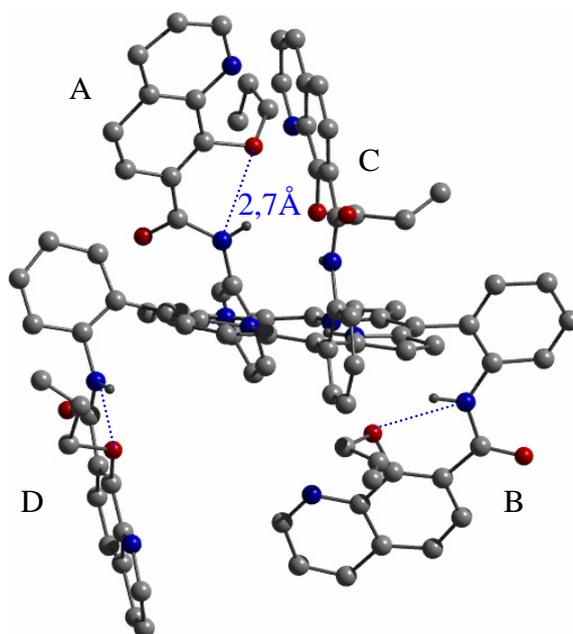


Figure I-36: Porphyrine $\alpha\beta\alpha\beta\text{P(QOAllyl)}_4$, les quatre bras sont notés A,B,C,D. Les atomes d'hydrogène et les solvants ne sont pas représentés par souci de clarté.

En effet, une interaction de type π -stacking ($3,6 \text{ \AA}$) est observée entre deux bras quinoléines de deux porphyrines adjacentes. Ceci conduit à la formation d'un réseau monodimensionnel (Figure I-37).

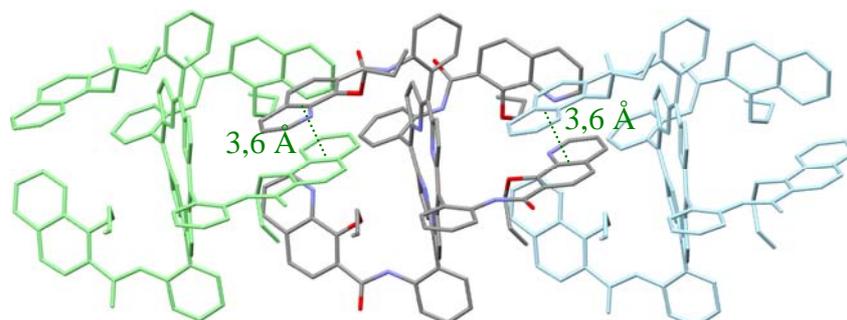


Figure I-37: Réseau monodimensionnel formé par π -stacking

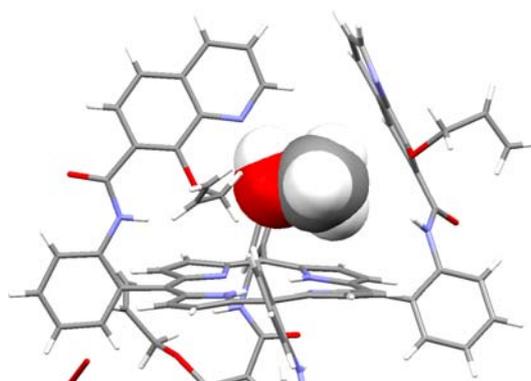


Figure I-38: Localisation du méthanol

De plus, $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{QOAllyl})_4$ cristallise avec des molécules de solvant désordonnées (probablement MeOH et H₂O). Ceux-ci sont localisés directement au-dessus du plan porphyrinique et forment probablement une liaison hydrogène avec l'atome d'azote de la quinoléine située à proximité. (Figure I-38). Leur présence pourrait expliquer l'orientation divergente de la 8-hydroxyquinoléine localisée en *trans*.

Malgré tout, l'obtention du composé tétrasubstitué avec l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ montre que le chlorure d'acyle est suffisamment réactif et que le composé $\alpha_4\text{P}(\text{QOAllyl})_4$ n'est pas obtenu du fait d'un encombrement stérique trop important.

3.4. Retrait du groupement protecteur allyloxy

L'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ n'est pas adapté pour la formation de complexes discrets, cependant il pourrait permettre la formation d'un réseau monodimensionnel dans lequel, la sphère de coordination du lanthanide serait complétée par quatre bras 8-hydroxyquinoléine provenant de deux porphyrines différentes (Figure I-39). De plus, après métallation de la cavité de la porphyrine par un métal d, le ligand $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_4$ pourrait conduire à un réseau hétérobimétallique.

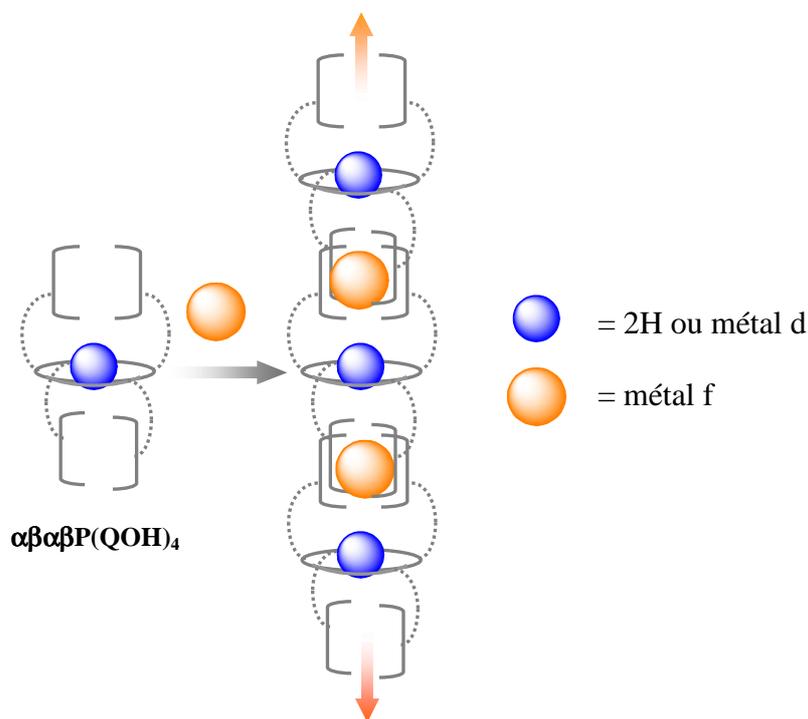


Figure I-39: Obtention de polymères de coordination

Nous avons donc tenté de déprotéger $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{QOAllyl})_4$.

Dans un premier temps, des tests ont été effectués sur le ligand "modèle" **PhQOAllyl** afin de mettre au point les conditions optimales. Dans ce cas, la déprotection semble plus facile puisqu'une seule fonction est à déprotéger. Plusieurs essais ont été effectués à température ambiante^(38, 42) de façon à pouvoir transposer par la suite les conditions retenues à la porphyrine $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{QOAllyl})_4$.

3.4.1. Méthode employant un dérivé du Bore

Le premier essai effectué s'inspire d'une méthode décrite par *Iyengar et al.*⁽⁴³⁾ dans laquelle des groupements allyloxy aromatiques sont déprotégés par action du couple NaBH_4/I_2 (Figure I-40).

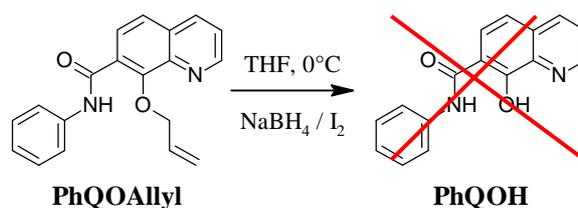


Figure I-40: Tentative de déprotection de **PhQOAllyl** en utilisant NaBH_4/I_2

Les mêmes conditions opératoires utilisées sur le composé de référence **PhQOAllyl** n'ont malheureusement pas conduit au produit ciblé: seul le composé de départ est observé en RMN.

3.4.2. Méthode employant du Palladium

Nous avons envisagé une méthode de déprotection évitant l'utilisation d'un dérivé du Bore. Les groupements allyloxy peuvent être retirés en présence de Pd⁰ catalytique et K₂CO₃ (3 équivalents) dans le méthanol (Figure I-41):⁽³⁹⁾

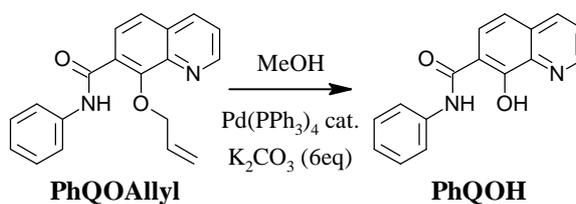


Figure I-41: Méthode employant Pd(PPh₃)₄ et K₂CO₃

Cette fois-ci, le composé déprotégé **PhQOH** a été isolé avec un rendement de 80% et caractérisé par RMN

Par contre, l'utilisation des mêmes conditions sur **αββP(QOAllyl)₄** n'a pas conduit à la déprotection des quinoléines. Dans ce cas, le produit de départ ne réagit pas. Cette faible réactivité pouvant provenir d'une trop faible solubilité de la porphyrine dans le méthanol. Des essais ont été effectués dans un mélange chloroforme-méthanol, sans toutefois conduire au produit désiré.

4. SYNTHÈSE DU LIGAND SANS GROUPEMENT PROTECTEUR

Compte tenu des tentatives précédentes et de leurs résultats, une alternative sans groupement protecteur a été envisagée afin de synthétiser directement $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$.

Nous avons donc dans un premier temps testé la réaction de la 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine sur l'aniline (Figure I-42). L'absence de groupement protecteur nous oblige à tirer pleinement profit de la différence de réactivité entre les fonctions phénol et amine et donc du fait que l'azote du groupement amine de l'aniline est plus nucléophile que l'oxygène du phénol de la 8-hydroxyquinoléine.

Dans ce cadre, la réaction faisant intervenir l'attaque nucléophile de l'amine sur le carbonyle de la quinoléine activée semble pertinente. L'activation peut être réalisée en formant un intermédiaire chlorure d'acyle ou ester activé.

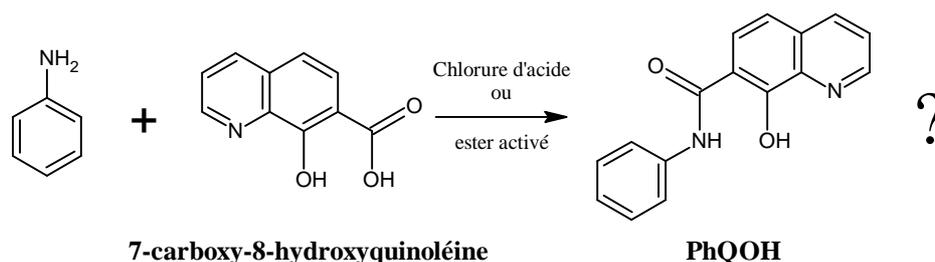


Figure I-42: Voies de synthèse envisagées pour le ligand de référence **PhQOH** non protégé

De plus, les conditions réactionnelles doivent satisfaire les exigences imposées par la réaction sur la porphyrine $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$:

- la réaction doit être conduite à température ambiante afin de minimiser le phénomène d'atropoisomérisation de la porphyrine.
- la réaction doit être quantitative afin d'éviter la formation d'un mélange de porphyrines partiellement substituées qui pourrait être délicat à séparer.

4.1. Activation par un chlorure d'acyle

Il existe dans la littérature quelques exemples de formation de jonctions amide par l'intermédiaire d'un chlorure d'acide sur des composés similaires à la 7-carboxy-8-hydroxyquinoline, possédant des groupements phénol non protégé et pyridine.^(44, 45)

Les différents systèmes décrits dans la littérature semblent être des cas particuliers où les réactivités des groupes hydroxyle et amino sont très différentes: les amines utilisées généralement enrichie électroniquement⁽⁴⁴⁾ ou de type aliphatique.⁽⁴⁵⁾

Dans notre cas, l'introduction d'une amine aliphatique nécessiterait de revoir entièrement la synthèse de la porphyrine, avec notamment la synthèse du 2-(nitrométhyl)benzaldehyde qui n'est pas commercial. De plus l'étape d'atropoisomérisation ne sera peut être pas aussi efficace. Enfin, l'ajout d'un espaceur CH₂ va éloigner la quinoléine de la porphyrine, ce qui peut diminuer l'efficacité d'un transfert énergétique. Cette voie n'a donc pas été étudiée.

La synthèse du ligand ciblé **PhQOH** a cependant été publiée par Warshakoon *et al.*⁽⁴⁶⁾ qui rapportent l'étude de l'activité biologique d'une famille de dérivés de 8-hydroxyquinoléine qui semblent être de bons inhibiteurs de certaines enzymes. Leur méthode de synthèse utilise le chlorure d'acyle, mais elle n'a été décrite que de manière très succincte (Figure I-43) et le composé n'a pas été caractérisé autrement que par son activité biologique.

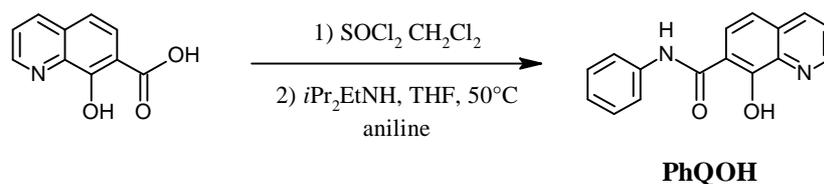


Figure I-43: Formation d'amides à partir du chlorure d'acyle de la 7-carboxy-8-hydroxyquinoline selon Warshakoon⁽⁴⁶⁾

Nous avons tenté de reproduire cette synthèse. Malheureusement, la réaction conduit à un mélange de produits polaires, qui n'ont pas pu être séparés par colonne, ni identifiés par RMN ou IR. Les CCM montrent la présence d'aniline résiduelle en grande quantité, alors qu'elle était introduite en proportion stoechiométrique.

4.2. Activation par un ester activé

Suite à ces résultats, nous avons étudié l'activation de la 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine via le couple HBTU/DMAP.⁽¹⁸⁾

4.2.1. Mécanisme du couplage avec HBTU

La réactivité des esters activés se situe entre celle de l'acide carboxylique et celle du chlorure d'acyle. Il existe de nombreuses possibilités d'agents activants la fonction acide⁽⁴⁷⁾

mais la famille de HBTU semble être l'une des plus efficaces. Cette famille a été particulièrement employée pour les couplages peptidiques.⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾

HBTU peut se présenter sous deux formes (Figure I-44):

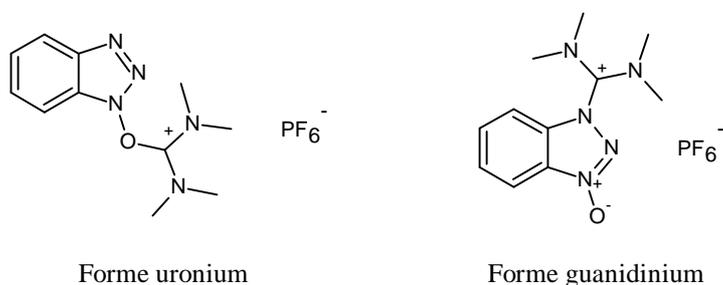


Figure I-44: Isomères de HBTU

Une étude⁽⁵¹⁾ a montré que la forme la plus active est la forme uronium, et que celle-ci peut être convertie en forme guanidinium par ajout d'une base azotée de type triéthylamine.

Dans la littérature un seul mécanisme a été proposé (en bleu, Figure I-45).^(47, 52) La première étape est la déprotonation de l'acide carboxylique, suivie d'une attaque du carboxylate sur le fragment uronium pour former une première espèce activée de type uronium. A cette étape, cette espèce peut réagir :

- soit sur HOBT⁻ (en bleu), formé lors de la première étape, pour conduire à une deuxième espèce activée qui pourra à son tour réagir sur l'aniline.
- soit directement sur l'aniline (en vert).

Dans les deux cas, la N,N,N',N'-tétraméthylurée est libérée.

Il est à noter que le carbocation du fragment uronium est fortement désactivé par la délocalisation des doublets des deux azotes adjacents, aussi un autre mécanisme peut être envisagé (en rouge, Figure I-45): l'attaque du carboxylate sur un azote du cycle triazole de HBTU conduit directement au deuxième intermédiaire activé avec libération de N,N,N',N'-tétraméthylurée.

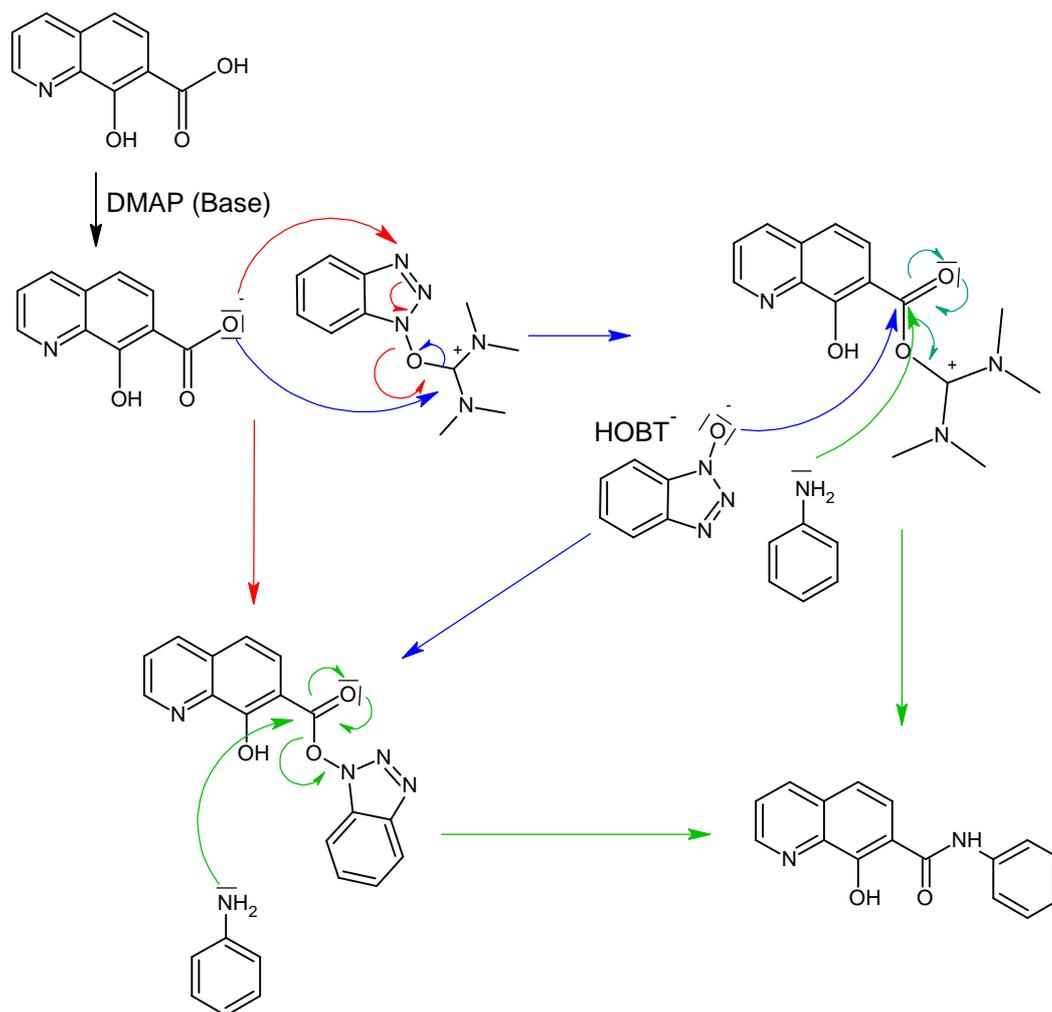


Figure I-45: Mécanismes proposés

La DMAP est employée afin de minimiser la conversion de l'isomère uronium en isomère guanidinium moins réactif. Elle est également connue comme catalyseur pour la réaction d'acylation (Figure I-46).⁽⁵³⁾

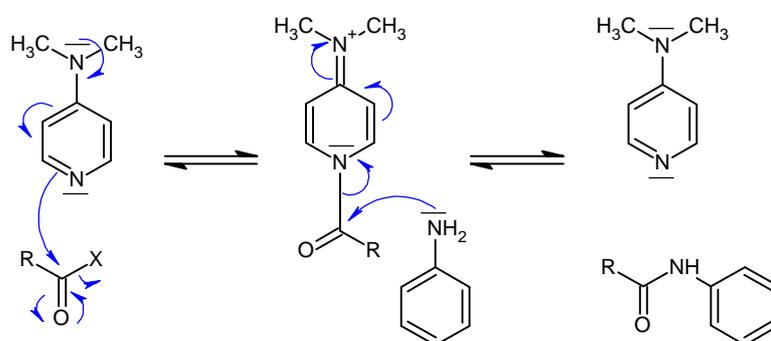


Figure I-46: Mécanisme d'activation par DMAP

Quel que soit le chemin réactionnel emprunté, la formation d'une jonction amide génère un équivalent de tétraméthyle urée, HOBt, DMAPH⁺ et de PF₆⁻. Ces nombreux produits secondaires rendent l'étape de purification plus compliquée.

4.2.2. Ligand de référence

Les conditions réactionnelles ont été testées en synthétisant le composé "modèle" **PhQOH** (Figure I-47) ^(18, 54)

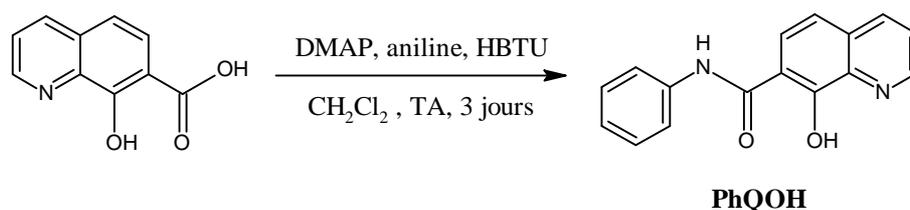


Figure I-47: Synthèse du ligand de référence sans groupement protecteur

Le dérivé de quinoléine est très peu soluble dans les solvants usuels et reste en suspension dans le dichlorométhane. Une explication à cette faible solubilité pourrait être la formation de liaisons hydrogène entre acides carboxyliques et 8-hydroxyquinoléine ^(55, 56) qui sont auto-complémentaires (Figure I-48).

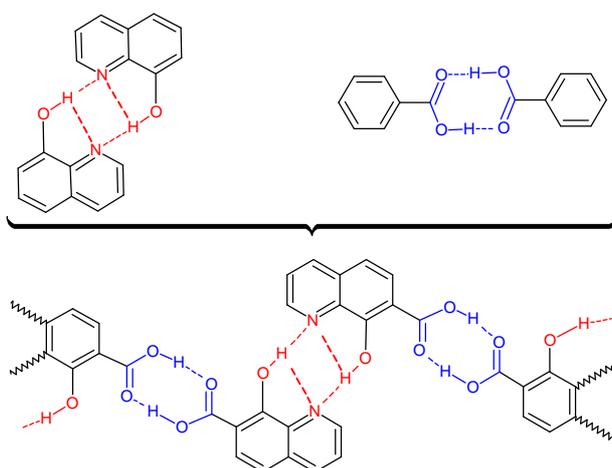


Figure I-48: Liaisons hydrogène envisageables

Après ajout d'un équivalent de DMAP, on note une solubilisation du réactif. L'ajout d'une base conduit à la déprotonation de l'acide carboxylique et la formation d'un carboxylate plus soluble.

L'aniline et HBTU sont ajoutés dans cet ordre, le milieu réactionnel est agité à température ambiante. Après trois jours de réaction, l'aniline n'est plus visible en CCM. Le solvant est évaporé et le produit désiré est recristallisé dans le méthanol: en effet tous les produits secondaires (HOBT, tétraméthylurée, DMAPH⁺ et PF₆⁻) sont solubles dans le méthanol alors que **PhQOH** ne l'est que faiblement. Le rendement est de 93%.

4.2.3. Couplage sur la porphyrine $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$

Nous avons donc appliqué les conditions réactionnelles mises au point pour la synthèse du ligand de référence **PhQOH** à la synthèse de la porphyrine $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$.

Afin de limiter au maximum les réactions de substitution partielles et d'augmenter la cinétique tout en restant à température ambiante, nous avons opéré dans un milieu plus concentré ($\approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la porphyrine) et en présence d'un excès d'ester activé. Deux équivalents de l'ensemble 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine+DMAP+HBTU sont introduits pour chaque fonction amino (Figure I-49).

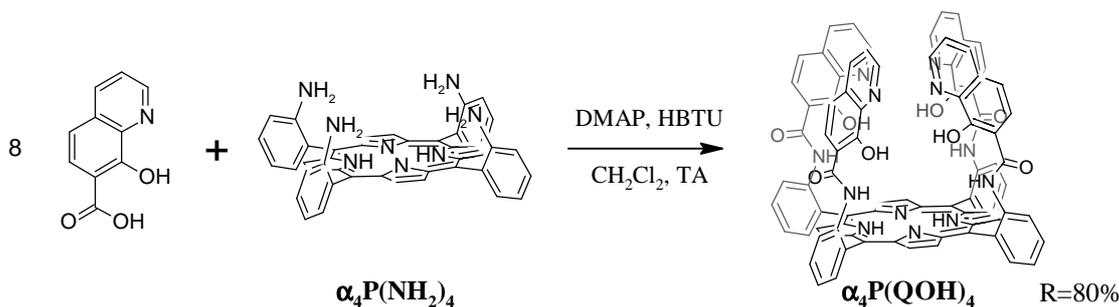


Figure I-49: Synthèse de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$

La réaction est conduite dans le dichlorométhane et la disparition de la porphyrine de départ est suivie par CCM. Après quatre jours, le milieu est évaporé à sec et un simple lavage au méthanol permet d'éliminer l'excès des réactifs et les produits secondaires. Le produit désiré est isolé avec un rendement maximal de 82% et caractérisé par RMN, analyse élémentaire, UV et IR.

Il est à noter que la DMAP seule n'active pas suffisamment la fonction acide carboxylique. En effet, lors du suivi de réaction par CCM, la référence était un échantillon du mélange réactionnel avant introduction de HBTU. Il s'agissait donc du mélange: $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$, DMAP et 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine. Or les plaques CCM ne montraient aucune formation de porphyrine couplée à une 8-hydroxyquinoléine dans cette référence, même après

plusieurs jours de réaction. En revanche, la DMAP peut augmenter la réactivité de l'espèce activée par HBTU.

Bien que très efficace, ce mode opératoire présente néanmoins certains inconvénients: l'ajout d'un excès de réactif entraîne un surcoût non négligeable puisque HBTU est le réactif le plus cher de la synthèse.

De plus, la synthèse nécessite quatre jours de réaction. En effet, l'augmentation de la concentration accélère la vitesse initiale puisque tous les réactifs sont en solution, $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ étant très soluble. Par contre, au cours de la réaction nous observons la formation d'un précipité violet qui correspond vraisemblablement à la formation d'espèces partiellement substituées. La faible solubilité de ces dernières entraîne un ralentissement de la vitesse de réaction, mais la solubilité partielle résiduelle est suffisante pour compléter la substitution des quatre fonctions amines.

4.2.4. Analyse RMN ^1H de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$

Le spectre RMN ^1H (Figure I-50) montre 12 signaux qui ont pu être attribués aux 10 protons aromatiques magnétiquement différents ($\text{H}_a\text{-H}_j$) (Figure I-51), ainsi qu'aux protons échangeables NH pyrrolique et de l'amide.

L'intégration des signaux confirme le rapport d'une porphyrine pour quatre quinoléines. Aucun signal résiduel correspondant à un fragment phénylamino de $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ n'est observé ce qui prouve à nouveau que toutes les fonctions amine ont réagi.

De plus, les protons β -pyrroliques (H_j) forment un singulet à 8,97 ppm intégrant pour 8 protons. Ces protons sont très sensibles à la symétrie de la porphyrine, ce singulet indique donc que tous les protons β -pyrroliques sont équivalents ce qui identifie la conformation α_4 ou $\alpha\beta\alpha\beta$.

La pureté de l'échantillon est indiquée dans une moindre mesure par l'analyse du signal large à -1,8 ppm qui est attribué aux protons NH du centre de la porphyrine. Le déplacement chimique de ces protons varie significativement en fonction de leur environnement et en particulier en fonction de la symétrie de la porphyrine. Un seul signal large mais symétrique est observé confirmant la présence d'une seule porphyrine dans l'échantillon.

L'analyse RMN ^1H ne nous permet pas de distinguer entre la porphyrine α_4 et l' $\alpha\beta\alpha\beta$, mais au vu des conditions de températures utilisées, il semble plus raisonnable d'exclure une

atropoisomérisation lors de la réaction. D'autant plus que dans un tel cas, nous observerions probablement la formation d'un mélange d'atropoisomères et non une seule conformation.

Des analyses RMN complémentaires ont été effectuées afin d'attribuer les différents signaux. Le spectre COSY (Figure I-52) met en évidence les trois systèmes de spin isolés rouge, vert et bleu (Figure I-51) et permet d'attribuer sans ambiguïté le proton H_b.

L'attribution des autres protons est possible après analyse du spectre ROESY (Figure I-53) qui permet de faire un lien entre les différents systèmes de spin. Il met en évidence une proximité entre le proton H_c et H_d (corrélation entourée en bleu clair Figure I-53) ainsi qu'entre les protons β-pyrroliques H_j et H_i (corrélation entourée en orange Figure I-53).

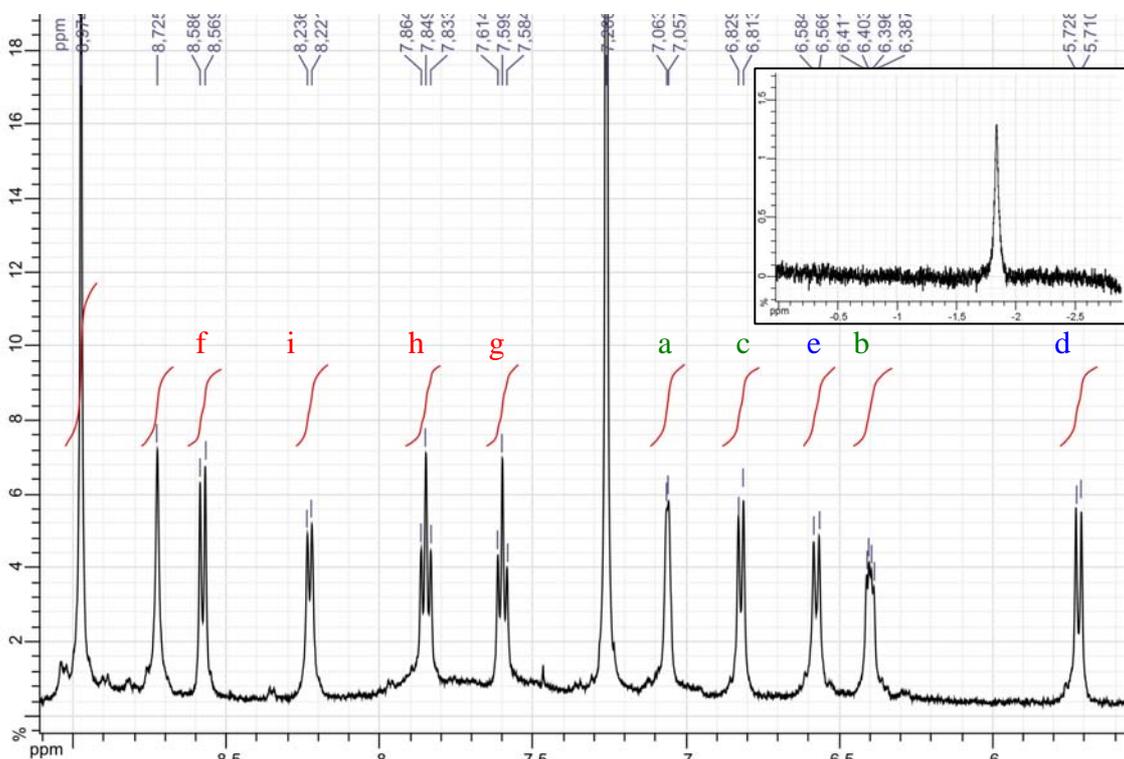


Figure I-50: Spectre RMN ¹H de α -P(QOH)₄ (CDCl₃, 500MHz, TA)

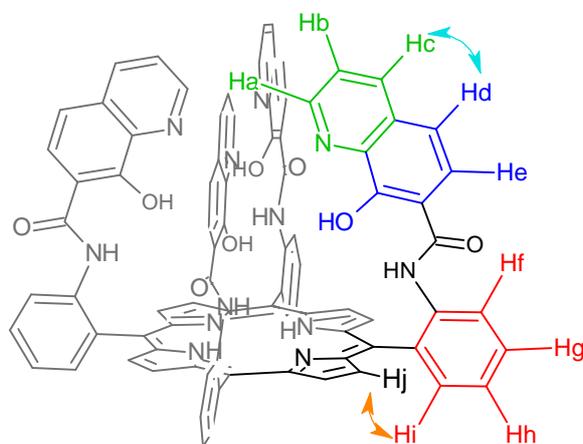


Figure I-51: Attribution des signaux RMN

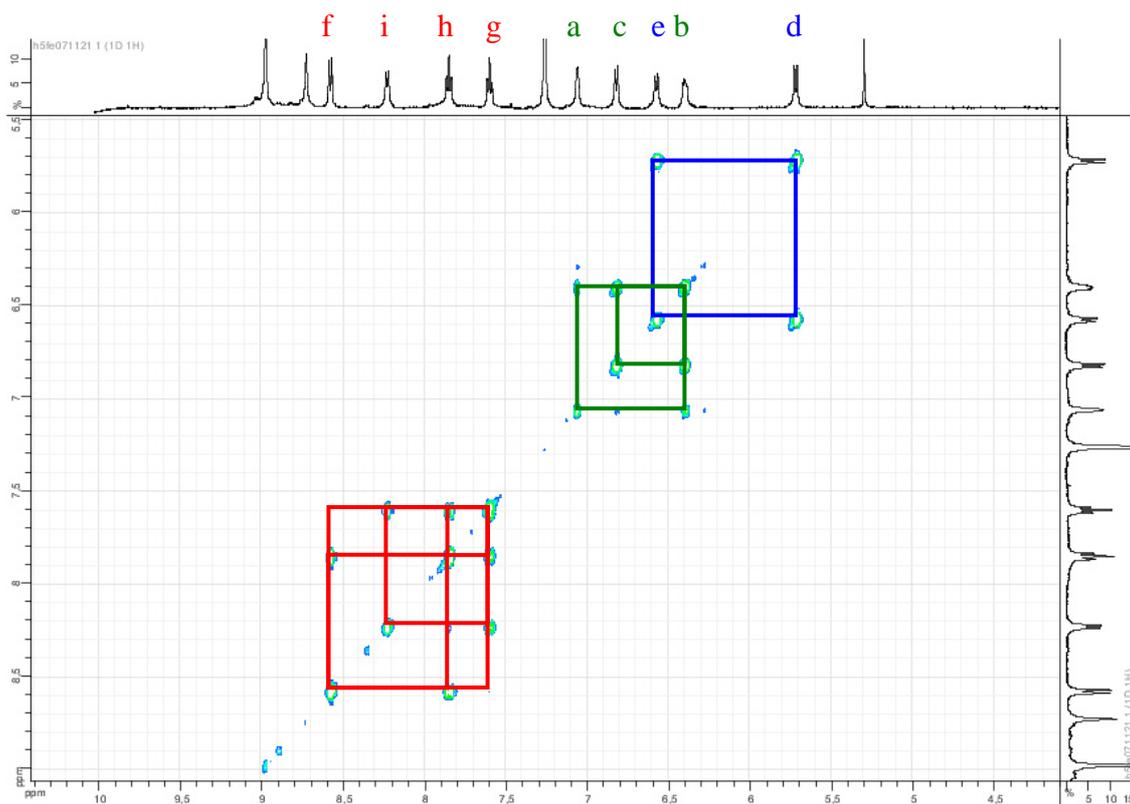


Figure I-52: Spectre COSY de $\alpha_4P(OOH)_4$ ($CDCl_3$, 400MHz, TA)

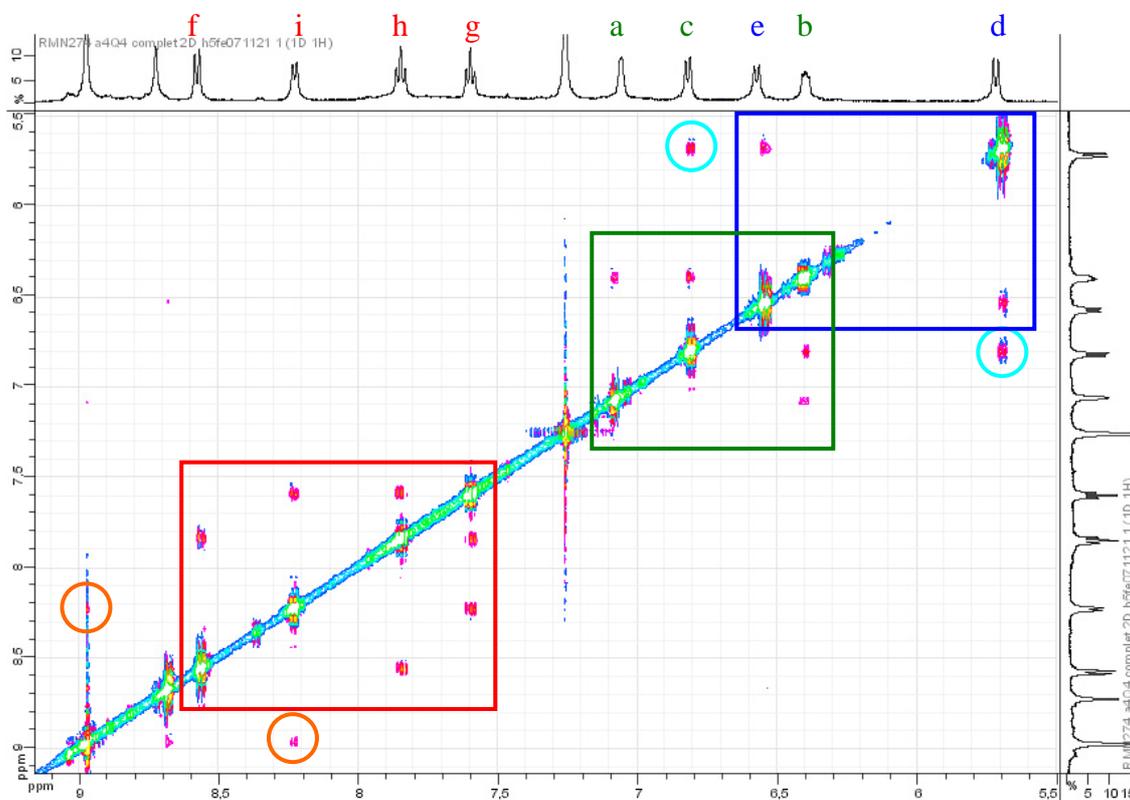


Figure I-53: Spectre ROESY de $\alpha_4P(OOH)_4$ ($CDCl_3$, 400MHz, TA)

4.2.5. Couplage sur d'autres atropoisomères

Les conditions de couplage mises au point sur $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ sont en principe applicables aux atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha_2\beta_2$ et $\alpha_3\beta$ $\text{P}(\text{NH}_2)_4$. Le couplage devrait même être facilité pour ces atropoisomères du fait de la diminution de l'encombrement stérique dans le produit. Comme il a déjà été mentionné, l'accès à de tels ligands pourrait être intéressant dans l'optique de la synthèse de réseaux monodimensionnels (Figure I-39 page 57).

Les conditions réactionnelles mises au point ont donc été employées pour la synthèse de $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_4$. Cependant, dans ce cas, un précipité important est formé après un jour de réaction. Ce précipité est isolé, lavé au méthanol et séché. Malheureusement, le solide obtenu est très peu soluble dans les solvants usuels et aucune analyse RMN du produit n'a pu être faite.

5. PORPHYRINE DI SUBSTITUEE DE TYPE $P(QOH)_2$

Nous nous sommes également intéressés à la synthèse de porphyrines portant deux bras quinoléines: $\alpha_2P(QOH)_2$ et $\alpha\beta P(QOH)_2$ (Figure I-54):

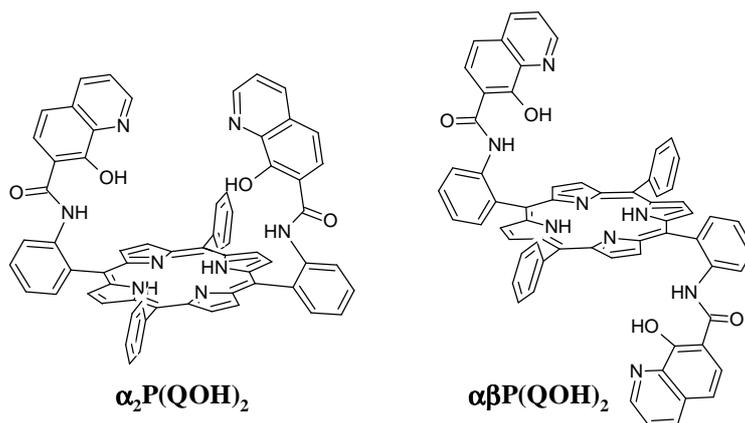


Figure I-54: Ligands possédant deux bras quinoléine

Le ligand $\alpha_2P(QOH)_2$ pourrait conduire à un complexe dans lequel la sphère de coordination du métal serait complétée par quatre quinoléines provenant de deux porphyrines, ce qui placerait deux chromophores à proximité d'un même ion lanthanide et augmenterait ainsi l'absorption dans le visible du complexe (Figure I-55).

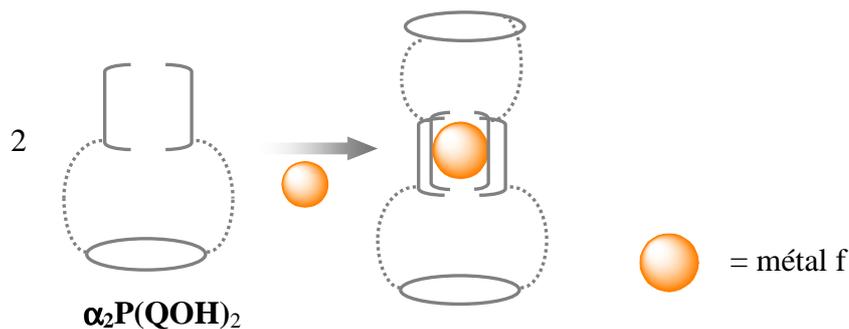


Figure I-55: Représentation schématique d'un complexe $[\alpha_2P(QO)_2]_2Ln^+$

Par contre, l'atropoisomère $\alpha\beta P(QOH)_2$ devrait permettre l'obtention de réseaux de coordination (Figure I-56):

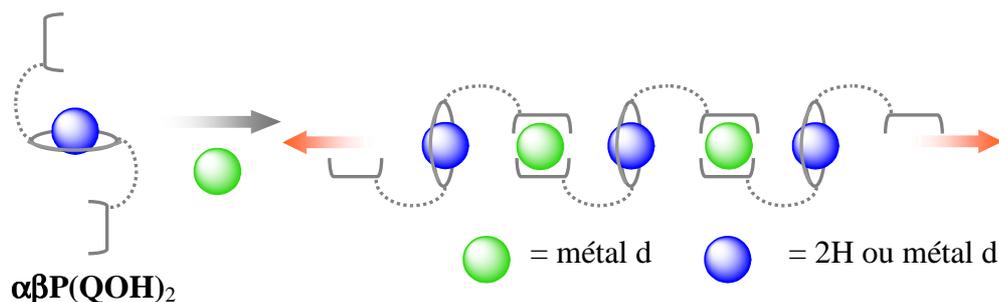


Figure I-56: Exemple de réseau monodimensionnel à partir d'un ligand portant un bras chélatant de chaque côté du plan porphyrinique

5.1. Synthèse de $\alpha_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ et $\alpha\beta\text{P}(\text{NH}_2)_2$

D'un point de vue synthétique, l'accès aux porphyrines $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ et $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$ nécessite la synthèse préalable de porphyrines $\text{P}(\text{NH}_2)_2$ de type *trans*- A_2B_2 : la α_2 -5,10-di(*o*-aminophényl)-15,20-diphénylporphyrine ($\alpha_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$) et la $\alpha\beta$ -5,10-di(*o*-aminophényl)-15,20-diphénylporphyrine ($\alpha\beta\text{P}(\text{NH}_2)_2$) (Figure I-57).

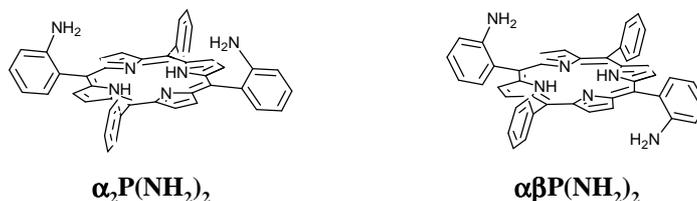


Figure I-57: Porphyrines $\text{P}(\text{NH}_2)_2$

La synthèse de ces porphyrines a été décrite par *Collman et al.*⁽⁵⁷⁾ via la méthode des aldéhydes mixtes à partir de pyrrole, de benzaldéhyde et de 2-nitrobenzaldéhyde. Elle conduit à un mélange des six porphyrines chacune présentant plusieurs atropoisomères. Au total, 13 porphyrines sont formées (Figure I-58).

Après réduction, une séparation laborieuse par chromatographie sur colonnes successives permet d'isoler la porphyrine *trans* A_2B_2 avec un rendement de 0,4 %.⁽⁵⁷⁾

Afin d'optimiser le rendement en porphyrines α_2 et $\alpha\beta\text{P}(\text{NH}_2)_2$, nous les avons synthétisées en utilisant la méthode en deux étapes mise au point par *MacDonald*.⁽¹⁾ Deux schémas peuvent être envisagés selon la nature du DPM synthétisé lors de la première étape (Figure I-59).

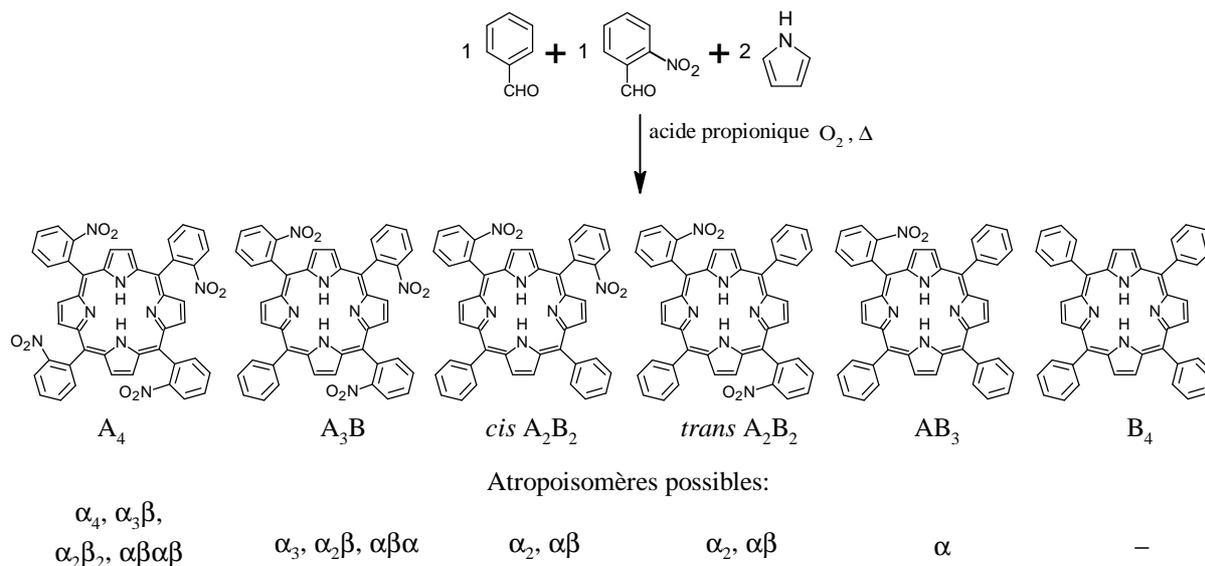


Figure I-58: 13 porphyrines formées lors de la synthèse utilisant la méthode des aldéhydes mixtes

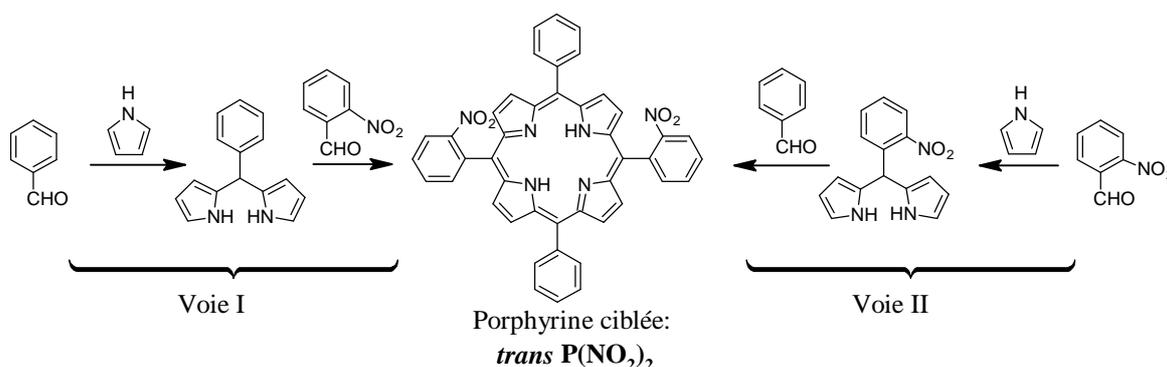


Figure I-59: Voies de synthèse possibles pour la porphyrine *trans P*(NO₂)₂

Lors des essais préliminaires selon la voie I, la formation du porphyrinogène s'est révélée difficile et a conduit à un mélange de porphyrines vraisemblablement issues d'un phénomène de scrambling. Ce phénomène n'a pas été observé en utilisant la voie II et celle-ci a donc été privilégiée. Cette constatation est en accord avec les observations de Lindsey *et al.*⁽¹⁰⁾ qui ont montré une diminution du phénomène de scrambling lors de l'utilisation du DPM issu de l'aldéhyde le plus encombré.

Nous avons donc réalisé la synthèse des porphyrines α_2 et $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$ en quatre étapes:

- 1) La synthèse du *méso*-(*o*-nitrophényl)dipyrrométhane: **DPM-NO₂**
- 2) La synthèse de la porphyrine *trans P*(NO₂)₂

- 3) La réduction des fonctions nitro en fonctions amino et la séparation des atropoisomères α_2 et $\alpha\beta\text{P}(\text{NH}_2)_2$
- 4) Le greffage de deux bras quinoléine

5.1.1. Synthèse du dipyrrométhane

La synthèse de **DPM-NO₂** a été réalisée selon une méthode décrite dans la littérature⁽⁵⁸⁾ faisant appel au nitrate de Cérium et d'ammonium (CAN) en tant que catalyseur mais avec de légères modifications au niveau du workup (Figure I-60):

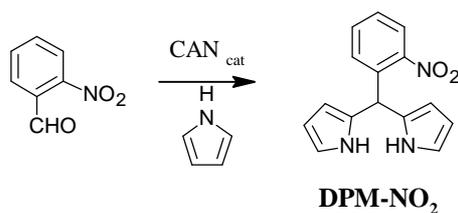


Figure I-60: Synthèse de **DPM-NO₂**

Après chromatographie sur colonne, le dipyrrométhane est isolé avec un rendement d'environ 60 %.

5.1.2. Synthèse de la porphyrine *trans* **P(NO₂)₂**

Les conditions réactionnelles menant à la formation de la porphyrine sont adaptées des conditions optimales décrites par Lindsey.⁽¹⁰⁾ La porphyrine ciblée est obtenue après réaction de benzaldéhyde et de **DPM-NO₂** en présence d'acide trifluoroacétique. Après oxydation, le mélange des deux atropoisomères de la porphyrine *trans* **P(NO₂)₂** est isolé avec un rendement de 22% (Figure I-61).

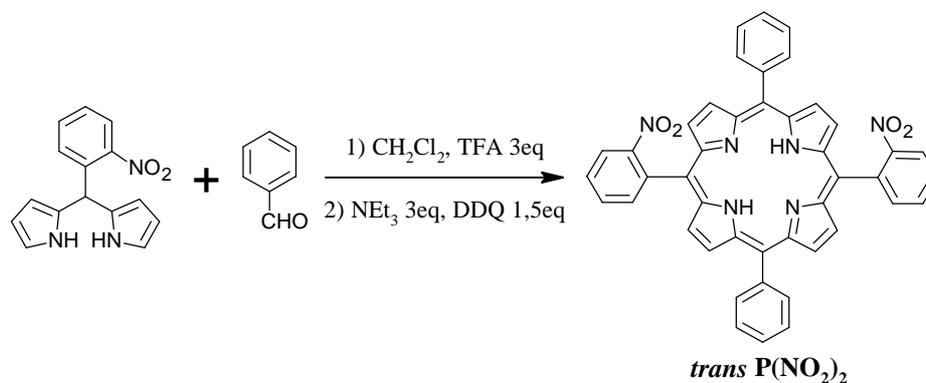


Figure I-61: Synthèse de *trans* **P(NO₂)₂** selon la méthode de MacDonald

Lors de la réaction, nous n'observons aucun phénomène de scrambling. Les atropoisomères α_2 et $\alpha\beta$ ne sont pas séparés à cette étape.

5.1.3. Réduction des fonctions nitro

La réduction des fonctions nitro est effectuée suivant la procédure habituelle⁽³⁰⁾ (en utilisant le chlorure stanneux comme réducteur dans une solution d'acide chlorhydrique à chaud) et conduit à la formation du mélange des deux atropoisomères α_2 et $\alpha\beta\text{P}(\text{NH}_2)_2$ qui sont séparés par chromatographie (Figure I-62):

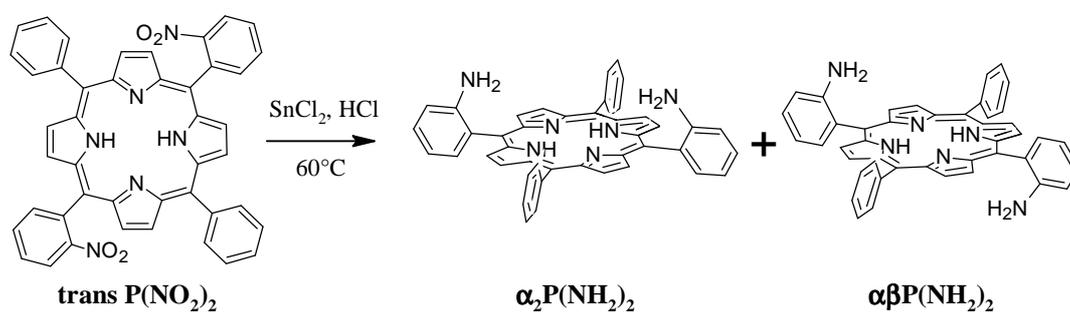


Figure I-62: Réduction des fonctions nitro pour les porphyrines disubstituées

5.2. Synthèse et caractérisations de $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ et $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$

Le greffage des groupements 8-hydroxyquinoléine est effectué suivant le même mode opératoire que celui mis au point pour l'analogue tétrasubstitué.

5.2.1. Synthèse et caractérisation de $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$

La porphyrine $\alpha_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ réagit avec quatre équivalents de 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine, de DMAP et de HBTU. Le produit formé est moins soluble que la porphyrine de départ et précipite au cours de la réaction. La porphyrine $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ encore en solution est précipitée par ajout de méthanol. Le produit désiré est obtenu avec un rendement de 89% (Figure I-63).

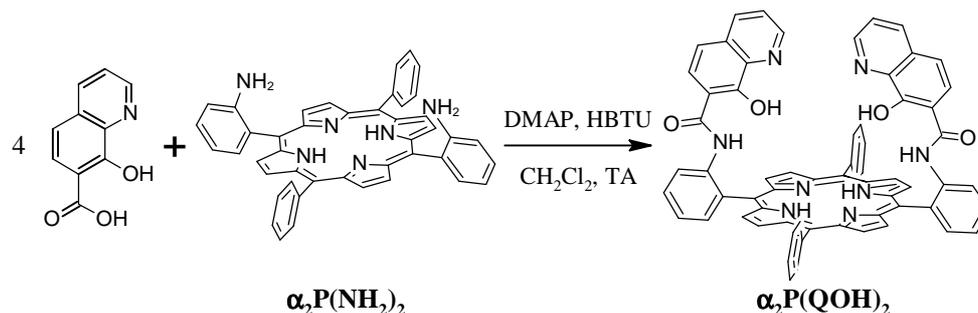


Figure I-63: Synthèse de $\alpha_2P(QOH)_2$

Le produit a été analysé par RMN: le spectre RMN 1H (Figure I-64) fait apparaître 12 signaux fins et des massifs larges. L'analyse du spectre COSY (Figure I-66) indique que les signaux fins correspondent aux protons H_a-H_i (Figure I-65) des bras coordinants (marqués en bleu, vert et rouge Figure I-66), aux protons β -pyrroliques H_j et H_k (marqués en noir Figure I-66) et aux NH de la fonction amide. Les signaux larges observés sont attribués aux protons H_l, H_l', H_m, H_m' et H_n des phényles.

Le spectre ROESY met en évidence les mêmes systèmes de spin, et permet d'attribuer précisément les pics grâce aux corrélations entre les protons H_c et H_d (en bleu clair, Figure I-65 et Figure I-67) et entre les protons H_i et H_j (en orange, Figure I-65 et Figure I-67).

Il est intéressant de noter que les protons H_a en *ortho* de l'azote sont plus blindés que les protons H_c plus éloignés de l'hétéroatome. Cela peut être dû à un repliement du bras sur la porphyrine, le proton H_a se trouvant alors dans le cône de blindage de la porphyrine ou de la deuxième quinoléine.

La présence de signaux larges pourrait indiquer un échange conformationnel dû à la rotation des phényles non substitués à température ambiante. En effet, les mesures en RMN sont généralement effectuées sur une échelle de temps de l'ordre de la seconde, elle donne donc accès à une mesure statistique des environnements de chaque proton. Ainsi à température ambiante, la libre rotation de phényles induit un échange conformationnel entre les protons en position 1 et 1' ce qui se traduit sur le spectre ROESY par une corrélation particulière entre ces protons, celle-ci a la même phase que la diagonale (corrélations entourées en pointillés Figure I-67). Le signal large vers 8 ppm apparaît comme une superposition de signaux de plusieurs protons puisque trois corrélations y sont associées.

Enfin le spectre ROESY révèle une corrélation entre le proton H_a et celui de l'amide (entouré en vert Figure I-67). La distance à l'intérieur d'un même bras est trop longue pour permettre un tel couplage. Il s'agit donc certainement d'un couplage inter-bras, ce qui signifie

qu'à température ambiante, les bras sont certainement recourbés vers la porphyrine (Figure I-72).

Une étude à basse température a été menée afin d'identifier avec certitude les protons des phényles (Figure I-68).

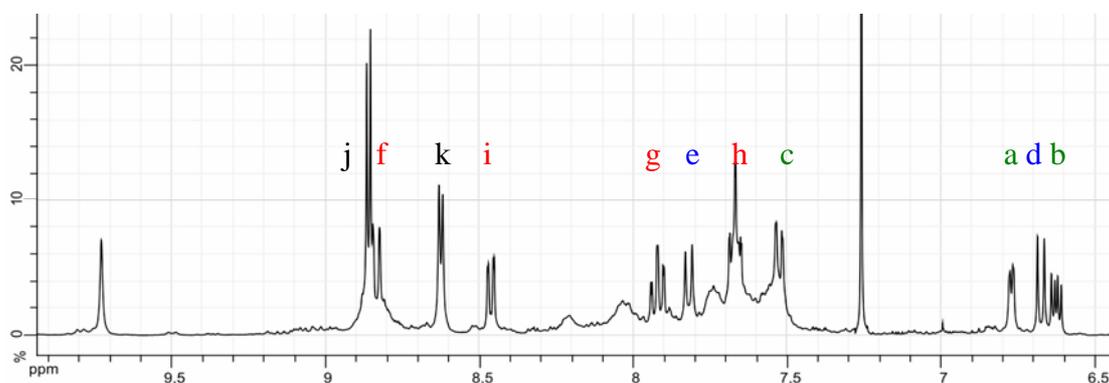


Figure I-64: Spectre RMN ^1H de $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ (CDCl_3 , 400MHz, T.A.)

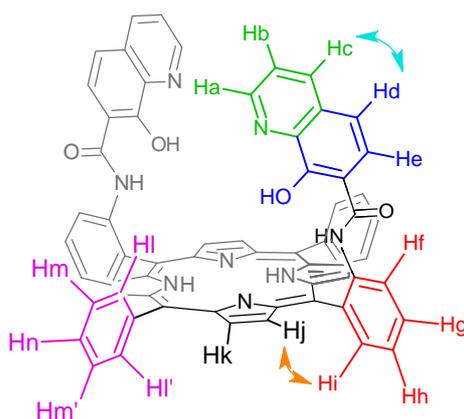


Figure I-65: Attribution des signaux RMN pour $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$

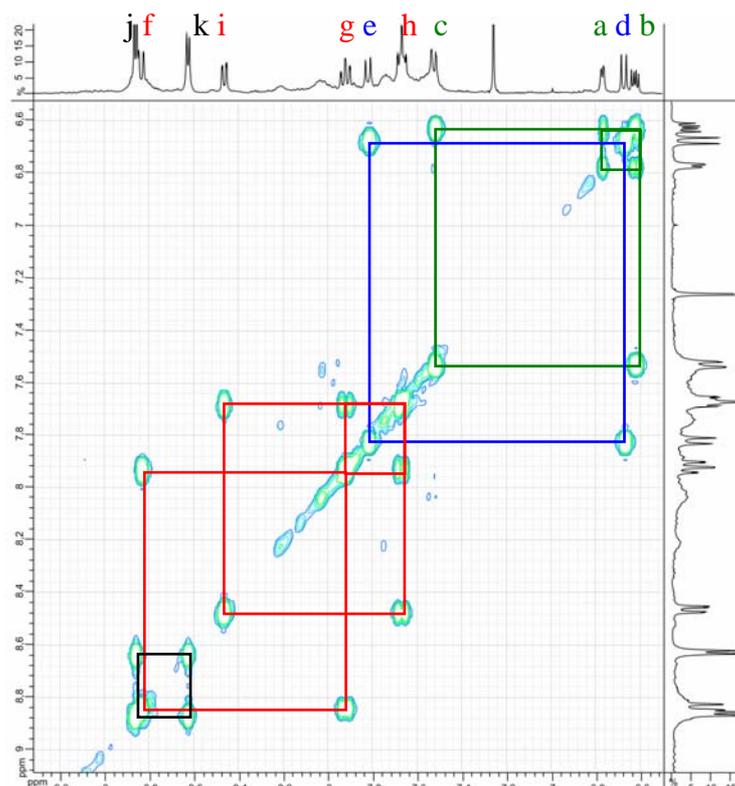


Figure I-66: Spectre COSY de $\alpha_2P(QOH)_2$ ($CDCl_3$, 400MHz, T.A.)

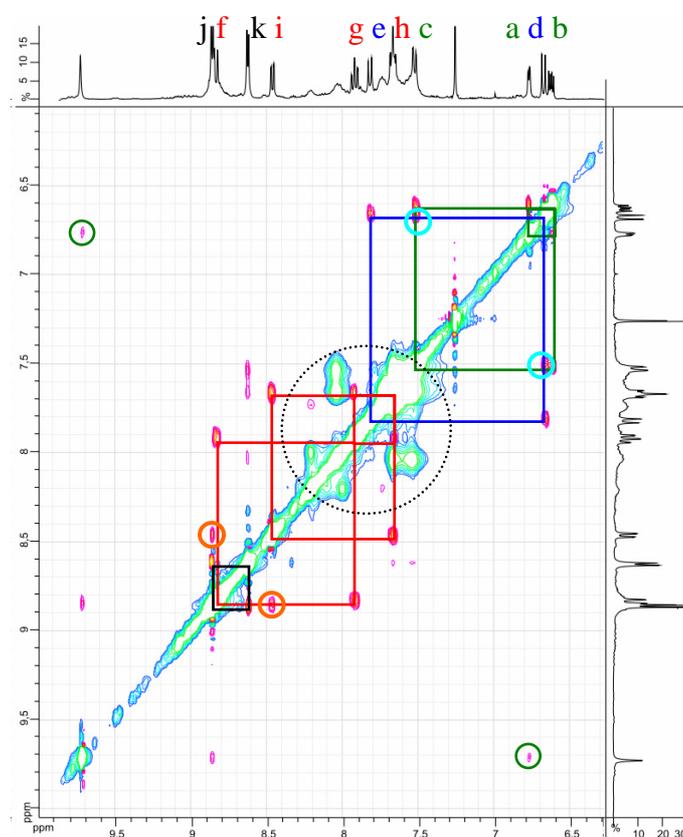


Figure I-67: Spectre ROESY de $\alpha_2P(QOH)_2$ ($CDCl_3$, 400MHz, T.A.)

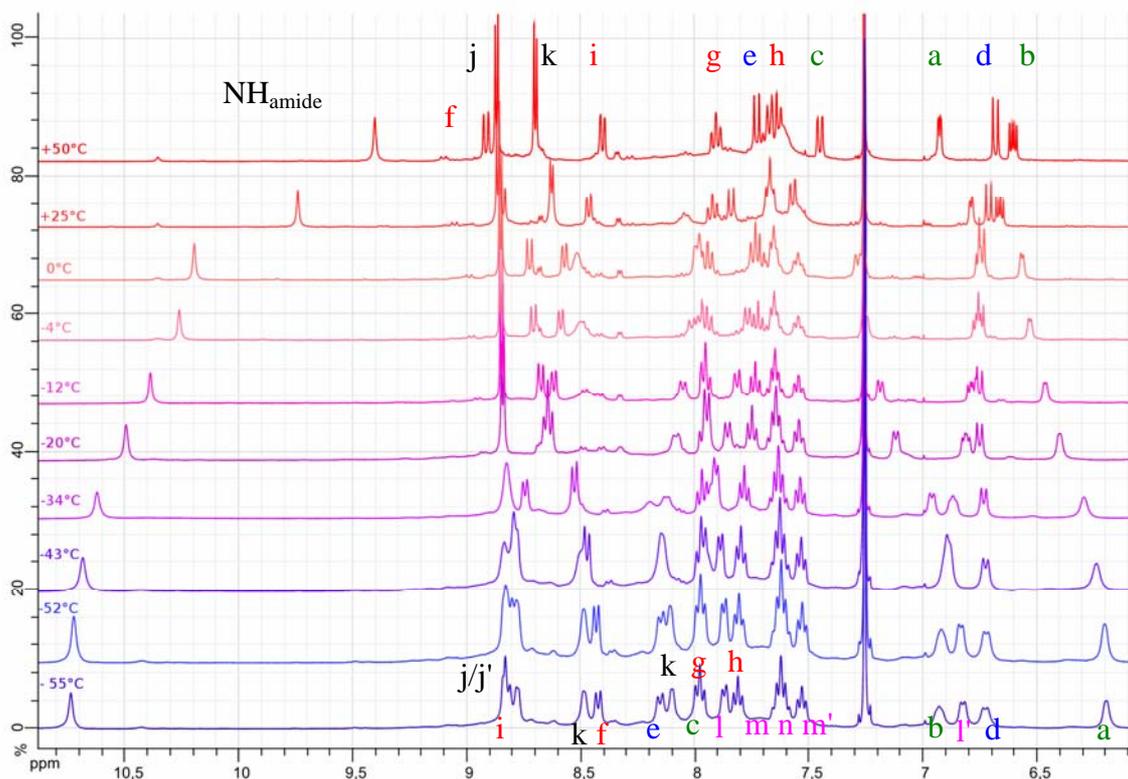


Figure I-68: Spectres ^1H de $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ (CDCl_3 , 400MHz, entre -55°C et $+50^\circ\text{C}$)

Les mesures réalisées à différentes températures montrent une évolution importante de l'allure du spectre:

- en refroidissant, le proton de la fonction amide est déblindé (Figure I-68). Ce phénomène peut avoir plusieurs causes. L'abaissement de température modifie les constantes d'équilibres, en particulier les constantes d'échange entre le proton de l'amide et l'eau présente dans le solvant et donc le pKa de l'amide. Ce déblindage pourrait également provenir d'une sortie du cône de blindage.
- L'éclatement des signaux des protons β -pyrroliques $^1\text{H}_j$ et $^1\text{H}_k$ (en noir Figure I-69 A), rend compte d'une perte de symétrie au niveau du cycle porphyrinique à basse température.
- Le signal large vers 8,2 ppm à 25°C s'affine en abaissant la température (marqué en magenta Figure I-69 B). Le spectre COSY réalisé à -52°C (Figure I-70) confirme la présence d'un nouveau système de cinq protons (représenté en magenta) attribués aux phényles.

En abaissant la température, la rotation est donc stoppée. Ceci est confirmé par le spectre ROESY réalisé à -52°C (Figure I-71) qui ne présente plus de corrélation d'échange au

niveau des phényles. En revanche ce spectre met en évidence un nouveau phénomène d'échange au niveau des protons β -pyrroliques H_j et H_k (pointillés noirs Figure I-71).

L'ensemble de ces changements peut s'interpréter par un rabattement des bras vers le cycle porphyrinique. En effet les spectres ROESY à température ambiante et à 221 K indiquent que le proton H_a est proche du proton de l'amide (entouré en vert Figure I-67 et Figure I-71). Deux conformations sont alors possibles (Figure I-72).

A température ambiante, l'échange entre ces conformations est très rapide et une seule conformation moyenne est visible en RMN. En abaissant la température, les mouvements sont ralentis: la rotation des phényles est arrêtée et l'échange conformationnel représenté Figure I-72 est ralenti. La symétrie de la porphyrine dans chacune de ces conformations est effectivement diminuée par rapport à une porphyrine de type *trans* A_2B_2 , ce qui explique l'éclatement des signaux des protons β -pyrroliques. L'échange conformationnel est ralenti et non stoppé puisque le spectre ROESY (Figure I-71) montre un échange conformationnel entre protons H_k et entre protons H_j (pointillés noirs Figure I-71).

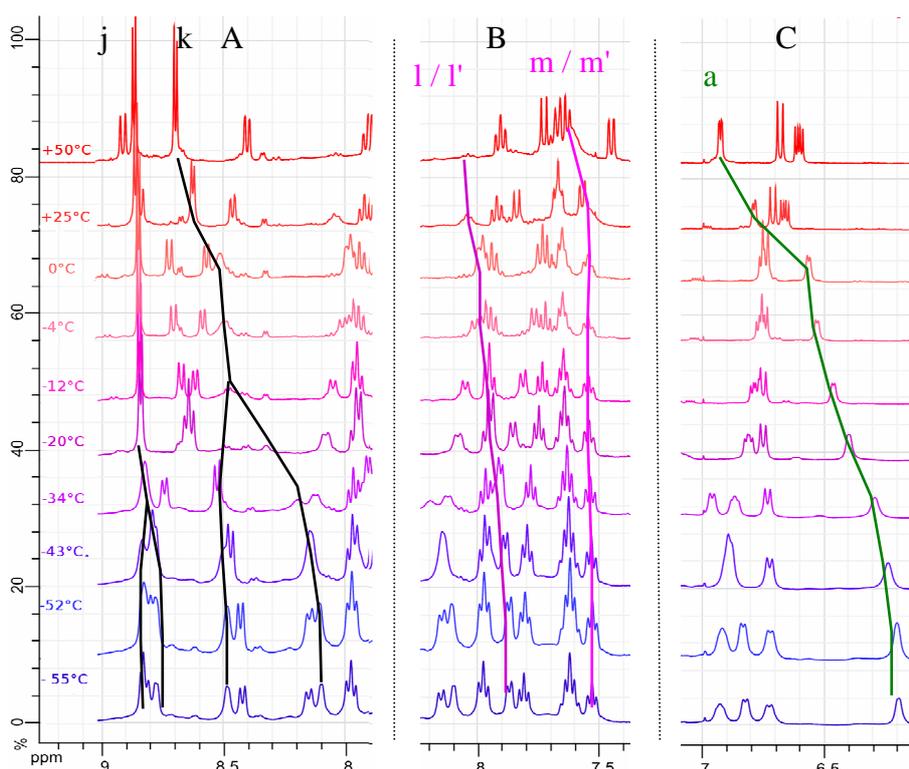
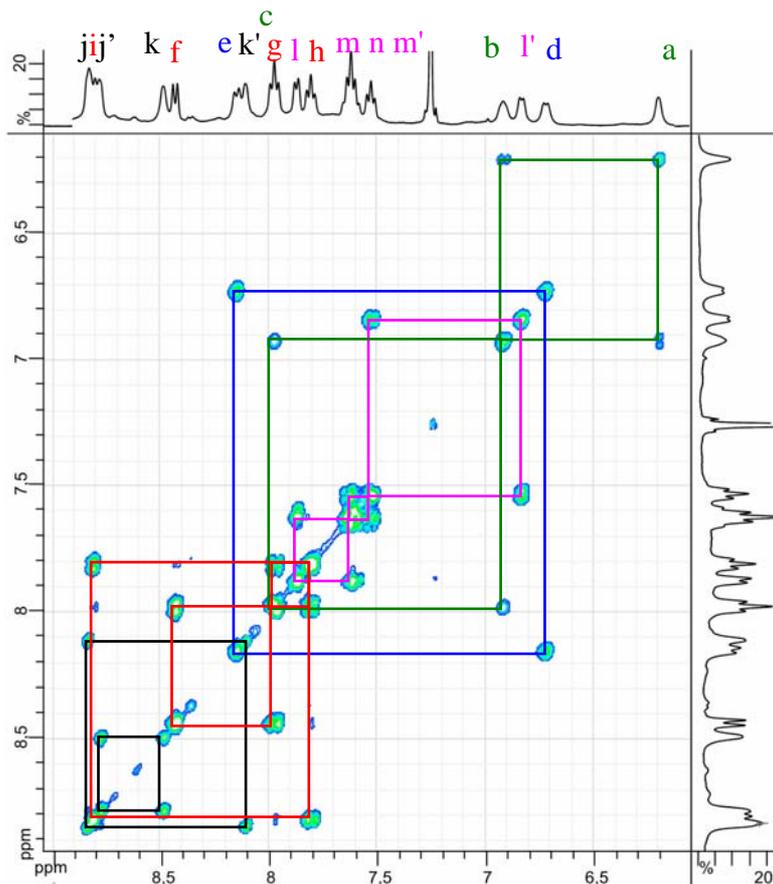
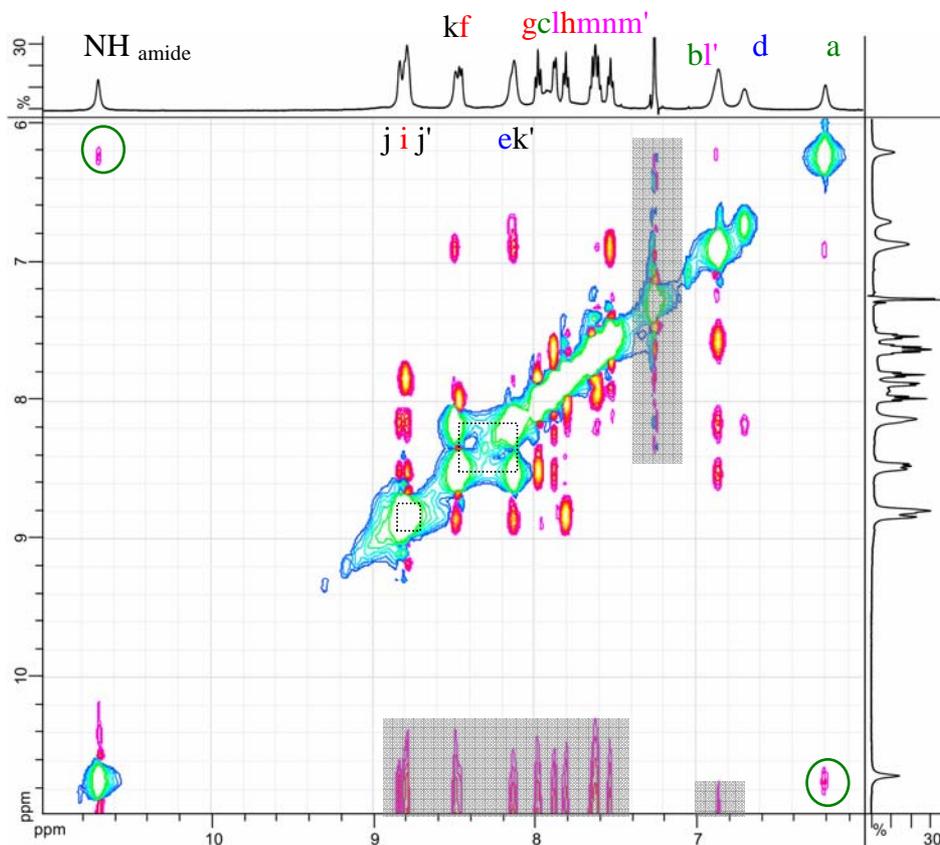


Figure I-69: Evolution de certains signaux en fonction de la température


 Figure I-70: Spectre COSY de α_2QOH_2 ($CDCl_3$, 221K, 400MHz)

 Figure I-71: Spectre ROESY de $\alpha_2P(QOH)_2$ ($CDCl_3$, 221K, 500MHz). Le bruit de fond est grisé.

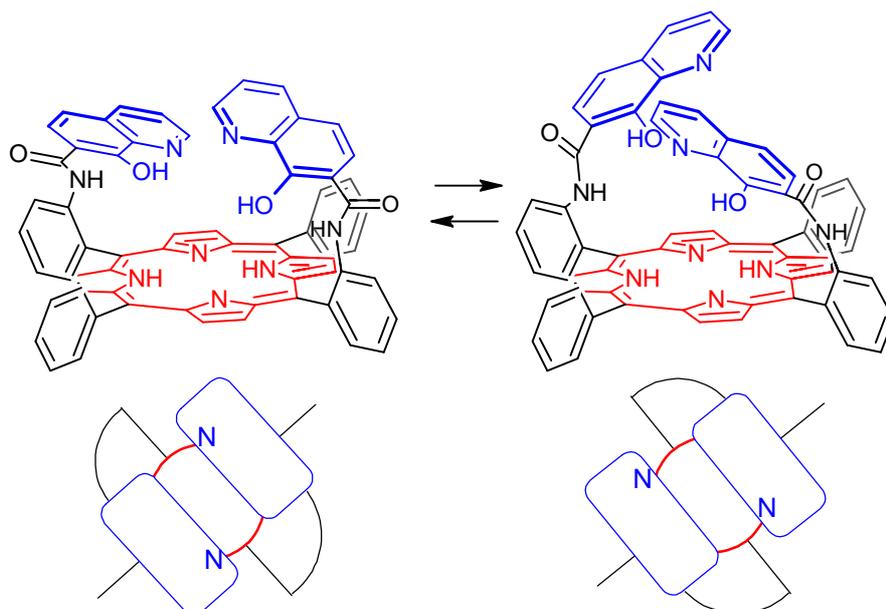


Figure I-72: Conformations possibles en solution de $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$. Le ligand vu de dessus a été schématisé pour chaque conformation en précisant la position des atomes d'azote des quinoléines.

5.2.2. Synthèse du ligand $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$

La porphyrine $\alpha\beta\text{P}(\text{NH}_2)_2$ est mise en présence de quatre équivalents de 7-carboxy-8-hydroxyquinoléine, de DMAP et de HBTU. Le produit $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$ est obtenu avec un rendement de 66% après précipitation et lavage au méthanol (Figure I-63).

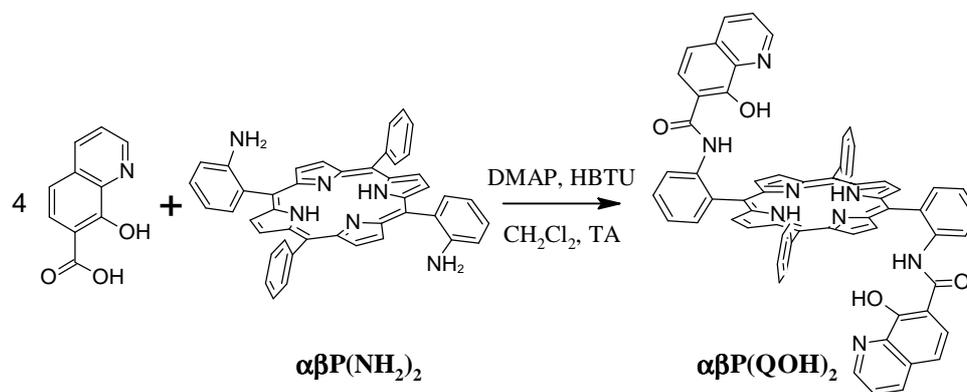


Figure I-73: Synthèse de $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$

Le produit a pu être caractérisé par RMN ^1H (Figure I-74):

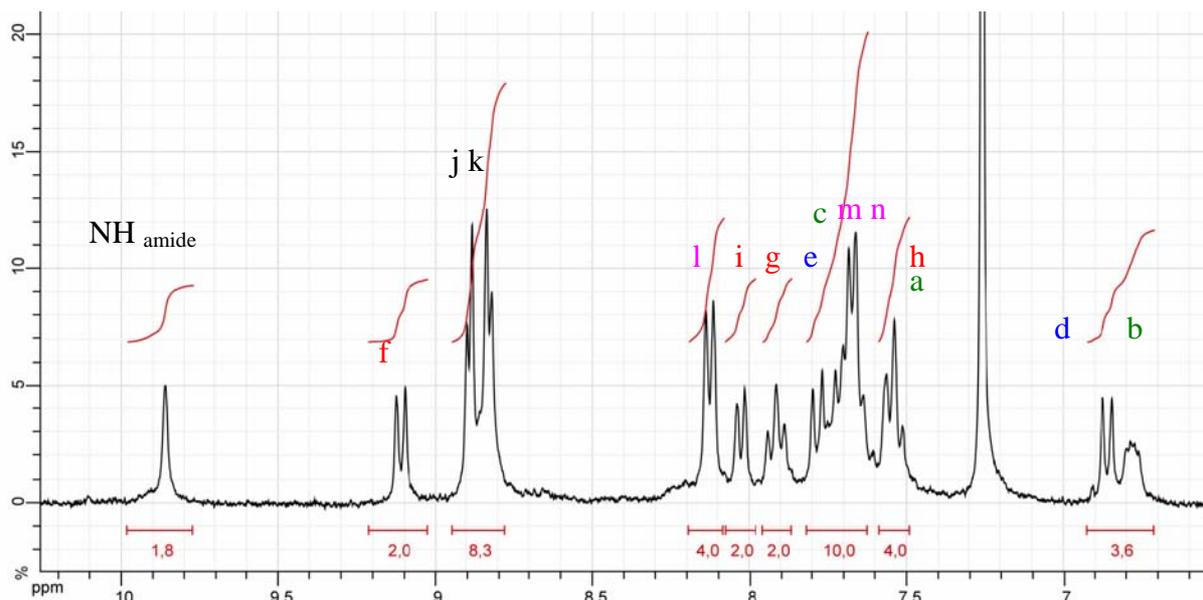


Figure I-74: Spectre RMN ^1H de $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$ (CDCl_3 , 300MHz, T.A.)

Dans ce ligand, les deux faces de la porphyrine sont équivalentes ainsi les positions 1 et 1' des phényles sont elles aussi équivalentes.

De nombreux tests de métallation par diffusion lente de sels métalliques ont été effectués dans le but de former des réseaux monodimensionnels, mais aucun monocristal adéquat pour la diffraction de RX n'a été obtenu et les produits de ces essais n'ont pas pu être caractérisés.

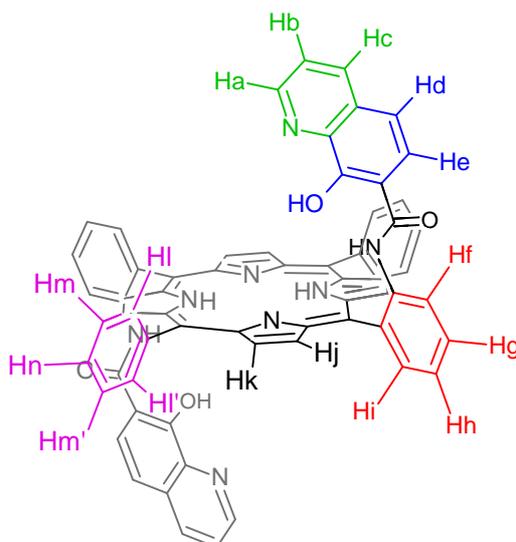


Figure I-75: Attribution des signaux RMN de $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$

6. PORPHYRINE NE PORTANT QU'UN GROUPEMENT 8-HYDROXYQUINOLEINE

Afin d'augmenter le nombre de chromophores à proximité du lanthanide, un troisième type de ligand a été synthétisé: la porphyrine **P-QOH** ne porte qu'une fonction 8-hydroxyquinoléine. Cette fois-ci la quinoléine n'est plus placée au-dessus du plan porphyrinique, mais directement en position *méso* (Figure I-76):

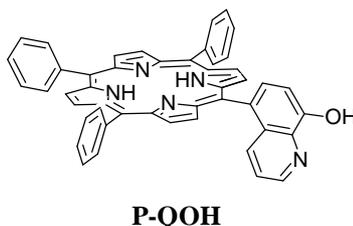


Figure I-76: Porphyrine **P-QOH**

Les propriétés de coordination des lanthanides (cf Chapitre II) devraient permettre de générer un complexe de type $[(\mathbf{P-QOH})_4\mathbf{Ln}]^+$ et former ainsi des complexes au coefficient d'extinction molaires très élevés dans le visible (Figure I-77).

De plus, la quinoléine est fixée directement en *méso*, ce qui devrait influencer le transfert énergétique.

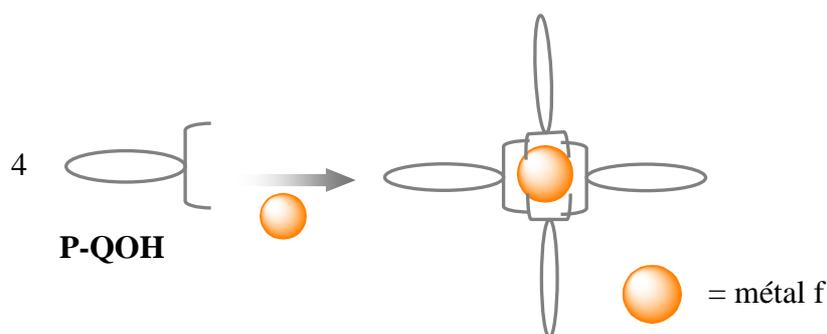


Figure I-77: Représentation d'un complexe monométallique comprenant quatre porphyrines

6.1. Synthèse de P-QOH

La voie de synthèse retenue pour la porphyrine monosubstituée **P-QOH** fait appel à la méthode des aldéhydes mixtes et nécessite donc dans un premier temps la synthèse de la 5-formyl-8-hydroxyquinoléine.

6.1.1. Synthèse de la 5-formyl-8-hydroxyquinoléine

La synthèse de l'aldéhyde a été réalisée en utilisant une procédure décrite pour la synthèse de l'aldéhyde isomère: la 7-formyl-8-hydroxyquinoléine.⁽⁵⁹⁾ En effet, la réaction est de type Reimer-Tiemann et peut donc en principe conduire à deux isomères (Figure I-78):

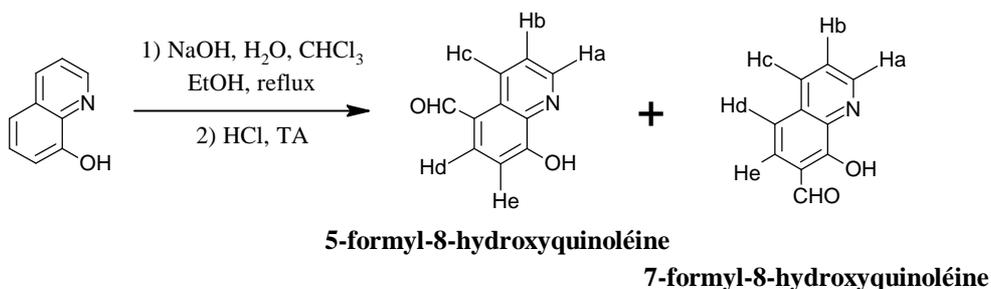


Figure I-78: Synthèse des isomères de la formyl-8-hydroxyquinoléine

Dans la procédure décrite, seul l'isomère possédant la fonction aldéhyde en position 7 est recristallisé dans le chloroforme. Cependant nous avons pu isoler l'autre isomère avec un rendement de l'ordre de 7%.

La position de la fonction aldéhyde a été déterminée par analyse RMN: le spectre NOESY ne montre aucune corrélation directe entre les protons H_c et H_d telle qu'elle devrait apparaître dans l'isomère 7 (Figure I-78). En revanche, un couplage entre le proton de la fonction aldéhyde et les protons H_c et H_d est observé.

6.1.2. Synthèse de la porphyrine P-QOH

Un équivalent de 5-formyl-8-hydroxyquinoléine est engagé dans la réaction avec trois équivalents de benzaldéhyde, en présence de pyrrole dans l'acide propionique à reflux (Figure I-79). Ces conditions conduisent à un mélange de six porphyrines qui sont séparées par chromatographie. Cependant la porphyrine **P-QOH** n'est pas obtenue pure à l'issue de la colonne. Le produit secondaire s'avère être de la 8-hydroxyquinoléine provenant sans doute de la décomposition de l'aldéhyde. La porphyrine et la quinoléine sont solubilisées dans HCl 1 M, cette solution étant par la suite neutralisée par une solution de soude diluée afin de précipiter la porphyrine. Après lavage au méthanol et séchage sous vide, la porphyrine **P-QOH** est isolée avec un rendement de 6%.

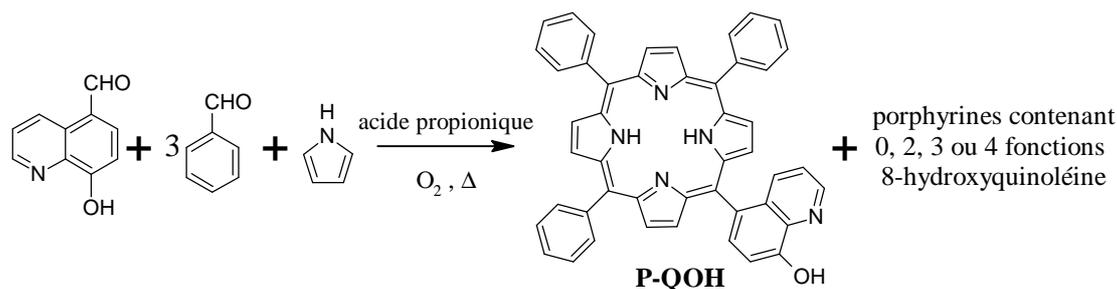


Figure I-79: Synthèse de **P-QOH** selon la méthode des aldéhydes mixtes

Le spectre RMN ^1H confirme la présence de trois groupements phényles et d'un fragment 8-hydroxyquinoléine.

6.2. Caractérisation à l'état solide

Des monocristaux de **P-QOH** ont été obtenus par diffusion lente de méthanol dans le chloroforme (Figure I-80):

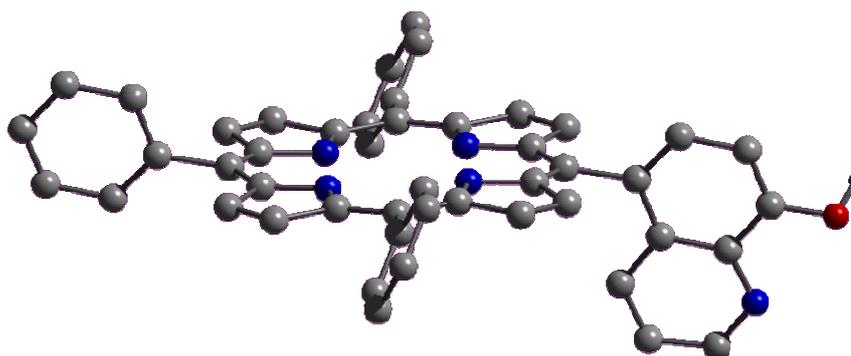


Figure I-80: Structure cristalline de **P-QOH**. Une seule quinoléine est représentée
Par souci de clarté les solvants et les atomes d'hydrogènes ont été omis

Le composé cristallise dans un groupe centro-symétrique, et la structure fait apparaître deux quinoléines en *trans* avec une multiplicité de 0,5.

La distance entre l'oxygène de la 8-hydroxyquinoléine et le centre de la porphyrine est de 9,03 Å. Dans un éventuel complexe, le métal serait donc plus éloigné de la porphyrine que dans un complexe avec $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ où le métal serait placé dans la cavité formée par les quatre 8-hydroxyquinoléines. Dans ce dernier, la distance entre le centre de la porphyrine et le centre de la cavité est estimée à environ 5 Å.

Malheureusement aucun complexe contenant **P-QOH** n'a pu être identifié.

7. CONCLUSION

La première partie de ce travail a consisté en la mise au point des conditions de synthèse d'une famille de nouveaux ligands ditopiques constitués d'une porphyrine et de groupements 8-hydroxyquinoléine.

L'utilisation du groupement protecteur allyloxy s'est révélée inadaptée pour la formation des produits visés, principalement du fait d'un fort encombrement stérique qui empêche le greffage sur les quatre fonctions amine.

Une méthode employant un ester activé du dérivé de 8-hydroxyquinoléine non protégé a été retenue et a conduit à la synthèse de nouveaux ligands: $\alpha_4\mathbf{P}(\mathbf{QOH})_4$ et $\alpha_2\mathbf{P}(\mathbf{QOH})_2$ ainsi qu'un ligand de référence ne contenant pas de porphyrine: \mathbf{PhQOH} . La métallation de ces composés sera décrite dans le chapitre II de ce manuscrit.

Cette même méthode a également permis de synthétiser $\alpha\beta\mathbf{P}(\mathbf{QOH})_2$ dans le but de former des réseaux hétérobimétalliques. D'autre part $\mathbf{P-QOH}$ a été synthétisé par la méthode des aldéhydes mixtes afin d'accéder à des complexes comprenant quatre porphyrines. Cependant les différentes conditions de métallation testées pour ces deux ligands n'ont pas conduit à l'obtention de composés purs et ne seront pas abordées dans ce manuscrit.

8. BIBLIOGRAPHIE

- (1) Arsenault, G.P.; Bullock, E.; MacDonald, S.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4384.
- (2) Adler, A.D. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
- (3) Dharma Rao, P.; Dhanalekshmi, S.; Littler, B.J.; Lindsey, J.S. *J. Org. Chem* **2000**, 65, 7323.
- (4) Vincente, M.D.G.H. *The Porphyrin Handbook, Chapitre 1, p 149-199*; Ed.: Kadish K.M., Smith K.M. & Guillard R.; **2000**.
- (5) Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010.
- (6) Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc* **1936**, 58, 625.
- (7) Rothmund, P.; Menotti, A.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 267.
- (8) Little, R.G.; Anton, J.A.; Loach, P.A.; Ibers, J.A. *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, 12, 343.
- (9) Wood, T.E.; Thompson, A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1831.
- (10) Littler, B.J.; Ciringh, Y.; Lindsey, J.S. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2864.
- (11) Shawn, S.J.; Shanmugathan, S.; Clarke, O.J.; Boyle, R.W.; Osborne, A.G.; Edwards, C. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 575.
- (12) Hopf, F.R.; Whitten, D.G. *Porphyrins and metalloporphyrins, Chapitre 16, Photochemistry Of Porphyrins and metalloporphyrins*; Ed.: Smith K.M.; **1975**.
- (13) Gouterman, M. *J. Mol. Spectro.* **1961**, 6, 138.
- (14) Weiss, J.; Wytko, J. *N4-Macrocyclic Metal Complexes, Chapitre 13*; Ed.: Zagal J.H., Bedioui F. & Dodelet J.P.; **2006**.
- (15) Harvey, P.D. *The Porphyrin Handbook, Chapitre 18, Recent Advances in Free and Metalated Multiporphyrin Assemblies and Arrays; A Photophysical Behavior and Energy Transfer Perspective, p63-250*; Ed.: Kadish K.M., Smith K.M. & Guillard R.; **2003**.
- (16) Smith, K.M. *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Ed.: Elsevier; **1975**.
- (17) Shelnut, J.A.; Song, X.Z.; Ma, J.G.; Jia, S.L.; Jentzen, W.; Medforth, C.J. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 31.
- (18) Deiters, E., Tectonique moléculaire: réseaux moléculaires à base de porphyrines, Thèse Université Louis Pasteur (Strasbourg), **2006**.
- (19) Nurco, D.J.; Medforth, C.J.; Forsyth, T.P.; Olmstead, M.M.; Smith, K.M. *J. Am. Chem. Soc* **1996**, 118, 10918.
- (20) Jentzen, W.; Simpson, M.C.; Hobbs, J.D.; Song, X.; Ema, T.; Nelson, N.Y.; Medforth, C.J.; Smith, K.M.; Veyrat, M.; Mazzanti, M.; Ramasseu, R.; Marchon, J.C.; Takeuchi, T.; Goddard, W.A.; Shelnut, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11085.
- (21) Barkigia, K.M.; Berber, M.D.; Fajer, J.; Medforth, C.J.; Renner, M.W.; Smith, K.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8851.
- (22) Freitag, R.A.; Whitten, D.G. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 3918.
- (23) Crossley, M.J.; Field, L.D.; Forster, A.J.; Harding, M.M.; Sternhell, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 341.
- (24) Freitag, R.A.; Mercer-Smith, J.A.; Whitten, D.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1226.
- (25) Lindsey, J. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5215.
- (26) Zimmer, B., Réseaux moléculaires à base de porphyrines, Thèse Université Louis Pasteur (Strasbourg), **2002**.
- (27) Zimmer, B.; Bulach, V.; Drexler, C.; Erhardt, S.; Hosseini, M.W.; De Cian, A. *New J. Chem.* **2002**, 26, 43.
- (28) Hatano, K.; Anzai, K.; Kubo, T.; Tamai, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 3518.
- (29) Rose, E.; Quelquejeu, M.; Pochet, C.; Julien, N.; Kossanyi, A.; Hamon, L. *J. Org. Chem* **1993**, 58, 5030.
- (30) Collman, J.P.; Gagne, R.R.; Reed, C.A.; Halbert, T.R.; Lang, G.; Robinson, W.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1429.

- (31) William, H.M.; Charles, H.F. *J. Eng. Data*. **1969**, 388.
- (32) Zouhiri, F.; Desmaële, D.; d'Angelo, J.; Ourevitch, M.; Mouscadet, J.; Leh, H.; Le Bret, M. *Tet. Lett.* **2001**, 8189.
- (33) Carpino, L.A.; Imazumi, H.; El-Faham, A.; Ferrer, F.J.; Zhang, C.; Lee, Y.; Foxman, B.M.; Henklein, P.; Hanay, C.; Mügge, C.; Wenschuh, H.; Klose, J.; Beyermann, M.; Bienert, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 441.
- (34) Wood, T.E.; Dagleish, N.D.; Power, E.D.; Thompson, A.; Chen, X.; Okamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5740.
- (35) Valeur, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*; Ed.: Wiley-VCH Verlag GmbH; **2001**.
- (36) Vedejs, E.; Fuchs, P.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 822.
- (37) Jung, M.E.; Lyster, M.A. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3761.
- (38) Greene, T.W.; Wuts, P.G.M. *Protective Groups in Organic Synthesis, Third Edition*; Ed.: John Wiley & Sons; **1999**.
- (39) Vutukuri, D.R.; Bharati, P.; Yu, Z.; Rajasekaran, K.; Tran, M.; Thayumanavan, S. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1146.
- (40) Mathew Thomas, R.; HariMohan, G.; Iyengar, D.S. *Tetrahedron Letters* **1997**, 38, 4721.
- (41) Métivet, A., Ligands chélatants à base de 8-hydroxyquinoléine, Université Louis Pasteur (Strasbourg), **2006**.
- (42) Weissman, S.A.; Zewge, D. *Tetrahedron* **2005**, 61, 7833.
- (43) Thomas, R.M.; Mohan, G.H.; Iyengar, D.S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4721.
- (44) Clemence, F.; Le Martret, O.; Delevallee, F.; Benzoni, J.; Jouanen, A.; Jouquey, S.; Mouren, M.; Deraedtt, R. *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 1453.
- (45) Murphy, R.A.; Kung, H.F.; Kung, M.; Billings, J. *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 171.
- (46) Warshakoon, N.C.; Wu, S.; Boyer, A.; Kawamoto, R.; Sheville, J.; Renock, S.; Xu, K.; Pokross, M.; Zhou, S.; Winter, C.; Walter, R.; Mekel, M.; Evdokimov, A.G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 5517.
- (47) Valeur, E.; Bradley, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 606.
- (48) Wang, B.B.; Maghami, N.; Goodlin, V.L.; Smith, P.J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, 14, 3321.
- (49) Sellarajah, S.; Lekishvili, T.; Bowring, C.; Thompsett, A.R.; Rudyk, H.; Birkett, C.R.; Brown, D.R.; Gilbert, I.H. *J. Med. Chem.* **2004**, 47, 5515.
- (50) Kang, S.; Gothard, C.M.; Maitra, S.; Wahab, A.T.; Nowick, J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1486.
- (51) Carpino, L.A.; Imazumi, H.; El-Faham, A.; Ferrer, F.J.; Zhang, C.; Lee, Y.; Foxman, B.M.; Henklein, P.; Christiane, H.; Mügge, C.; Wenschuh, H.; Klose, J.; Beyermann, M.; Bienert, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 441.
- (52) Marder, O.; Albericio, F. *Chimica Oggi* **2003**, June, 6.
- (53) Clayden; Greeves; Warren; Wothers *Organic Chemistry, p. 1153*; ; **2001**.
- (54) Wood, T.E.; Dagleish, N.D.; Power, E.D.; Thomson, A.; Chen, X.; Okamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5740.
- (55) Albrecht, M.; Witt, K.; Fröhlich, R.; Kataeva, O. *Tetrahedron* **2002**, 58, 561.
- (56) Albrecht, M.; Fiege, M.; Osetska, O. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 812.
- (57) Collman, J.P.; Elliott, C.M.; Halbert, T.R.; Tovrog, B.S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, 74, 18.
- (58) Huang, D.; Tian, S. *Chemical Journal on Internet* **2004**, 6, 86.
- (59) Zeng, H.P.; OuYang, X.H.; Wang, T.T.; Yuan, G.Z.; Zhang, G.H.; Zhang, X. *Crystal Growth and Design* **2006**, 6, 1697.

Chapitre II : Métallations

SOMMAIRE

CHAPITRE II : METALLATIONS.....	89
SOMMAIRE	91
1. GENERALITES	93
1.1. Les lanthanides.....	93
1.2. Métallation des quinoléines	95
1.3. Métallation des porphyrines.....	97
1.3.1. Métallation des porphyrines par un métal du bloc d.....	98
1.3.2. Choix des métaux d.....	99
1.3.3. Méthodes pour la métallation au Palladium et au Platine décrites dans la littérature	100
1.3.4. Métallation des porphyrines par un métal du bloc f.....	102
1.4. Stratégie de métallation	105
2. SYNTHÈSE DE $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ ET $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$	107
2.1. Métallation des porphyrines $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ et $\alpha_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ au palladium	107
2.1.1. Métallation $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$	107
2.1.2. Métallation $\alpha_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$	108
2.1.3. Introduction des groupements 8-hydroxyquinoléine.....	109
2.2. Métallation des porphyrines par le Zinc et le Platine.....	115
2.2.1. Métallation au Zinc	115
2.2.2. Synthèse de $\alpha_4\text{P}(\text{Zn})(\text{QOH})_4$	116
2.2.3. Métallation au Platine	117
3. METALLATION DES QUINOLEINES PAR UN LANTHANIDE	118
3.1. Métallation de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ par un lanthanide en suivant la méthode décrite dans la littérature	118
3.2. Utilisation des acétylacétonates de lanthanides	119
3.3. Caractérisations	121
3.3.1. Spectres de masse	121
3.3.2. RMN ^1H	122
3.3.3. Métallation de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$	125
3.4. Métallation de $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ et $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$	125
3.4.1. Métallation de $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$	126
3.4.2. Métallation de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ par un lanthanide	129
3.5. Synthèse et caractérisation de complexes de type $[(\text{PhQO})_4\text{Ln}]\text{TBA}$	131
3.5.1. Synthèse	131
3.5.2. Caractérisation.....	132
4. CONCLUSION	137
5. BIBLIOGRAPHIE	139

La première étape de ce travail a conduit à la synthèse de nouveaux ligands ditopiques $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ et $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$, constitués d'une porphyrine surmontée de deux ou quatre bras 8-hydroxyquinoléine respectivement. La cavité porphyrinique constitue le premier site de coordination et est amenée à accueillir un élément du bloc d. Le second site est formé par les groupements 8-hydroxyquinoléine maintenus du même côté de la porphyrine formant ainsi un récepteur pour les éléments du bloc f.

Dans un premier temps, nous décrirons les méthodes généralement employées afin de métaller les ligands de type quinoléine et porphyrine. Une deuxième partie décrira la métallation spécifique des sites de coordination présents dans le ligand $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$: la porphyrine par un métal d et les 8-hydroxyquinoléines par un métal f. Nous aborderons ensuite la métallation de $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ par un métal f dans le but de générer un complexe composé de deux porphyrines autour d'un lanthanide. Pour finir, nous décrirons la synthèse de complexes de type $[(\text{PhQO})_4\text{Ln}]^-$ qui serviront de référence lors des études photophysiques. Ces complexes sont composés de quatre ligands 8-hydroxyquinoléine autour d'une terre rare mais ne comportent pas de chromophore porphyrinique.

1. GENERALITES

1.1. Les lanthanides

Les lanthanides sont caractérisés par une sous-couche électronique 4f partiellement remplie. ⁽¹⁻³⁾ Outre les lanthanides, la famille des "terres rares" comprend les éléments 21 (le Scandium) et 39 (l'Yttrium). Cette dénomination s'applique plus précisément aux oxydes de ces éléments et est quelque peu trompeuse puisque la moins abondante des terres rares (le lutétium) est environ 200 fois plus abondante dans la croûte terrestre que l'or. ⁽⁴⁾

Les terres rares ont été identifiées aux cours du XIX^e siècle: elles se présentent à l'état naturel sous forme de mélanges dont la séparation se révélait très délicate par l'utilisation de la méthode classique de précipitations sélectives de différents sels. En effet, les lanthanides et particulièrement leurs ions trivalents possèdent des propriétés chimiques et de coordination très similaires du fait de leurs structures électroniques semblables.

La sous-couche électronique 4f en cours de remplissage est une couche interne, située sous les couches 5s et 5p (Figure II-1) appartenant aux électrons de cœur. De ce fait, les électrons 4f sont protégés des interactions avec l'environnement. ⁽¹⁾

Cependant, les électrons 4f n'écrant pas complètement les électrons 5s et 5p, car ces électrons ont une probabilité de présence non nulle entre le noyau et les orbitales 4f (Figure II-1). Pour les orbitales 5s et 5p, la charge apparente du noyau augmente de manière monotone en traversant la série des lanthanides. Ceci a pour conséquence une contraction de ces orbitales et se traduit par une diminution des rayons atomique et ionique des éléments, plus communément connue sous le terme de "contraction lanthanidique".

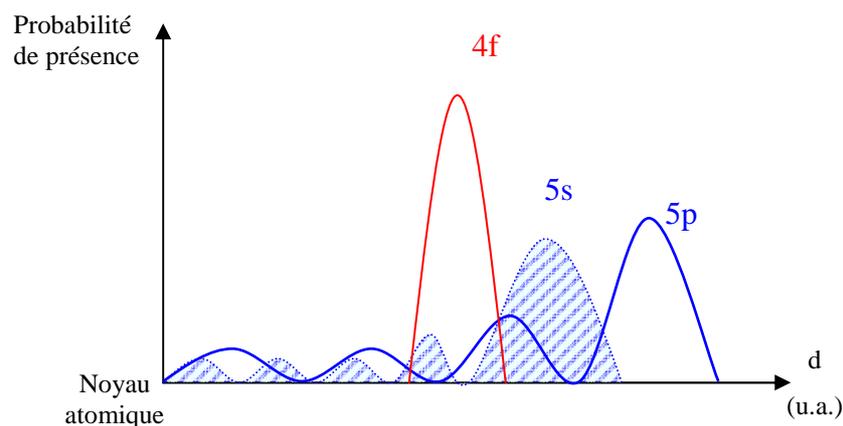


Figure II-1: Représentation schématique de la probabilité de présence d'un électron dans les orbitales 4f, 5s et 5p en fonction de la distance au noyau dans un ion Ln^{3+}

L'utilisation des lanthanides a pris son essor à partir de la deuxième moitié du XX^e siècle et la mise au point de techniques de purification à l'aide de résines échangeuses d'ions.

De nos jours, les lanthanides sont utilisés dans des domaines variés: le Néodyme est utilisé entre autre dans les lasers de type YAG,⁽⁵⁾ les complexes de Gadolinium sont des agents de contraste largement utilisés en médecine en Imagerie par Résonance Magnétique.⁽⁶⁾ Enfin, un composé dopé à l'Europium fournissait la couleur rouge aux téléviseurs à tube cathodique.

Contrairement aux métaux d, les lanthanides ne possèdent généralement qu'un degré d'oxydation stable, leurs propriétés oxydo-reductrices sont donc limitées. Certains lanthanides font exception à cette règle: des composés de Cérium au degrés d'oxydation +III et +IV sont connus.^(7, 8) Le Ce^{IV} intervient dans des réactions de natures variés: il peut par exemple être utilisé comme oxydant⁽⁹⁾ ou comme catalyseur lors de la formation de liaisons C-C.⁽¹⁰⁾ De même des composés d'Europium et d'Ytterbium au degré d'oxydation +II sont connus.⁽¹¹⁻¹⁴⁾ Ces degrés d'oxydation sont stabilisés par la formation de sous couches 4f vide (pour Ce^{IV}), à moitié remplie (pour Eu^{II}) ou pleine (pour Yb^{II}) (Tableau II-1).

Ln	Structure électronique au degré d'oxydation :			
	0	+II	+III	+IV
Ce	[Xe] 4f ² 6s ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	[Xe] 4f ⁰
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²

Tableau II-1: Structures électroniques de Ce, Eu, Yb à différents degrés d'oxydation.
Les sous couches 4f vide, à moitié pleine et pleine sont marquées en rouge.

Néanmoins, le degré d'oxydation le plus stable et le plus couramment rencontré pour tous les lanthanides est le degré d'oxydation +III. Ces ions trivalents partagent la même chimie de coordination:

- ils adoptent un nombre de coordination élevé (généralement supérieur ou égal à 8).
- la liaison Ln-ligand est de nature ionique et les complexes formés sont souvent labiles.
- leur géométrie de coordination est déterminée par les interactions stériques entre ligands du fait d'une très faible influence du champ cristallin.
- ils forment des cations durs (selon les règles HSAB) qui se coordinent préférentiellement avec des donneurs durs tels que l'oxygène.

Le but de ce travail étant la formation de complexes de lanthanides luminescents en tirant profit des transitions f-f, nous avons considéré les lanthanides compris entre le Cérium et l'Ytterbium, qui possèdent une sous-couche 4f partiellement remplie. De plus, le niveau énergétique de l'état excité du chromophore porphyrinique permettant de sensibiliser les lanthanides émettant dans le proche infra rouge, nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur le Néodyme, l'Erbium et l'Ytterbium.

Ces trois ions Ln(III) étant paramagnétiques, lors de la mise au point des conditions de métallation, des complexes modèles, diamagnétiques, d'Yttrium et de Lanthane ont également été synthétisés afin d'identifier par RMN les espèces produites.

1.2. Métallation des quinoléines

Historiquement, les dérivés de quinoléines ont été employés comme agent de titration gravimétrique puisque ce sont des ligands qui conviennent parfaitement à la coordination d'une très grande variété de métaux et forment des sels peu solubles dans l'eau.⁽¹⁵⁾

La formation de complexes avec des métaux d est aisée: la 8-hydroxyquinoléine déprotonnée forme un ligand chélatant monoanionique combinant un atome d'oxygène dur et un atome d'azote plus mou. De nombreux exemples ont été publiés.^(16, 17)

Deux familles de complexes ont été particulièrement étudiées: des complexes d'Aluminium pour leur propriétés électroluminescentes⁽¹⁸⁻²²⁾ et des complexes de lanthanides émettant dans le proche infrarouge (Néodyme, Erbium, Ytterbium).⁽²³⁻³⁰⁾

Récemment, *van Deun et al.* ont publié la synthèse de complexes de lanthanides par la 8-hydroxyquinoléine présentant différentes stoechiométries.⁽²⁴⁾ En effet, il s'est avéré que l'ajout de trois équivalents de dérivés de la 8-hydroxyquinoléine sur un équivalent de lanthanide en vue de la formation d'un complexe neutre conduisait en réalité à un mélange de différentes espèces (Figure II-2).

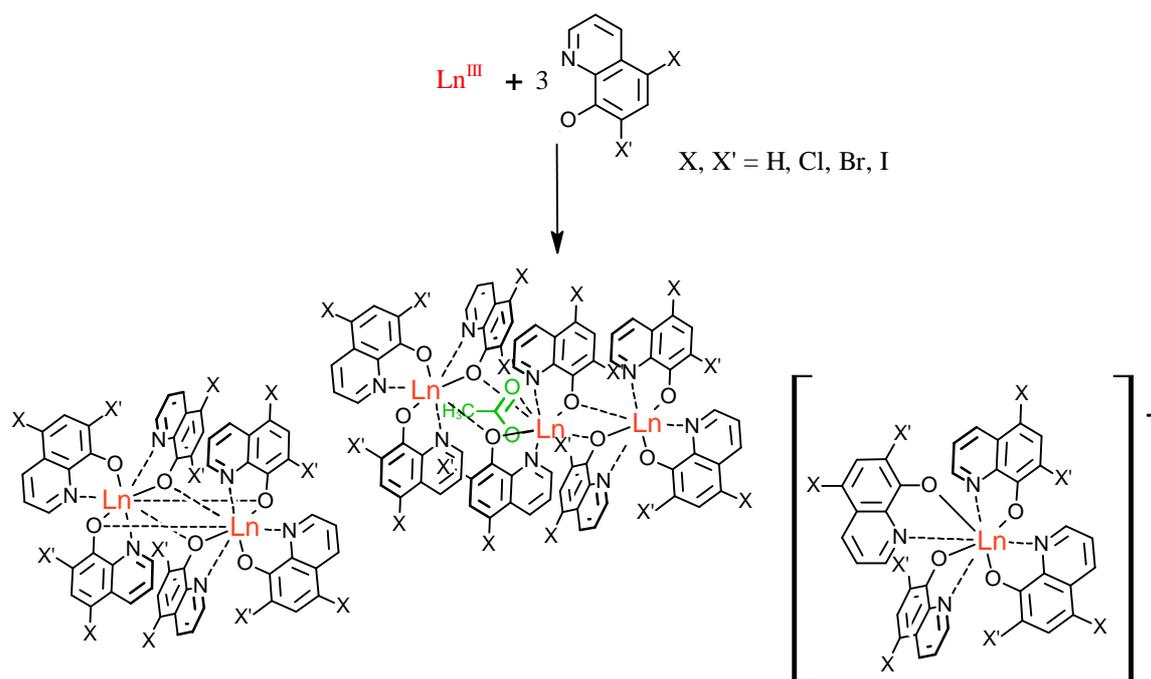


Figure II-2: Produits formés lors de l'ajout de 3 équivalents de 8-hydroxyquinoléine sur 1 équivalent de lanthanide

Pour former l'espèce tetrakisquinoléine, les conditions optimales semblent être l'utilisation de quatre équivalents du sel de Sodium de la 8-hydroxyquinoléine avec un équivalent de chlorure de lanthanide dans l'éthanol (Figure II-3).

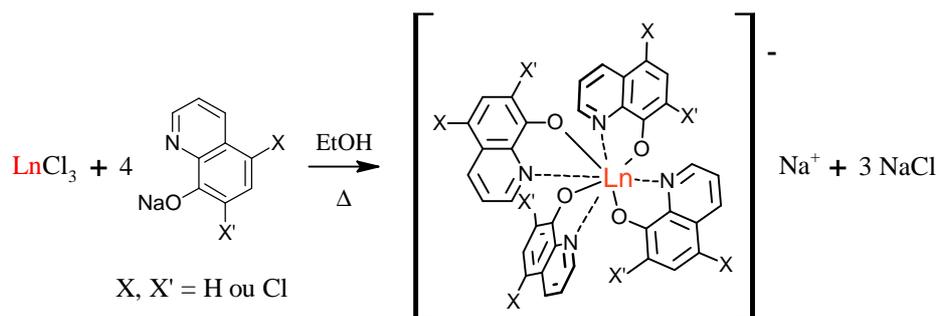


Figure II-3: Synthèse optimisée du complexe tetrakisquinoléine

1.3. Métallation des porphyrines

Le macrocycle porphyrinique présente en son centre quatre atomes d'azote, dont deux sont hybridés sp^3 et portent un atome d'hydrogène. La déprotonation de la cavité porphyrinique forme un ligand tétradentate, dianionique dont quatre doublets pointent vers le centre de la porphyrine, idéal pour la complexation d'un ion métallique.

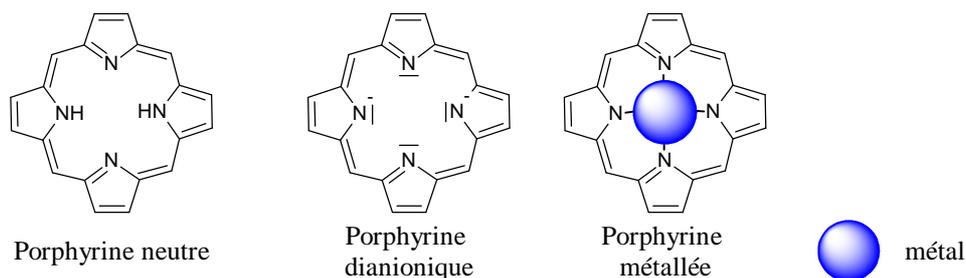


Figure II-4: La porphyrine, un ligand tétradentate

Les propriétés des métalloporphyrines dans les systèmes biologiques sont bien souvent dépendante du métal présent dans la cavité. Ainsi la métallation des composés tétrapyrrolique a été très étudiée.⁽³¹⁻³⁴⁾

Design and Interface Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com). <http://www.ptable.com/>

Figure II-5: Eléments introduits dans la cavité porphyrinique. Les porphyrines coordonnant les éléments grisés n'ont pas été décrites.

Les porphyrines peuvent accueillir en leur cœur la majorité des éléments métalliques de la classification périodique et différentes méthodes ont été mises au point pour l'introduction du métal dans cette cavité.

1.3.1. Métallation des porphyrines par un métal du bloc d

Les porphyrines sont particulièrement adaptées à la coordination de métaux de transition du bloc d. Malgré son aromaticité, la porphyrine conserve une certaine flexibilité, et peut être déformée en fonction de la taille de l'ion métallique inséré. Ainsi, la distance entre un atome d'azote et le centre de la cavité non métallée est de l'ordre de 2,05 Å, mais peut varier entre 1,95 et 2,10 Å lors de l'insertion d'un métal.⁽³⁵⁾

Le métal peut adopter une géométrie carrée plane, pyramidale à base carrée ou pseudo octaédrique en fonction du nombre de ligands coordonnés en positions axiales du métal.⁽³⁶⁾ (Figure II-6).

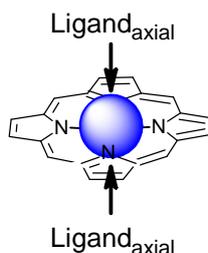


Figure II-6: Coordination axiale des porphyrines métallées

Une méthode de métallation classique et applicable à la majorité des métaux d est l'utilisation de l'acétate du métal que l'on souhaite insérer, dans l'acide acétique (Figure II-7):^(37, 38)

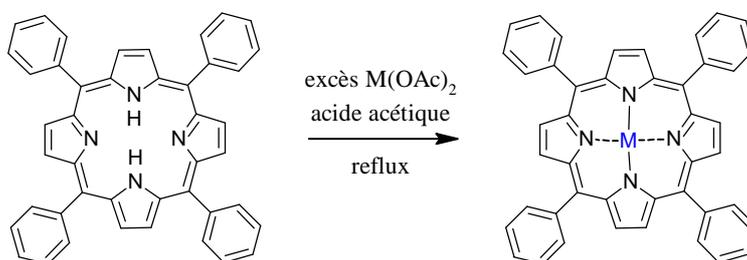


Figure II-7: Métallation d'une porphyrine

La présence simultanée d'acétate et d'acide acétique permet de tamponner le milieu.

Il est également possible d'utiliser d'autres solvants tels que la pyridine, la DMF ou un mélange chloroforme/méthanol avec ou sans chauffage.

Un anion autre que l'acétate peut également être employé. Dans ce cas, une base encombrée telle que la 2,6-lutidine est ajoutée au milieu réactionnel afin d'opérer en milieu basique.⁽³⁷⁾

1.3.2. Choix des métaux d

La fonction du dispositif hétérobimétallique visé est la sensibilisation d'un lanthanide émettant dans le domaine du proche infra-rouge par une métalloporphyrine. Le choix du métal d est donc crucial puisqu'il détermine l'énergie et la nature des états excités de l'antenne.

Le mécanisme proposé jusqu'à présent pour le transfert énergétique entre une porphyrine et un lanthanide implique le passage par un état triplet de la porphyrine.^(39, 40) La métallation de celle-ci par un atome lourd devrait favoriser le croisement intersystème au niveau de la porphyrine et donc le transfert énergétique entre le chromophore et le lanthanide.

Des études systématiques des propriétés photophysiques des métalloporphyrines ont été menées par *Harriman*⁽⁴¹⁻⁴³⁾ et *Gouterman*.⁽⁴⁴⁾ Elles nous ont conduites à sélectionner le Zinc, le Palladium et le Platine comme métaux d à insérer dans la porphyrine.

En effet, dans le cas des porphyrines non métallées et des porphyrines de Zinc, les états excités peuplés sont de type singulet et sont parmi les niveaux énergétiques les plus haut accessibles avec une porphyrine. Ainsi *Sauvage et al.* ont utilisé des porphyrines de Zinc comme donneur dans une triade⁽⁴⁵⁾ ainsi que *De Cola et al.* dans un système porphyrine-fullérène.⁽⁴⁶⁾ L'insertion du Zinc dans la cavité de la porphyrine est relativement aisée,⁽³⁷⁾ et peut être réalisée à température ambiante.

Concernant les porphyrines de Palladium et de Platine, les états excités peuplés des sont plus bas en énergie et de type triplet.

Dans tous les cas (porphyrine base libre ou métallée au Zinc, Palladium ou Platine), l'état excité peuplé peut conduire à une désexcitation radiative et son niveau énergétique est supérieur au niveau des états excités des lanthanides ce qui permet un transfert énergétique de la porphyrine vers le lanthanide. Les porphyrines de Platine sont électroluminescentes⁽⁴⁷⁾ et pourraient conduire à un complexe hétérobimétallique lui aussi électroluminescent. De manière générale, les métalloporphyrines de métal d8 sont stables mais leur synthèse nécessite souvent des conditions drastiques.^(36, 48)

Un dernier critère que nous avons considéré est l'utilisation d'un métal qui adopte préférentiellement la géométrie carrée plane dans la porphyrine afin d'éviter d'encombrer

l'espace entre la porphyrine et le lanthanide par un ligand axial. Ceci est le cas des métaux du groupe 10.⁽³⁶⁾

Toutes ces considérations nous ont conduit à favoriser la métallation de la cavité porphyrinique de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ par le Palladium et le Platine et dans une moindre mesure par le Zinc.

1.3.3. Méthodes pour la métallation au Palladium et au Platine décrites dans la littérature

Les complexes entre porphyrines et métaux du groupe 10 (Ni, Pd, Pt) au degré d'oxydation +II conduisent à la formation d'espèces neutres pour lesquelles la géométrie de coordination du métal est carrée plane. Ces complexes sont stables puisque la taille des cations est particulièrement adaptée à la cavité porphyrinique, en particulier ces métalloporphyrines sont stables en milieu acide. Ainsi, le Nickel a été employé pour protéger les atomes d'azote de la porphyrine comme il a été montré par *Dolphin et al.*⁽⁴⁹⁾ ou encore *Crossley et al.*⁽⁵⁰⁾ La méthode générale de métallation de porphyrines faisant appel à un mélange chloroforme-méthanol et à l'acétate du métal est envisageable pour le Nickel et le Palladium. Cependant d'autres méthodes conduisent en général à de meilleurs rendements dans le cas des métaux d8.

La porphyrine et un excès de MCl_2 (M=Pd ou Pt) sont chauffés au reflux d'un solvant à haut point d'ébullition tel que la DMF (150°C) ou le benzonitrile (190°C) (Figure II-8). Outre leur point d'ébullition élevé, ces solvants sont suffisamment coordinants pour casser les polymères initiaux de MCl_2 (M=Pd ou Pt) particulièrement insolubles (Figure II-9).⁽⁵¹⁾ Les durées de réaction sont de plusieurs heures et les rendements varient entre 50 et 80% en fonction de la porphyrine.⁽⁵²⁻⁵⁵⁾

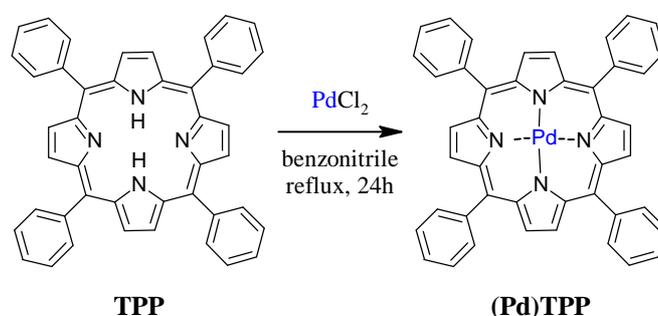


Figure II-8: Métallation au Palladium au reflux du benzonitrile

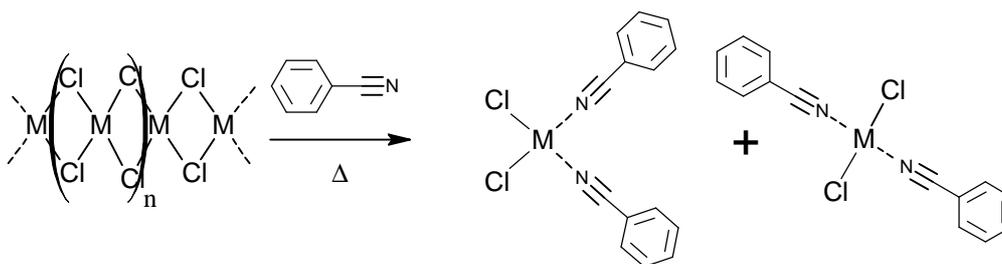


Figure II-9: Synthèse de complexes bis benzonitrile bis chloro, pour $M = Pd$ ou Pt

Récemment, *Leadbeater et al.*⁽⁴⁸⁾ ont décrit une méthode de métallation plus rapide: la réaction est effectuée dans la pyridine à 180°C, sous micro-ondes en présence de trois équivalents d'acétylacétonate du métal. Pour le Palladium, les conditions optimales conduisent à la métallation quantitative de la **TPP** en 15 minutes (Figure II-10):

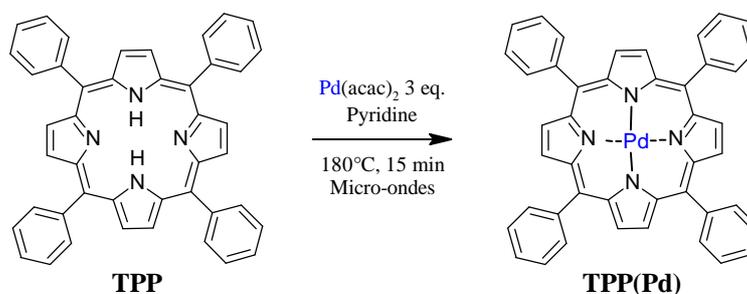


Figure II-10: Métallation de la **TPP** au Palladium

Une troisième possibilité est l'utilisation du palladium comme matrice lors de la formation de la porphyrine. Cette méthode a été décrite par Lindsey⁽⁵⁶⁾. La condensation de deux acyldipyrrométhanés conduit à la porphyrine de palladium (Figure II-11):

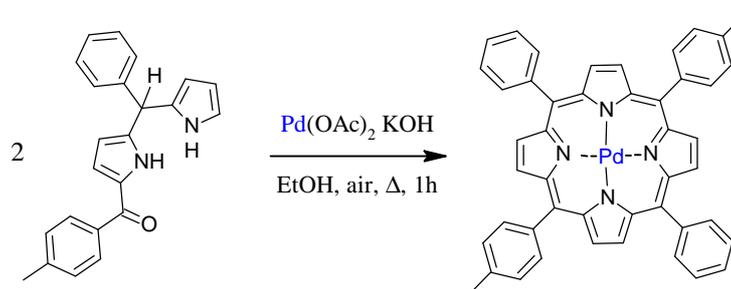


Figure II-11: Utilisation du Palladium comme matrice

L'utilisation de cette dernière méthode n'est cependant pas possible dans notre cas puisque les fonctions amino de la porphyrine visée: $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{NH}_2)_4$ réagiraient avec les acyldipyrrométhanés. Ainsi, nous nous sommes concentrés sur les autres méthodes.

1.3.4. Méallation des porphyrines par un métal du bloc f

Les porphyrines ne semblent pas adaptées à la coordination de lanthanides. Le site de coordination de ces ligands tétradentates est constitué de quatre azotes alors que les lanthanides sont considérés comme des cations durs. De plus, la cavité porphyrinique est trop étroite pour y insérer un cation Ln^{3+} dont le rayon ionique est compris entre 0,8 et 1,1 Å.⁽⁵⁷⁾

Malgré cela, de nombreux complexes ont été décrits.⁽³²⁾ Nous distinguerons deux catégories: d'une part, les complexes constitués d'une porphyrine et d'un lanthanide et, d'autre part, les complexes mettant en jeu deux porphyrines autour d'un lanthanide.

1.3.4.1. Complexes monoporphyriniques P(Ln)

L'obtention d'un complexe neutre de type porphyrine-Lanthanide nécessite la présence d'un ligand monoanionique qui est généralement lié en position axiale du lanthanide.⁽³²⁾

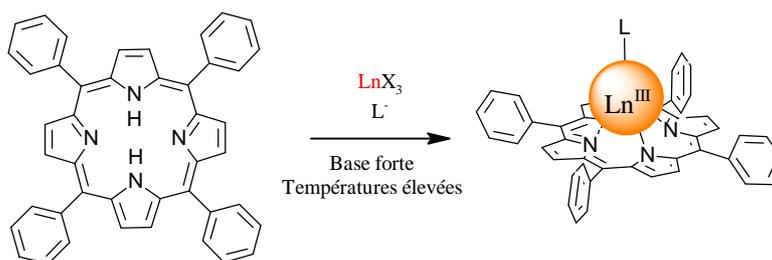


Figure II-12: Complexe porphyrine/Lanthanide 1/1

La synthèse de tels complexes fait en général intervenir des températures élevées et est réalisée dans des solvants tels que l'imidazole fondu⁽³²⁾ ou le trichlorobenzène.^(7, 32) Le sel utilisé est l'acétylacétonate du lanthanide.

Une méthode alternative en deux étapes a été développée. La porphyrine est déprotonnée à l'aide d'une base forte (telle que $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$) afin de générer le complexe de lithium (Figure II-13).^(31, 32, 58) Celui-ci réagit avec le chlorure de lanthanide dans une deuxième étape.

Par la suite, cette méthode a été adaptée aux porphyrines d'Yttrium et de Lutétium avec dans ce cas l'utilisation du sel $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ qui permet d'éviter le passage par l'intermédiaire lithié.⁽⁵⁸⁾ Le ligand en position axiale peut alors être aisément substitué par un ligand de nature variable: halogénure,⁽⁵⁹⁾ acétylacétonate,⁽⁷⁾ hydro-tris(pyrazolyl)borate.^(39, 60)

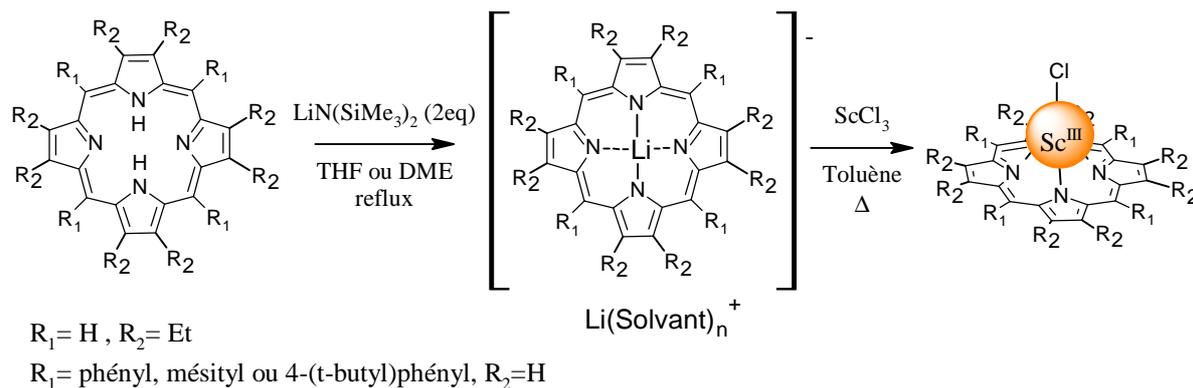


Figure II-13: Métallation par le Scandium via le sel de Lithium de la porphyrine

Les lanthanides sont généralement octacoordinés. Un lanthanide dans une porphyrine complète alors sa sphère de coordination avec des molécules de solvant ou d'eau. Ceci a pour conséquence une forte diminution de la luminescence du lanthanide.

L'interaction entre le porphyrinate et l'ion Ln^{3+} est de nature ionique et décroît donc lorsque la taille de l'ion augmente. Les lanthanides légers (donc plus gros) sont liés moins fortement à la porphyrine. Un exemple est donné par Wong *et al.*^(39, 60) lors de l'étude d'une série de complexes monoporphyriniques coiffés d'une unité hydro-tris(pyrazolyl)borate (Figure II-14):

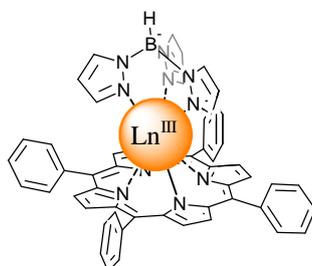


Figure II-14: Complexe monoporphyrinique coiffé

Dans le cas de l'Erbium et de l'Ytterbium, le complexe intermédiaire de type: Porphyrine- $\text{Ln}-3(\text{H}_2\text{O})-\text{Cl}$ est stable et a pu être cristallisé.⁽⁵⁹⁾ Le complexe coiffé est formé dans une deuxième étape. Le complexe intermédiaire contenant du Néodyme s'est avéré instable et très facilement hydrolysable. La synthèse du composé coiffé nécessite donc des conditions parfaitement anhydres et est réalisée en une seule étape.⁽³⁹⁾

1.3.4.2. Complexes de type "sandwich" $\text{P}_2(\text{Ln})$

Dans ce type de complexe, le lanthanide est coordonné par deux ligands tétrapyrrolique (porphyrine ou phtalocyanine). Les complexes "double decker" (Figure II-15 A) sont constitués d'un lanthanide et de deux ligands et les complexes de type "triple decker" (Figure II-15 B) sont des entités formées par deux lanthanides et trois ligands.

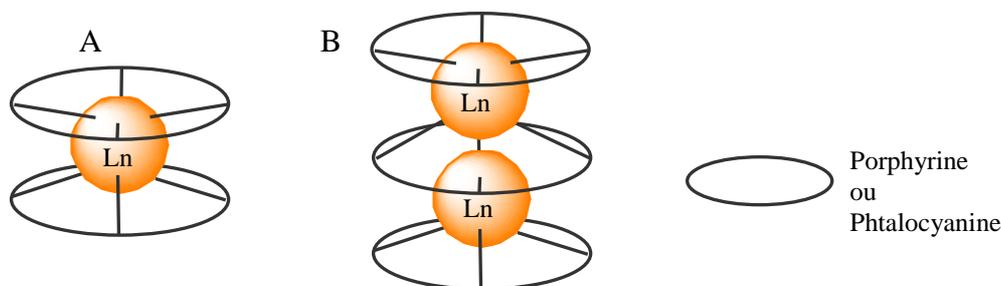


Figure II-15: Complexes de type double decker (A) et triple decker (B)

Les complexes hétéroleptiques constitués de porphyrines et de phtalocyanines ont été largement étudiés.^(61, 62) le rapprochement des deux systèmes aromatiques lors de la coordination d'un même lanthanide induit des propriétés nouvelles comme par exemple l'électrochromisme. La synthèse de ce type de composés est difficile: la méthode généralement décrite met en jeu l'acétylacétonate du lanthanide et est réalisée au reflux d'un solvant à haut point d'ébullition tel que le 1,2,4-trichlorobenzène ou encore le 1-chloronaphtalène.⁽⁶¹⁾

L'un des premiers exemples de composé de type "double decker" mettant en jeu un lanthanide et deux porphyrines a été publié par *Weiss-De Cian et al.*⁽⁷⁾

Un exemple original de complexe de type $P_2(Ln)$ a été décrit par *Shinkai et al.* (Figure II-16).⁽⁶³⁾ Dans ce cas, le lanthanide joue un rôle mécanique. Le système consiste en un ion Cérium (IV) coordonné par deux *méso*-tétra(4-pyridyl)porphyrines. Le Cérium joue le rôle de pivot et les deux porphyrines peuvent tourner l'une par rapport à l'autre. Cette rotation peut être stoppée par ajout de diacides carboxyliques et former une espèce chirale (Figure II-16).

Dans un complexe de Cérium (IV) analogue, la rotation est accélérée lors l'ajout de cations Ag^+ qui s'intercalent entre les porphyrines et les éloignent l'une de l'autre.^(64, 65)

Ces exemples mettent en évidence la nature ionique et la "flexibilité" de la liaison Cérium – Porphyrine ainsi que l'absence d'influence du champ de ligand.

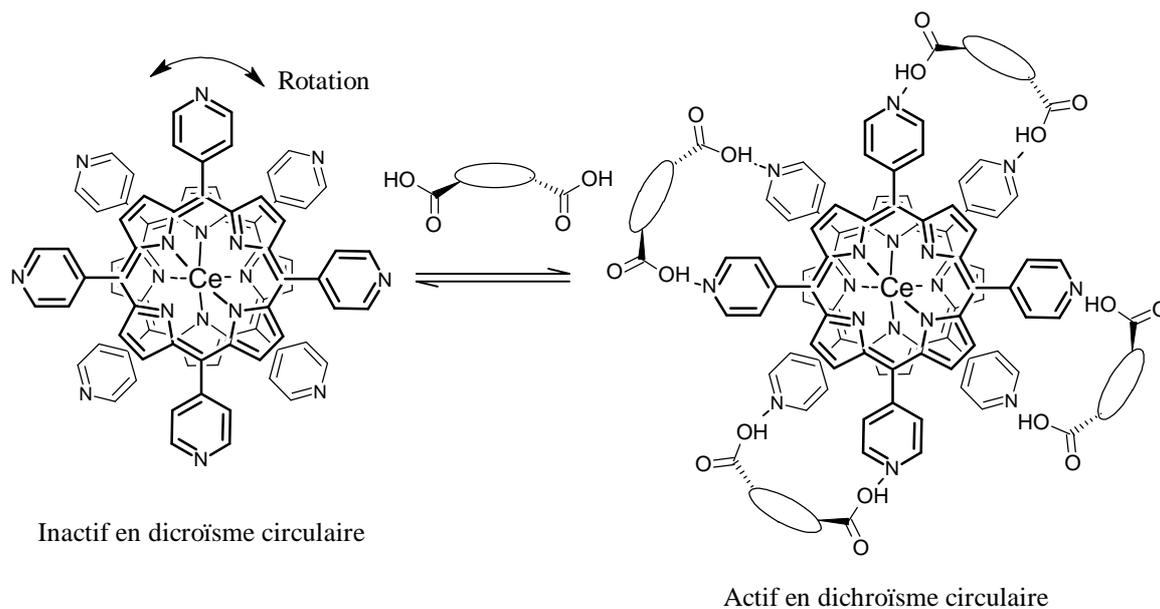


Figure II-16: Exemple utilisant le Cérium (IV) comme pivot, la rotation est stoppée par ajout de diacide

1.4. Stratégie de métallation

Notre objectif est de métaller sélectivement la porphyrine par un métal d (Zinc (II), Palladium (II) ou Platine (II)) et les quinoléines par un lanthanide.

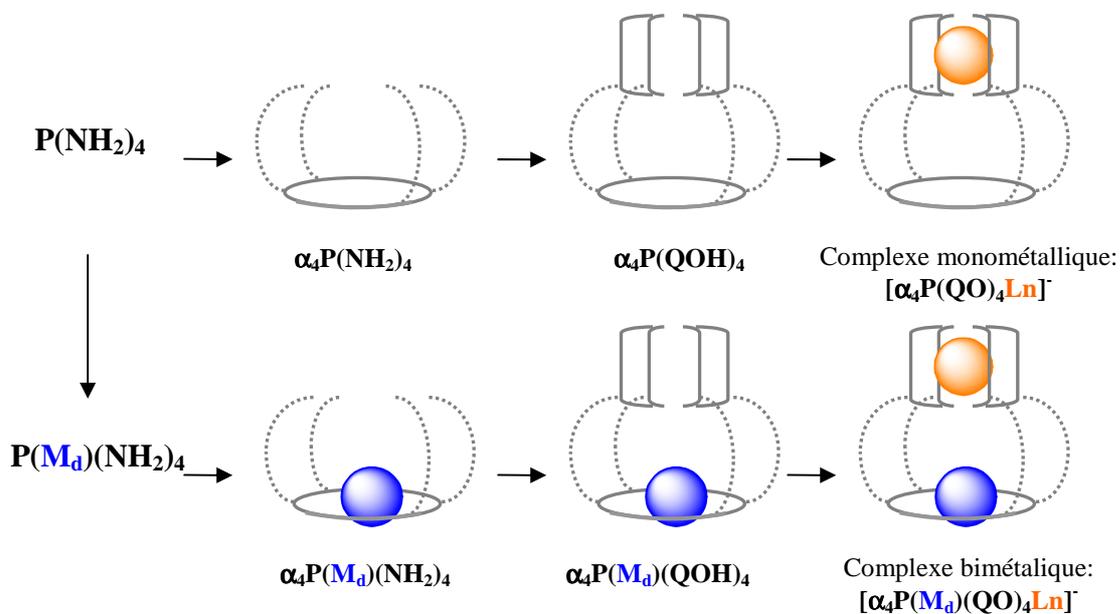
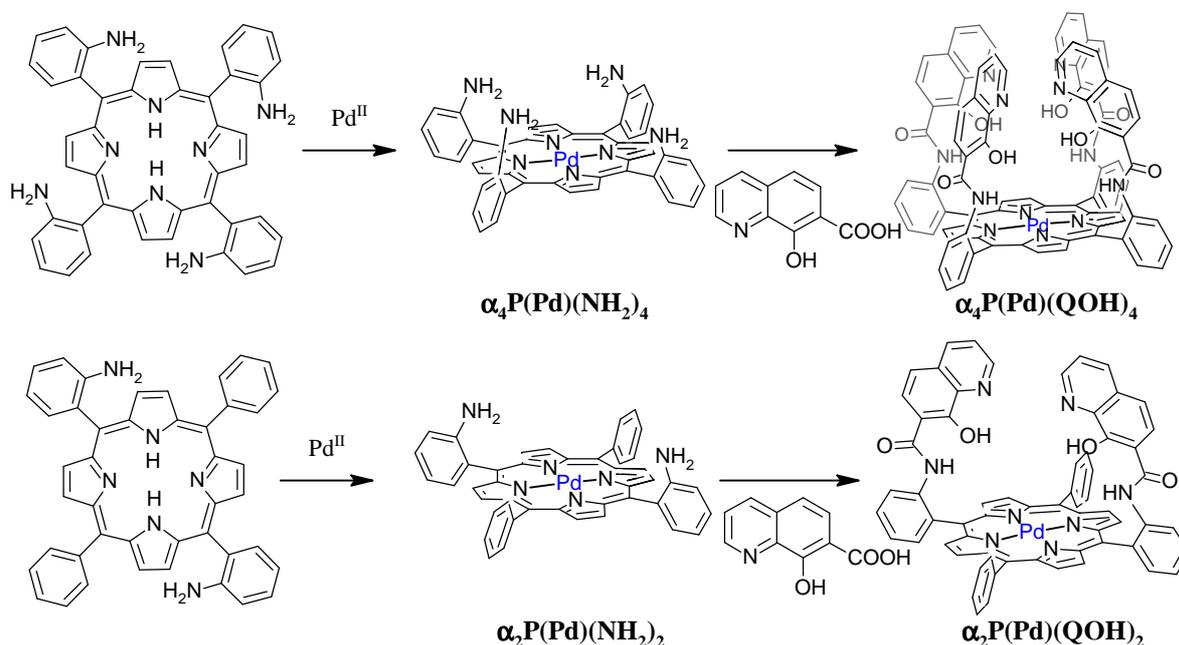


Figure II-17: Stratégie de métallation

Les fonctions 8-hydroxyquinoléines sont déprotonnées dans les conditions basiques employées lors de la métallation de porphyrines par un métal d. L'insertion du métal d au niveau du ligand $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ peut donc engendrer différents complexes polymétalliques. Afin d'éviter cette compétition, nous avons envisagé le schéma de synthèse suivant (Figure II-17) dans lequel l'insertion du métal d dans la porphyrine est effectuée avant le greffage des bras.

L'insertion du lanthanide entre les quinoléines doit être réalisée dans des conditions douces afin d'éviter la métallation de la cavité porphyrinique par le métal f.



Cette stratégie a été appliquée à la synthèse des porphyrines $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ et $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ qui nécessitent donc la synthèse préalable des porphyrines $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{NH}_2)_4$ et $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{NH}_2)_2$ (Figure II-18).

2. SYNTHÈSE DE $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ ET $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$

2.1. Métallation des porphyrines $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ et $\alpha_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ au palladium

2.1.1. Métallation $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$

Différents essais ont été effectués sur le mélange d'atropoisomères $\text{P}(\text{NH}_2)_4$.

La première méthode testée est adaptée de la métallation du mélange $\text{P}(\text{NH}_2)_4$ par l'acétate de Nickel: un excès d'acétate de Palladium (1,5 équivalent) et le mélange d'atropoisomères sont chauffés au reflux de la DMF.

Un précipité noir insoluble dans les solvants organiques usuels est observé et la porphyrine non métallée reste présente sur le spectre UV-visible de la solution. Après enrichissement du mélange en atropoisomère α_4 en utilisant la méthode décrite par *Lindsey*,⁽⁶⁶⁾ la porphyrine $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{NH}_2)_4$ est séparée des porphyrines base libre et des autres atropoisomères métallés par chromatographie et est isolée avec un rendement de 9%.

La deuxième méthode testée est adaptée de la littérature: le mélange d'atropoisomères $\text{P}(\text{NH}_2)_4$ est chauffé sous micro-ondes dans le toluène ou la pyridine⁽⁴⁸⁾ en présence d'un excès d'acétylacétonate de Palladium (1,5 équivalent). La porphyrine base libre n'est plus visible par CCM (SiO_2 , dichlorométhane-méthanol, 98-2). Le mélange réactionnel est enrichi en atropoisomère α_4 , mais la porphyrine $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{NH}_2)_4$ n'a pu être isolée qu'avec des rendements de l'ordre de 6 à 7%. La majorité de la porphyrine semble avoir formé un composé non identifié ayant précipité durant la réaction.

Finalement, les meilleurs rendements ont été obtenus par chauffage "classique" en utilisant le mélange chloroforme/méthanol et l'acétate de Palladium (Figure II-19).

Une fois le Palladium introduit dans la porphyrine, nous avons enrichi le mélange en atropoisomère α_4 en utilisant la méthode décrite par *Lindsey* (Figure II-19).⁽⁶⁶⁾ Le rendement de cette étape est estimé à environ 60% et la porphyrine $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{NH}_2)_4$ est obtenue avec un rendement global (métallation et atropoisomérisation) de 25%.

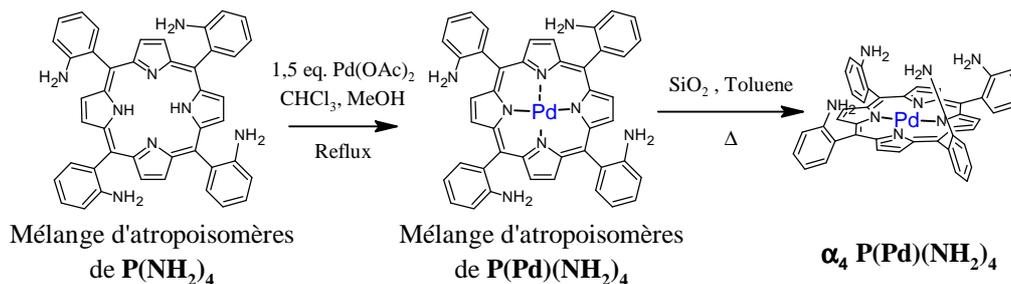


Figure II-19: Métallation du mélange d'atropoisomères de $P(NH_2)_4$ suivi de l'enrichissement en atropoisomère α_4

Quelle que soit la méthode employée, la métallation du mélange d'atropoisomères s'accompagne de la formation d'un précipité noir. Ce solide semble être du Pd^0 qui pourrait résulter d'une réaction secondaire telle que la polymérisation de la porphyrine $P(NH_2)_4$ qui a été décrite dans la littérature.⁽⁶⁷⁾ Des essais ont été menés dans le mélange chloroforme-méthanol avec des sels de palladium moins labiles tels que l'acétylacétonate mais la porphyrine métallée n'a pas été observée par CCM.

2.1.2. Métallation $\alpha_2 P(NH_2)_2$

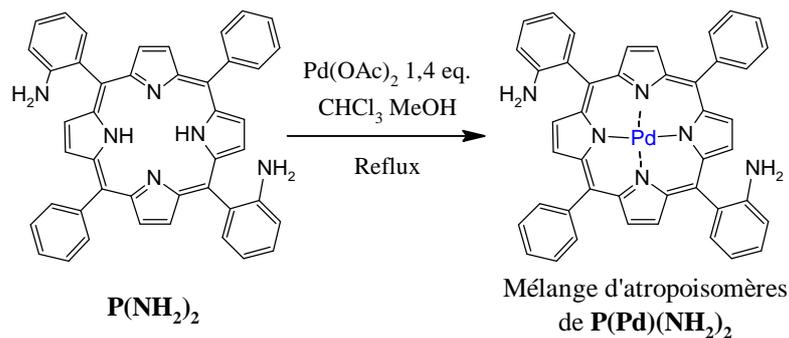
A nouveau, nous avons comparé deux méthodes de métallation.

La métallation dans la pyridine avec l'acétylacétonate de Palladium et un chauffage par micro-ondes⁽⁴⁸⁾ ont conduit à un mélange de porphyrines partiellement métallées malgré l'utilisation de trois équivalents de sel de Palladium. De plus, il n'a pas été possible de séparer ce mélange par chromatographie.

La synthèse de la porphyrine $\alpha_2 P(Pd)(NH_2)_2$ selon la méthode la plus efficace pour les porphyrines tétraamino (acétate de Palladium dans un mélange chloroforme/méthanol) a été réalisée avec un rendement de 19%. La porphyrine non métallée n'est plus visible en CCM alors que seulement 1,4 équivalents de sel de Palladium ont été introduits (Figure II-20).

Dans le cas des porphyrines ne contenant que deux groupes amino, l'étape d'atropoisomérisation n'est pas effectuée puisque la réaction ne forme que deux atropoisomères (dans un rapport de 1-1) qui peuvent être séparés par chromatographie colonne.

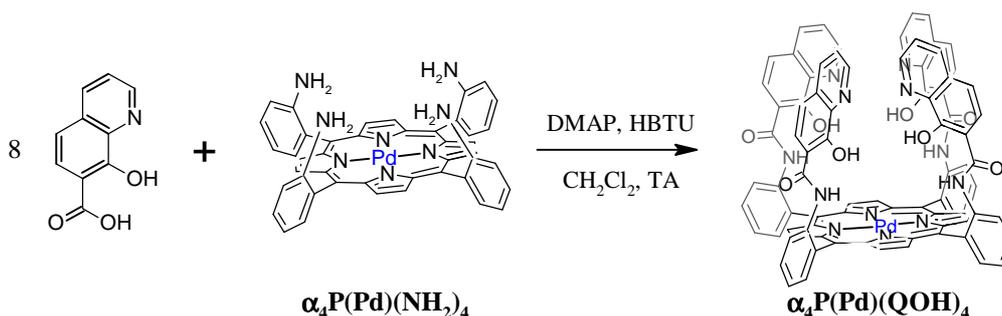
De même que précédemment, un précipité noir insoluble est observé quelle que soit la méthode employée. Ce précipité pourrait à nouveau être du Pd^0 issu de réactions secondaires.

Figure II-20: Métallation de $\text{P}(\text{NH}_2)_2$

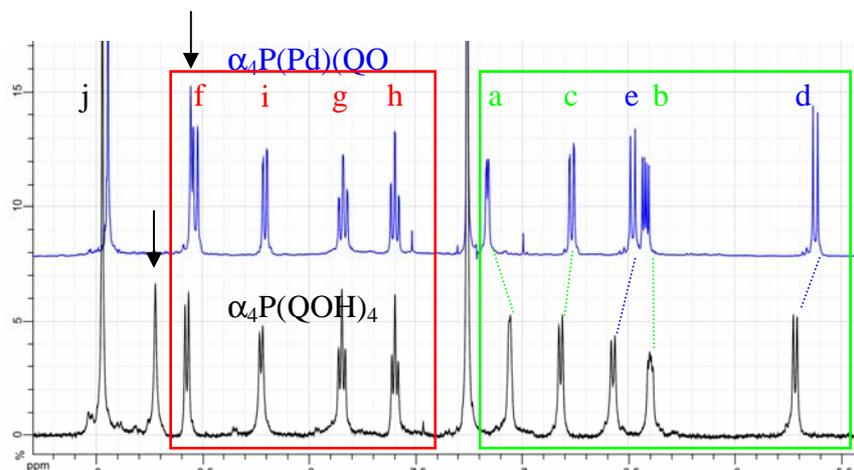
2.1.3. Introduction des groupements 8-hydroxyquinoléine.

2.1.3.1. Synthèse de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$

Les conditions de réaction et de purification mises au point pour la synthèse de la porphyrine non métallée ($\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$) ont à nouveau été employées. Elles ont permis l'obtention de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ avec un rendement de 67% (Figure II-21):

Figure II-21: Couplage des bras quinoléines sur la porphyrine $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{NH}_2)_4$

L'analyse RMN ^1H du produit montre une très forte similitude entre le spectre de la porphyrine base libre et l'analogue métallé (Figure II-22).

Figure II-22: Comparaison des spectres RMN ^1H des ligands $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ en noir et $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ en bleu (CDCl_3 , 400MHz, TA)

En effet, la métallation n'induit aucune variation au niveau des protons H_f , H_g , H_h et H_i (encadré rouge Figure II-23) des phényles en position *méso*, alors que les protons β -pyrroliques (j) sont légèrement blindés. Les signaux correspondant aux protons H_a , H_b , H_c , H_d et H_e de la 8-hydroxyquinoléine (encadré vert Figure II-22) sont eux aussi légèrement déplacés ce qui pourrait indiquer une conformation des bras différente. Le singulet attribué au proton de l'amide (flèche noire Figure II-22) apparaît également blindé dans $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$. Enfin les signaux à -2 ppm sont absents du spectre de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$, ce qui confirme bien la métallation de la cavité.

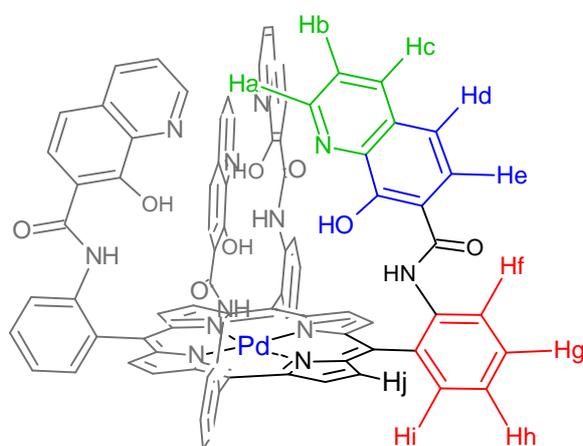


Figure II-23: Attribution des signaux RMN de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$

2.1.3.2. Synthèse de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$

Les conditions identiques à celles employées sur l'analogue base libre $\alpha_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ ont conduit à l'obtention de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ avec un rendement de 80% (Figure II-24).

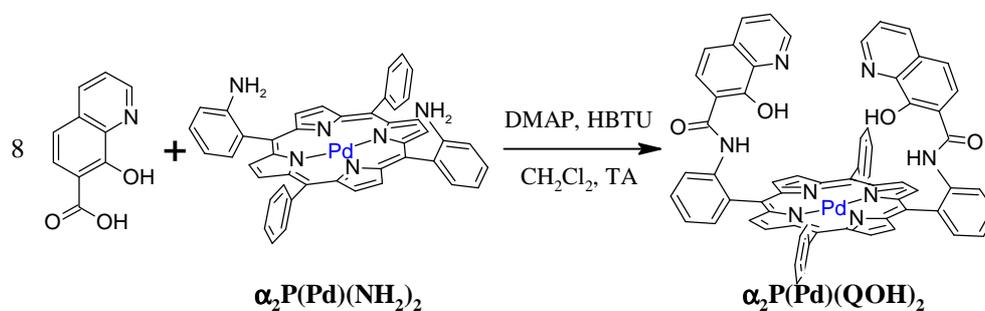


Figure II-24: Synthèse de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$

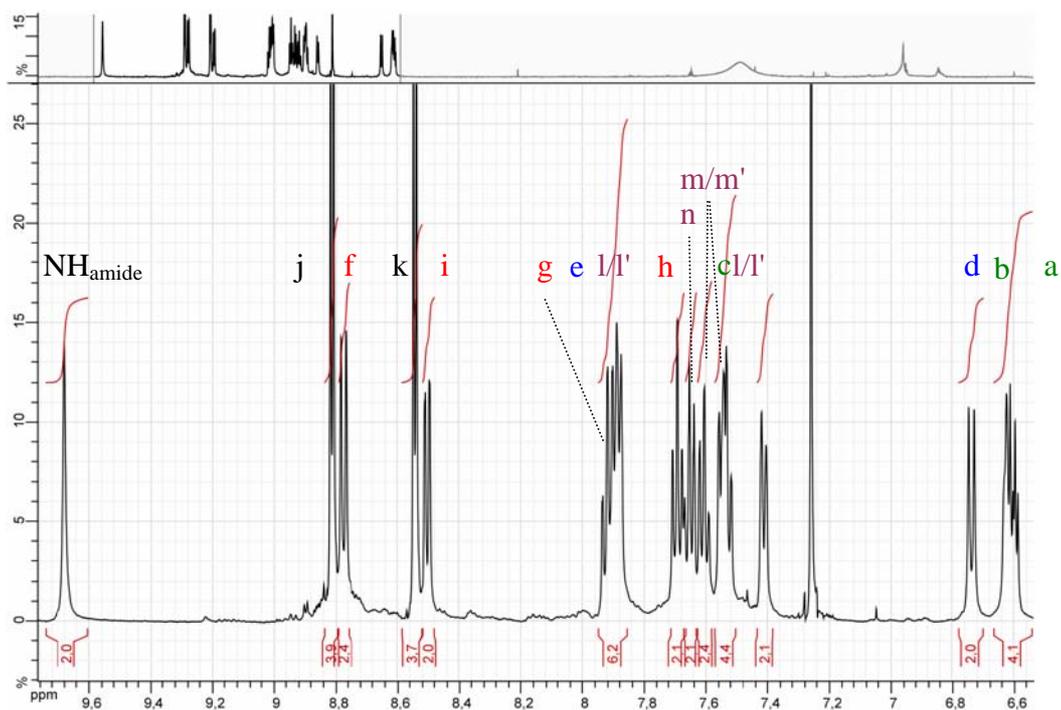


Figure II-25: Spectre RMN ^1H de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ (CDCl_3 , 500 MHz, 275 K)

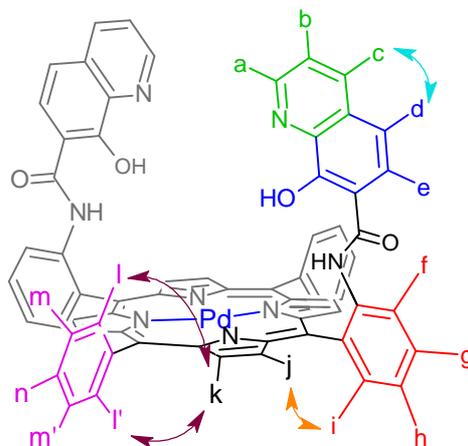


Figure II-26: Attribution des signaux RMN de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$

L'attribution complète du spectre RMN ^1H (Figure II-25) a nécessité une analyse des spectres COSY (Figure II-27) et ROESY (Figure II-28) du composé.

Le spectre COSY (Figure II-27) montre la présence de cinq systèmes de spin isolés: les deux systèmes de la quinoléine (en bleu et en vert), les phényles portant les bras (en rouge), les protons β -pyrroliques (en noir) et les phényles non substitués (en majenta). Il apparaît clairement que les protons H_1 et $\text{H}_{1'}$ ne sont pas équivalents ce qui est en accord avec la symétrie de la molécule.

Le spectre ROESY (Figure II-28) met en évidence les couplages entre les systèmes de spin: ainsi les couplages entre les protons β -pyrroliques H_k et les protons H_l et $H_{l'}$ sont entourés en violet. Les corrélations entre les protons β -pyrroliques H_j et les protons H_i sont entourées d'orange. D'autre part, la corrélation entre les protons H_d et H_c est entourée en bleu (Figure II-28). Enfin, la rotation des groupements phényles induit un échange entre les positions "l" et "l'" ainsi qu'entre "m" et "m' ". Cet échange est visible en ROESY et se traduit par une corrélation de même phase que la diagonale entre les protons H_l et $H_{l'}$ et entre H_m et $H_{m'}$ (pointillés noirs Figure II-28).

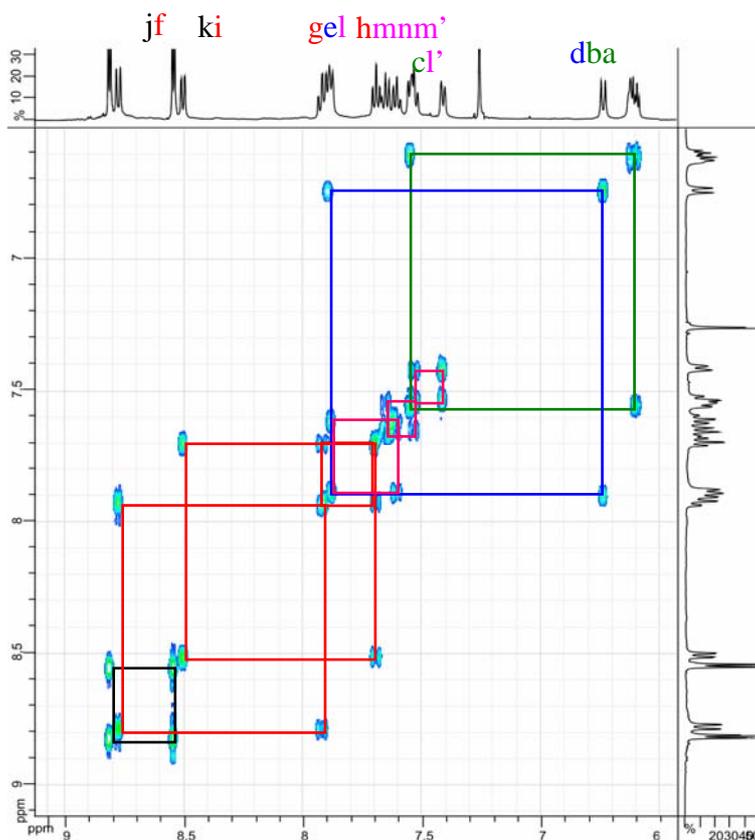


Figure II-27: Spectre COSY de $\alpha_2P(Pd)(QOH)_2$ ($CDCl_3$, 500 MHz, 275 K)

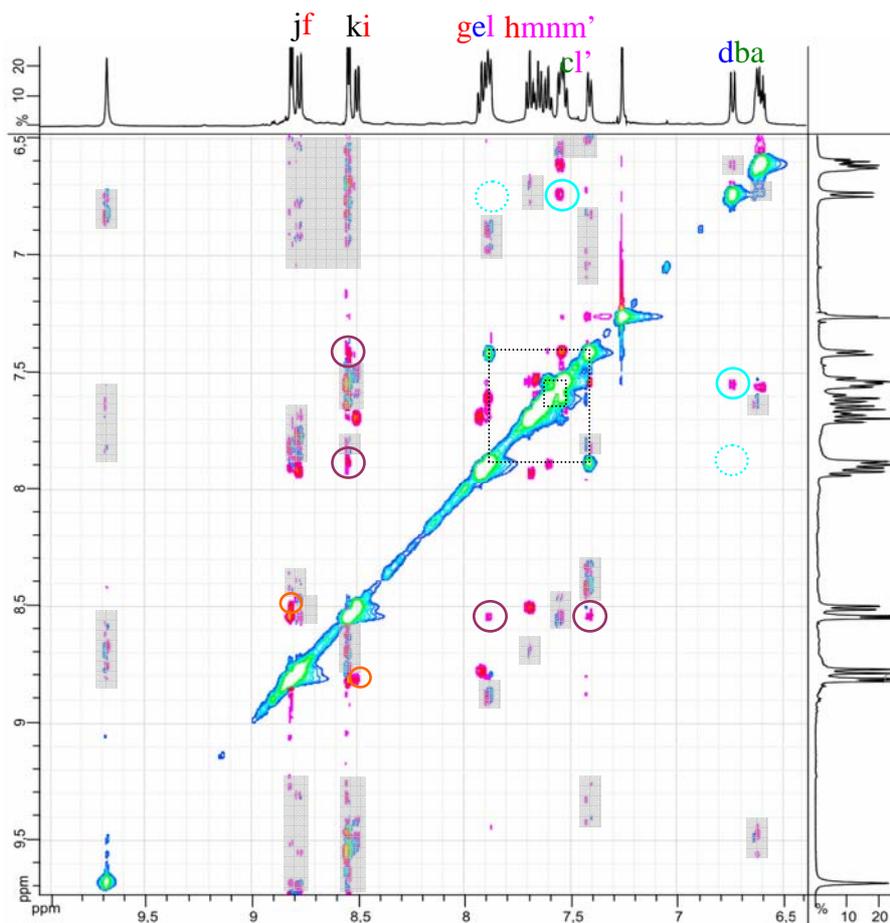


Figure II-28: Spectre ROESY de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ (CDCl_3 , 500 MHz, 275 K)
Les signaux issus du bruit de fond sont grisés

Pour ce complexe, une analyse structurale a également été effectuée à l'état solide. En effet, des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente de CDCl_3 à 4°C (Figure II-29) et analysés par diffraction des Rayon X sur monocristal.

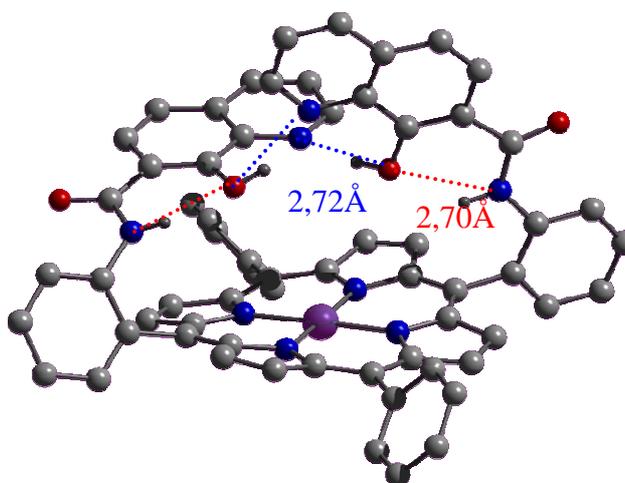


Figure II-29: Structure de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ Par souci de clarté, les molécules de solvants et les atomes d'hydrogène portés par des atomes de carbone ont été omis.

Cette structure confirme la présence de Palladium dans la cavité porphyrinique ainsi que la présence de deux groupes 8-hydroxyquinoléine orientés de façon convergente du même côté du macrocycle.

Le plan porphyrinique est déformé et adopte une conformation de type wave: la déviation maximale des $C_{\beta\text{-pyrrolique}}$ par rapport au plan moyen de la porphyrine est de 0,50 Å. et la déviation maximale des $C_{\text{mésos}}$ de 0,20 Å.

Cette structure met en évidence de nombreuses liaisons hydrogène intramoléculaires :

- la distance $NH_{\text{amide}}-OH_{\text{phénol}}$ à l'intérieur d'un même bras est de 2,70 Å.
- la distance entre le groupement hydroxyle d'un bras et l'azote de la quinoléine de l'autre bras est de 2,72 Å.
- les deux azotes des quinoléines sont à une distance de 3,03Å ce qui est inférieur à la somme de leurs rayons de Van Der Waals.

Ces deux derniers points peuvent s'expliquer par la formation de liaison hydrogène suivant le schéma décrit par *Albrecht et al.* (Figure II-30):⁽⁶⁸⁾

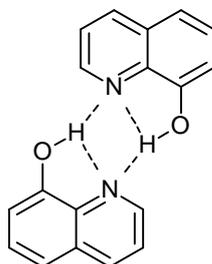


Figure II-30: Formation d'un dimère à l'état cristallin

Il est également à noter que à l'état solide, les deux bras ne sont pas parallèles, mais pratiquement perpendiculaires l'un par rapport à l'autre avec un angle dièdre de 80,7° entre les plans moyens des deux quinoléines (Figure II-31). La rigidité des bras est assurée par les liaisons hydrogène intrabras. Par contre, la rotation reste possible autour des liaisons $C_{\text{phényl}}-N_{\text{amide}}$ et $C_{\text{phényl}}-C_{\text{mésos}}$. Ainsi le bras conserve une certaine flexibilité.

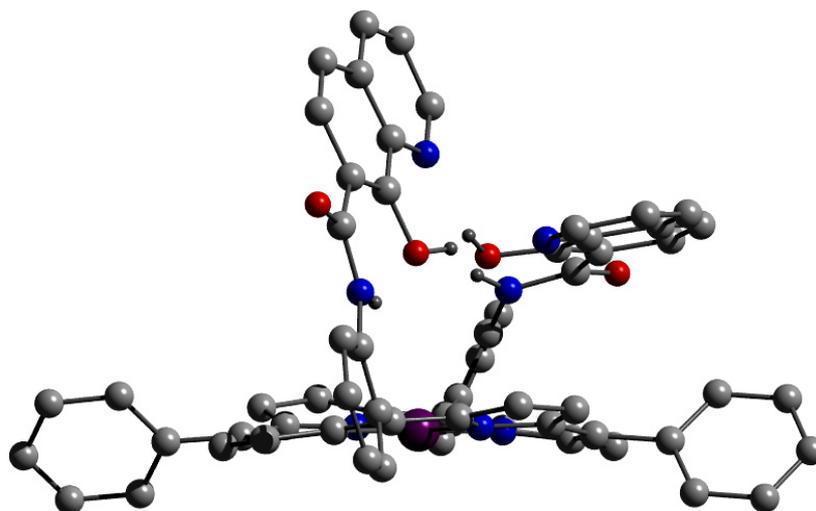


Figure II-31: Structure de $\alpha_2P(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ vue de profil

2.2. Métallation des porphyrines par le Zinc et le Platine

2.2.1. Métallation au Zinc

La réaction de métallation au Zinc ne nécessite pas de température élevée, elle est donc réalisée directement sur l'atropoisomère α_4 en présence d'un excès d'acétate de Zinc.

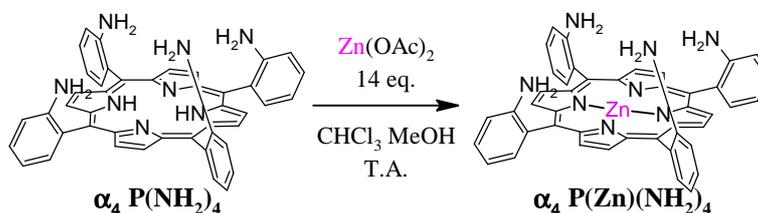


Figure II-32: Synthèse de $\alpha_4P(\text{Zn})(\text{NH}_2)_4$

Le produit est purifié par chromatographie sur alumine basique et la porphyrine métallée a été isolée avec un rendement de l'ordre de 70%.

L'analyse RMN ^1H du produit obtenu montre des signaux larges et blindés par rapport aux spectres des porphyrines base libre et métallée au Palladium (Figure II-33). Cela peut être expliqué par l'agrégation des porphyrines, soit par l'intermédiaire de la coordination axiale des fonctions amino sur le Zinc de porphyrines adjacentes (Figure II-34 A), soit par π stacking (Figure II-34 B).

Ce type d'agrégation est connu pour la porphyrine de Zinc^(36, 69, 70) et l'ajout d'un ligand azoté compétitif conduit à des signaux fins. Ainsi l'ajout d'imidazole à une solution de

$\alpha_4\text{P}(\text{Zn})(\text{NH}_2)_4$ dans CDCl_3 conduit effectivement à une augmentation de la résolution du spectre RMN ^1H (Figure II-33).

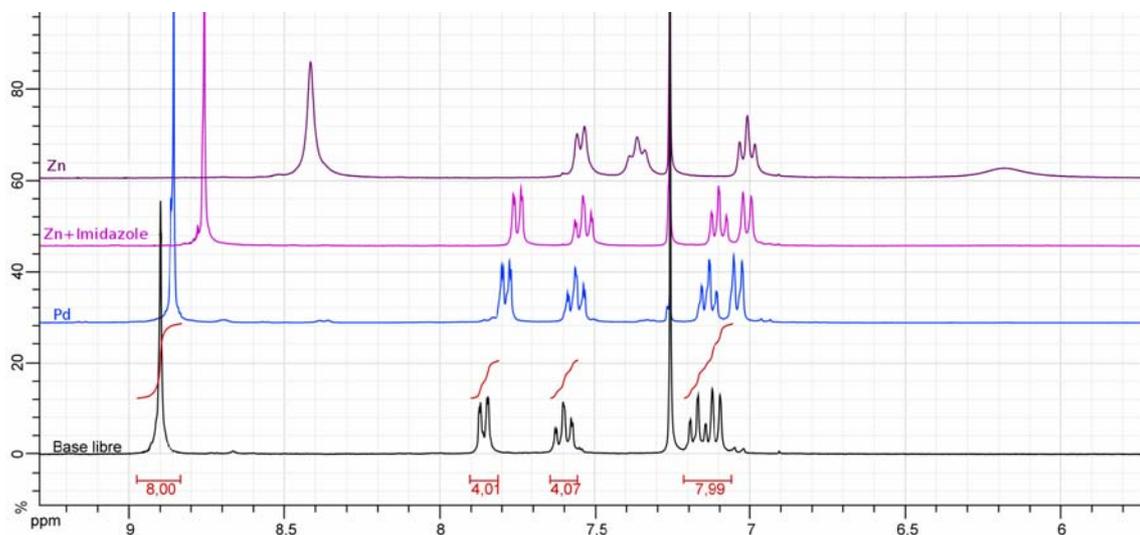


Figure II-33: Comparaison des spectre ^1H des porphyrines $\alpha_4\text{P}(\text{M})(\text{NH}_2)_4$, $\text{M} = 2\text{H}, \text{Pd}, \text{Zn}, \text{Zn-imidazole}$

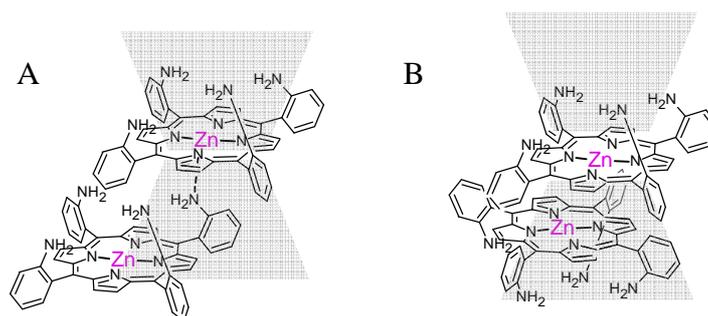


Figure II-34: Agrégation de $\alpha_4\text{P}(\text{Zn})(\text{NH}_2)_4$ par coordination axiale (A) ou par π stacking (B)

2.2.2. Synthèse de $\alpha_4\text{P}(\text{Zn})(\text{QOH})_4$

Les conditions réactionnelles mises au point pour l'introduction des 8-hydroxyquinoléines sur les porphyrines $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ et $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{NH}_2)_4$ ont à nouveau été employées (Figure II-35):

Malheureusement, l'analyse RMN ^1H du produit obtenu montre une démétallation partielle de la porphyrine et la formation de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$. Il n'a pas été possible de séparer les deux porphyrines.

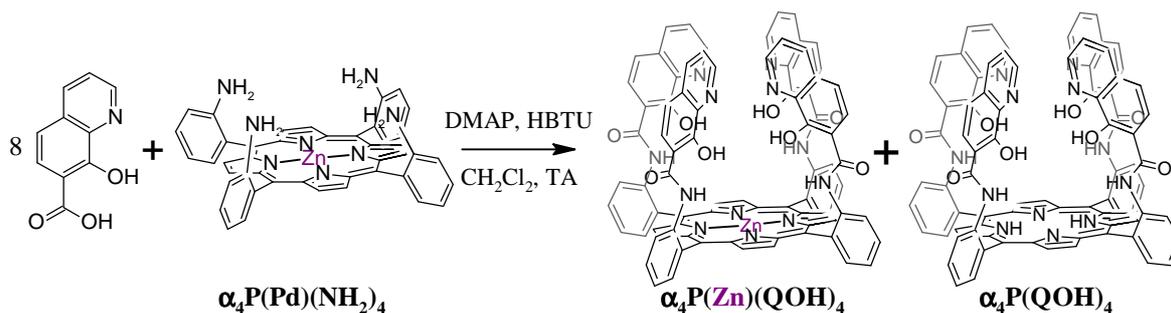


Figure II-35: Synthèse de $\alpha_4\text{P}(\text{Zn})(\text{QOH})_4$ et démétallation partielle

2.2.3. Métallation au Platine

La métallation au Platine est plus difficile que la métallation au Palladium.⁽⁴⁸⁾ Différents essais ont été menés en utilisant les conditions décrites dans la littérature et en adaptant les méthodes utilisant le benzonitrile⁽³⁷⁾ ou les micro-ondes⁽⁴⁸⁾ (Figure II-36).

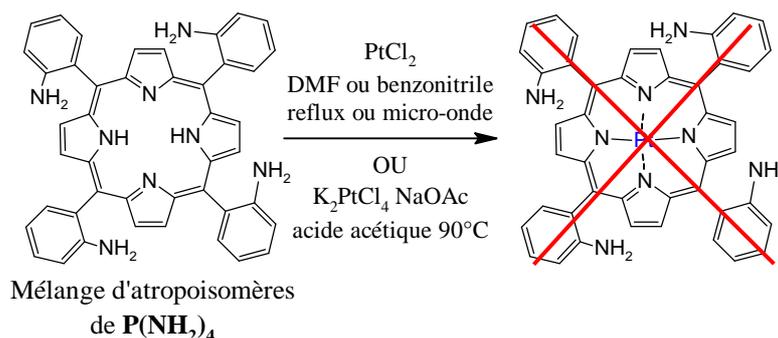


Figure II-36: Tentatives de métallation au Platine

L'utilisation des micro-ondes n'a pas permis l'insertion du Platine dans la cavité porphyrinique. Les porphyrines base libre ainsi que des produits secondaires sont visibles sur CCM.

La métallation dans le benzonitrile à reflux a conduit à la formation d'un mélange de composés non identifiés contenant des porphyrines base libre selon le spectre UV et les plaques CCM. Les autres produits n'ont pas pu être identifiés.

Un dernier essai a été effectué en adaptant une méthode décrite dans la littérature.⁽⁷¹⁾ La porphyrine en solution dans l'acide acétique est mise en présence de deux équivalents d'acétate sodium et d'un équivalent du sel de Platine (K_2PtCl_4) en solution dans l'eau. Le milieu devient vert et un précipité se forme lors de l'ajout de la solution de Platine. Les spectres UV ne montrent aucune trace de porphyrine métallée.

3. METALLATION DES QUINOLEINES PAR UN LANTHANIDE

Nous disposons à présent d'une famille de ligands non métallés ($\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$, $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ et PhQOH) ou monométalliques ($\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ et $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$) qui, après introduction d'un lanthanide, devraient conduire à des complexes monométalliques ou bimétalliques potentiellement luminescents.

La grande variété de complexes pouvant être synthétisés lors de la métallation des quinoléines par un lanthanide nous a incité à utiliser dans un premier temps la méthode développée par *van Deun*^(23, 24) pour générer un complexe de type $[\text{Ln}(\text{Quinoléine})_4]^-$.

La mise au point des conditions de métallation a été réalisée avec l'Yttrium et le Lanthane qui ne sont pas luminescents, mais qui permettent une étude RMN des produits formés.

3.1. Métallation de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ par un lanthanide en suivant la méthode décrite dans la littérature

Dans un premier temps, nous avons appliqué exactement la méthode décrite par *van Deun*^(23, 24) au ligand $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ (Figure II-37). De plus, nous avons utilisé l'Yttrium car il est diamagnétique et permet l'étude RMN du produit obtenu.

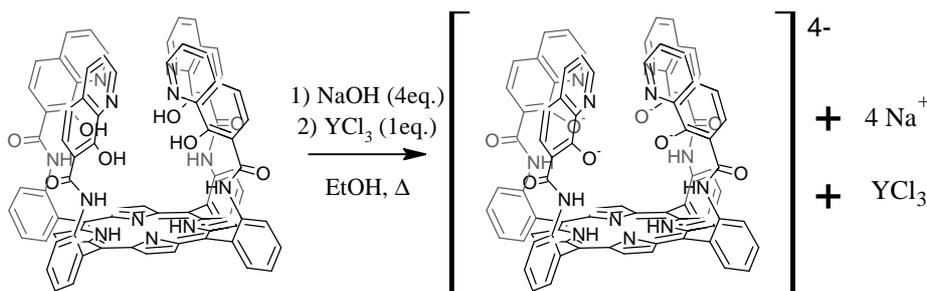


Figure II-37: Tentative de métallation de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ par YCl_3

Le ligand $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ est faiblement soluble dans l'éthanol. Au cours de l'ajout des quatre équivalents de soude, la porphyrine se solubilise puis précipite à nouveau. L'ajout du chlorure d'Yttrium ne permet pas de resolubiliser le précipité.

Le produit obtenu a été caractérisé par RMN ^1H (Figure II-38). Le spectre est compatible avec une espèce de symétrie d'ordre 4 et tous les protons β -pyrroliques sont

équivalents (singulet vers 8,8 ppm). De plus, le signal du proton de l'amide est déblindé à 14,5 ppm au lieu d'environ 8,7 ppm pour $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$.

Ce fort déblindage pourrait indiquer une liaison H intrabras forte entre la quinoléine et le proton NH de l'amide.

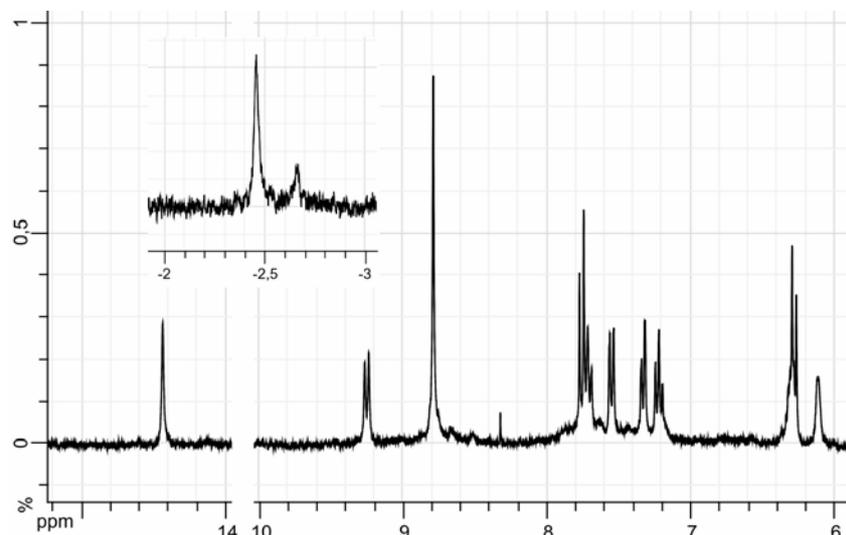


Figure II-38: Spectre RMN ^1H du produit obtenu selon les conditions de van Deun (DMSO, TA, 300 MHz)

Le produit a également été caractérisé par spectrométrie de masse (ESI), mais aucun pic correspondant au complexe $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Y}]^-$ n'a été détecté. En revanche, en mode positif, nous observons un pic à 1469,3 g/mol pouvant correspondre à l'adduit du ligand tétradéprotonné $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4]^{4-}$ et cinq ions sodium.

Les conditions employées ne permettent donc pas de générer le complexe ciblé: $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Y}]^-$ mais conduit à la formation de l'espèce déprotonnée $[\alpha_4\text{P}(\text{QONa})_4]^- \text{Na}^+$ dont la faible solubilité empêche la réaction avec l'Yttrium.

Nous avons donc mis au point une méthode évitant le passage par des espèces polyanioniques et pouvant être réalisée en milieu organique.

3.2. Utilisation des acétylacétonates de lanthanides

Le système préorganise les quatre bras quinoléine dans la même région de l'espace et présente des caractéristiques spécifiques:

- une faible solubilité dans l'eau et les alcools.

- la présence de plusieurs groupes coordinants, pouvant conduire à la formation de polymères de coordination.
- les espèces formées étant chargées, une purification par chromatographie est à éviter. Il faut donc veiller à générer très peu de produits secondaires.
- une atropoisomérisation possible à haute température.

En tenant compte de ces caractéristiques, nous avons opté pour la métallation des ligands de type $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ en deux étapes (Figure II-39):

- Dans un premier temps, un équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) est ajouté au ligand en solution dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile. Cela a pour effet de déprotonner partiellement le ligand tout en introduisant un cation très solubilisant.
- Dans un deuxième temps, un équivalent de tris-acétylacétonate de lanthanide dihydraté ($\text{Ln}(\text{Acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est ajouté. Ce sel de lanthanide est un point essentiel pour la métallation. En effet, il est soluble dans les milieux organiques et contient un anion suffisamment basique pour déprotonner les fragments 8-hydroxyquinoléines. De plus, la sphère de coordination du lanthanide y est constituée de trois ligands bidentates, et deux molécules d'eau. Ces molécules d'eau peuvent être substituées aisément par un ligand chélatant tel que le 8-hydroxyquinolinate formé à la première étape, ce qui permet d'approcher le complexe des trois autres bras 8-hydroxyquinoléine favorisant ainsi la substitution des acétylacétonates par les 8-hydroxyquinoléines et conduisant au complexe de type $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Ln}]^-$.

Après une nuit à reflux, le complexe est purifié par précipitation à l'éther, les trois équivalents d'acétylacétone restent en solution.

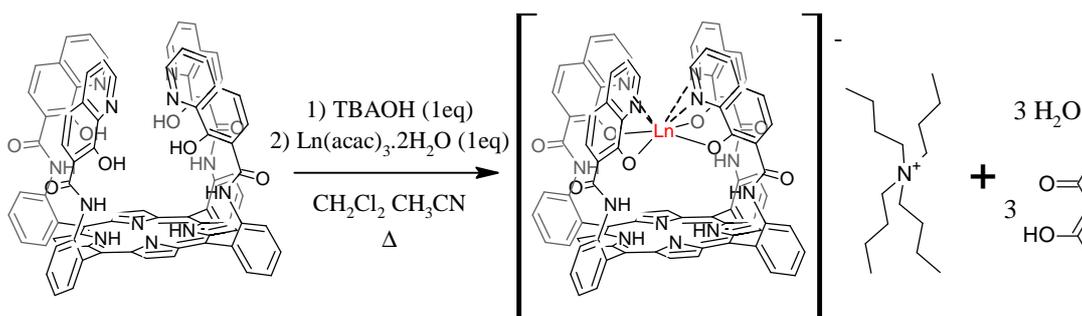


Figure II-39: Conditions de métallation optimisées

Ces conditions de métallation ont été appliquées avec succès pour l'Yttrium, le Lanthane et le Néodyme. Ces complexes ont été obtenus avec des rendements de 50 à 65%.

Des essais ont également été réalisés avec l'Ytterbium, mais la réaction conduit à la formation d'un mélange de composés.

3.3. Caractérisations

La caractérisation des ces complexes s'est révélée délicate. La spectrométrie de masse et la RMN ^1H sont les deux méthodes principalement utilisées.

3.3.1. Spectres de masse

La méthode retenue pour la spectrométrie de masse est l'ESI (ElectroSpray Ionisation). Des essais ont été menés en MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation), mais les matrices utilisées étant principalement constituées d'acides carboxyliques ou de phénols, ce qui entraînait la formation d'adduits.

La spectrométrie de masse a confirmé la présence du complexe anionique désiré lors de métallation à l'Yttrium, au Lanthane et au Néodyme (Figure II-40 A).

Par contre, dans le cas de l'Ytterbium (Figure II-40 B), plusieurs produits secondaires ont été identifiés: l'un ayant le rapport masse/charge de 1528,32 g/mol attendu pour le complexe ciblé ($[\alpha\text{P}(\text{QOH})_4\text{Yb}]^-$), mais les pics sont séparés de 0,5 unités. Cela indique une espèce dianionique possédant une masse double de celle attendue. Il semblerait donc que l'introduction d'un ion plus petit conduit à un assemblage de deux porphyrines et deux ions Yb^{3+} qui n'a pas pu être caractérisé par diffraction de RX. D'autres composés correspondent à une porphyrine coordonnant deux ions Yb^{3+} et divers solvates ont également été identifiés sur le spectre.

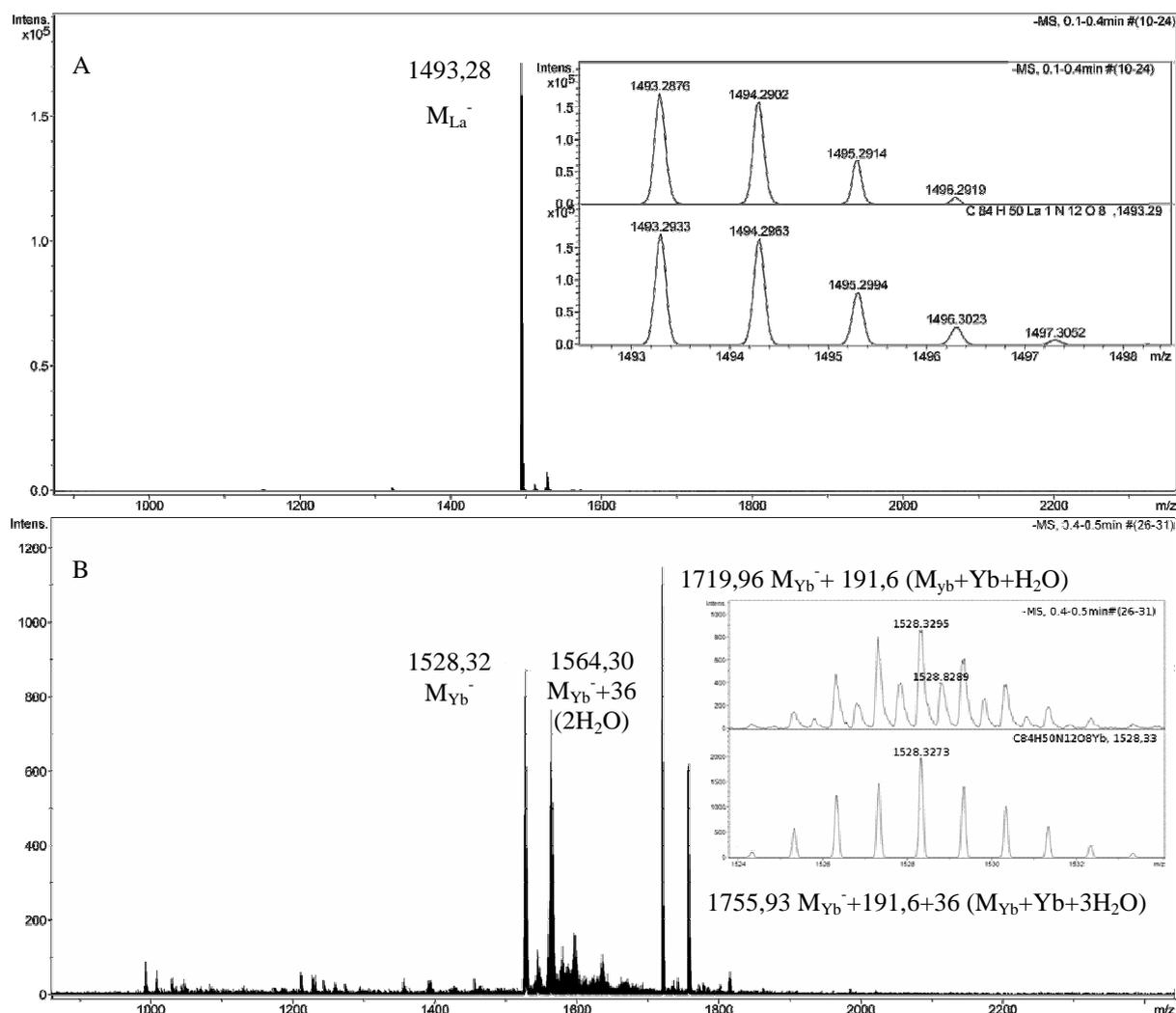


Figure II-40: Spectres de masse des composés [α₄P(QO)₄La] (A) et [α₄P(QO)₄Yb] (B)

3.3.2. RMN ¹H

Les complexes d'Yttrium et de Lanthane diamagnétiques ont été analysés par RMN ¹H. Cependant, les spectres font apparaître un massif très large entre 7 et 9,5 ppm et ce malgré l'utilisation de différents solvants (CDCl₃, CD₂Cl₂, DMSO D₆, CD₃CN). Une étude en température dans l'acétonitrile n'a pas permis d'améliorer la résolution du spectre (Figure II-41).

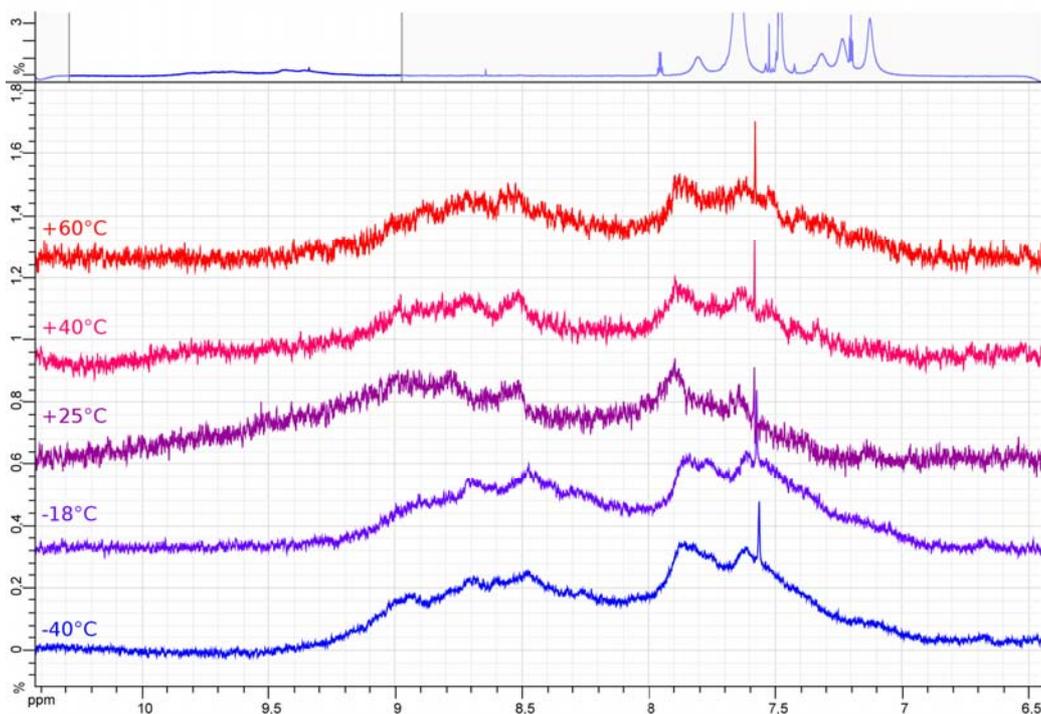


Figure II-41: Spectres RMN ^1H de $\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{LaTBA}$ dans CD_3CN à différentes températures (CD_3CN , 400 MHz, -40 à $+60^\circ\text{C}$)

Les signaux fins vers 3,5 ppm dus à des solvants résiduels permettent à priori d'exclure toute contamination par une espèce paramagnétique.

Le complexe de Néodyme $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ a également été analysé par RMN en mode paramagnétique (Figure II-42), et montre une série de 10 signaux fins qui semblent indiquer une structure symétrique d'ordre 4 du complexe.

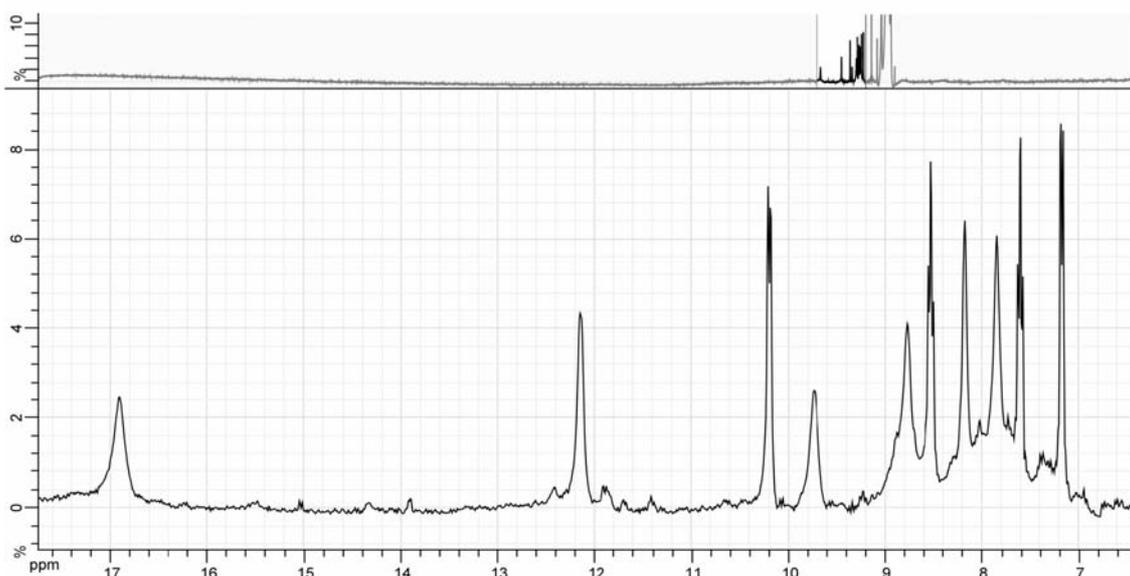


Figure II-42: Spectre RMN ^1H en mode paramagnétique de $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ (CD_2Cl_2 , 300MHz, TA)

Par contre, la même solution analysée le jour suivant a montré le même type de signal large obtenu pour le complexe de Lanthane.

Ces signaux larges pourraient provenir d'un processus dynamique faisant intervenir plusieurs géométries de coordination autour du lanthanide. L'interconversion rapide des espèces conduirait à l'élargissement des signaux RMN. En effet, un mouvement des bras les placerait plus ou moins dans le cône de blindage de la porphyrine. De plus, si certaines conformations ne possèdent plus de symétrie d'ordre 4, cela induirait une multiplication des signaux RMN et contribuerait également à l'élargissement des pics.

Une autre possibilité serait la participation du cycle porphyrinique à la coordination des lanthanides. Ceci entraînerait un mouvement vertical du lanthanide entre les deux sites de coordination (Figure II-43):

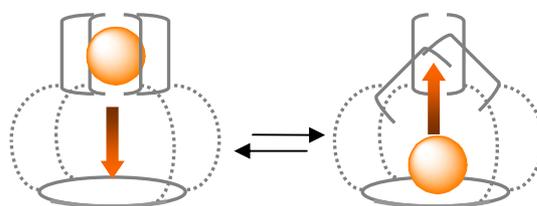


Figure II-43: Représentation schématique d'un déplacement de l'ion lanthanide dû à la coordination par la porphyrine

Une telle coordination impliquerait une déprotonation de la porphyrine et donc une augmentation de la symétrie. Cela devrait se traduire par une modification de la structure des bandes Q selon le modèle de Goutermann.⁽⁷²⁾ Or les spectres UV-visible des complexes de Lanthane et d'Yttrium (Figure II-44) montrent clairement quatre bandes Q entre 450 et 700 nm, ce qui semble indiquer que la porphyrine n'est pas métallée.

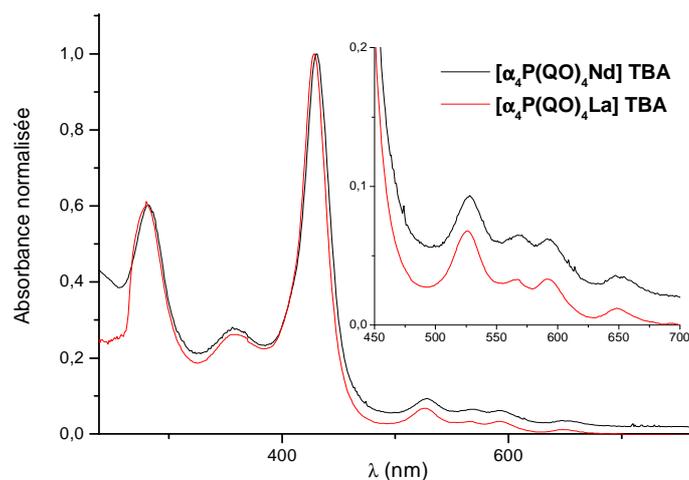


Figure II-44: Spectres UV-visible de $[\alpha_4P(QO)_4La]TBA$ (en rouge) et de $[\alpha_4P(QO)_4Y]TBA$ (en noir) dans le dichlorométhane à température ambiante

3.3.3. Métallation de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$

La méthode de métallation mise au point pour la porphyrine base libre a été appliquée au complexe de Palladium (Figure II-45). Le ligand $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ est partiellement déprotonné par un équivalent de **TBAOH** puis un équivalent du sel tris-acétylacétonate de lanthanide est ajouté. Le milieu réactionnel est porté à reflux durant la nuit puis le complexe est précipité à l'éther. Les complexes hétérobimétalliques $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{La}]\text{TBA}$ ainsi que $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ ont été obtenus avec des rendements de l'ordre de 60%. Ces complexes ont été caractérisés par spectrométrie de masse et le complexe de Lanthane a également été analysé en RMN ^1H .

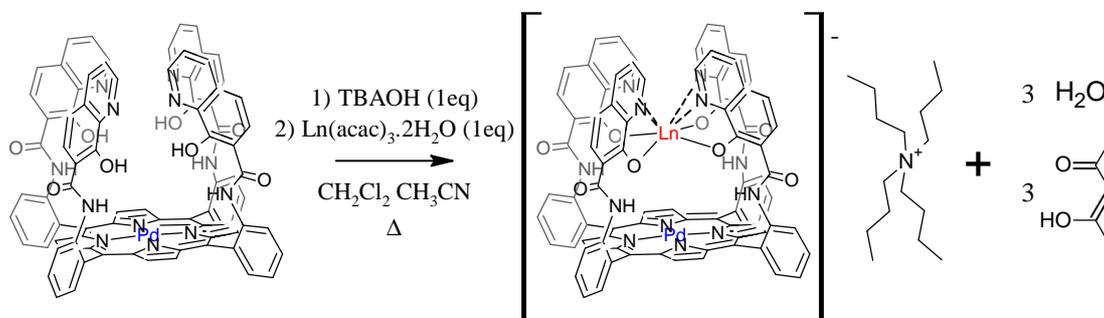


Figure II-45: Métallation de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ par un lanthanide

L'analyse RMN montre à nouveau des signaux larges dans la région des aromatiques. Or la cavité porphyrinique contient à présent le Palladium et ne peut donc plus contribuer à la coordination du lanthanide. De ce fait, la seule explication plausible concernant la largeur des pics RMN est un mouvement des bras qui adoptent de multiples conformations dans les conditions d'analyse.

3.4. Métallation de $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ et $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$

La première génération de complexes synthétisée place l'ion lanthanide à proximité d'une seule porphyrine. Une évolution envisagée est l'introduction d'une deuxième porphyrine, ce qui permettrait d'augmenter l'efficacité du système en créant des complexes au coefficient d'extinction molaire deux fois plus important (Figure II-46):

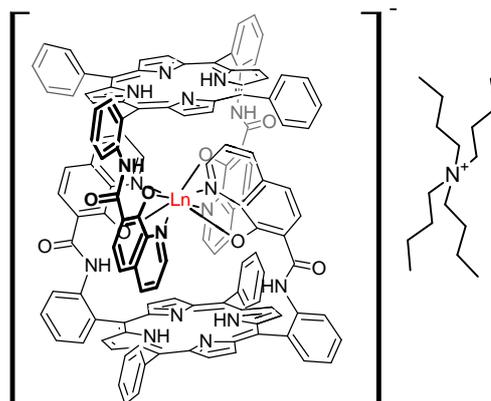


Figure II-46: Complexe ciblé: formé par deux porphyrines et un lanthanide: $[(\alpha_2P(QO)_2)Ln]TBA$

3.4.1. Métallation de $\alpha_2P(QOH)_2$

La méthode mise au point pour la métallation de $\alpha_4P(QOH)_4$ a été adaptée à la métallation de $\alpha_2P(QOH)_2$ (Figure II-47). La porphyrine est mise en présence d'un demi-équivalent de **TBAOH** et d'acétylacétonate d'Yttrium dihydraté. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux durant la nuit. Le produit est précipité par ajout d'éther.

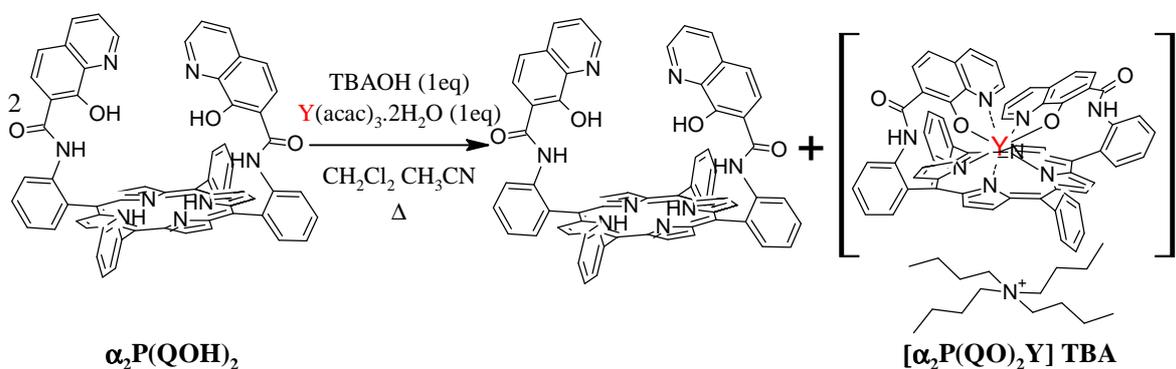


Figure II-47: Tentative de synthèse du complexe $[(\alpha_2P(QO)_2)Y]TBA$

L'analyse du produit par spectrométrie de masse n'a pas révélé la présence du complexe souhaité. En revanche, il a été possible d'identifier en mode négatif (ESI⁻) un composé monoanionique correspondant à l'association du ligand tétradéprotonné $[\alpha_2P(QO)_2]^{4-}$ avec un cation Y^{3+} , alors qu'en mode positif (ESI⁺) le ligand monoprotonné $[\alpha_2P(QOH)_2H]^+$ a également été détecté.

Nous envisageons donc la formation du complexe $[\alpha_2P(QO)_2Y]TBA$, représenté Figure II-47 dans lequel l'Yttrium est octacoordiné: la sphère de coordination du métal est composée des deux fonctions 8-hydroxyquinoléine déprotonnées et du cycle porphyrinique

déprotonné. Ce complexe serait donc similaire aux complexes coiffés tels que décrits par Wong *et al.*^(60, 73)

Pour vérifier cette hypothèse, la réaction a été reconduite en utilisant un équivalent de **TBAOH** et d'acétylacétonate d'Yttrium par porphyrine (Figure II-48):

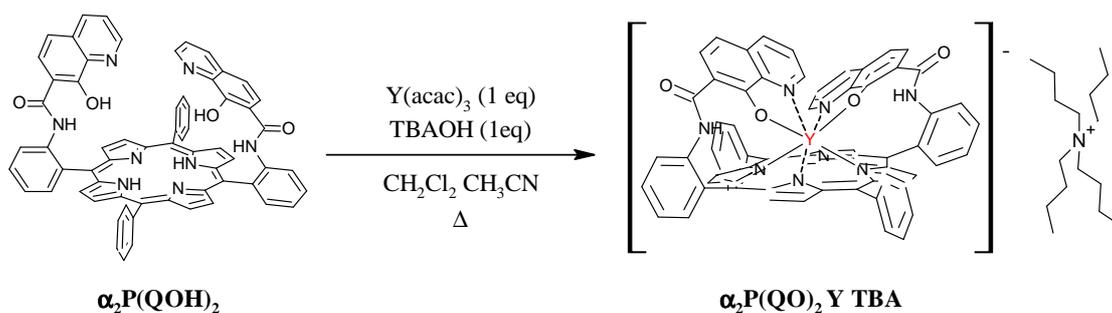


Figure II-48: Synthèse de $[\alpha_2P(QO)_2Y]TBA$

Le complexe formé est soluble dans le mélange dichlorométhane-acétonitrile-diéthyl éther et a été précipité à l'aide de cyclohexane. L'analyse par spectrométrie de masse (ESI) ne montre qu'un pic correspondant au complexe monoanionique attendu. Le produit a également été analysé par RMN 1H (Figure II-49):

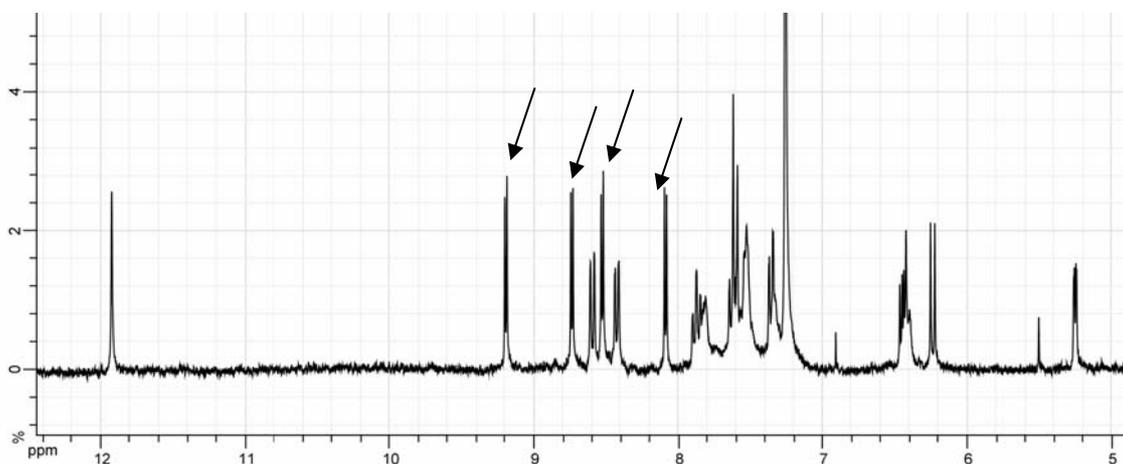


Figure II-49: Spectre RMN 1H de $[\alpha_2P(QO)_2Y]TBA$ mesuré immédiatement après la mise en solution (300 MHz, TA, $CDCl_3$)

Les quatre signaux marqués (Figure II-49) sont attribués aux protons β -pyrroliques: la présence de quatre doublets indique une perte de symétrie au niveau de la porphyrine, ce qui est en accord avec la structure du complexe proposée.

Il est à noter qu'une telle perte de symétrie apparaît également sur le spectre RMN ^1H du ligand non métallé $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ à basse température (cf Chapitre I).

Le spectre RMN du même tube réalisé 1h30 plus tard, révèle un signal très large similaire à celui habituellement observé avec les complexes de Lanthane ou d'Yttrium (Figure II-41).

L'analyse par spectroscopie UV-visible fournit des d'informations complémentaires (Figure II-50):

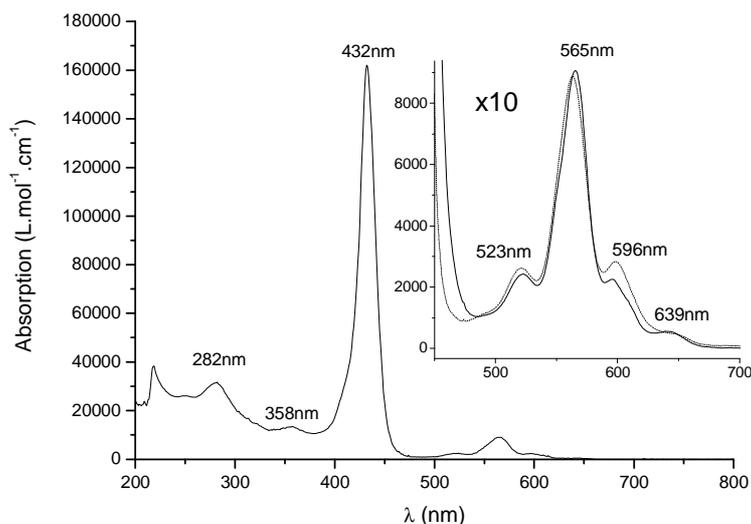


Figure II-50: Spectres d'absorption de $[\alpha_2\text{P}(\text{QO})_2\text{YTBA}]$ dans le dichlorométhane à température ambiante (trait continu), spectre de la même solution 1h plus tard (tirets)

Le profil des bandes Q semble indiquer la présence d'un lanthanide dans la cavité porphyrinique,^(73, 74) ce qui confirmerait la coordination du cycle porphyrinique sur l'Yttrium.

De plus, contrairement au spectre RMN, aucune évolution significative n'est notée sur le spectre UV-visible avec le temps.

Cette différence entre l'analyse RMN et l'analyse UV pourrait indiquer un processus dynamique dépendant de la concentration et faisant intervenir des interactions intermoléculaires.

Une autre explication pourrait être la coordination de molécules d'eau sur l'Yttrium. Le métal resterait coordonné à la porphyrine et aux 8-hydroxyquinoléines ce qui expliquerait la similitude des spectres UV (Figure II-50), en revanche l'ajout d'eau déformerait le complexe et pourrait en diminuer la symétrie. Ce qui se traduirait en RMN par un élargissement des signaux.

Cette différence de comportement entre $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ et $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ peut être liée à différentes causes. Tout d'abord, concernant $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$, la porphyrine préorganise quatre bras coordinants qui forment une cavité octadentate et permet ainsi de compléter la sphère de coordination des lanthanides au sein d'un même ligand sans faire appel au cycle porphyrinique. De plus, la présence de quatre bras du même côté du plan porphyrinique provoque une gêne stérique importante et empêche le repliement de deux groupements 8-hydroxyquinoléine tel qu'illustré Figure II-48.

3.4.2. Métallation de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ par un lanthanide

L'utilisation d'une cavité porphyrinique métallée par le Palladium devrait permettre d'éviter la coordination de l'Yttrium par les atomes d'azote de la porphyrine. Nous avons donc tenté de synthétiser $[(\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QO}))_2\text{Y}]\text{TBA}$.

La méthode employée fait à nouveau appel à un équivalent de **TBAOH** et un équivalent d'acétylacétonate d'Yttrium pour deux équivalents de porphyrine (Figure II-51):

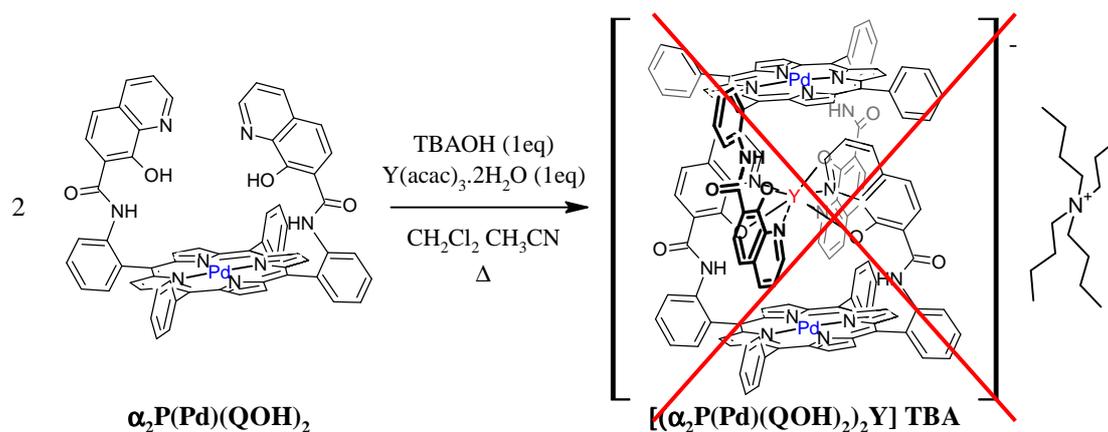


Figure II-51: Tentative de synthèse du complexe $[(\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QO}))_2\text{Y}]\text{TBA}$

Le produit de la réaction a été analysé par spectrométrie de masse. Nous observons en ESI un pic ayant le rapport m/z attendu ainsi qu'un pic à M^-+223 (Figure II-52):

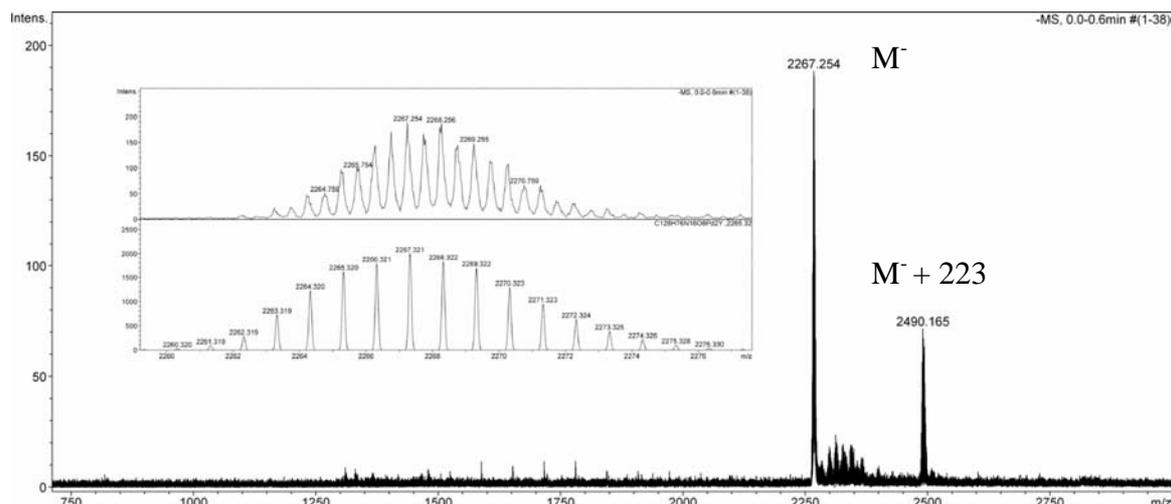


Figure II-52: Spectre de masse (ESI) du produit de la réaction entre $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ et $\text{Y}(\text{Acac})_3$

Cependant, le profil du signal de " M^- " fait apparaître un motif caractéristique d'ion dichargé: les pics étant espacés d'une demi unité. L'espèce formée pourrait donc correspondre à un complexe constitué de quatre ligands dianioniques $[\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_2]^{2-}$ et deux cations Y^{3+} .

Le pic à M^-+223 est monoanionique mais n'a pas été identifié.

Le spectre RMN fait apparaître un seul massif large et mal défini dans la région entre 7 et 9,5 ppm, semblable aux spectres obtenus avec les complexes $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Ln}]\text{TBA}$ dans le cas du Lanthane et de l'Yttrium.

L'analyse des spectres UV-visible du ligand $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ et du produit de la métallation à l'Yttrium (Figure II-53) montre une grande similarité entre 300 et 600 nm. Dans cette gamme de longueurs d'onde, l'absorption est centrée sur la porphyrine. L'absence de modification peut être expliquée par la présence du Palladium dans la cavité porphyrinique qui rigidifie cette partie du ligand.

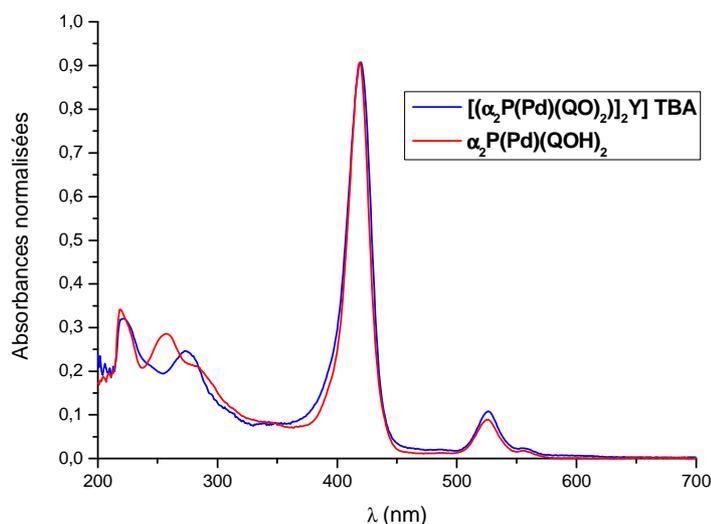


Figure II-53: Spectres UV-visible de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ et du produit de la métallation à l'Yttrium

Entre 200 et 300 nm, l'absorption est centrée sur la partie 8-hydroxyquinoléine du ligand. Le maximum d'absorption à 257 nm du ligand subit un déplacement bathochrome de 16 nm lors de l'ajout de l'Yttrium, ce qui est en accord avec la métallation de la quinoléine (voir chapitre III).⁽¹⁷⁾

Les différents essais de cristallisation n'ont pas abouti à la formation de monocristaux. Cette espèce n'a donc pour le moment pas pu être identifiée avec certitude.

3.5. Synthèse et caractérisation de complexes de type [(PhQO)₄Ln]TBA

Nous avons également synthétisé une série de complexes de tétrakis-8-hydroxyquinoléine de lanthanides à l'aide du ligand **PhQOH**. Ces complexes de type [(PhQO)₄Ln]TBA serviront de référence lors de l'étude photophysique et devraient permettre de distinguer les rôles joués par la porphyrine et par les quinoléines.

Ces composés permettront également d'étudier l'implication de la jonction amide dans la coordination des terres rares.

3.5.1. Synthèse

Les conditions de métallation mises au point pour les porphyrines ont été employées, ce qui permet d'éviter la formation de mélange tels que décrits par *van Deun*.⁽²⁴⁾ Les complexes de type [(PhQO)₄Ln]TBA avec Ln= Y, La, Pr, Nd et Yb ont été synthétisés avec des rendements compris entre 65 et 75% (Figure II-54).

Dans ce cas, la géométrie de coordination n'est plus imposée par la porphyrine, et l'orientation des ligands est induite par les répulsions stériques des ligands entre eux.

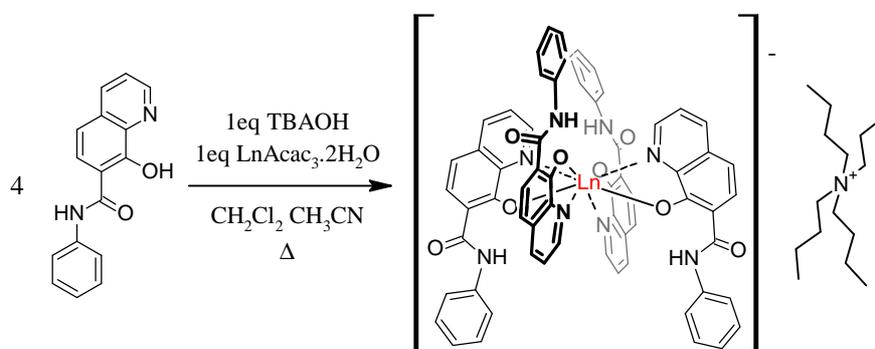


Figure II-54: Synthèse des complexes de type [(PhQO)₄Ln]TBA

3.5.2. Caractérisation

3.5.2.1. Spectrométrie de Masse

Les complexes monoanioniques de type $[(\text{PhQO})_4\text{Ln}]^-$ ont été analysés par spectrométrie de masse. Dans tous les cas, le complexe ciblé est observé en ESI^- et aucune trace d'adduit avec un solvant n'est visible. La sphère de coordination semble donc parfaitement complétée par les quatre ligands PhQO^- (Figure II-55).

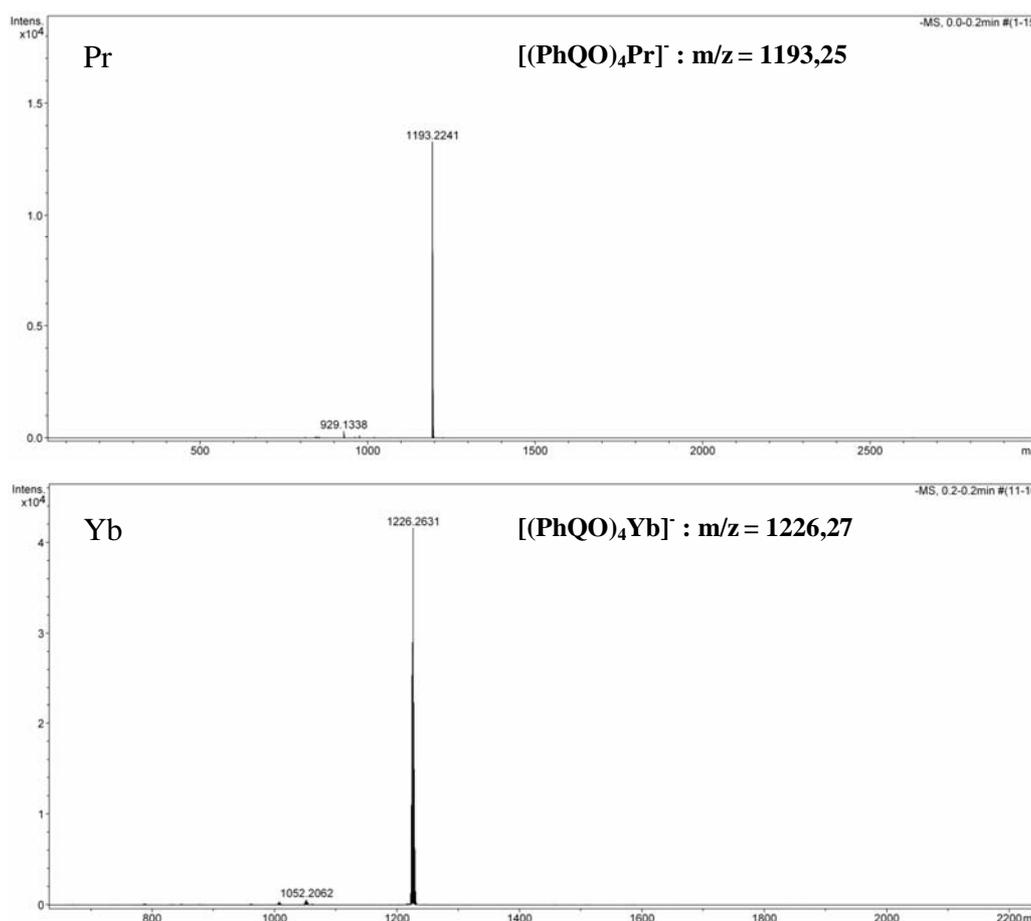


Figure II-55: Exemples caractéristiques de spectres de masse ESI^- de $[(\text{PhQO})_4\text{Ln}]^-$

3.5.2.2. RMN

Les complexes diamagnétiques $[(\text{PhQO})_4\text{Y}]\text{TBA}$ et $[(\text{PhQO})_4\text{La}]\text{TBA}$ ont été analysés par RMN ^1H . Ils font apparaître quatre ligands équivalents et un déplacement des signaux par rapport au ligand PhQOH et au ligand déprotonné $[\text{PhQO}]\text{TBA}$.

La déprotonation suivie ou non de la coordination sur un lanthanide induit en général un blindage des signaux du ligand du fait de l'augmentation de la densité électronique, avec toutefois une exception concernant le proton de la fonction amide. Celui-ci est déblindé lors de la déprotonation, ce qui pourrait indiquer l'implication de ce proton dans une liaison

hydrogène avec l'atome d'oxygène du quinolinate adjacent (Figure II-57 B). Ce phénomène est similaire à celui observé avec $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4]^{4-}$ (Figure II-38 page 119)

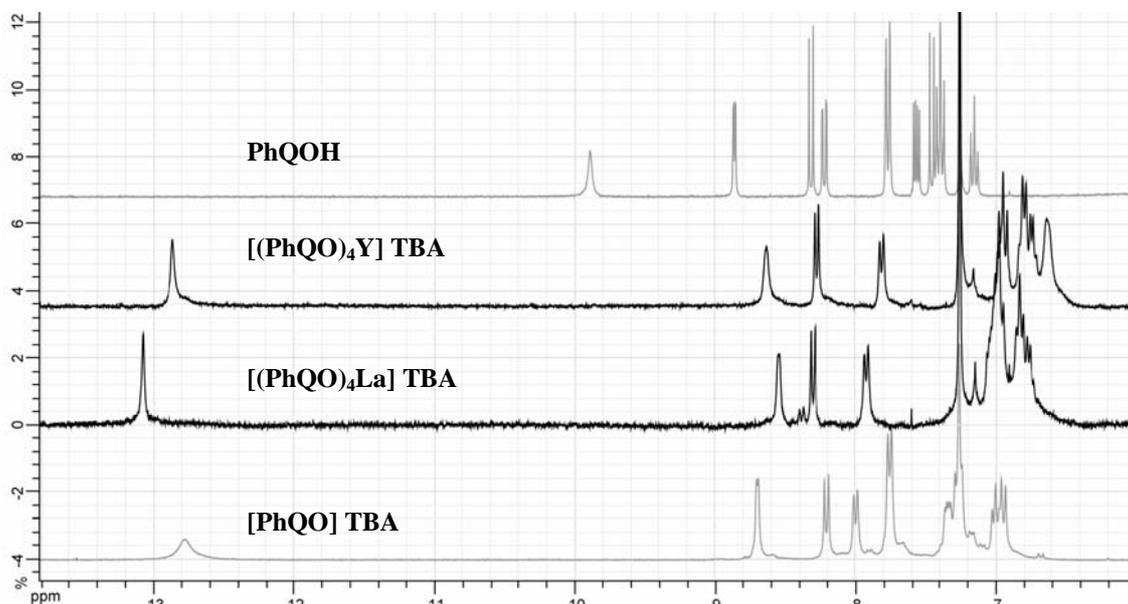


Figure II-56: Spectres RMN ^1H de **PhQOH**, **[(PhQO)₄Y]TBA**, **[(PhQO)₄La]TBA** et **[PhQO]TBA** (CDCl_3 , 300 MHz, TA)

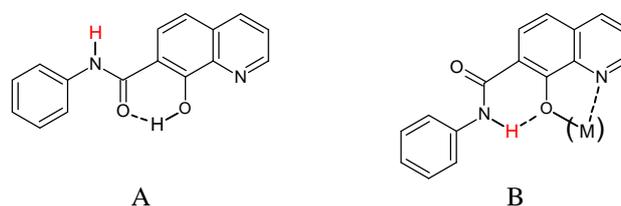


Figure II-57: Liaisons hydrogène intramoléculaires possibles : le groupement amide peut être accepteur (A) ou donneur (B) de liaison hydrogène

3.5.2.3. Caractérisation à l'état cristallin

Des monocristaux de **[(PhQO)₄Y]TBA** (Figure II-58), **[(PhQO)₄Pr]TBA**, **[(PhQO)₄Nd]TBA** et **[(PhQO)₄Yb]TBA** ont été obtenus et caractérisés par diffraction de Rayons X. Les quatre structures sont similaires et confirment la stoechiométrie d'un lanthanide pour quatre ligands.

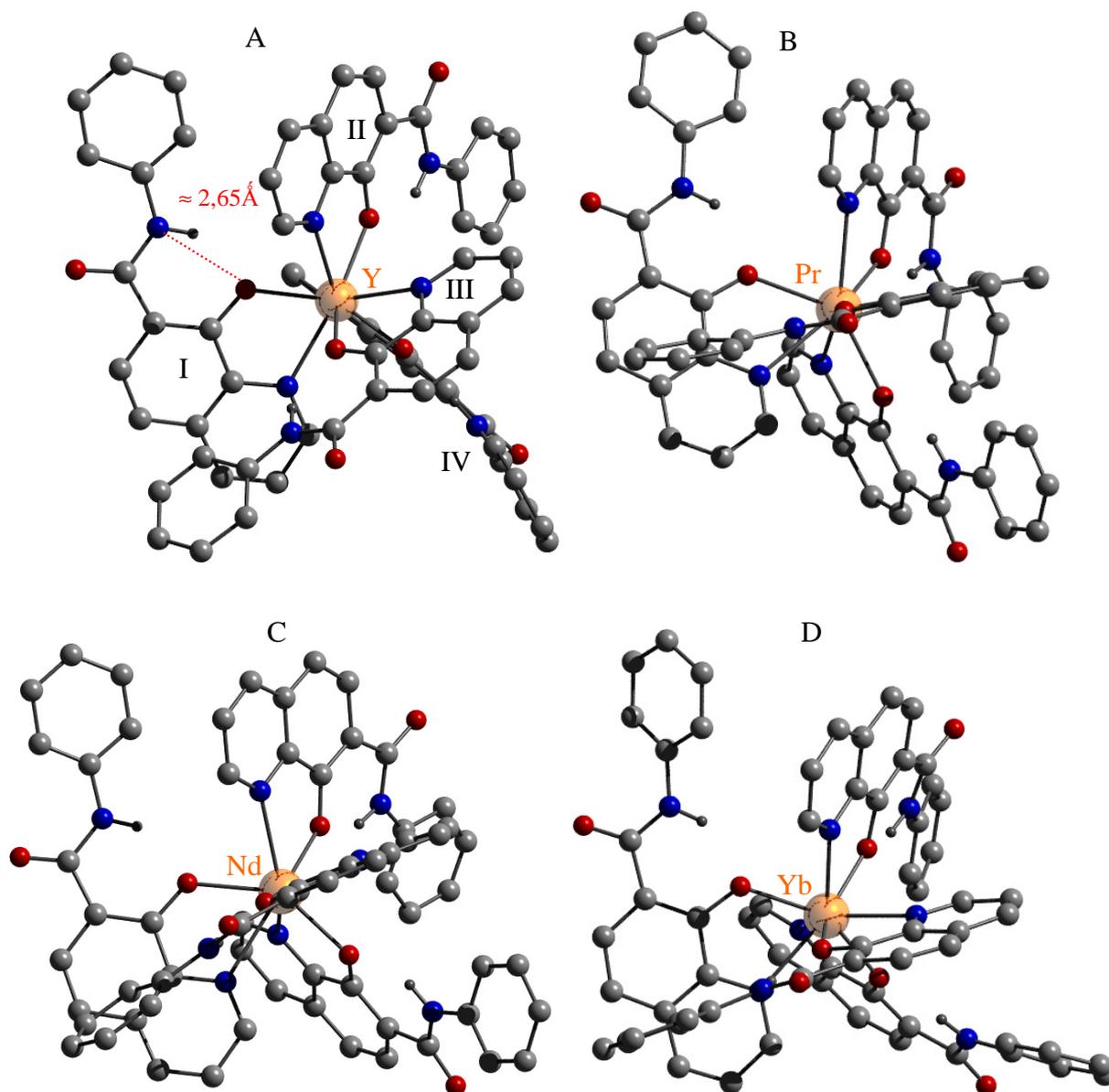


Figure II-58: Structures cristallines de $[(\text{PhQO})_4\text{Y}]\text{TBA}$.(A), $[(\text{PhQO})_4\text{Pr}]\text{TBA}$.(B), $[(\text{PhQO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$.(C) et $[(\text{PhQO})_4\text{Yb}]\text{TBA}$ (D). Les molécules de solvant, les atomes d'hydrogènes des cycles aromatiques et les cations ont été omis par souci de clarté

La géométrie de coordination autour du métal peut être assimilée à un antiprisme à base carrée déformé. Le positionnement des ligands est imposé par les contraintes stériques, de ce fait les ligands I et IV ainsi que II et III (Figure II-58) sont orientés de manière quasi antiparallèle. La géométrie de coordination qui en résulte est donc très éloignée de la structure préorganisée prévue pour la porphyrine.

Néanmoins avec cette géométrie de coordination, sur les quatre structures, les quatre ligands PhQO^- complètent la sphère de coordination des lanthanides et, à l'état solide, ne laissent aucun accès au métal pour la coordination par le solvant ou l'eau.

Le Tableau II-2 répertorie les distances Ln-O et Ln-N pour les différents complexes:

Ln ³⁺	R _{ionique} (N.C.=8) (Å) ⁽⁵⁷⁾	d _{Ln-O} (Å)	d _{Ln-N} (Å)
Y	0,893	2,27	2,54
Pr	1,013	2,39	2,66
Nd	0,995	2,36	2,64
Yb	0,858	2,25	2,50

Tableau II-2: Distances moyennes O-Ln et N-Ln dans les complexes de type [(PhQO)₄Ln]

On note que ces distances varient linéairement avec le rayon ionique du métal (Figure II-59).

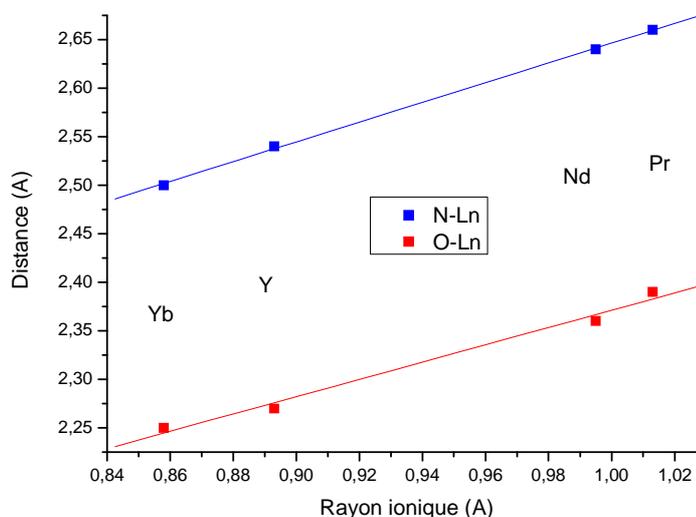


Figure II-59: Distances O-Ln et N-Ln en fonction du rayon ionique (Å) pour Yb, Y, Nd et Pr

A l'état solide, quatre liaisons hydrogène intramoléculaires mettant en jeu l'azote de l'amide et l'oxygène de la 8-hydroxyquinoléine sont présentes pour chaque complexe. Les distances N_{amide}-O_{Hydroxyquinoléine} varient entre 2,62 et 2,68 Å.

Les jonctions amides ont une conformation transoïde afin de minimiser la répulsion stérique entre le phényle et la quinoléine d'un même ligand. De plus, la liaison hydrogène impose l'orientation du quinolinate vis-à-vis du carbonyle, ainsi l'oxygène de l'amide ne peut pas intervenir dans la coordination du lanthanide (Figure II-60 A). Il aurait en effet été envisageable de former un chélate monoanionique constitué de deux oxygènes (Figure II-60 B) qui semble a priori plus favorable pour des cations durs.

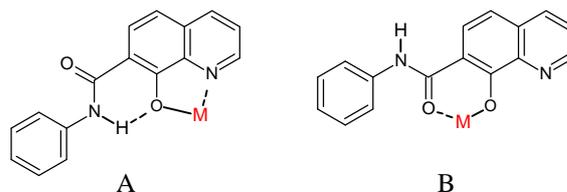


Figure II-60: Représentation des deux chélates monoanioniques envisageables au sein du ligand **PhQOH**

Ainsi, quatre ligands **PhQOH** permettent de compléter la sphère de coordination des lanthanides les plus gros (Lanthane et Néodyme) tout en restant suffisamment peu encombrés pour pouvoir coordiner les lanthanides les plus petits (Yttrium et Ytterbium). De plus, la fonction amide n'est pas impliquée dans la sphère de coordination du lanthanide.

4. CONCLUSION

La stratégie de métallation retenue pour l'obtention de complexes hétérobimétalliques passe par la métallation séquentielle de chaque site.

La métallation des porphyrines est réalisée avant l'introduction des groupements 8-hydroxyquinoléine et s'est révélée délicate. Parmi les trois métaux envisagés, seul le Palladium a pu être introduit avec succès. En effet le Zinc s'est révélé trop labile et une démétallation partielle a eu lieu lors du greffage des bras quinoléine. La métallation au Platine a conduit à la synthèse de nombreux produits secondaires qu'il n'a pas été possible d'identifier. La porphyrine $\alpha_4\text{P}(\text{Pt})(\text{NH}_2)_4$ n'a pas été isolée.

Concernant l'introduction du lanthanide, différents ligands ont pu être métallés.

Nous avons obtenu une famille de complexes à partir de **PhQOH**. Leur analyse structurale par diffraction de RX a confirmé que la coordination d'un lanthanide par quatre ligands **PhQOH** permettait de compléter la sphère de coordination du métal.

Concernant le ligand porphyrinique $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$, nous avons pu synthétiser les complexes monométalliques $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$, $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Y}]\text{TBA}$, $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{La}]\text{TBA}$, $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ et hétérobimétalliques $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{La}]\text{TBA}$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ avec des rendements satisfaisants. Ces complexes ont été caractérisés par spectrométrie de masse. Par contre, l'analyse RMN ^1H des complexes diamagnétiques fait apparaître des pics larges et mal définis qui semblent indiquer la présence de multiples conformations en équilibres dynamiques dans les conditions d'analyse.

En revanche, l'introduction d'un lanthanide dans les ligands $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ et $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ n'a pas conduit aux complexes bisporphyriniques ciblés.

En effet, la porphyrine base libre $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ forme un complexe constitué d'une porphyrine et d'un ion Yttrium. La participation de la porphyrine dans la sphère de coordination du métal est mise en évidence par le spectre UV du complexe. D'un point de vue entropique, la coordination d'un lanthanide par les deux quinoléines et la porphyrine d'un même ligand est plus favorable que la coordination par quatre quinoléines provenant de deux ligands différents.

La protection de la cavité porphyrinique par le Palladium dans le ligand $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ a conduit à la formation d'une espèce dianionique composée de quatre ligands di-déprotonnés et de deux ions Yttrium.

Le système $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ apparaît donc trop flexible pour former des complexes de type $[(\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_2)_2\text{Y}]^-$ composés de deux porphyrines. Il nous faut donc envisager de rigidifier le système et ceci pourrait être effectué en synthétisant un ligand bisporphyrinique liant les deux porphyrines de manière covalente.

5. BIBLIOGRAPHIE

- (1) Cotton, S. *Lanthanides & Actinides*; Ed.: Macmillan Education; **1991**.
- (2) Bünzli, J.C.G. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 53.
- (3) Bünzli, J.C.G.; Comby, S.; Chauvin, A.S.; Vandevyver, C.D.B. *Journal of Rare Earths* **2007**, 25, 257.
- (4) <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
- (5) Dändliker, R. *Les Lasers, principe et fonctionnement*; Ed.: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes; **1996**.
- (6) Caravan, P.; Ellison, J.J.; McMurry, T.J.; Lauffer, R.B. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2293.
- (7) Buchler, J.W.; De Cian, A.; Fischer, J.; Kihn-Botulinski, M.; Paulus, H.; Weiss, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3652.
- (8) Misumi, S.; Naganoi, N. *Anal. Chem.* **1962**, 34, 1723.
- (9) Hashmat Ali, M.; Kriedelbaugh, D.; Wencewicz, T. *Synthesis* **2007**, 22, 3507.
- (10) Nair, V.; Rajan, R.; Rath, N.P. *Org. Lett.* **2002**, 4, 1575.
- (11) White, J.P.; Deng, H.; Shore, S.G. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2337.
- (12) Hitchcock, P.B.; Khvostov, A.V.; Lappert, M.F.; Protchenko, A.V. *Dalton Trans.* **2009**, 13, 2383.
- (13) Zhang, K.; Zhang, W.; Wang, S.; Sheng, E.; Yang, G.; Xie, M.; Zhou, S.; Feng, Y.; Mao, L.; Huang, Z. *Dalton trans.* **2004**, 7, 1029.
- (14) Burai, L.; Toth, E.; Moreau, G.; Sour, A.; Scopelliti, R.; Merbach, A.E. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1394.
- (15) Firsching, F.H.; Cuca, R.C. *J. Chem. Eng. Data* **1981**, 26, 116.
- (16) Maguire, K.D.; Jone, M.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2316.
- (17) Ballardini, R.; Varani, G.; Indelli, M.T.; Scandola, F. *Inorg. Chem* **1986**, 25, 3858.
- (18) Tang, C.W.; VanSlyke, S.A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- (19) Wang, J.; Oyler, K.D.; Bernhard, S. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5700.
- (20) Albrecht, M.; Fiege, M.; Osetka, O. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 812.
- (21) Montes, V.A.; Pérez-Bolívar, C.; Agarwal, N.; Shinar, J.; Anzenbacher Jr, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12436.
- (22) Montes, V.A.; Zyryanov, G.V.; Danilov, E.; Agarwal, N.; Palacios, M.A.; Anzenbacher Jr, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1787.
- (23) Van Deun, R.; Fias, P.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2, 302.
- (24) Van Deun, R.; Fias, P.; Nockemann, P.; Shepers, A.; Parac-Vogt, T.N.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8461.
- (25) Shavaleev, N.M.; Scopelliti, R.; Gumy, F.; Bünzli, J.C.G. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9055.
- (26) Albrecht, M.; Osetka, O.; Klankermayer, J.; Fröhlich, R.; Gumy, F.; Bünzli, J.C.G. *Chem. Commun* **2007**, 1834.
- (27) Bünzli, J.C.; Piguet, C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Chapitre 235* **2007**, 37, 217.
- (28) Comby, S.; Imbert, D.; Chauvin, A.; Bünzli, J.C.G. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 732.
- (29) Iwamuro, M.; Adachi, T.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Yanagida, S. *Chemistry Letters* **1999**, 28, 539.
- (30) Iwamuro, M.; Adachi, T.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Nakashima, N.; Yanagida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 1359.
- (31) Arnold, J.; Dawson, D.Y.; Hoffman, C.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2707.

- (32) Ng, D.K.P.; Jiang, J.; Kasuga, K.; Machida, K. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2001**, 32, 611.
- (33) Deiters, E., Tectonique moléculaire: réseaux moléculaires à base de porphyrines, Thèse Université Louis Pasteur (Strasbourg), **2006**.
- (34) Zimmer, B., Réseaux moléculaires à base de porphyrines, Thèse Université Louis Pasteur (Strasbourg), **2002**.
- (35) Fleischer, E.B. *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 105.
- (36) Sanders, J.K.M.; Bampos, N.; Clyde-Watson, Z.; Darling, S.L.; Hawley, J.C.; Kim, H.J.; Mak, C.C.; Webb, S.J. *The Porphyrin Handbook, Chapitre 15, Axial Coordination Chemistry of Metalloporphyrins*; Ed.: Kadish K.M., Smith K.M. & Guillard R.; **2000**.
- (37) Smith, K.M. *Porphyryns and Metalloporphyrins*; Ed.: Elsevier; **1975**.
- (38) Kadish, K.M.; Smith, K.M.; Guillard, R. *The porphyrin Handbook, Chapitre 3, Inorganic, Organometallic, and Coordination Chemistry*; ; **2000**.
- (39) He, H.; Wong, W.K.; Guo, J.; Li, K.F.; Wong, W.Y.; Lo, W.K.; Cheah, K.W. *Aust. J. Chem* **2004**, 57, 803.
- (40) Beeby, A.; Dickins, R.S.; FitzGerald, S.; Govenlock, L.J.; Maupin, C.L.; Parker, D.; Riehl, J.P.; Siligardi, G.J.A.; Williams, G. *Chem. Commun* **2000**, 13, 1183.
- (41) Harriman, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1981**, 77, 1281.
- (42) Harriman, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1981**, 77, 369.
- (43) Harriman, A. *J. C. S. Faraday I* **1980**, 76, 1978.
- (44) Gouterman, M. *The Porphyrins, vol. III*; Ed.: Dolphin D.; **1978**.
- (45) Flamigni, L.; Dixon, I.M.; Collin, J.P.; Sauvage, J.P. *Chem. Commun.* **2000**, 24, 2479.
- (46) Galloni, P.; Floris, B.; De Cola, L.; Cecchetto, E.; Williams, R.M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1517.
- (47) Baldo, M.A.; O'Brien, D.F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. *Nature* **1998**, 395, 151.
- (48) Dean, M.L.; Schmink, J.R.; Leadbeater, N.E.; Brückner, C. *Dalton Trans.* **2008**, 1341.
- (49) Barloy, L.; Dolphin, D.; Dupré, D.; Wijesekera, T.P. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7976.
- (50) Crossley, M.J.; Harding, M.M.; Tansey, C.W. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4433.
- (51) Braunstein, P.; Bender, R.; Jud, J.M. *Inorganic Syntheses* **1989**, 26, 341.
- (52) Buchler, J.W. *Porphyryns and Metalloporphyrins, Chapitre 5, Static coordination chemistry of metalloporphyrins*; Ed.: Smith K.M.; **1975**.
- (53) Thomas, D.W.; Martel, A.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5111.
- (54) Lai, S.W.; Hou, Y.J.; Che, C.; Pang, H.L.; Wong, K.Y.; Chang, C.K.; Zhu, N. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3724.
- (55) Briñas, R.P.; Troxler, T.; Hochstrasser, R.M.; Vinogradov, S.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11851.
- (56) Sharada, D.S.; Muresan, A.Z.; Muthukumar, K.; Lindsey, J.S. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3500.
- (57) *CRC Handbook of Chemistry and Physics 66th Edition, page F-164*; Ed.: Weast R.C.; **1985-1986**.
- (58) Brand, H.; Arnold, J. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 137.
- (59) Wong, W.K.; Zhang, L.; Wong, W.T.; Xue, F.; Mak, T.C.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 615.
- (60) He, H.; Guo, J.; Zhao, Z.; Wong, W.K.; Wong, W.Y.; Lo, W.K.; Li, K.F.; Luon, L.; Cheah, K. *Eur. J. Inorg. Chem* **2004**, 837.
- (61) Ng, D.K.P.; Jiang, J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 433.
- (62) Padmaja, K.; Youngblood, W.J.; Wei, L.; Bocian, D.F.; Lindsey, J.S. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5479.
- (63) Takeuchi, M.; Imada, T.; Shinkai, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2096.
- (64) Ikeda, M.; Tanida, T.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1803.
- (65) Ikeda, M.; Takeuchi, M.; Shinkai, S.; Tani, F.; Naruta, Y.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5541.
- (66) Lindsey, J. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5215.

-
- (67) Amijo, F.; Ferraudi, G.; Isaacs, F.; Aguirre, M.J.; Costamagna, J. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 2281.
- (68) Albrecht, M.; Fiege, M.; Osetska, O. *Coord. Chem. Rev* **2008**, 252, 812.
- (69) Weiss, J. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2001**, 40, 1.
- (70) Bouamaied, I.; Coskun, T.; Stulz, E. *Structural Bonding 121, Axial Coordination to Metalloporphyrins Leading to Multinuclear Assemblies*, p1-47; Ed.: Alessio E.; **2006**.
- (71) Macquet, J.P.; Theophani, T. *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 219.
- (72) Gouterman, M. *J. Mol. Spectro.* **1961**, 6, 138.
- (73) Wong, W.K.; Zhu, X.; Wong, W.Y. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2386.
- (74) Horrocks, W.D.; Hove, E.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4386.

Chapitre III : Propriétés Photophysiques

SOMMAIRE

CHAPITRE III : PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES.....	143
SOMMAIRE	145
1. INTRODUCTION	147
1.1. Généralités sur la luminescence	147
1.2. Luminescence de porphyrines	150
1.2.1. Porphyrines base libre	150
1.2.2. Porphyrines de Palladium.....	151
1.3. Luminescence des Lanthanides	152
1.4. Etudes photophysiques de composés analogues	154
1.4.1. Complexes 8-hydroxyquinoléine-Néodyme	154
1.4.2. Porphyrines de Néodyme	156
2. SPECTRES D'ABSORPTION.....	158
2.1. Composés de référence: $PhQOH$ et $[(PhQO)_4Nd]TBA$	158
2.2. Porphyrine base libre: $\alpha_4P(QOH)_4$ et $[\alpha_4P(QO)_4Nd]TBA$	159
2.3. Porphyrines métallées au palladium: $\alpha_4P(Pd)(QOH)_4$ et $[\alpha_4P(Pd)(QO)_4Nd]TBA$	160
3. ETUDES PHOTOPHYSIQUES.....	162
3.1. Composés de référence: $PhQOH$ et $[(PQO)_4Nd]TBA$	162
3.1.1. Spectres d'émission	162
3.1.2. Quantification du transfert énergétique.....	164
3.1.3. Influence de l'oxygène.....	164
3.2. Porphyrine base libre: $\alpha_4P(QOH)_4$ et $[\alpha_4P(QO)_4Nd]TBA$	166
3.2.1. Emission dans le visible	166
3.2.2. Emission dans le proche infrarouge	167
3.2.3. Influence de l'oxygène.....	168
3.2.4. Quantification du transfert d'énergie	168
3.2.4.1. Par intégration des spectres d'émission	169
3.2.4.2. Par mesure des rendements quantiques	169
3.2.4.3. Par mesure des temps de vie	170
3.3. Porphyrines métallées au Palladium	172
3.3.1. Emission dans le domaine visible	172
3.3.2. Emission dans le proche infra rouge	173
3.3.3. Influence de l'oxygène.....	174
3.3.4. Quantification du transfert d'énergie	175
3.3.4.1. Par intégration des spectres d'émission	175
3.3.4.2. Par mesure des rendements quantiques	175
3.3.4.3. Par mesure des temps de vie	175
3.4. Mécanisme proposé.....	177
4. CONCLUSION	179
5. BIBLIOGRAPHIE	181

Les deux premières étapes de ce projet ont consisté en la synthèse de ligands ditopiques et leur métallation par un lanthanide et un métal d. En particulier, le ligand $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$, a conduit à une famille de complexes comprenant deux composés monométalliques ($\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$) et un complexe hétérobimétallique ($[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$). Ces deux derniers complexes contiennent un lanthanide placé à proximité d'un chromophore et sont donc potentiellement luminescents.

La première partie de ce chapitre rappelle certains principes fondamentaux de photophysique. Nous aborderons en particulier les propriétés de luminescence des porphyrines base libre ou métallée au Palladium, des ions lanthanides ainsi que celles de composés analogues au système ciblé.

Par la suite, nous présenterons l'étude des propriétés photophysiques des composés basés sur $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ mais également du complexe de référence $[(\text{PhQO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$.

L'étude de leurs propriétés photophysiques a été menée en collaboration avec le groupe du Prof. Luisa De Cola à l'Université de Münster. Les mesures photophysiques ont été réalisées par Dr. Aurélie Guénet.

1. INTRODUCTION

1.1. Généralités sur la luminescence

Dans le cas de composés moléculaires, les électrons sont répartis dans des orbitales moléculaires d'énergies différentes.

La promotion d'un électron dans une orbitale d'énergie supérieure équivaut au passage de la molécule dans un état excité. Cette promotion électronique peut être induite par différents mécanismes:

- par absorption d'un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques considérés.
- par recombinaison d'une paire "électron-trou".
- par transfert d'énergie depuis un composé donneur. Les deux mécanismes d'échange les plus couramment décrits dans la littérature⁽¹⁾ mettent en jeu un échange d'électron (mécanisme de Dexter) (Figure III-1) ou une interaction dipole-dipole (mécanisme de Förster) (Figure III-1). Le transfert électronique nécessite un recouvrement orbitalaire entre le donneur (D) et l'accepteur (A). Au contraire, le transfert par interaction dipolaire a lieu à travers l'espace. Ainsi, l'énergie peut être transférée sur plusieurs

dizaines d'Angström avec un transfert de type Förster.⁽²⁾ L'intensité de ce type d'échange est fonction du recouvrement du spectre d'émission du donneur avec le spectre d'absorption de l'accepteur.^(1, 2)

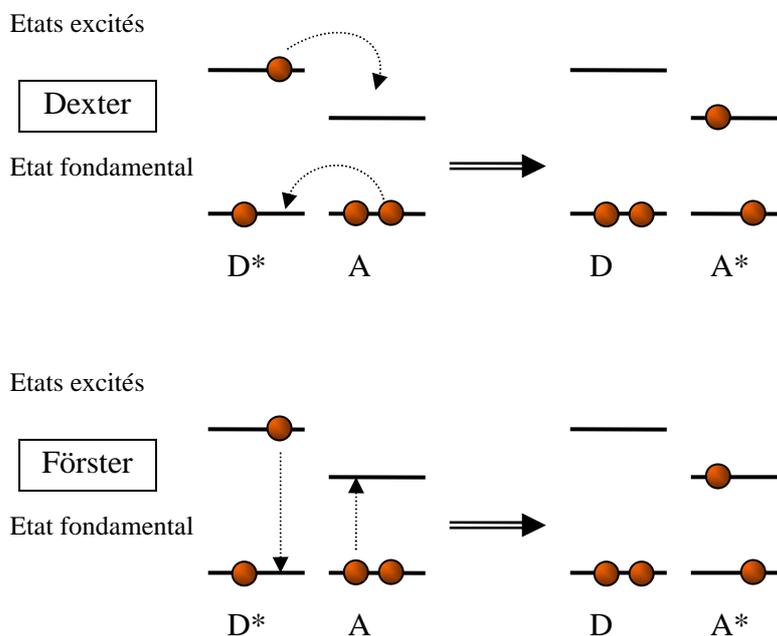


Figure III-1: Mécanismes de transfert d'énergie d'un composé donneur (D) vers un composé accepteur (A) par échange électronique (Dexter) et par interaction dipolaire (Förster).

Les énergies mises en jeu lors des échanges électroniques sont de l'ordre de quelques électronvolts (eV) ce qui correspond à une gamme de longueurs d'onde situées dans l'ultraviolet ou le visible.

Les états excités sont métastables et le système dans un état excité tend à retourner à l'état fondamental. Les mécanismes de désexcitation peuvent être de deux types:

- la désexcitation radiative: l'énergie est libérée sous forme de photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les niveaux de départ et d'arrivée.
- la désexcitation non radiative: l'énergie est transmise au milieu sous forme de vibrations, à travers des chocs avec d'autres molécules, au travers d'interaction dipolaires ou encore par transfert électronique.

La convention adoptée dans ce chapitre est une représentation des phénomènes radiatifs (absorption ou émission d'un photon) par un trait plein et les phénomènes non radiatifs par des pointillés.

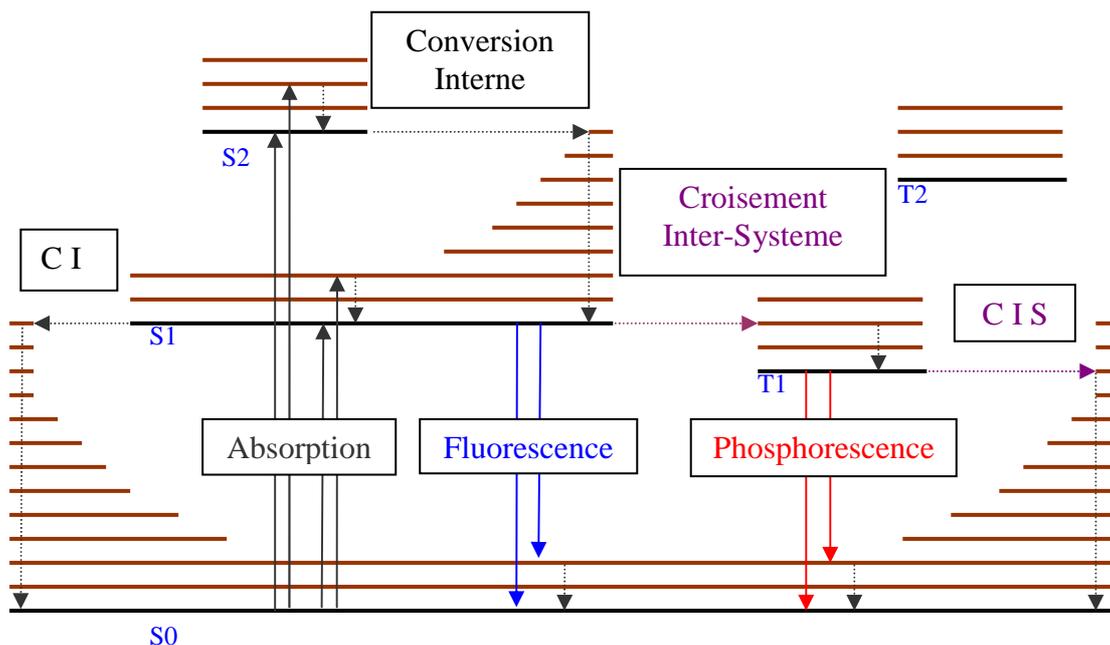


Figure III-2: Diagramme de Perrin Jablonski représentant les différents niveaux énergétiques et les désexcitations de type radiatives et non radiatives⁽²⁾

Les principaux phénomènes rencontrés lors d'études photophysiques sont reportés sur le diagramme de Perrin-Jablonski ci-dessus (Figure III-2).⁽³⁾

Les composés organiques possèdent de multiples états excités électroniques (en noir Figure III-2). Une même configuration électronique (numérotée n) peut être de nature singulet (S_n) ou triplet (T_n) pour une multiplicité de spin totale du composé de 1 ou 3 respectivement.

L'état fondamental est noté S_0 . Dans les états excités S_n ou T_n ($n \geq 1$) deux électrons sont non appariés. Ces électrons ont des spins antiparallèles dans les états singulets et parallèles dans les états triplets. Pour une même configuration électronique, les états triplets sont donc plus bas en énergie car l'alignement parallèle de spins électroniques est un facteur stabilisant selon la règle de Hund.⁽³⁾

Chaque niveau électronique est subdivisé en états vibroniques (en brun Figure III-2). Un état vibronique excité relaxe rapidement vers l'état vibronique fondamental associé (Tableau III-1).

L'absorption d'un photon se produit depuis l'état vibronique fondamental d'un état électronique et permet de promouvoir un électron dans une orbitale moléculaire d'énergie plus élevée.

La conversion interne (CI) consiste en une transition non radiative vers un état électronique de même multiplicité de spin alors qu'un croisement inter-système (CIS) conduit à un état électronique de multiplicité différente.

A l'état excité, certaines molécules peuvent également se désexciter de manière radiative. La fluorescence désigne alors l'émission d'un photon lors d'une transition électronique sans changement de spin (généralement $S1 \rightarrow S0$) et la phosphorescence lors d'une transition avec changement de spin (généralement $T1 \rightarrow S0$). Cette dernière est une transition interdite selon la règle de Laporte, il en résulte un temps de vie bien plus long des états triplets comparés au temps de vie des états singulets (Tableau III-1).

Les durées caractéristiques de ces différents phénomènes sont reportées dans le Tableau III-1⁽³⁾:

Absorption :	10^{-15} s
Relaxation vibrationnelle :	10^{-12} - 10^{-10} s
Conversion Interne :	10^{-11} - 10^{-9} s
Croisement Inter-système :	10^{-10} - 10^{-8} s
Temps de vie de l'état S1 (Fluorescence) :	10^{-10} - 10^{-7} s
Temps de vie de l'état T1 (Phosphorescence) :	10^{-6} - 1 s

Tableau III-1: Durées caractéristiques⁽²⁾

1.2. Luminescence de porphyrines

Les propriétés photophysiques des porphyrines ont été largement étudiées.⁽⁴⁻⁸⁾ Nous allons distinguer les porphyrines des métalloporphyrines contenant des métaux lourds tels que le Palladium.

1.2.1. Porphyrines base libre

Nous avons déjà décrit le spectre d'absorption caractéristique des porphyrines au Chapitre I. Nous considérerons ici uniquement le maximum d'absorption vers 420 nm appelé bande de Soret.

L'absorption d'un photon de cette longueur d'onde par la porphyrine conduit à la promotion d'un électron de l'état fondamental vers le deuxième état excité singulet: S2 (Figure III-3). Cet état excité de très haute énergie se désexcite très rapidement de manière non radiative peuplant ainsi l'état excité S1. Celui-ci peut à son tour se désexciter soit de manière non radiative soit de manière radiative vers l'état fondamental. Lors d'un tel processus, les

états de départ et d'arrivée ayant la même multiplicité de spin, l'émission est qualifiée de fluorescence selon les règles IUPAC.⁽³⁾

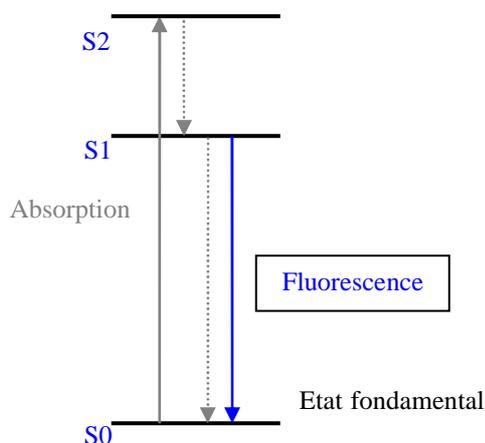


Figure III-3: Niveaux énergétiques et transitions mis en jeu lors de la luminescence d'une porphyrine

1.2.2. Porphyrines de Palladium

Les porphyrines métallées par un métal lourd tel que le Palladium possèdent des propriétés photophysiques plus riches. En effet, l'introduction d'un élément lourd facilite le croisement inter-système et donc le peuplement d'états triplet.^(5, 8, 9)

De manière générale, la bande de Soret est peu affectée par la métallation de la cavité porphyrinique. Dans le cas du Palladium, le peuplement de S2 et sa désexcitation rapide vers S1 (Figure III-4) sont similaires à ceux observés pour la porphyrine non métallée.

Cependant, l'état S1 dispose d'une nouvelle voie de désexcitation puisque la présence du Palladium favorise le croisement inter-système et donc le peuplement de l'état excité triplet T1 (Figure III-4 A). Ce phénomène est dû au couplage spin-orbite important avec les atomes lourds.⁽²⁾ Ainsi la fluorescence de la porphyrine de Palladium est fortement diminuée au profit de sa phosphorescence.⁽⁵⁾ L'état T1 peut également se désexciter de manière non radiative.

Le long temps de vie des états triplets (Tableau III-1) les rend particulièrement sensibles au phénomène d'annihilation triplet-triplet: deux composés à l'état triplet peuvent se désexciter mutuellement. Un milieu aéré, contient de l'oxygène dont la forme la plus stable est la forme triplet. De ce fait, les porphyrines de Palladium sont sensibles à l'oxygène qui éteint leur phosphorescence.^(5, 10-14) Dans le cas du couple porphyrine de Palladium - O₂, l'annihilation triplet – triplet conduit à la formation de porphyrine à l'état fondamental et d'O₂ à l'état singulet. Cette dernière espèce est extrêmement réactive et cette réaction est à la base de la thérapie photodynamique.⁽¹⁵⁻¹⁷⁾

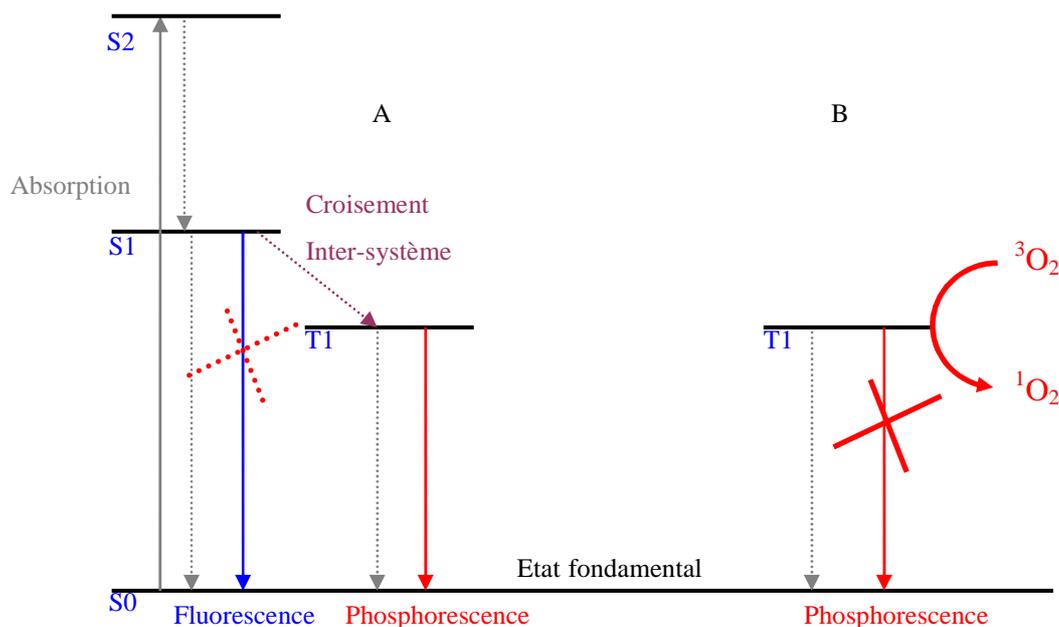


Figure III-4: Niveaux énergétiques et transitions mis en jeu dans une porphyrine contenant un atome lourd en absence (A) ou en présence d'O₂ (B)

1.3. Luminescence des Lanthanides

La luminescence des lanthanides, en particulier au degré d'oxydation +III, a été, elle aussi, largement étudiée.⁽¹⁸⁻²³⁾ Cette luminescence est associée à des transitions électroniques entre orbitales électroniques 4f. Ces orbitales sont isolées de l'environnement de l'ion par les orbitales 5s et 5p ce qui leur confère des propriétés particulières:

- les temps de vie des états excités sont longs puisque les transitions f-f sont interdites selon la règle de Laporte.⁽³⁾
- les longueurs d'ondes d'émission sont caractéristiques de chaque élément et indépendantes des ligands car le recouvrement orbitalaire est très faible entre les sous-couche 4f du lanthanide et les orbitales moléculaires des ligands. Pour la même raison, les bandes d'émissions sont généralement fines puisque les niveaux énergétiques du métal ne sont pas perturbés par le milieu environnant.

Tous les lanthanides sont luminescents à l'exception du Lanthane et du Lutétium. En effet, pour ces deux éléments aucune transition f-f n'est possible du fait de leurs configurations électroniques (La = [Xe] 4f⁰ et Lu = [Xe] 4f¹⁴). Les propriétés de luminescence du Prométhium n'ont jamais été décrites du fait de la radioactivité de cet élément.

Les niveaux énergétiques mis en jeu lors de l'émission ont été déterminés pour les autres lanthanides (Figure III-5):

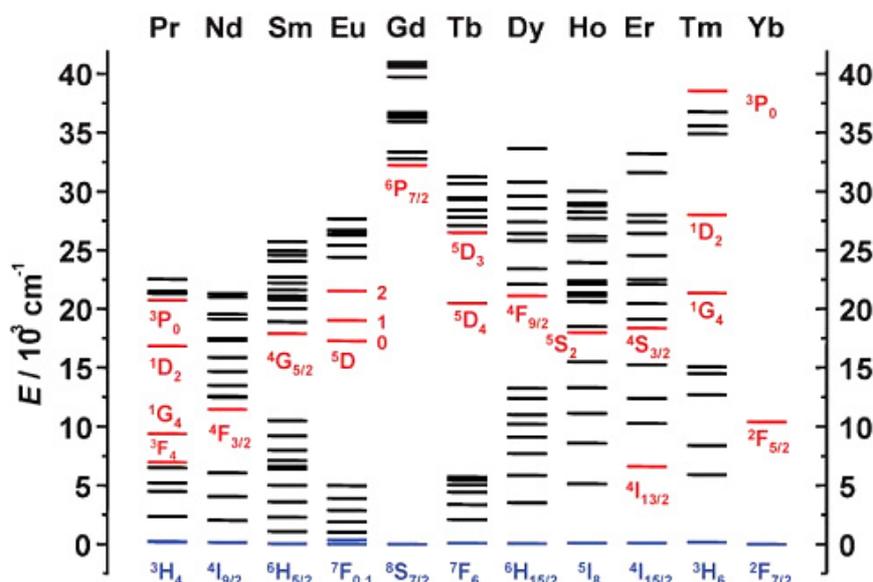


Figure III-5: Niveaux énergétiques des principaux lanthanides luminescents. Les états fondamentaux sont en bleu et les principaux états excités luminescents en rouge⁽²¹⁾

Les transitions f-f à l'origine de la luminescence des lanthanides sont des transitions interdites, les coefficients d'extinction molaires associés sont donc très faibles, en général inférieurs à $3 \text{ L/mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.⁽²¹⁾ L'absorption directe d'un photon par un lanthanide est donc peu efficace. La méthode couramment employée afin de peupler l'état excité de ces métaux est l'emploi d'un ligand organique ayant un haut coefficient d'absorption molaire et jouant un rôle d'antenne.^(18, 23) Les niveaux électroniques de ce chromophore doivent être suffisamment hauts pour permettre la sensibilisation du lanthanide.

Les longueurs d'onde émises par les lanthanides se répartissent sur une large palette:

- dans l'UV pour le Gadolinium dont l'état excité est aux environs de 32000 cm^{-1} (300 nm). En pratique cette émission est peu utilisée dans les composés métallorganiques puisque la sensibilisation du niveau excité du Gadolinium requiert un ligand dont les niveaux excités sont encore plus hauts en énergie. Les complexes de Gadolinium sont de ce fait plus largement utilisés comme agent de contraste en médecine pour l'Imagerie par Résonance Magnétique.⁽²⁴⁾
- dans le visible, particulièrement pour l'Europium et le Terbium. Les complexes de ces éléments ont été largement étudiés et émettent dans le rouge et le vert respectivement. Leur sensibilisation requiert également des niveaux excités haut en énergie et donc des

ligands dont le maximum d'absorption se situe dans l'UV. Des complexes de ce type sont utilisés comme marqueur en biologie car ils possèdent des temps de vie bien plus longs que la luminescence des milieux biologiques. Ainsi une observation de la luminescence résolue en temps permet des mesures avec un très bon ratio signal/bruit (Figure III-6).⁽²⁵⁻²⁷⁾

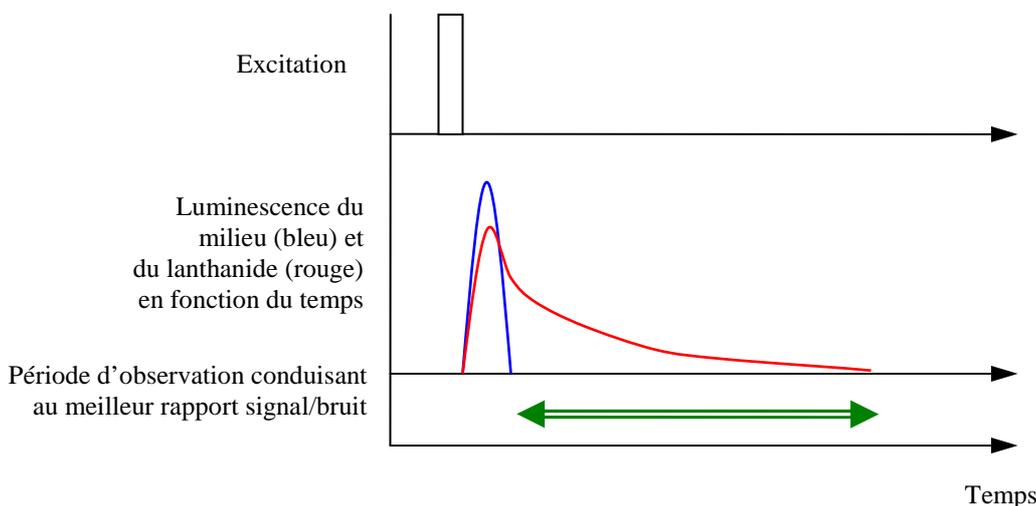


Figure III-6: Principe de l'observation résolue en temps tirant profit des temps de vie des lanthanides

- dans le proche infrarouge, pour le Néodyme, l'Erbium et l'Ytterbium. Comme nous l'avons déjà abordé dans l'introduction de ce manuscrit, les longueurs d'ondes entre 800 et 1500 nm sont peu absorbées par l'eau, les tissus biologiques, ou encore la silice. Ce qui rend les complexes de ces éléments particulièrement intéressants pour les domaines de l'imagerie médicale ou de la télécommunication par fibre optique.⁽¹⁸⁾ En revanche, l'état excité de ces lanthanides est bas en énergie et peut très facilement être désactivé de manière non radiative par des oscillateurs N-H, O-H ou C-H.⁽²⁸⁾

1.4. Etudes photophysiques de composés analogues

1.4.1. Complexes 8-hydroxyquinoléine-Néodyme

Les propriétés photophysiques de complexes de 8-hydroxyquinoléine et de Néodyme ont été décrites par Yanagida *et al.*^(29, 30)

Les complexes considérés étaient de type $Nd(Q)_3$ ou Q désigne un dérivé de 8-hydroxyquinoléine halogéné (Figure III-7).

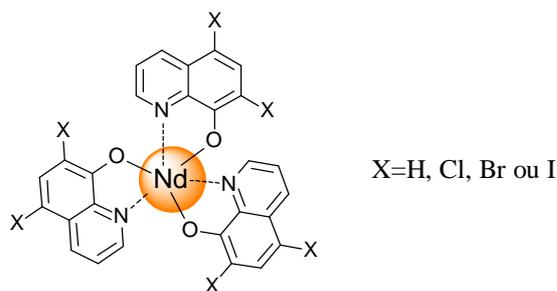


Figure III-7: Complexes décrits dans la littérature^(29, 30)

La luminescence caractéristique du Néodyme a pu être mesurée en solution dans DMSO- d_6 . Le spectre d'excitation de la bande à 1060 nm correspond au spectre d'absorption du ligand ce qui est attendu lors de la sensibilisation d'un lanthanide par le ligand. De plus, la substitution de 8-hydroxyquinoléine par un halogène conduit à une augmentation du temps de vie et du rendement quantique (Figure III-7).

La phosphorescence du ligand n'est pas observée ce qui indique un transfert énergétique du niveau T1 de la quinoléine vers le Néodyme très efficace. Le niveau T1 du ligand et l'état $^2G_{7/2}$ du Néodyme sont effectivement proches en énergie (Figure III-8). En revanche; la fluorescence du ligand est observée, ce qui indique un croisement inter-système perfectible.⁽²⁹⁾

Ces résultats doivent être considérés avec précautions car *van Deun et al*⁽³¹⁾ ont montré quatre ans plus tard que la méthode de synthèse employée ici (ligands et nitrate de Néodyme en solution ammoniacale très diluée) ne conduit pas au complexe $LnQ_3.nH_2O$ pur mais à un mélange de composés dont le constituant principal semble être une espèce trimérique de type Ln_3Q_8Z où Q est un ligand dérivé de la 8-hydroxyquinoléine déprotonné et Z un anion.

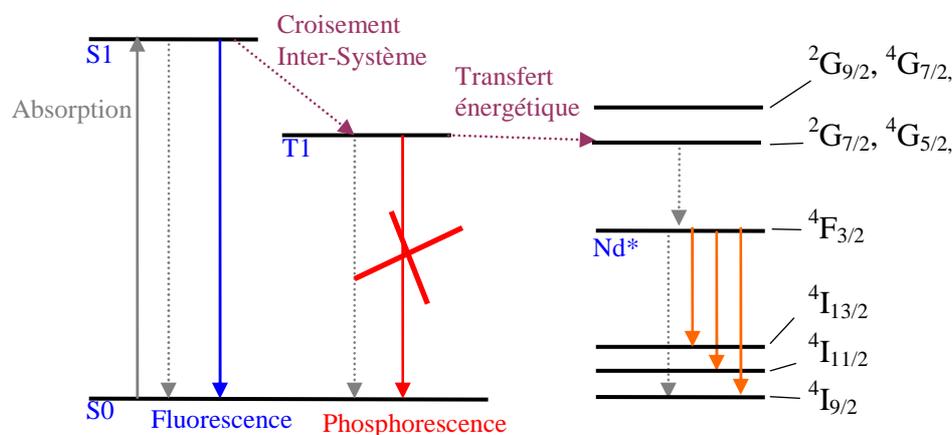


Figure III-8: Schéma des niveaux énergétiques mis en jeu lors du transfert d'énergie intramoléculaire⁽²⁹⁾

1.4.2. Porphyrines de Néodyme

Wong *et al.* décrivent la synthèse d'une série de porphyrines métallées par un Lanthanide et les propriétés photophysiques des complexes de Néodyme, d'Erbium et d'Ytterbium (Figure III-9).⁽³²⁻³⁴⁾

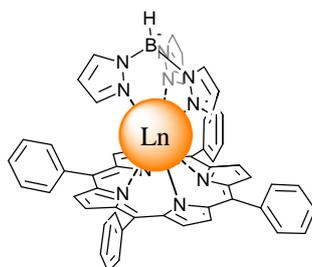


Figure III-9: Complexe de lanthanides décrit par Wong *et al.*

Les spectres d'émission des lanthanides sont bien observés lors de l'excitation de la porphyrine, il y a donc eu sensibilisation du métal par la porphyrine.

Pour le cas particulier du complexe de Néodyme, les auteurs proposent un mécanisme faisant intervenir l'absorption d'un photon suivi d'un croisement inter-système au niveau de la porphyrine puis un transfert énergétique depuis ce niveau vers le Néodyme (Figure III-10).⁽³⁴⁾

Au regard de ce mécanisme, la métallation de la cavité porphyrinique par du Palladium devrait favoriser le croisement inter-système et devrait améliorer le transfert énergétique.

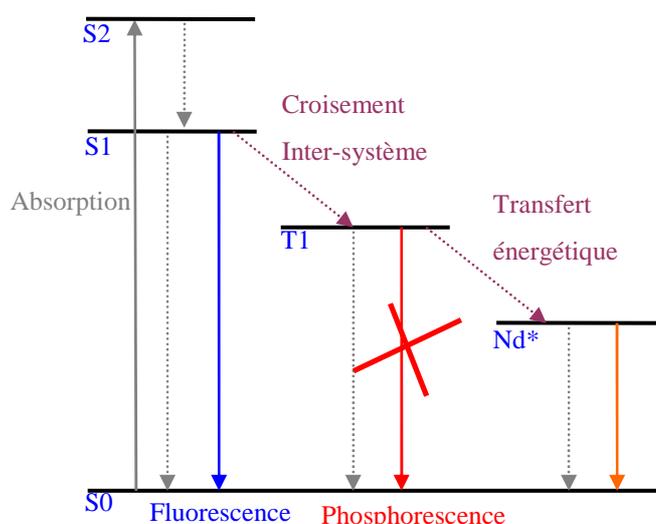


Figure III-10: Niveaux énergétiques mis en jeu dans la porphyrine de Néodyme⁽³⁴⁾

Il est également possible d'utiliser l'effet d'antenne lorsque la porphyrine ne coordonne pas directement le lanthanide. En effet, *Beeby et al* ont étudié un système où une porphyrine de Palladium est liée de manière covalente à un complexe d'Ytterbium ou de Néodyme. Le site dédié à la coordination du lanthanide est un dérivé chiral de DOTA (Figure III-11).⁽¹¹⁾

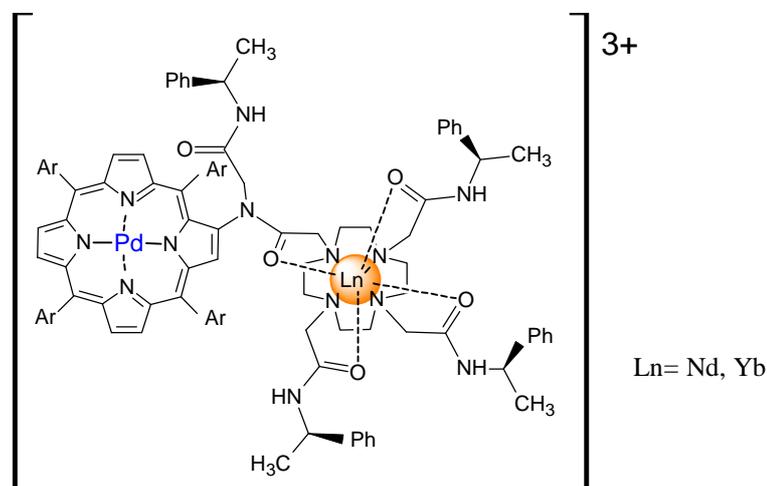


Figure III-11: Système hétérobimétallique décrit par *Beeby et al.*⁽¹¹⁾

La luminescence du lanthanide a été observée lors de l'excitation de la porphyrine vers 425 nm dans un mélange D₂O-CD₃OD. De plus, l'intensité de la luminescence du Néodyme dans le proche infrarouge est diminuée de moitié en présence d'O₂.

Le complexe d'Ytterbium s'est révélé plus sensible au "quenching" par O₂: l'intensité de la luminescence dans le proche infrarouge est sept fois plus faible en milieu aéré. Dans ces conditions, l'ajout de l'oligonucléotide [(CG)₆]₂ va permettre d'augmenter l'intensité de la l'émission dans le proche infrarouge en se coordonnant sur le Palladium et empêchant ainsi l'approche de O₂.

2. SPECTRES D'ABSORPTION

Avant de procéder aux mesures sur les composés porphyriniques, nous avons analysé un couple de composés de référence. L'ensemble des mesures a été réalisé en solution dans du THF de qualité spectroscopique.

2.1. Composés de référence: PhQOH et [(PhQO)₄Nd]TBA

Le spectre d'absorption de **PhQOH** dans le THF (trait continu Figure III-12) montre un maximum d'absorption à 255 nm (Tableau III-2) ainsi qu'un épaulement vers 277 nm. Un déplacement hypsochrome de 60 nm du maximum d'absorption est observé par rapport à la 8-hydroxyquinoléine ($\lambda_{\text{max}} = 314 \text{ nm}$),⁽³⁵⁾ ce qui peut s'expliquer par l'introduction du groupement amide électroattracteur en position 7.

La déprotonation de quatre ligands **PhQOH** et leur coordination sur le Néodyme provoquent un déplacement bathochrome de 20 nm du maximum d'absorption du ligand (pointillé Figure III-12, Tableau III-2) et l'apparition d'une bande à 350 nm qui est attribuée à une transition de type transfert de charge intra ligand (ILCT).

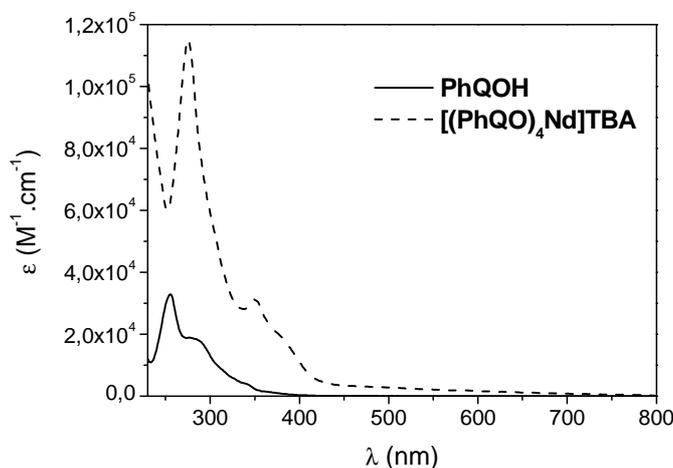


Figure III-12: Spectre d'absorption de **PhQOH** et **[(PhQO)₄Nd]TBA** (THF, TA)

	λ_{Abs} (nm) (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
PhQOH	255 ($3,2 \times 10^4$); 277 ($1,9 \times 10^4$)
(PhQO)₄Nd TBA	275 ($11,5 \times 10^4$); 350 ($3,1 \times 10^4$)

Tableau III-2: Longueurs d'onde d'absorption et coefficients d'extinction molaires des composés de référence **PhQOH** et **[(PhQO)₄Nd]TBA**

2.2. Porphyrines base libre: $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$

Les spectres d'absorption du ligand $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ et du complexe $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ ont été réalisés dans le THF et présentent trois zones caractéristiques (Figure III-13 et Tableau III-3):

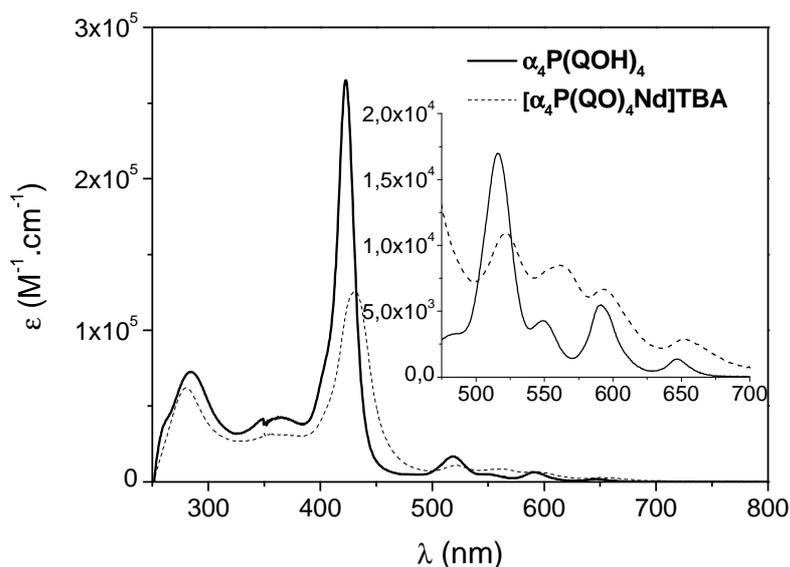


Figure III-13: Spectres d'absorption de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ (trait plein) et de $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ (pointillé) (THF, TA)

	λ_{Abs} (nm) ($\epsilon \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)		
$\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$	284 ($8,65 \times 10^4$)	423 ($2,43 \times 10^5$)	517 ($1,67 \times 10^4$) 548 ($0,44 \times 10^4$) 591 ($0,56 \times 10^4$) 646 ($0,15 \times 10^4$)
$[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$	280 ($6,16 \times 10^4$)	431 ($1,26 \times 10^5$)	522 ($1,10 \times 10^4$) 560 ($0,85 \times 10^4$) 591 ($0,68 \times 10^4$) 654 ($0,30 \times 10^4$)

Tableau III-3: Longueurs d'onde d'absorption maximales et coefficients d'extinction molaire de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ (THF, TA)

Les transitions sont principalement de type $\pi\text{-}\pi^*$ et sont centrées sur différentes parties des composés.

- La bande entre 250 et 300 nm correspond à l'absorption des fragments 8-hydroxyquinoléine. Le maximum d'absorption a subi un déplacement bathochrome d'environ 30 nm par rapport au ligand de référence **PhQOH**. Cette absorption est peu affectée par la métallation puisque les maxima d'absorption ne sont déplacés que de 4 nm (Tableau III-3).
- Pour les deux composés, le maximum d'absorption est centré sur la porphyrine et correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_2$. La bande de Soret subit un déplacement

bathochrome de 8 nm lors de la coordination du Néodyme, et on note également une diminution de l'intensité et un élargissement de la bande.

- Entre 500 et 650 nm apparaissent quatre transitions centrées sur la porphyrine qui correspondent aux transitions $S_0 \rightarrow S_1$ décrites par le modèle de Goutermann.⁽³⁶⁾ Les longueurs d'onde d'absorptions maximales sont globalement décalées vers le rouge et leur profil est fortement modifié lors de la métallation.

La transition de type ILCT observée sur le complexe de référence $[(\text{PhQO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ (Figure III-12) n'est pas visible sur le spectre d'absorption de $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ (Figure III-13), sans doute masquée par l'absorption de la porphyrine vers 350 nm.

2.3. Porphyrines métallées au palladium: $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$

Les spectres d'absorption de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ sont similaires aux spectres de leurs homologues non palladés (Figure III-14). Toutefois les bandes Q ne sont plus qu'au nombre de deux, ce qui est caractéristique des métalloporphyrines.⁽³⁶⁾

Le maximum de l'absorption centrée sur la 8-hydroxyquinoléine se situe vers 254 nm et est déplacé de 23 nm lors de l'introduction du Néodyme. En revanche, les maxima d'absorption des transitions centrées sur la métalloporphyrine sont peu affectés par l'ajout de Néodyme.

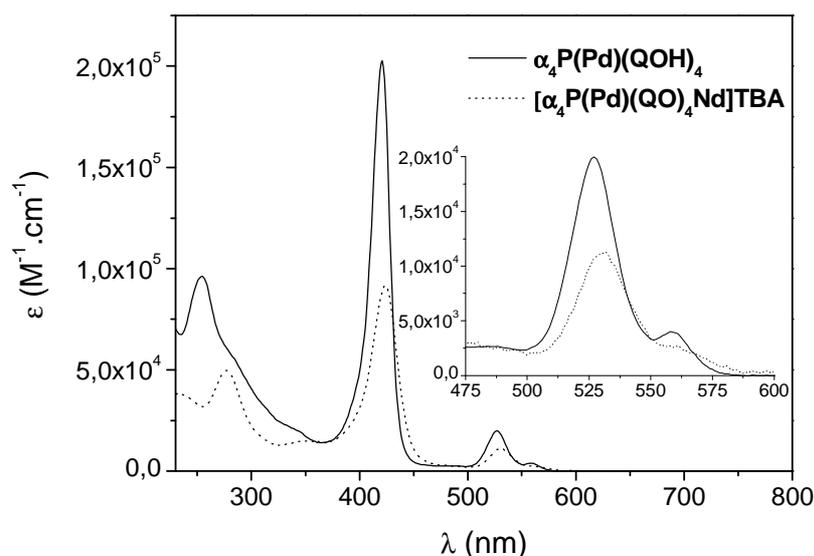


Figure III-14: Spectres d'absorption de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ (trait plein) et $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ (pointillé) (THF, TA)

Ceci pourrait indiquer que l'introduction de Palladium dans la cavité porphyrinique rigidifie le complexe, et que les bras quinoléine sont d'avantage déformés afin de coordonner le Néodyme.

	λ_{Abs} (nm) (ϵ , $M^{-1}.cm^{-1}$)		
	$\alpha_4P(Pd)(QOH)_4$	254 ($9,62 \times 10^4$)	421 ($2,026 \times 10^5$)
$[\alpha_4P(Pd)(QO)_4Nd]$ TBA	277 ($4,97 \times 10^4$)	424 ($0,917 \times 10^5$)	532 ($1,12 \times 10^4$) 560 ($0,26 \times 10^4$)

Tableau III-4: Longueurs d'onde d'absorptions maximales et coefficients d'extinction molaire de $\alpha_4P(Pd)(QOH)_4$ et $[\alpha_4P(Pd)(QO)_4Nd]$ TBA (THF, TA)

Il est intéressant de noter que le spectre des complexes de Néodyme peut être divisé en deux zones. L'une en dessous de 410 nm qui correspond à l'absorption de la partie $(QO)_4Nd$ et l'autre au-dessus de 420 nm qui correspond à l'absorption de la partie porphyrinique. Cette différence permet d'exciter spécifiquement le chromophore porphyrine et d'étudier le transfert énergétique de la porphyrine vers le Néodyme.

3. ETUDES PHOTOPHYSIQUES

A nouveau, nous avons étudié dans un premier temps le couple de composés de référence puis les complexes porphyriniques.

3.1. Composés de référence: PhQOH et [(PhQO)₄Nd]TBA

3.1.1. Spectres d'émission

La luminescence des composés de référence a été étudiée dans le THF. Les deux solutions de **PhQOH** et **[(PhQO)₄Nd]TBA** sont isoabsorbantes à la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{\text{ex}}=277$ nm). Les mesures ont été réalisées en conditions aérées à température ambiante (Figure III-15 A) ainsi qu'à 77 K (Figure III-15 B).

La luminescence des ligands se situe dans le domaine visible (Figure III-15). Quant au complexe de Néodyme, un signal a été mesuré dans le proche infrarouge (Figure III-16).

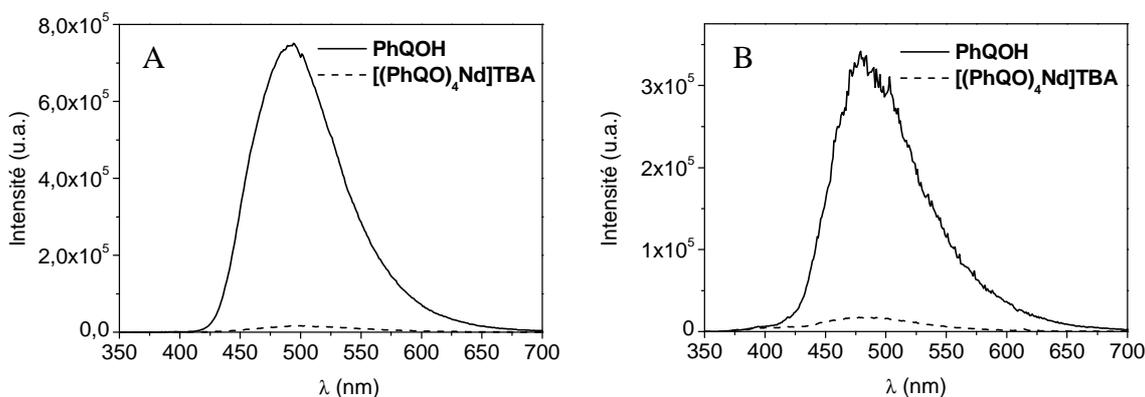


Figure III-15: Spectres d'émission des composés de référence **PhQOH** et **[(PhQO)₄Nd]TBA** à température ambiante (A) et à 77 K (B)

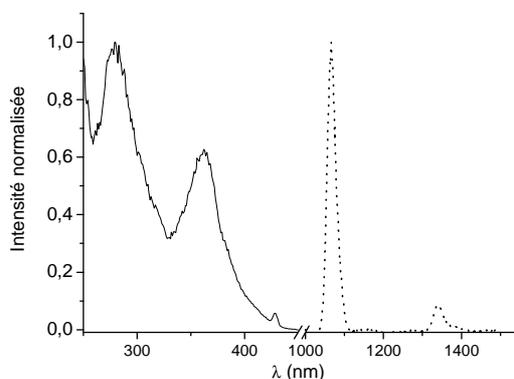


Figure III-16: Spectre d'excitation (émission à 1070 nm, trait plein) et émission de **[(PhQO)₄Nd]TBA** dans le proche infrarouge (pointillé) à 77 K

	Emission T.A. air, λ (nm)	Emission 77 K, λ (nm)
PhQOH	494	485
(PhQO)₄Nd TBA	498; 1065; 1338	485; 1066; 1340

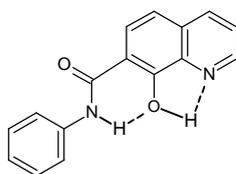
Tableau III-5: Longueurs d'onde d'émission des composés de référence.

La Figure III-15 A montre une large bande d'émission centrée sur 500 nm attribuée à une transition de type π - π^* pour le ligand **PhQOH** seul. Il est à noter que l'absorption du ligand se situe vers 255 nm (Figure III-12 et Tableau III-2) ce déplacement de Stokes important d'environ 250 nm peut s'expliquer par une augmentation de l'acidité de la 8-hydroxyquinoléine à l'état excité, la luminescence observée provenant alors de l'espèce déprotonnée ou zwitterionique.

La même bande d'intensité beaucoup plus faible est mesurée pour le complexe de Néodyme.

Le rendement quantique d'émission du ligand **PhQOH** déterminé avec la méthode de la sphère d'intégration apparaît bien supérieur à celui de la 8-hydroxyquinoléine non substituée.⁽³⁵⁾ La valeur mesurée pour **PhQOH** est de: $\phi_{490} = 12\%$ ce qui est bien plus élevée que les valeurs habituellement relevées pour la 8-hydroxyquinoléine sous sa forme neutre ($\phi_{490} = 0,3\%$), alors que le rendement quantique de la 8-hydroxyquinoléine déprotonnée est proche de l'unité.⁽³⁵⁾

Cette valeur peut être expliquée par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires qui équivaut à une déprotonation partielle de **PhQOH** (Figure III-17).

Figure III-17: Liaisons hydrogène intramoléculaires possibles dans **PhQOH**

Les spectres d'émission dans le proche infrarouge de **[(PhQO)₄Nd]TBA** (Figure III-16) présentent deux pics à température ambiante et à 77 K. Dans chaque condition, le plus intense se situe vers 1060 nm et le second vers 1350 nm. Ces deux pics sont caractéristiques de l'émission du Néodyme et correspondent aux transitions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ respectivement (voir Figure III-5, page 153).

3.1.2. Quantification du transfert énergétique

Le spectre d'excitation (en considérant l'émission centrée sur le Néodyme à 1060 nm) fait apparaître les bandes d'absorption du ligand. Il y a donc bien transfert énergétique du chromophore vers le métal.

Les solutions du ligand et du complexe de Néodyme sont isoabsorbantes à la longueur d'onde d'excitation, chaque échantillon absorbe donc le même nombre de photons. Il est alors possible de comparer les intensités de l'émission centrée sur le ligand. Celle-ci sera d'autant plus faible que le transfert énergétique du ligand vers le lanthanide sera efficace.

L'intensité de l'émission dans le visible est diminuée d'environ 95% lors de l'introduction de Néodyme. Cela signifie qu'une nouvelle voie de désexcitation très efficace est possible et que le transfert énergétique est quasi quantitatif entre la quinoléine et le Néodyme.

La mesure des temps de vie (Tableau III-6) indique que les temps de vie de l'émission dans le visible en présence ou en absence du Néodyme sont similaires. Cela suggère que l'émission observée dans le visible pour $[(\text{PhQO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ n'est pas due au ligand coordonné au lanthanide, mais à des traces de ligand libre. Ce ligand non coordonné peut provenir d'une purification imparfaite lors de la synthèse ou de la décomposition du complexe en solution, du fait du caractère labile des complexes des lanthanides.

	$\tau_{490} \text{ TA}$	$\tau_{490} \text{ 77 K}$
PhQOH	20,3 ns	42,4 ns
$(\text{PhQO})_4\text{Nd TBA}$	18,0 ns	41,1 ns

Tableau III-6: temps de vie et rendements quantiques de l'émission vers 490 nm des composés de référence

Il semblerait donc que l'émission du ligand coordonné au Néodyme est complètement éteinte par le métal et que le transfert énergétique est quantitatif dans notre cas. Un résultat similaire a été publié par *Bünzli et al* sur des complexes analogues.⁽²⁸⁾

3.1.3. Influence de l'oxygène

L'émission dans le proche infrarouge d'une solution de $[(\text{PhQO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ a été mesurée en condition dégazée puis en présence d'air. Les mesures ont été réalisées avec les mêmes réglages expérimentaux (Figure III-18).

Le seul paramètre modifié est la présence d'O₂, il est donc possible de déterminer directement son influence sur l'émission centrée sur le Néodyme. Nous constatons que cette émission est diminuée lorsque le milieu est en contact avec l'oxygène. Cela indique une

compétition entre le transfert d'énergie vers le Néodyme et le quenching par O_2 . Ce quenching peut avoir lieu soit au niveau d'un état triplet intermédiaire, soit au niveau d'un état excité du Néodyme.

L'intensité de ce "quenching" a été déterminée en intégrant l'aire sous le spectre d'émission entre 1000 et 1500 nm. La valeur ainsi calculée est faible (environ 10%) ce qui démontre que le transfert énergétique est plus rapide que l'extinction par l'oxygène.

Ci-après, un schéma récapitulatif des différents niveaux énergétiques et transfert mis en jeu dans le complexe $(PhQO)_4Nd$ TBA (Figure III-19).

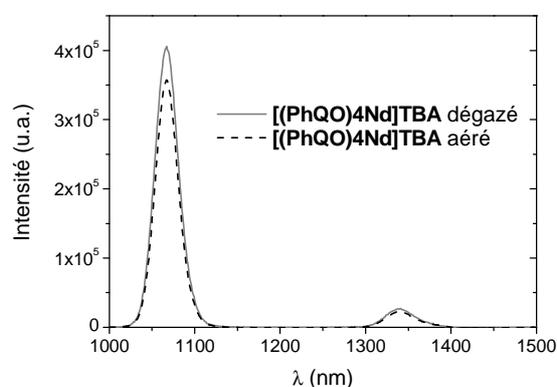


Figure III-18: Emission d'une solution de $[(PhQO)_4Nd]TBA$ en présence et en absence d' O_2 (THF, TA)

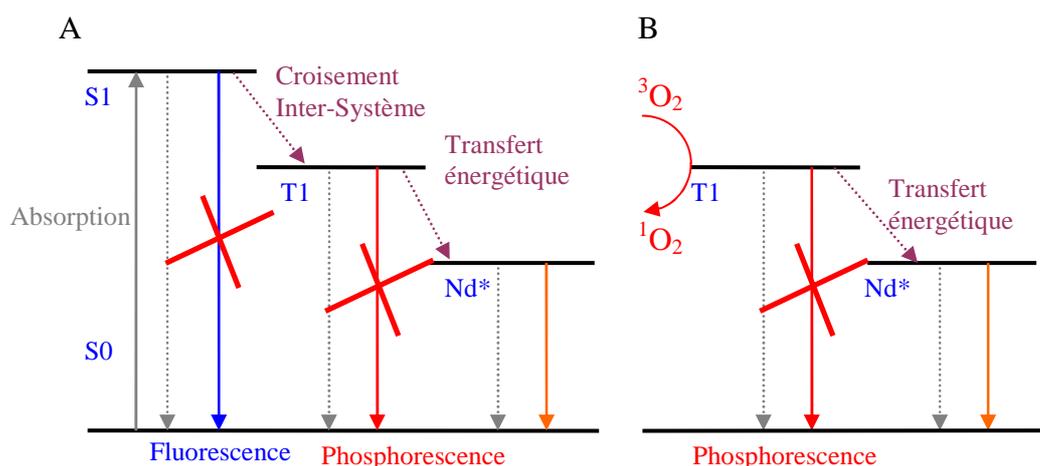


Figure III-19: Schéma récapitulatif des niveaux énergétiques mis en jeu pour la luminescence centrée sur le Néodyme dans le complexe $[(PhQO)_4Nd]TBA$ en absence (A) et en présence (B) de O_2 .

3.2. Porphyrines base libre: $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$

Dans ce paragraphe, sont présentés les résultats obtenus pour le ligand $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ et le complexe $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$. Comme attendu, le spectre d'émission s'étend du visible au proche infrarouge, nous avons donc étudié l'émission dans chacune de ces zones.

3.2.1. Emission dans le domaine visible

Les solutions de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ sont excitées à la même longueur d'onde, proche de leur maximum d'absorption vers 425 nm. Cette bande correspond à une transition électronique centrée sur la porphyrine. Dans cette zone, les fragments 8-hydroxyquinoléine n'absorbent pas (Figure III-12, page 158).

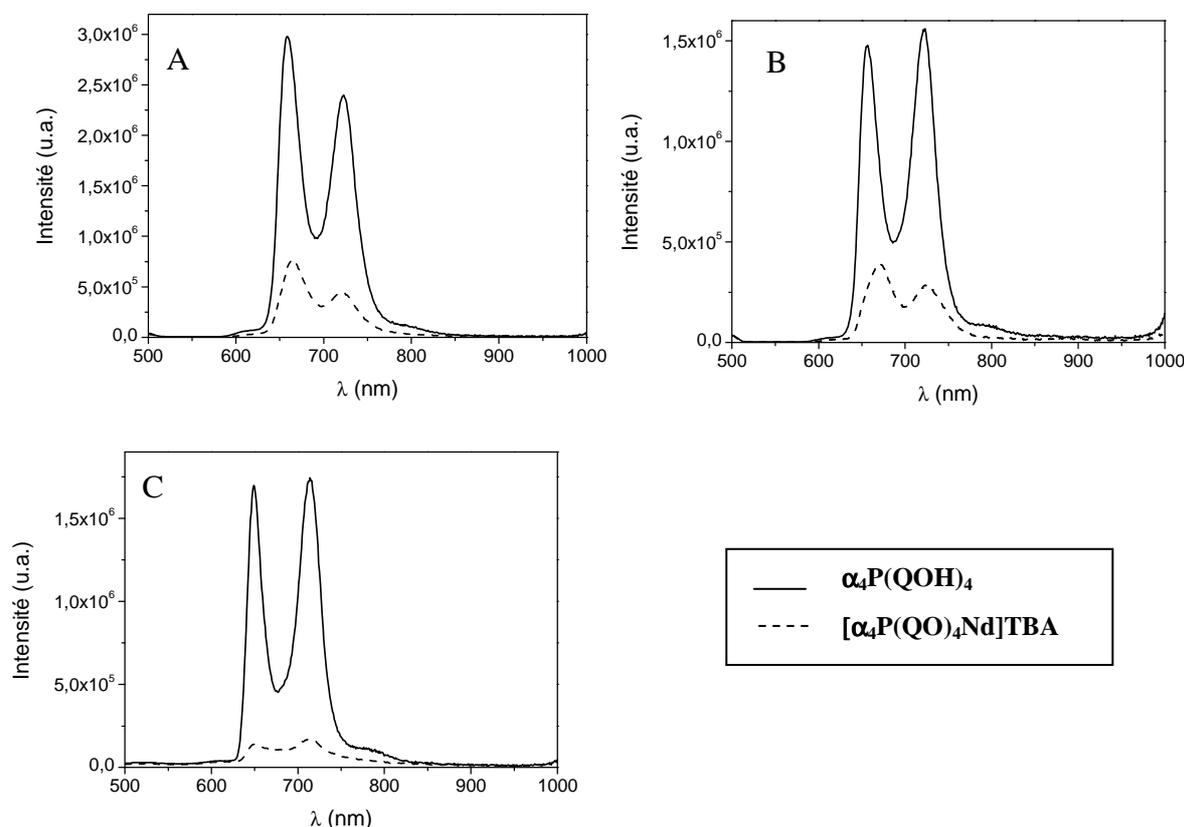


Figure III-20: Spectres d'émission entre 500 et 1000 nm de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ à température ambiante en milieu dégazé (A) et aéré (B) ainsi qu'à 77 K (C),

L'étude de l'émission dans le visible a été menée à température ambiante en condition dégazée, puis aérée et à 77 K. Dans ces différentes conditions expérimentales, les spectres d'émissions de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ (Figure III-20) présentent deux bandes

centrées vers 660 et 720 nm. Ces bandes sont caractéristiques de l'émission de porphyrines depuis un état singulet.^(6, 8, 13)

	77 K λ_{em} (nm)	T.A. dégazée λ_{em} (nm)	T.A. aérée λ_{em} (nm)
$\alpha_4P(QOH)_4$	646; 712	659; 723	657; 722
$[\alpha_4P(QO)_4Nd]$ TBA	650; 714	665; 720	671; 723

Tableau III-7: Longueurs d'onde d'émission dans le domaine visible pour $\alpha_4P(QOH)_4$ et $[\alpha_4P(QO)_4Nd]$ TBA

Il apparaît clairement sur les spectres d'émission (Figure III-20) que l'ajout de Néodyme s'accompagne d'une diminution drastique de la luminescence de la porphyrine

3.2.2. Emission dans le proche infrarouge

L'étude de l'émission dans le proche infrarouge a été menée dans les mêmes conditions. A nouveau les échantillons sont excités vers 425 nm proche du maximum d'absorption des porphyrines. Deux bandes d'émissions sont détectées dans le proche infrarouge vers 1060 et 1350 nm pour le complexe $[\alpha_4P(QO)_4Nd]$ TBA (Figure III-21) et sont caractéristiques du Néodyme alors que $\alpha_4P(QOH)_4$ n'émet pas dans ce domaine.

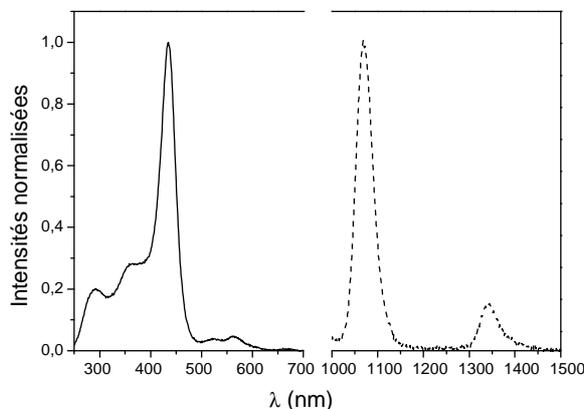


Figure III-21: Spectres d'excitation (émission à 1070 nm, trait plein) et émission de $[\alpha_4P(QO)_4Nd]$ TBA dans le proche infrarouge (pointillé) à T.A. en condition dégazée

77 K λ_{em} (nm)	T.A. dégazée λ_{em} (nm)	T.A. aérée λ_{em} (nm)
1067; 1340	1070; 1344	1068; 1341

Tableau III-8: Longueurs d'onde d'émission de $[\alpha_4P(QO)_4Nd]$ TBA dans le proche infrarouge ($\lambda_{ex}=425$ nm)

Le spectre d'excitation pour l'émission centrée sur le Néodyme à 1060 nm montre la contribution majoritaire de la porphyrine, et en particulier de la bande de Soret vers 435 nm. Cela démontre la présence d'un transfert d'énergie entre la porphyrine et le Néodyme.

3.2.3. Influence de l'oxygène

De manière identique à la procédure employée pour le complexe $[(\text{PhQO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$, le spectre d'émission de $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ a été mesuré en condition dégazée puis en condition aérée avec les mêmes réglages de l'appareil (Figure III-22).

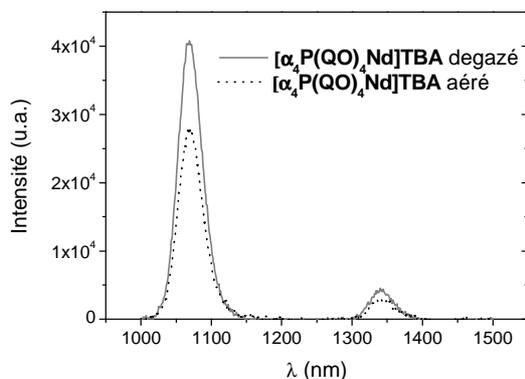


Figure III-22: Spectres d'émission de $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ à température ambiante en condition dégazée (trait plein) et aérée (pointillé)

Comme dans le cas précédent, la présence d'oxygène dans le milieu diminue l'intensité de la luminescence centrée sur le Néodyme. Cette diminution est ici d'environ 25%.

3.2.4. Quantification du transfert d'énergie

La quantification exacte du transfert énergétique η_{ET} peut être calculée en utilisant la relation suivante:⁽¹⁸⁾

$$\Phi_{Ln}^L = \eta_{\text{ISC}} \times \eta_{\text{ET}} \times \Phi_{Ln}^{Ln}$$

Avec:

- Φ_{Ln}^L : le rendement quantique total du complexe
- η_{ISC} : l'efficacité du croisement inter-système au niveau du ligand
- η_{ET} : l'efficacité du transfert d'énergie de l'état triplet du ligand vers l'état excité du lanthanide
- Φ_{Ln}^{Ln} : le rendement quantique du lanthanide

Ce dernier peut être déterminé par la formule:

$$\Phi_{Ln}^{Ln} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

Où τ est le temps de vie de l'état excité du lanthanide mesuré dans le complexe et τ_0 les temps de vie de référence de l'état excité du lanthanide. Dans le cas du Néodyme τ_0 a été calculé et vaut environ 0,25 ms.^(20, 37)

Dans une première approche, nous voulons évaluer η_{ET} en déterminant la diminution de l'intensité de l'émission centrée sur la porphyrine. Nous avons pour cela émis l'hypothèse que les voies de désexcitation radiative et non radiative conservaient les mêmes caractéristiques et que la diminution de l'intensité de l'émission était uniquement due au transfert d'énergie depuis la porphyrine vers le Néodyme.

Ce transfert a été quantifié par trois méthodes distinctes :

- par intégration des spectres d'émission dans le visible.
- par mesure des rendements quantiques.
- par mesure des temps de vie.

3.2.4.1. Par intégration des spectres d'émission

La méthode utilisée avec le couple **PhQOH-[(PhQO)₄Nd]TBA** est reconduite ici: les solutions de **$\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$** et de **$[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]TBA$** sont isoabsorbantes à la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{ex} = 425 \text{ nm}$), ce qui permet de comparer directement l'intensité de l'émission des deux solutions.

Ainsi en intégrant l'aire sous la courbe des spectres d'émission à température ambiante et à 77 K, nous mesurons les diminutions suivantes (Tableau III-9):

	TA dégazé	TA avec O ₂	77 K
Diminution de l'émission	75±5%*	72±5%*	90±5%*

Tableau III-9: Diminution de l'intensité de l'émission de la porphyrine lors de l'ajout de Nd

* incertitude de la mesure constatée sur trois mesures

Dans les trois cas, l'extinction de l'émission de la porphyrine par le Néodyme est efficace puisqu'au moins 70% de l'énergie est transférée.

Le transfert semble maximal à 77 K mais l'erreur sur la mesure est plus importante dans ces conditions car la formation d'un verre à basse température engendre de nombreux artefacts dus à la présence de bulles d'air ou à des phénomènes de réfraction à l'interface échantillon-quartz.

3.2.4.2. Par mesure des rendements quantiques

Une deuxième quantification a été effectuée en comparant les rendements quantiques pour l'émission dans le visible du ligand seul et du complexe de Néodyme. Les rendements quantiques ont été obtenus par la méthode comparant l'intensité de l'émission de l'échantillon avec l'intensité de l'émission d'un composé de référence.

La référence retenue est une solution dégazée de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ dans l'acétonitrile de qualité spectroscopique. Le rendement quantique de chaque composé est alors donné par la formule:

$$\phi_{\text{échantillon}} = \phi_{\text{ref}} \frac{I_{\text{échantillon}}}{I_{\text{ref}}} \frac{\int (1 - 10^{-A_{\text{ref}}}) d\lambda}{\int (1 - 10^{-A_{\text{échantillon}}}) d\lambda} \left(\frac{n_{\text{échantillon}}}{n_{\text{ref}}} \right)^2$$

Avec:

- I : l'aire sous la courbe du spectre d'émission entre 500 et 900 nm
- A : l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'excitation
- n : l'indice de réfraction du solvant
- ϕ_{ref} : le rendement quantique tabulé de la référence

Ainsi, le transfert énergétique est donné par la formule:

$$\% ET = \frac{\phi_{\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4} - \phi_{\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd TBA}}}{\phi_{\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4}}$$

Le complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ a été choisi comme référence car il possède un spectre d'absorption et d'émission dans les mêmes régions que les porphyrines. De plus, les rendements quantiques d'émission de ce complexe et des porphyrines sont du même ordre de grandeur.^(38, 39)

Ces mesures ont été réalisées à température ambiante en conditions dégazées et aérées. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant (Tableau III-10):

	TA dégazé		TA avec O ₂	
	$\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$	$[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]$ TBA	$\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$	$[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]$ TBA
$\Phi_{\text{échantillon}}$	$4,4 \times 10^{-3} \pm 0,6$	$1,1 \times 10^{-3} \pm 0,6$	$2,6 \times 10^{-3} \pm 0,6$	$0,8 \times 10^{-3} \pm 0,6$
%ET	75%		71%	

Tableau III-10: Transferts énergétiques déterminés à l'aide des rendements quantiques

Les valeurs obtenues selon cette méthode sont similaires à celles obtenues en intégrant l'aire sous la courbe des spectres d'émission.

3.2.4.3. Par mesure des temps de vie

La troisième méthode utilisée détermine le transfert énergétique à partir des mesures de temps de vie de l'émission dans le visible centrée sur la porphyrine. Pour cela nous supposons que les constantes de vitesse des désexcitations radiative (k_r) et non radiative (k_{nr}) de l'état excité S1 de la porphyrine sont inchangées dans le ligand $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ et dans le complexe $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}] \text{TBA}$. Dans ce dernier, une nouvelle possibilité de désexcitation est

possible: le transfert d'énergie vers le Néodyme de constante de vitesse (k_{ET}) via l'état triplet T1 centré sur la porphyrine (Figure III-23):

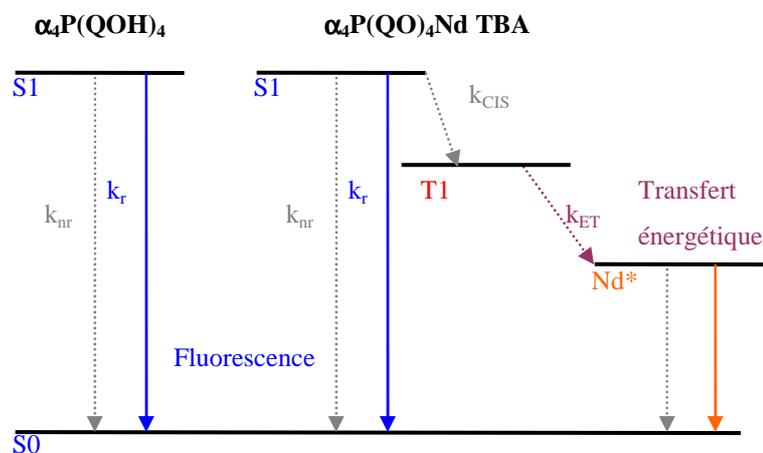


Figure III-23: Schéma récapitulatif des différentes possibilités de désexcitation de S1 dans le ligand et dans le complexe de Nd

Les temps de vie de chaque composé sont alors définis par les relations suivantes:

$$\tau_{\alpha_4P(QOH)_4} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad \text{et} \quad \tau_{[\alpha_4P(QO)_4Nd]TBA} = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{te}}$$

Ainsi :

$$\%ET = \frac{\tau_{\alpha_4P(QOH)_4} - \tau_{[\alpha_4P(QO)_4Nd]TBA}}{\tau_{\alpha_4P(QOH)_4}} = \frac{k_r + k_{nr} + k_{te} - (k_r + k_{nr})}{(k_r + k_{nr} + k_{te}) \times (k_r + k_{nr})} \times (k_r + k_{nr}) = \frac{k_{te}}{k_r + k_{nr} + k_{te}}$$

Il est donc possible de quantifier le transfert d'énergie de la porphyrine vers le Néodyme à partir des temps de vie de la luminescence de la porphyrine, dans le ligand et dans le complexe.

	TA dégazé		TA avec O ₂		77 K	
	$\alpha_4P(QOH)_4$	$[\alpha_4P(QO)_4Nd]TBA$	$\alpha_4P(QOH)_4$	$[\alpha_4P(QO)_4Nd]TBA$	$\alpha_4P(QOH)_4$	$[\alpha_4P(QO)_4Nd]TBA$
τ (ns)	11,2 [1,02]	1,2 (83%) 7,7 (17%) [0,96]	10,5 [0,96]	1,4 (52%) 6,5 (48%) [1,19]	14,2 [0,97]	2,3 (50%) 10,2 (50%) [1,03]
%ET	89%		87%		84%	

Tableau III-11: Temps de vie de l'émission à 660 et 720 nm pour $\alpha_4P(QOH)_4$ et $[\alpha_4P(QO)_4Nd]TBA$ dans différentes conditions. Dans les cas où la décroissance de l'intensité n'a pas pu être simulée par une fonction monoexponentielle, les contributions de chaque espèce luminescente à la luminescence totale de l'échantillon sont indiquées entre parenthèse. Le χ^2 est noté entre crochet.

Pour $\alpha_4P(QOH)_4$, la décroissance de l'intensité de la luminescence centrée à 660 nm et de celle centrée à 720 nm a pu être modélisée par une fonction monoexponentielle. Les temps de vie ainsi déterminés sont identiques pour les deux longueurs d'ondes considérées et

de l'ordre de la nanoseconde, ce qui correspond bien à une luminescence de type fluorescence (Tableau III-1).

En revanche, dans le cas du complexe de Néodyme $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$, la décroissance de la luminescence n'est plus monoexponentielle, ce qui traduit la présence de plusieurs espèces en solution émettant aux mêmes longueurs d'onde.

Les différentes modélisations supposant la présence de ligand non métallé ne concordait pas avec les mesures. La meilleure simulation a été obtenue avec une décroissance biexponentielle et les deux temps de vie ainsi déterminés sont plus courts que celui du ligand seul (Tableau III-11). En supposant que le complexe $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ possède le temps de vie le plus court, le second temps de vie peut être attribué à une impureté qui n'a pas été identifiée.

En tenant compte des incertitudes de mesure, les efficacités de transferts énergétiques déterminés à l'aide des temps de vie sont du même ordre de grandeur que celles déterminées à l'aide des rendements quantiques ou en comparant les intensité d'émission dans le visible.

L'étude des propriétés photophysiques du couple $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ a démontré l'existence d'un transfert énergétique entre la porphyrine et le Néodyme. Les trois méthodes distinctes employées ont conduit à des résultats concordants, le transfert a pu être estimé à au moins 70% en conditions dégazées et aérées à température ambiante ou à 77 K.

3.3. Porphyrines métallées au Palladium

Nous allons à présent considérer le ligand $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ et le complexe $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$. A nouveau, les solutions considérées sont isoabsorbantes à la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{\text{Ex}}=420$ nm) et l'émission s'étend du visible au proche infrarouge.

3.3.1. Emission dans le domaine visible

En conditions aérées, la phosphorescence des porphyrines métallées au Palladium est totalement "quenchée"^(5, 10-13) et aucune émission n'est détectée dans le domaine visible. En revanche, dans ces conditions, la luminescence de traces de porphyrine non métallée et d'autres impuretés non identifiées sont visibles sur le spectre d'émission.

Les spectres d'émission ($\lambda_{\text{Ex}} = 420$ nm) à 77 K (Figure III-24 A) et à température ambiante en conditions dégazées (Figure III-24 C) montrent deux bandes d'émission centrées

vers 700 et 765 nm. Ces longueurs d'onde correspondent à la phosphorescence des porphyrines de palladium (Figure III-24 et Tableau III-12).⁽⁵⁾

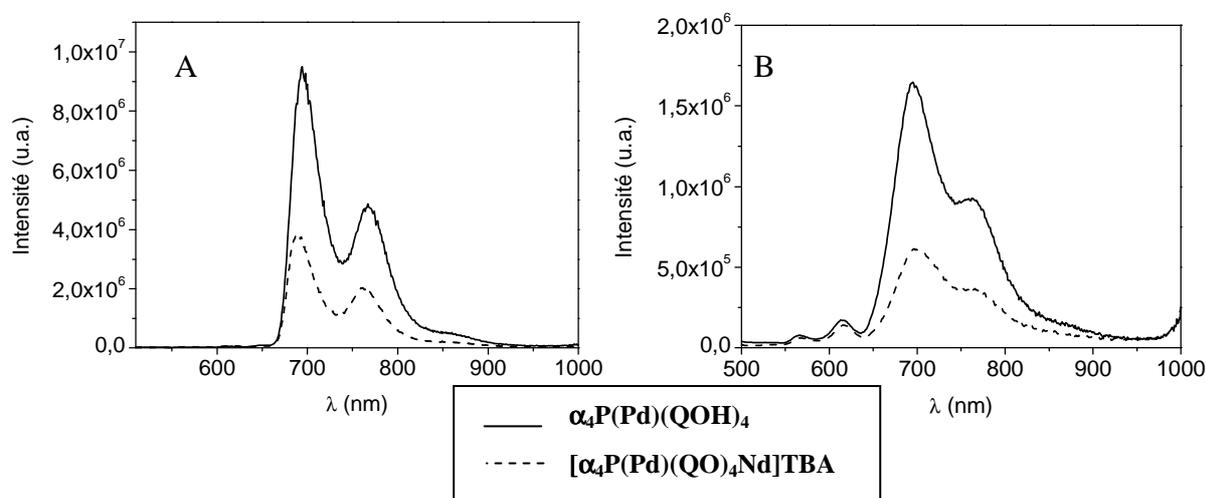


Figure III-24: Spectres d'émission entre 500 et 1000 nm des complexes de porphyrine métallés au palladium: à 77 K (A), à température ambiante en conditions et dégazée (B)

	77 K λ_{em} (nm)	T.A. dégazée λ_{em} (nm)
$\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$	694, 767	570; 620; 705; 776
$\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}$ TBA	689; 761	570; 620; 700; 773

Tableau III-12: Longueurs d'onde d'émission des composés palladés

3.3.2. Emission dans le proche infra rouge

L'étude de l'émission dans le proche infrarouge a été menée à 77 K et à température ambiante en condition dégazée mais également aérée. Deux bandes d'émissions ($\lambda_{ex} = 420$ nm) sont détectées dans le complexe $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$. Ces bandes vers 1060 et 1350 nm, (Figure III-25 et Tableau III-13) sont caractéristiques du Néodyme alors qu'aucune émission de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ dans ce domaine n'est observée.

Le spectre d'excitation pour l'émission centrée sur le Néodyme à 1060 nm montre la contribution majoritaire de la métalloporphyrine, et en particulier de la bande de Soret vers 425 nm. Cela démontre à nouveau la présence d'un transfert d'énergie entre la porphyrine palladée et le Néodyme.

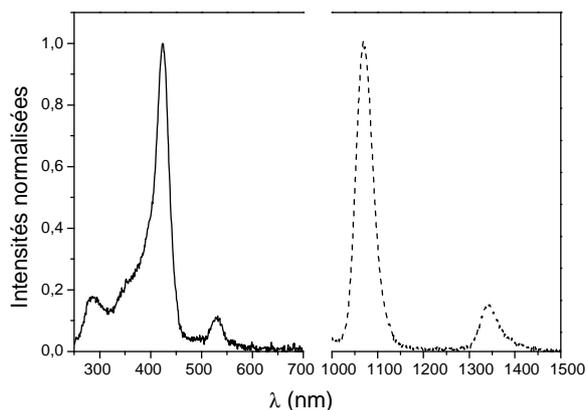


Figure III-25: Spectres d'excitation (trait plein) et d'émission dans le proche infra rouge de $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$

77 K λ_{em} (nm)	T.A. dégazée λ_{em} (nm)	T.A. aéré λ_{em} (nm)
1071; 1342	1069; 1342	1069; 1345

Tableau III-13: Longueurs d'onde d'émission de $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ dans le proche infrarouge ($\lambda_{\text{ex}}=420$ nm)

3.3.3. Influence de l'oxygène

Comme précédemment, nous avons comparé l'émission dans le proche infrarouge de $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ pour une même solution en conditions dégazées puis en présence d'oxygène. De manière surprenante, l'émission centrée sur le Néodyme semble peu affectée (Figure III-26) alors que la phosphorescence de la porphyrine palladée est totalement désactivée en milieu aéré.

Cela peut signifier que le transfert d'énergie vers le Néodyme est bien plus rapide que la désactivation par O_2 .

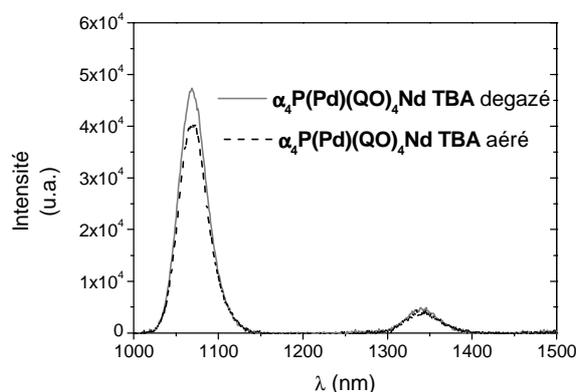


Figure III-26: Influence de l'oxygène sur l'émission dans le proche infra rouge de $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$

3.3.4. Quantification du transfert d'énergie

A nouveau, nous considérons que les voies de désactivation radiative et non radiative conservent les mêmes caractéristiques et que la diminution de l'intensité de l'émission de la porphyrine est uniquement due au transfert d'énergie depuis la porphyrine vers le Néodyme. Ce transfert d'énergie a été évalué selon les trois méthodes précédemment utilisées, mais uniquement en absence d'O₂ à température ambiante et à 77 K.

3.3.4.1. Par intégration des spectres d'émission

De manière similaire au cas du couple $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4 / [\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$, l'ajout de Néodyme à la porphyrine de palladium induit une diminution de l'intensité de la luminescence centrée sur la porphyrine (Tableau III-14).

	TA dégazé	77 K
Diminution de l'émission	50±10%	50±10%

Tableau III-14: Transferts d'énergie de la porphyrine palladée vers le Nd

Le calcul du transfert énergétique réalisé à partir des intégrations des spectres d'émission ne montre pas d'influence de la température.

3.3.4.2. Par mesure des rendements quantiques

A nouveau la référence utilisée pour déterminer les rendements quantiques des échantillons est le complexe [Ru(bipy)₃](PF₆)₂ en solution dégazée dans l'acétonitrile. La détermination du rendement quantique n'a été effectuée qu'à température ambiante en conditions dégazées (Tableau III-15).

	$\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$	$[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$
$\Phi_{\text{échantillon}}$	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,6$	$0,8 \cdot 10^{-3} \pm 0,6$
%TE	43%	

Tableau III-15: Détermination du transfert énergétique à température ambiante en condition dégazée pour le système hétérobimétallique

L'efficacité du transfert déterminée avec la méthode des rendements quantiques confirme celle obtenue en intégrant les spectres d'émission.

3.3.4.3. Par mesure des temps de vie

Nous avons à nouveau considéré que les constantes de désactivation radiative et non radiative de l'état T1 étaient identiques dans le ligand palladé et dans le complexe

hétérobimétallique. Ainsi, la variation du temps de vie est attribuée à une possibilité supplémentaire de transfert énergétique vers le Néodyme (Figure III-27).

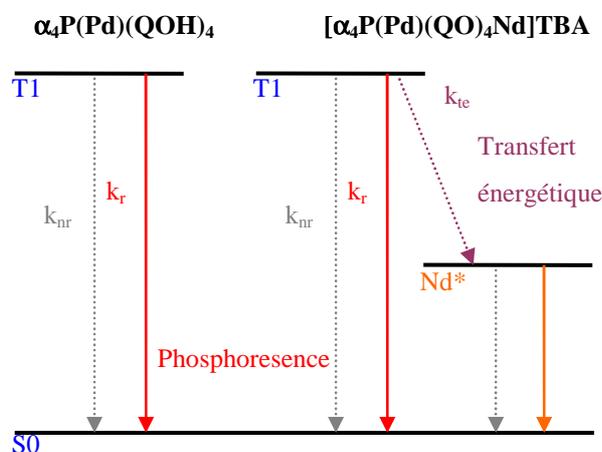


Figure III-27: Niveaux électroniques et transitions possibles mis en jeu lors du transfert énergétique vers le Nd

Les mesures de temps de vie de phosphorescence des composés palladés à température ambiante en condition dégazée et à 77 K sont rapportées ci-dessous (Tableau III-16)

	TA dégazé		77 K	
	$\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$	$[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]$ TBA	$\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$	$[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]$ TBA
τ (μs)	561	565	980	980
% ET	0%		0%	

Tableau III-16: Temps de vie de phosphorescence des porphyrines palladées

Pour les quatre mesures effectuées, la décroissance de la luminescence a pu être modélisée par une fonction monoexponentielle. Les temps de vie sont identiques pour les deux bandes vers 690 et 760 nm et de l'ordre de la milliseconde, ce qui correspond au temps de vie des états triplets (Tableau III-1). Ces temps de vie sont plus longs à basse température (Tableau III-16), ce qui s'explique par la diminution des possibilités de désactivation non radiative dans un milieu figé. En revanche, aucune modification du temps de vie n'est observée lors de l'ajout du Néodyme (Tableau III-16).

Comme pour le cas des porphyrines non métallées, l'étude des propriétés photophysiques du couple $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]$ TBA a démontré l'existence d'un transfert énergétique entre la porphyrine et le Néodyme. Seules deux méthodes ont permis de quantifier ce transfert : l'intégration de spectres d'émission et la

comparaison des rendements quantiques indiquent un transfert énergétique de l'ordre de 50%, ce qui est plus faible que le système comportant une porphyrine base libre.

La mesure du temps de vie de phosphorescence de la porphyrine n'a montré aucune influence de la proximité du Néodyme. Il semblerait donc que l'état triplet de la porphyrine palladée ne soit pas sollicité lors du transfert énergétique vers le Néodyme.

Ce constat est en contradiction avec le mécanisme généralement adopté et nous proposons une alternative.

3.4. Mécanisme proposé

Pour notre système, la mesure des temps de vie de phosphorescence (Tableau III-16) indique que l'état triplet T1 centré sur la porphyrine n'est pas mis en jeu dans le transfert énergétique entre la porphyrine et le Néodyme.

Le spectre d'excitation (l'émission dans le proche infrarouge, Figure III-25) correspond au spectre d'absorption de $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ avec la bande de Soret et les bandes Q. Nous pouvons en déduire que l'état S1 de la porphyrine permet un transfert d'énergie vers le Néodyme.

Cependant, la présence de O_2 diminue la luminescence dans le proche infrarouge (Figure III-26) ce qui indique le passage par un état triplet. Nous en déduisons que dans notre système, nous devons considérer l'état triplet centré sur la quinoléine.

Dans ce cas, la diminution de l'intensité de la phosphorescence mesurée lors de l'ajout du Néodyme est due à une population plus faible de l'état T1 de la porphyrine, du fait du transfert énergétique "en amont" depuis l'état S1 vers le lanthanide. La proximité du Néodyme n'offre donc pas de nouvelle voie de désexcitation de T1, ce qui explique les temps de vie de phosphorescence identiques dans $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$.

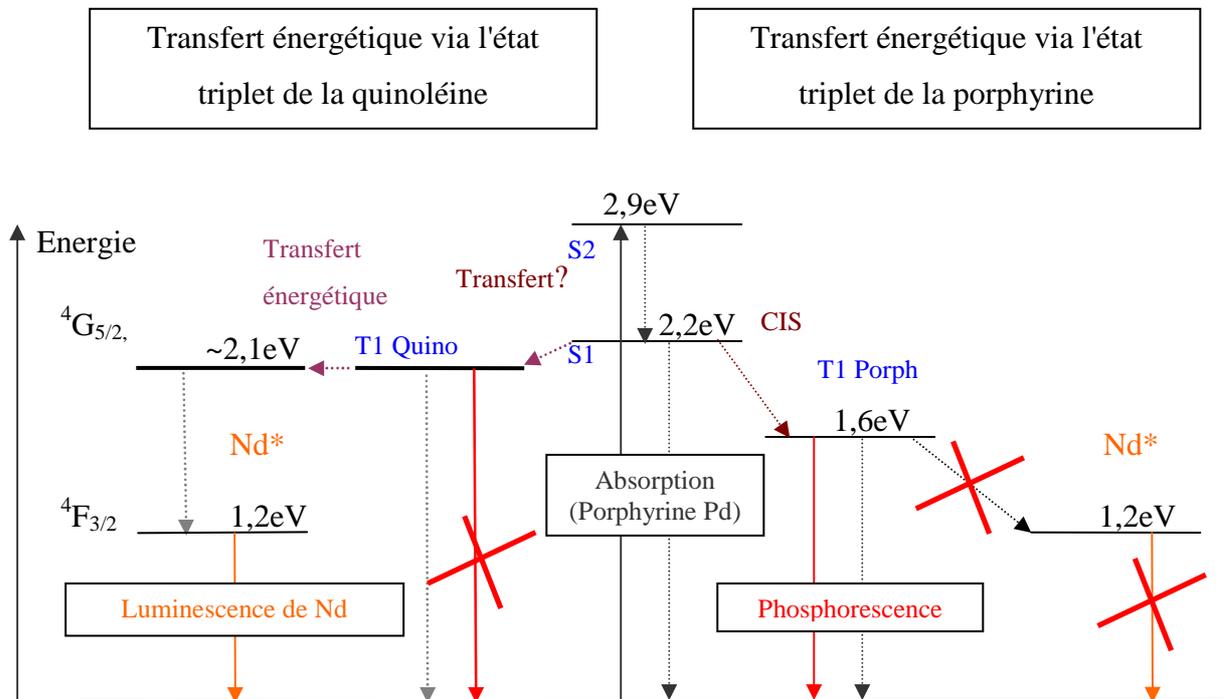


Figure III-28: Niveaux énergétiques et transferts d'énergie possibles dans le cas de $[\alpha_4P(Pd)(QO)_4Nd]TBA$

4. CONCLUSION

L'étude des propriétés photophysiques des ligands **PhQOH**, **$\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$** , **$\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$** et de leur complexes de Néodyme [**$(\text{PhQO})_4\text{Nd}$**]TBA, [**$\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}$**]TBA, [**$\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}$**]TBA a mis en évidence la sensibilisation du Néodyme par les différents ligands.

Dans le cas des ligands porphyriniques, nous avons considéré la diminution de l'intensité et les temps de vie de la luminescence de la porphyrine dans le visible pour déterminer l'efficacité du transfert énergétique. Celle-ci est d'environ 80 % pour la porphyrine base libre et d'environ 50 % pour la porphyrine de Palladium.

Le transfert énergétique en présence de Palladium semble donc moins efficace que pour la porphyrine base libre.

Les données recueillies nous ont amenés à proposer un mécanisme de transfert énergétique original ne mettant pas en jeu l'état triplet de la porphyrine contrairement à ce qui est décrit dans la littérature pour les porphyrines de Néodyme.⁽³⁴⁾ Il est à noter que notre système comprend un deuxième chromophore: la 8-hydroxyquinoléine qui peut jouer le rôle de relais entre l'état S1 de la porphyrine et le niveau excité du Néodyme.

Cependant, le mécanisme n'est pas entièrement résolu. La mesure des temps de vie de l'émission dans le proche infra rouge permettrait de déterminer le rendement quantique au niveau du Néodyme et donnerait un point des informations supplémentaires pour comparer les systèmes palladés et bases libres.

Une possibilité pour augmenter l'efficacité de notre système serait de substituer les atomes d'hydrogène échangeables de la jonction amide par des atomes de deutérium (Figure III-29 A). En effet, les différentes structures cristallines de ligand et de complexes de référence de type [**$(\text{PhQO})_4\text{Ln}$**]TBA montrent toutes la présence d'une liaison hydrogène entre le l'atome d'azote de la fonction amide et l'atome d'oxygène de la 8-hydroxyquinoléine. Il est donc probable que cette conformation se retrouve également dans les complexes porphyriniques de Néodyme. Dans ce cas le métal est à proximité de quatre liaisons NH qui désactivent les états excités du Néodyme de manière non radiative.

La substitution de ces atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium devrait conduire à une augmentation de la luminescence dans le proche infrarouge puisque les

liaisons ND sont moins efficaces pour désactiver l'état excité du Néodyme que les liaisons NH.

Une autre voie à explorer pour améliorer le système pourrait être l'utilisation de dérivés halogénés de 8-hydroxyquinoléine (Figure III-29 B). En effet, *Albrecht et al.*,⁽⁴⁰⁾ ont montré que la présence d'halogènes augmentent le temps de vie et le rendement quantique des complexes de type LnQ₃.

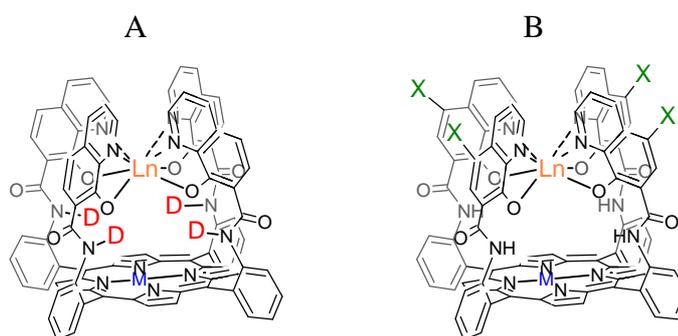


Figure III-29: Evolutions envisagées pour le système

5. BIBLIOGRAPHIE

- (1) Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy, Second Edition*; Ed.: Kluwer Academic/ Plenum Publishers; **1999**.
- (2) Valeur, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*; Ed.: Wiley-VCH Verlag GmbH; **2001**.
- (3) Schriver, D.F.; Atkins, P.W. *Inorganic Chemistry, Third edition*; Ed.: Oxford University Press; **1999**.
- (4) Hopf, F.R.; Whitten, D.G. *Porphyrins and Metalloporphyrins, Chapitre 16, Photochemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins*; Ed.: Smith K.M.; **1975**.
- (5) Harriman, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1981**, 77, 1281.
- (6) Harriman, A.; Hosie, R.J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1981**, 77, 1695.
- (7) Harriman, A. *J. C. S. Faraday I* **1980**, 76, 1978.
- (8) Gouterman, M. *The Porphyrins, vol. III*; Ed.: Dolphin D.; **1978**.
- (9) Antipas, A.; Gouterman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4896.
- (10) Faure, S.; Stern, C.; Guillard, R.; Harvey, P.D. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9232.
- (11) Beeby, A.; Dickins, R.S.; FitzGerald, S.; Govenlock, L.J.; Maupin, C.L.; Parker, D.; Riehl, J.P.; Siligardi, G.J.A.; Williams, G. *Chem. Commun* **2000**, 13, 1183.
- (12) Bolze, F.; Gros, C.P.; Harvey, P.D.; Guillard, R. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 569.
- (13) Harvey, P.D. *The Porphyrin Handbook, Chapitre 18, Recent Advances in Free and Metalated Multiporphyrin Assemblies and Arrays; A Photophysical Behavior and Energy Transfer Perspective, p63-250*; Ed.: Kadish K.M., Smith K.M. & Guillard R.; **2003**.
- (14) Mei, E.; Vinogradov, S.; Hochstrasser, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13198.
- (15) Wiehe, A.; Stollberg, H.; Runge, S.; Paul, A.; Senge, M.O.; Röder, B. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 853.
- (16) Sternberg, E.D.; Dolphin, D.; Brückner, C. *Tetrahedron* **1998**, 54, 4151.
- (17) Peeva, M.; Shopova, M.; Stoichkova, N.; Michailov, N.; Wöhrle, D.; Müller, S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 380.
- (18) Bünzli, J.C.; Piguet, C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Chapitre 235* **2007**, 37, 217.
- (19) Cotton, S. *Lanthanides & Actinides*; Ed.: Macmillan Education; **1991**.
- (20) Eliseeva, S.V.; Bünzli, J.C.G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 189.
- (21) Bünzli, J.C.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 1048.
- (22) Bunzli, J.C.G. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 53.
- (23) Bünzli, J.C.G.; Comby, S.; Chauvin, A.S.; Vandevyver, C.D.B. *Journal of Rare Earths* **2007**, 25, 257.
- (24) Caravan, P.; Ellison, J.J.; McMurry, T.J.; Lauffer, R.B. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2293.
- (25) Leonard, J.P.; Nolan, C.B.; Stomeo, F.; Gunnlaugsson, T. *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 1.
- (26) Gunnlaugsson, T.; Leonard, J.P. *Chem. Commun.* **2005**, 25, 3114.
- (27) Richardson, F.S. *Chem. Rev.* **1982**, 82, 541.
- (28) Imbert, D.; Comby, S.; Chauvin, A.S.; Bünzli, J.C.G. *Chem. Commun.* **2005**, 1432.
- (29) Iwamuro, M.; Adachi, T.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Nakashima, N.; Yanagida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 1359.
- (30) Iwamuro, M.; Adachi, T.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Yanagida, S. *Chemistry Letters* **1999**, 28, 539.
- (31) Van Deun, R.; Fias, P.; Nockermann, P.; Shepers, A.; Parac-Vogt, T.N.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8461.
- (32) Wong, W.K.; Zhang, L.; Wong, W.T.; Xue, F.; Mak, T.C.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 615.

- (33) He, H.; Guo, J.; Zhao, Z.; Wong, W.K.; Wong, W.Y.; Lo, W.K.; Li, K.F.; Luon, L.; Cheah, K. *Eur. J. Inorg. Chem* **2004**, 837.
- (34) He, H.; Wong, W.K.; Guo, J.; Li, K.F.; Wong, W.Y.; Lo, W.K.; Cheah, K.W. *Aust. J. Chem* **2004**, 57, 803.
- (35) Ballardini, R.; Varani, G.; Indelli, M.T.; Scandola, F. *Inorg. Chem* **1986**, 25, 3858.
- (36) Gouterman, M. *J. Mol. Spectro.* **1961**, 6, 138.
- (37) Klink, S.I.; Grave, L.; Reinhoudt, D.N.; van Veggel, F.C.J.M.; Werts, M.H.V.; Geurts, F.A.J.; Hofstraat, J.W. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5447.
- (38) Van Houten, J.; Watts, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3843.
- (39) Spellane, P.J.; Gouterman, M.; Antipas, A.; Kim, S.; Liu, Y.C. *Inorg. Chem* **1980**, 19, 386.
- (40) Albrecht, M.; Osetka, O.; Klankermayer, J.; Fröhlich, R.; Gumy, F.; Bünzli, J.C.G. *Chem. Commun* **2007**, 1834.

Conclusion et Perspectives

Au cours de ce travail, une série de ligands et de complexes mono et hétérobimétalliques ont été synthétisés. Les propriétés photophysiques des complexes luminescents ont été analysées.

La première étape a consisté en la synthèse du ligand ditopique $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$. Celui-ci est constitué d'une porphyrine portant quatre groupements 8-hydroxyquinoléine placés de manière convergente du même côté du plan porphyrinique et forment ainsi un pôle de coordination pouvant accueillir un ion de terre rare. Les quatre groupements 8-hydroxyquinoléine sont liés au squelette de la porphyrine par des jonctions amide.

Les premières tentatives de synthèse utilisant un dérivé de la 8-hydroxyquinoléine protégée par une fonction allyle n'ont conduit qu'à une substitution partielle des quatre fonctions amines du fait d'un encombrement stérique trop important au-dessus du plan de la porphyrine. Par contre, l'utilisation d'un ester activé d'un dérivé de la 8-hydroxyquinoléine non protégée a permis de synthétiser le ligand désiré $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ avec des rendements de l'ordre de 80%.

Chaque site de coordination du ligand a pu être métallé de façon spécifique. La métallation de la cavité porphyrinique par le Palladium est réalisée au niveau de la porphyrine $\text{P}(\text{NH}_2)_4$ avant le greffage des bras coordinants et le complexe $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$ a été synthétisé selon le même mode opératoire que son analogue base libre.

L'introduction du lanthanide a été réalisée en milieu organique, à partir de $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ ou $\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$. Dans ces cas, la porphyrine n'interagit pas avec le lanthanide et les complexes d'Yttrium $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Y}]\text{TBA}$, de Lanthane $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{La}]\text{TBA}$, $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{La}]\text{TBA}$ et de Néodyme $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$, $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ ont été isolés.

Les complexes $[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ et $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ sont luminescents. L'analyse de leurs propriétés photophysiques a mis en évidence un transfert énergétique de la porphyrine vers le lanthanide. En effet, l'excitation du complexe dans le visible conduit à une émission dans le proche infrarouge centrée sur le Néodyme. Le spectre d'excitation de cette émission correspond bien au spectre d'absorption du ligand.

En absence de Palladium, l'efficacité du transfert est d'environ 75 % à température ambiante en absence d'oxygène alors qu'il n'est plus que de 50 % pour l'analogue contenant un atome de Palladium.

Les valeurs obtenues pour le complexe hétérobimétallique ne peuvent être expliquées par le modèle généralement admis qui fait intervenir le passage par l'état triplet de la porphyrine. En effet, l'émission centrée sur le Néodyme est très peu affectée par la présence d'O₂ alors que l'état triplet de la porphyrine palladée est désactivé de manière très efficace, de plus, les temps de vie de phosphorescence de la porphyrine sont identiques en présence et en absence de Néodyme. Il semblerait donc que la 8-hydroxyquinoléine joue un rôle de relais et que le transfert énergétique de la porphyrine vers le Néodyme passe par l'état triplet de la 8-hydroxyquinoléine.

Afin d'apporter une preuve à une telle hypothèse, une étude photophysique plus approfondie comprenant la mesure des temps de vie dans le proche infrarouge et la détermination du rendement quantique global devra être menée.

De plus, une manière d'améliorer l'efficacité de l'émission centrée sur le Néodyme pourrait être la substitution des atomes d'hydrogène des jonctions amide par des atomes de deutérium. Les liaisons NH pouvant désactiver le Néodyme de manière non radiative.

Enfin, la synthèse mise au point pour accéder aux complexes hétérobimétalliques devrait être a priori adaptable à tout couple de métaux d-f. La formation de complexes hétérobimétalliques avec les lanthanides plus petits tels que l'Ytterbium ou l'Erbium pourrait sans doute conduire à d'autres espèces luminescentes dans le domaine proche infrarouge.

Les résultats préliminaires sont encourageants et ouvrent des perspectives dans le domaine de l'imagerie médicale puisque l'irradiation du complexe $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ dans le domaine visible induit la luminescence dans le proche infrarouge quelles que soient les conditions et dans un même temps la phosphorescence de la porphyrine de Palladium dont l'intensité dépend de la concentration en O₂.

Nous avons également mis au point la synthèse de ligands à base de porphyrines fonctionnalisées par une ou deux 8-hydroxyquinoléines dans l'optique d'accéder à des complexes de lanthanides à hauts coefficients d'extinction molaire dans le visible. La sphère de coordination d'un lanthanide étant complétée par quatre chélates 8-hydroxyquinoléine provenant de deux ou quatre ligands devrait permettre ainsi la formation de complexes di ou tétraporphyriniques.

Le ligand $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ a été synthétisé à partir d'une porphyrine comportant deux fonctions amine dans les conditions mises au point pour l'analogue tétrasubstitué $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$. Les premiers tests de métallation par l'Yttrium ont permis d'identifier le complexe formé:

celui-ci ne contient qu'une porphyrine. De plus les atomes d'azote pyrroliques semblent impliqués dans la sphère de coordination du métal.

Pour palier à ce problème, l'introduction de Palladium dans la cavité porphyrinique a été réalisée selon la même stratégie que précédemment. A nouveau, la métallation de $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$ par l'Yttrium ne conduit pas à l'assemblage ciblé mais semble aboutir à un assemblage de quatre ligands avec deux ions Yttrium.

Les ligands comportant deux quinoléines semblent donc trop flexibles pour permettre la formation de composés diporphyriniques. La coordination des atomes d'azote pyrroliques sur le lanthanide est en compétition avec la coordination de deux quinoléines provenant d'un second ligand. La synthèse d'un nouveau composé dans lequel deux porphyrines seraient reliées de manière covalente permettrait de favoriser la formation du complexe diporphyrinique.

De même, la porphyrine ne portant qu'un groupement 8-hydroxyquinoléine **P-QOH** a été synthétisée dans le but de former des complexes de lanthanides comportant quatre chromophores porphyriniques. Dans ce cas, la conception du ligand est différente des ligands précédents. En effet, la porphyrine est greffée en position 5 de la 8-hydroxyquinoléine, celle-ci se trouvant en position *méso* dans le plan de la porphyrine. Cette disposition permet de réduire l'encombrement autour du centre métallique. Les premiers essais de métallation n'ont pas conduit aux espèces ciblées.

L'obtention de telles espèces tétraporphyriniques nécessite la mise au point de conditions de métallation et de séparation optimisées mais pourraient conduire à des complexes luminescents dans le proche infrarouge à très haut coefficient d'extinction molaire dans le visible qui peuvent être de bon candidats pour une utilisation comme marqueurs biologiques.

Annexes

SOMMAIRE

ANNEXES.....	191
SOMMAIRE	193
1. ABREVIATIONS.....	195
2. EXPERIMENTAL PART	196
2.1. <i>General methods</i>	196
2.1.1. Solvents and reagents	196
2.1.2. Analyses and characterisations.....	196
2.2. <i>8-hydroxyquinoline derivatives</i>	197
2.2.1. 7-carboxy-8-hydroxyquinoline.....	197
2.2.2. 7-allylcarboxy-8-allyloxyquinoline.....	197
2.2.3. 7-carboxy-8-allyloxyquinoline: Q(OAllyl)COOH.....	198
2.2.4. PHQOAllyl.....	198
2.2.5. PHQOH	199
2.2.6. 5-formyl-8-hydroxyquinoline.....	199
2.2.7. P-QOH.....	200
2.3. <i>Free base porphyrin derivatives: A₄ type</i>	201
2.3.1. Meso-5, 10, 15, 20 -tétra-o-nitrophenylporphyrin: (atropoisomer mixture): P(NO ₂) ₄	201
2.3.2. αβ ₂ α ₂ BP(NH ₂) ₄	201
2.3.3. α ₄ P(NH ₂) ₄	202
2.3.4. α ₄ P(NH ₂) ₂ (QOAllyl) ₂ and α ₄ P(NH ₂)(QOAllyl) ₃	202
2.3.5. αβ ₂ α ₂ BP(QOAllyl) ₄	204
2.3.6. α ₄ P(QOH) ₄	204
2.4. <i>Free base porphyrin derivatives: trans-A₂B₂ type</i>	205
2.4.1. Meso-(o-nitrophenyl)dipyrromethane: DPM-NO ₂	205
2.4.2. Meso-5, 15-di-(o-nitrophenyl)-10, 20-diphenylporphyrin: trans P(NO ₂) ₂	206
2.4.3. Meso-5, 15-di-o-aminophenyl-10,20-diphenylporphyrin: αβ and α ₂ P(NH ₂) ₂ .	206
2.4.4. α ₂ -meso-5,15-bis-o-(7-carboxamide-8-hydroxyquinoline)phenyl-10,20- diphenylporphyrin: α ₂ P(QOH) ₂	207
2.4.5. αβ-meso-5, 15-bis-o-(7-carboxamide-8-hydroxyquinoline)phenyl-10, 20- diphenylporphyrin: αβP(QOH) ₂	208
2.5. <i>Metallated porphyrins</i>	209
2.5.1. α ₂ -meso-5, 15-di-(o-aminophenyl)-10, 20-diphenylporphyrin Palladium ^{II} : α ₂ P(Pd)(NH ₂) ₂	209
2.5.2. α ₂ -meso-5, 15-bis-o-(7-carboxamide-8-hydroxyquinoline)phenyl-10, 20- diphenylporphyrin Palladium ^{II} : α ₂ P(Pd)(QOH) ₂	209
2.5.3. α ₄ -(o-amino)tetraphenylporphyrin palladium ^{II}	210
2.5.4. α ₄ -meso-5, 10, 15, 20-tetra o-(7-carboxamide-8- hydroxyquinoline)phenylporphyrin Palladium(II): α ₄ P(Pd)(QOH) ₄	210
2.6. <i>Métallation of PhQOH with lanthanides</i>	211
2.6.1. General procedure	211
2.6.2. [(PHQO) ₄ Y]TBA	211
2.6.3. [(PHQO) ₄ La]TBA	212
2.6.4. [(PHQO) ₄ Pr]TBA.....	212
2.6.5. [(PHQO) ₄ Nd] TBA	212

2.6.6. [(PHQO) ₄ Yb] TBA	212
2.7. <i>Métallation of $\alpha_4P(QOH)_4$ and $\alpha_4P(Pd)(QOH)_4$ with lanthanides</i>	213
2.7.1. General procedure	213
2.7.2. [$\alpha_4P(QO)_4Y$]TBA	213
2.7.3. [$\alpha_4P(QO)_4La$]TBA	213
2.7.4. [$\alpha_4P(QO)_4Nd$]TBA	213
2.7.5. [$\alpha_4P(Pd)(QO)_4La$] TBA	214
2.7.6. [$\alpha_4P(Pd)(QO)_4Nd$] TBA.....	214
2.8. <i>Métallation of $\alpha_2P(QOH)_2$ with Y</i>	214
2.9. <i>Bibliographie</i>	216
3. DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUE	217
3.1. $\alpha_4P(NH_2)_2(QOAllyl)_2$	217
3.2. $\alpha\beta\alpha\beta P(QOAllyl)_4$	218
3.3. <i>P-QOH</i>	219
3.4. $\alpha_2P(Pd)(QOH)_2$	220
3.5. [(PhQO) ₄ Y]TBA.....	221
3.6. [(PhQO) ₄ Pr]TBA.....	222
3.7. [(PhQO) ₄ Nd]TBA	223
3.8. [(PhQO) ₄ Yb]TBA.....	224
4. PUBLICATION ET COMMUNICATIONS	225
4.1. <i>Publication:</i>	225
4.2. <i>Communications Orales</i>	225
4.3. <i>Poster: Synthesis of discrete and luminescent heterobimetallic d-f complexes</i>	225

1. ABBREVIATIONS

Å:	Angström
CAN :	Nitrate de Cérium et d'Ammonium
cat:	Quantité catalytique
°C:	Degré Celcius
CHCl ₃	Chloroforme
CH ₂ Cl ₂ :	Dichlorométhane
CH ₃ CN:	Acétonitrile
CCM:	Chromatographie sur Couche Mince
δ:	Déplacement chimique
DMAP:	4-N,N-diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DMSO:	Diméthylsulfoxyde
DPM:	Dipyrométhane
ESI:	ElectroSpray Ionization
eV:	Electron Volt
g, mg:	Gramme, milligramme
HBTU:	Hexafluorophosphate-Benzotriazole-N,N,N',N'-tétraméthyluronium
Hz, MHz:	Hertz, mégaHertz
HOBT:	Hydroxybentriazole
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire la plus haute occupée)
IC:	Internal Conversion (conversion interne)
ILCT:	Intra Ligand Charge Transfert (transfert de charge intra ligand)
ISC:	InterSystem Crossing (croisement intersystème)
IR:	Infrarouge
K:	Kelvin
mL:	Millilitre
mol, mmol	Mole, millimole
Ln:	Lanthanide
LUMO:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire la plus basse inoccupée)
MLCT:	Metal Ligand Charge Transfert (transfert de charge du métal vers le ligand)
m/z:	Rapport masse/charge
nm:	Nanomètre
NEt ₃ :	Triéthylamine
Ox:	Oxydant
RMN:	Résonance Magnétique Nucléaire
RX:	Rayons X
TA:	Température Ambiante
TBAOH:	Hydroxide de tétrabutylammonium
THF:	Tétrahydrofurane
TPP:	<i>méso</i> -tétraphénylporphyrine

2. EXPERIMENTAL PART

2.1. General methods

2.1.1. Solvents and reagents

All commercially available reagents have been used without any further purification except for pyrrole, purchased from Aldrich, which was purified by filtration over an alumina oxide pad before use.

Solvents were dried, if needed, by distillation under argon using the following drying agents:

- Tetrahydrofuran was dried over Na
- Pyridine and triethylamine were dried over KOH.

Deuterated solvents were stored at 4°C

Column chromatography was performed using either silica gel provided by Merck, Type 60 (0.040-0.063 mm) or alumina oxide provided by Merck, Type 90 (0.063-0.2 mm).

Thin Layer Chromatography was carried out on thin layer chromatography plates provided by Macherey-Nagel, silica plates of the type Polygram Sil G/UV254 and alumina oxide plates of the type Polygram Alox G/UV254.

2.1.2. Analyses and characterisations

¹H- and ¹³C-NMR spectra were recorded at room temperature if not mentioned otherwise on Bruker DRX-500 (500 MHz), Bruker AV 400 (400 MHz) and Bruker AV 300 (300 MHz) spectrometers. The NMR spectra were referenced to the residual peak of the used deuterated solvent (¹H: DMSO-d₆ 2.49 ppm, CD₂Cl₂ 5.32 ppm, CDCl₃ 7.26 ppm, MeOD 3.30 ppm; ¹³C: DMSO-d₆ 39.5 ppm, CDCl₃ 77.0 ppm, MeOD 49.0 ppm).

The chemical shifts of the proton signals are given in ppm followed by the multiplicity of the signal (s: singlet, d: doublet, t: triplet, dd: doublet of doublets, bs: bstrategy singlet, pst: pseudo triplet, m: multiplet) in brackets, the coupling constant given in hertz and the number of protons assigned to the signal by integration.

Mass spectra (ESI-MS) were obtained on a microTOF LC spectrometer (Bruker Daltonics, Bremen). For each compound, the mass spectra was measured in high resolution modus, the fit between calculated data and measured signal is better than 15 ppm.

UV-visible spectra were measured on a Perkin Elmer Uvikon XL spectrometer. Wavelengths are given in nm and extinction coefficients (ϵ) are presented in L·mol⁻¹·cm⁻¹.

FT-IR spectra were recorded on a Perkin Elmer spectrometer using KBr pellets or on a FT-IR-84005 SHIMADZU spectrometer equipped with a *Pike* Miracle ATR (Ge).

X-ray analyses were performed on a Bruker APEX8 CCD Diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N₂ device at 173(2) K, using graphite-monochromated Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation.

Absorption spectra were measured on a Varian Cary 5000 double-beam UV-Vis-NIR spectrometer and baseline corrected.

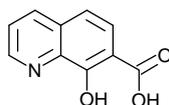
Steady-state emission spectra were recorded on a HORIBA Jobin-Yvon IBH FL-322 Fluorolog 3 spectrometer equipped with a 450 W xenon arc lamp, double grating excitation and emission monochromators (2.1 nm mm⁻¹ dispersion; 1200 grooves mm⁻¹) and a Hamamatsu R928 photomultiplier tube, a TBX-4-X single-photon-counting detector or a Hamamatsu NIR PMT Module H10330 Series (NIR region). Emission and excitation spectra were corrected for source intensity (lamp and grating) and emission spectral response (detector and grating) by standard correction curves.

Time-resolved measurements were performed by using the time-correlated single photon counting (TCSPC) option or the MultiChannel Scaling single-photon-counting (MCS) option on the Fluorolog 3. NanoLEDs ($\lambda = 295, 402 \text{ and } 431 \text{ nm}$; FWHM < 750 ps) with repetition rates between 10 kHz and 1 MHz were used to excite the sample. The excitation sources were mounted directly on the sample chamber at 90° to a double grating emission

monochromator (2.1 nm mm⁻¹ dispersion; 1200 grooves mm⁻¹) and collected by a TBX-4-X single-photon-counting detector. The photons collected at the detector are correlated by a time-to-amplitude converter (TAC) to the excitation pulse. Signals were collected using an IBH DataStation Hub photon counting module and data analysis was performed using the commercially available DAS6 software (HORIBA Jobin Yvon IBH). The goodness of fit was assessed by minimizing the reduced chi-squared function (χ^2) and visual inspection of the weighted residuals. Emission quantum yields were measured by using the method of Crosby and Demas⁽¹⁾ using Ru(bipy)₃(PF₆)₂ in degassed acetonitrile as the standard ($\Phi = 0.06$). All solvents were spectrometric grade and all solutions were filtered through a 0.2 mm syringe filter before measurement. Deaerated samples were prepared by the freeze-pump-thaw technique. Low-temperature (77K) emission spectra were recorded in 5 mm diameter quartz tubes that were placed in a liquid nitrogen Dewar with quartz walls.

2.2. 8-hydroxyquinoline derivatives

2.2.1. 7-carboxy-8-hydroxyquinoline



Formula: C₁₀H₇NO₃

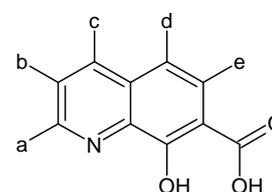
Molecular Weight: 189.2 g/mol

The synthesis is adapted from the described procedure.⁽²⁾ 8-hydroxyquinoline (29.0 g, 200 mmol, 1 eq), KOH (13.2 g, 200 mmol, 1 eq) and 200 mL of toluene are heated to reflux in a three necked flask. The toluene/water azeotrop is collected in a Dean Stark. The reaction mixture is cooled down to 70°C and DMF is cautiously added and the toluene is distilled off. When the front vapours are around 135°C, CO₂ is bubbled during 2 hours, then the reaction mixture is cooled down to 0°C. The solution turns green and a yellow solid precipitates. This solid is filtered off and suspended into water (250 mL), which is neutralised to pH 5 with concentrated HCl. The yellow solid is washed with water (2x200 mL), ethyl acetate (200 mL) and acetone (2x200 mL) until a colourless filtrate is observed. The white solid is dried under vacuum (18.7 g, 98.8 mmol, 50%)

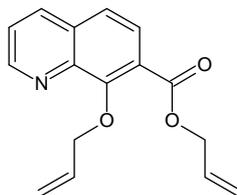
δ_H (300 MHz, DMSO d₆) 7.31 (1H, d, *J* 8.6, H_d), 7.80 (1H, dd, *J* 8.4 and 4.3, H_b), 7.92 (1H, d, *J* 8.6, H_e), 8.61 (1H, dd, *J* 8.5 and 1.3, H_c) and 8.92 (1H, dd, *J* 5.5 and 1.3, H_a)

δ_C (90 MHz, DMSO d₆) 112.2(C), 114.6(CH), 124.3(CH), 128.2(CH), 132.7(C), 137.1(C), 140.3(CH), 146.9(CH), 161.4(C) and 171.4(C_{COOH})

ν_{max} (ATR)/ cm⁻¹ 2360, 1661, 1627, 1601, 1504, 1451, 1385, 1348, 1294, 1251, 1203, 1109, 899, 836, 824 and 768



2.2.2. 7-allylcarboxy-8-allyloxyquinoline



Formula: C₁₆H₁₅NO₃

Molecular Weight: 269.3 g/mol

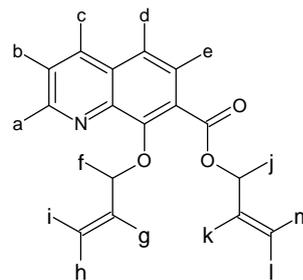
A suspension of 7-carboxy-8-hydroxyquinoline (1.02 g, 5.39 mmol, 1 eq.), K₂CO₃ (21 g, 152 mmol, 28 eq) and allylbromide (14 mL, 162 mmol, 30 eq) in a mixture of dry acetone (80 mL) and dry DMF (50 mL) is stirred at room temperature during 6 days under argon. The reaction mixture is filtered and the filtrate is evaporated. The residue is suspended in water (150 mL) and the aqueous phase is extracted with CHCl₃ (2x50 mL). The organic phase is evaporated and the residue is loaded on a silica column (5x20 cm) and eluted with a mixture cyclohexane-diethylether (1:1) to give the diallyl derivative (0.99 g, 3.68 mmol, 69%) as a yellow oil.

Rf (SiO₂, cyclohexane/Et₂O (50/50)): 0.35

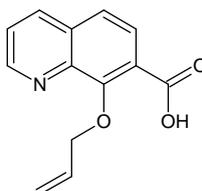
δ_{H} (300 MHz, CDCl₃) 4.89 (2H, ddd, *J* 5.8, 1.2 and 1.2, H_{f or j}), 5.01 (2H, ddd, *J* 5.8, 1.2 and 1.2, H_{f or j}), 5.24 (1H, ddt, *J* 10.6, 1.2 and 1.2, H_{h or i}); 5.31 (1H, ddt, *J* 10.1, 1.0 and 1.0, H_{h or i}), 5.40 (1H, ddt, *J* 17.1, 1.5 and 1.5, H_{i or m}), 5.46 (1H, ddt, *J* 17.1, 1.2 and 1.2, H_{i or m}), 6.08 (1H, ddt, *J* 17.1, 10.3 and 5.6, H_{g or k}); 6.27 (1H, ddt, *J* 17.1, 10.6 and 6.0, H_{g or k}), 7.47 (1H, dd, *J* 8.4, 4.2, H_b), 7.57 (1H, d, *J* 8.6, H_d), 7.86 (1H, d, *J* 8.7, H_e) and 8.16 (1H, dd, *J* 8.4 and 1.8, H_c), 8.99 (1H, dd, *J* 4.2 and 1.8, H_a)

δ_{C} (90 MHz, CDCl₃) 66.0(CH_{2j}), 76.9(CH_{2f}), 117.9(CH_{2ih}), 118.6(CH_{2lm}), 122.7(CH), 122.9(CH), 124.2(C), 127.0(CH), 131.5(C), 132.1(CH), 134.2(CH), 136.0(CH), 143.4(C), 150.1(CH), 155.9(C) and 166.2(C_{COester}).

ν_{max} (ATR)/ cm⁻¹ 3160, 1674, 1662, 1615, 1568, 1501, 1475, 1382, 1289, 1225, 1147, 826, 787, 701 and 649



2.2.3. 7-carboxy-8-allyloxyquinoline: *Q(OAllyl)COOH*



Formula: C₁₃H₁₁NO₃

Molecular Weight: 229.2 g/mol

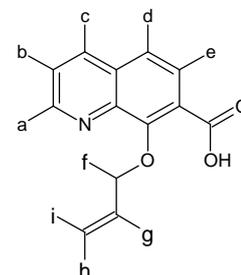
A solution of NaOH (200 mg, 5.0 mmol, 5 eq) in water (7.5 mL) is added to a solution of 7-carboxyallyloxy-8-allyloxyquinoline (264 mg, 0.98 mmol, 1 eq) in THF (7.5 mL). The mixture is stirred at room temperature for 5 days. The THF is evaporated under reduced pressure, the resulting water phase is washed with diethylether (2x10 mL) and then extracted with chloroform (8x20 mL), the pH is maintained at 4-5 with a 1 molar hydrochloric acid solution during the extraction. The organic phases are combined, dried and evaporated to give **Q(allyl)COOH** (190 mg, 0.83 mmol, 85%) as a yellow solid.

δ_{H} (300 MHz, MeOD) 5.35 (2H, d, *J* 6.6, H_f), 5.38 (1H, dd, *J* 10.6 and 1.4 Hz, H_h), 5.43 (1H, dd, *J* 17.2 and 1.4, H_i), 6.22 (1H, ddt, *J* 17.0, 10.2, 6.6, H_g), 7.55 (1H, dd, *J* 8.2 and 4.1, H_b), 7.67 (1H, d, *J* 8.7, H_d), 8.22 (1H, dd, *J* 8.3 and 1.9, H_c), 8.22 (1H, d, *J* 8.7, H_e) and 9.01 (1H, dd, *J* 4.1 and 1.7, H_a)

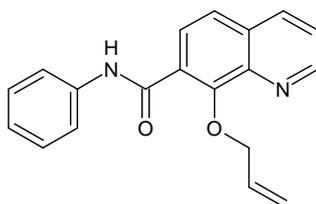
δ_{C} (90 MHz, MeOD) 78.3(CH_{2f}), 121.0(C), 121.9(CH_{2ih}), 123.5(CH), 124.1(CH), 127.8(CH), 131.8(CH), 132.7(C), 136.5(CH), 141.7(C), 154.9(C), 150.2(CH) and 165.4(C_{COOH})

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm 284 (ϵ /L mol⁻¹ cm⁻¹ 5400)

ν_{max} (KBr)/ cm⁻¹ 3429, 2360, 1695, 1638, 1455, 1280, 1101, 869, 844, 795, 755



2.2.4. *PHQOAllyl*



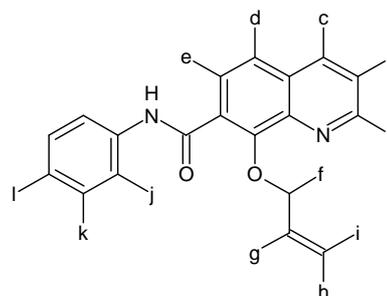
Formula: C₁₉H₁₆N₂O₂

Molecular Weight: 304.3 g/mol

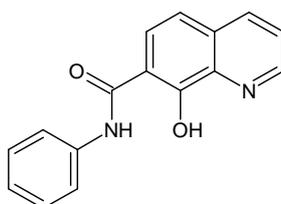
A suspension of 7-carboxy-8-hydroxyquinoline (46.0 mg, 0.2 mmol, 1 eq) in distilled toluene (3 mL) is cooled down to 0°C. Thionyl chloride (75 μ L, 1 mmol, 5 eq) is added and the mixture is stirred overnight. Toluene and excess thionyl chloride are evaporated under reduced pressure. The residue is suspended in distilled toluene (3 mL), distilled triethylamine (700 μ L, 5 mmol, 25 eq) and aniline (18 μ L, 0.2 mmol, 1 eq) are then added in this order. The reaction is stirred at room temperature during 1 day. The toluene is evaporated. The residue is dissolved in dichloromethane (20 mL), washed with water (2x20 mL) and dried over MgSO₄. **PHQOAllyl** is purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂:Acetone 9:1) and obtained as a yellow solid (30 mg, 0.1 mmol, 50%).

Rf (SiO₂, CH₂Cl₂/Acetone 9/1): 0.8

δ_{H} (300 MHz, CDCl₃) 5.12-5.18 (2H, m, H_f), 5.37 (1H, dd, *J* 10.6 and 0.8 Hz, H_h), 5.46 (1H, dd, *J* 17.0 and 1.1, H_i), 6.22 (1H, ddt, *J* 17.0, 10.6, 6.6, H_g), 7.15 (1H, tt, *J* 7.4 and 1.3, H_l), 7.39 (2H, dd, *J* 7.7 and 7.7, H_k), 7.51 (1H, dd, *J* 8.3 and 4.1, H_b), 7.69 (1H, d, *J* 8.7, H_d), 7.75 (dd, 2H, *J* 8.6 and 1.1, H_j), 8.2 (1H, dd, *J* 8.3 and 1.4, H_c), 8.46 (1H, d, *J* 8.7, H_e), 9.00 (1H, dd, *J* 4.1 and 1.4, H_a) and 10.42 (1H, s br, NH_{amide})



2.2.5. PHQOH



Formula: C₁₆H₁₂N₂O₂

Molecular Weight: 264.3 g/mol

Neat HBTU (200 mg, 0.53 mmol, 1 eq) is added to a solution of 7-carboxy-8-hydroxyquinoline (100 mg, 0.53 mmol, 1 eq), DMAP (65 mg, 0.53 mmol, 1 eq) and aniline (48 μ L, 0.53 mmol, 1 eq) in dichloromethane (50 mL). The suspension is stirred at room temperature under argon and protected from light during 3 days. The solvent is evaporated under reduced pressure and the residue is washed with methanol (20 mL) and dried in air to give **PHQOH** (130 mg, 0.49 mmol, 93%) as an orange solid.

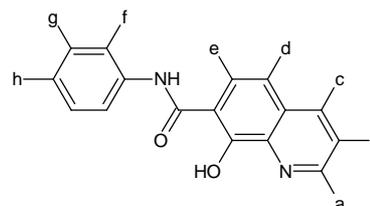
δ_{H} (300 MHz, CDCl₃) 7.16 (1H, tt, *J* 7.6 and 1.2, H_h), 7.36-7.42 (2H, m, H_g), 7.45 (1H, d, *J* 8.9, H_d), 7.57 (1H, dd, *J* 8.5 and 4.2, H_b), 7.75-7.79 (2H, m, H_f), 8.22 (1H, dd, *J* 8.5 and 1.6, H_c), 8.31 (1H, d, *J* 8.8, H_e), 8.86 (1H, dd, *J* 4.2 and 1.6, H_a) and 9.90 (1H, br s, NH_{amide})

δ_{C} (90 MHz, CDCl₃) 118.0 (CH), 120.5(CH), 123.5(CH), 124.3(CH), 127.9(CH), 129.1(CH), 130.1(C), 136.4(CH), 138.2(C), 138.4(C), 148.4(CH), 151.0(C) and 163.3(C)

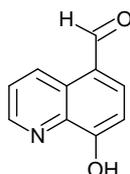
λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm 271 (ϵ /L mol⁻¹ 18000)

ν_{max} (ATR)/ cm⁻¹ 3019, 1657, 1692, 1551, 1525, 1500, 1471, 1445, 1423, 1377, 1334, 1285, 1232, 1213, 1183, 1175, 1124, 1109, 1077, 1039, 1016, 943, 889, 824, 810, 754, 735, 689, 651 and 607

(Found: C 71.64; H 4.55; N 10.56, C₁₆H₁₂N₂O₂+0.25 H₂O requires C 71.52; H 4.70; N 10.42)



2.2.6. 5-formyl-8-hydroxyquinoline



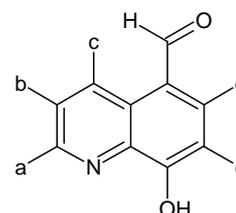
Formula: C₁₀H₇NO₂

Molecular Weight: 173.2 g/mol

The synthesis is adapted from a published procedure for the synthesis of 7-formyl-8-hydroxyquinoline.⁽³⁾

A solution of sodium hydroxide (38 g, 950 mmol, 6.9 eq) in water (80 mL) is added to a solution of 8-hydroxyquinoline (20 g, 138 mmol, 1 eq) in ethanol (80 mL) at 70°C. A yellow solid precipitates. The reaction mixture is heated to reflux and chloroform (25 mL, 36.8 g, 308 mmol, 2.2 eq) is added dropwise over 1 hour. The reaction mixture becomes darker and is kept at 70°C during 19 hours. The solvents are then evaporated and the residue poured into water (100 mL). The pH is lowered to pH 6 with concentrated HCl and the precipitate is filtered off. The solid is washed with water (50 mL), dried under vacuum and then extracted with ethyl acetate (10x100 mL). Finally the ethyl acetate fractions are combined, evaporated and the desired product is recrystallized from chloroform (25 mL) to give the aldehyde (1.56 g, 9.0 mmol, 6.5%) as an orange solid.

δ_{H} (300 MHz, CDCl₃) 7.27 (1H, d, *J* 7.8, H_e), 7.65 (1H, dd, *J* 8.4 and 4.2, H_b), 7.99 (1H, d, *J* 7.8, H_d), 8.85 (1H, dd, *J* 4.2 and 1.6, H_a), 9.67 (1H, dd, *J* 8.4 and 1.6, H_c) and 10.13 (1H, s, H_{CHO})



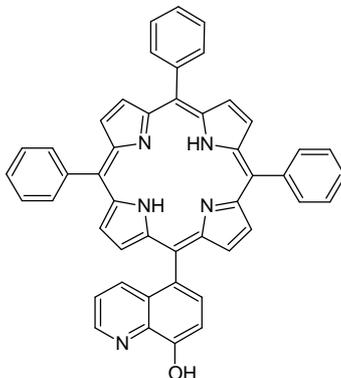
δ_c (90 MHz, CDCl₃) 109.1 (CH_e), 123.5 (C), 124.7 (CH_b), 126.6(C), 134.8 (CH_c), 137.8 (C), 140.5 (CH_d), 148.7 (CH_a), 157.9 (C) and 192.0(C_{CHO})

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm 242 ($\epsilon \times 10^{-5}/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 32), 515 (1.48), 550 (0.59), 590 (0.46) and 648 (0.41)

ν_{max} (ATR)/ cm⁻¹ 2360, 1661, 1627, 1601, 1504, 1451, 1385, 1348, 1294, 1251, 1203, 1109, 899, 836, 824 and 768

(Found: C 68.59; H 4.18; N 7.80, C₁₆H₁₂N₂O₂+0.1 H₂O requires C 68.67; H 4.16; N 8.00)

2.2.7. P-QOH



Formula: C₄₇H₃₁N₅O

Molecular Weight: 681.8 g/mol

A Solution of 5-formyl-8-hydroxyquinoline (400 mg, 2.31 mmol, 2 eq) and pyrrole (320 μ L, 4.62 mmol, 4 eq) in propionic acid (20 mL) is heated at 140°C for 10 minutes. The benzaldehyde (235 μ L, 2.31 mmol, 2 eq) is then added and the reaction mixture is further refluxed for 3 hours. The propionic acid is evaporated under reduced pressure and the mixture is separated *via* silica column chromatography: the first purple band was eluted with CH₂Cl₂ and identified as TPP, the second purple band was eluted with a mixture CH₂Cl₂-MeOH (98-2) and identified as a mixture of the desired porphyrin and 8-hydroxyquinoline. A solution of this mixture in 1 M HCl is neutralized with a dilute NaOH solution. The desired porphyrin precipitates and is filtered off, washed with methanol and dried under vacuum to give **P-QOH** (49.1 mg, 72 μ mol, 6%) as a purple solid.

δ_H (300 MHz, CDCl₃) -2.64 (2H, br s, NH_{porph}); 7.11 (1H, dd, *J* 8.6 and 4.2, H_b), 7.50 (1H, dd, *J* 8.6 and 1.2, H_c), 7.60 (1H, d, *J* 7.8, H_e), 7.7-7.8 (9H, m, H_i and H_j), 8.2-8.3 (6H, m, H_h), 8.30 (1H, d, *J* 7.8, H_d), 8.61 (2H, d, *J* 4.6, H_f or H_g), 8.79 (2H, d, *J* 4.6, H_f or H_g), 8.82 (1H, dd, *J* 4.2 and 1.2, H_a) and 8.87 (6H, s, H_k)

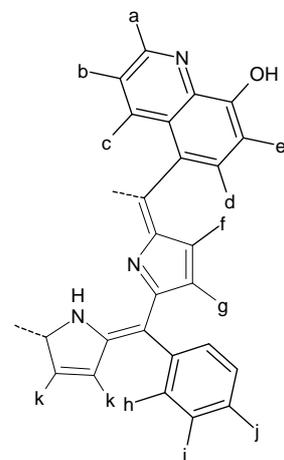
δ_C (90 MHz, CDCl₃) no ¹³C NMR of the product was made because of its low solubility

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm 419 ($\epsilon \times 10^{-4}/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 32), 515 (1.48), 550 (0.59), 590 (0.46) and 648 (0.41)

ν_{max} (ATR)/ cm⁻¹ 3922, 3320, 2851, 1505, 1471, 1441, 1416, 1367, 1348, 1277, 1232, 1192, 1170, 1071, 799, 787, 728 and 701

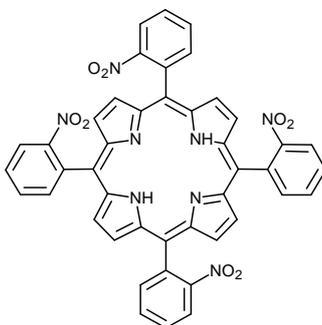
(Found: C 79.56; H 5.64; N 7.88, C₄₇H₃₁N₅O requires C 82.80; H 4.58; N 10.27)

X-Ray diffraction analysis, cf p 219



2.3. Free base porphyrin derivatives: A₄ type

2.3.1. Meso-5, 10, 15, 20 -tétra-*o*-nitrophenylporphyrin: (atropoisomer mixture): P(NO₂)₄



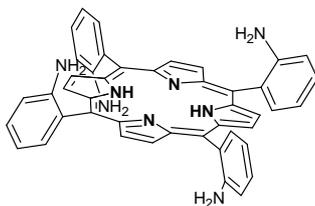
Formula: C₄₄H₂₆N₈O₈

Molecular weight: 794.7 g/mol

The synthesis was performed according to the described procedure.⁽⁴⁾

A solution of 2-nitrobenzaldehyde (50.0 g, 330 mmol, 1 eq) in acetic acid (1 L) is heated to reflux. The pyrrole (23 mL, 330 mmol, 1 eq) is added dropwise over 10 minutes, the reflux is maintained for 30 minutes. Then, the reaction mixture is cooled down to room temperature and chloroform (150 mL) is added. A purple solid precipitates which is washed with chloroform until a colourless filtrate is observed. Finally the purple solid is dried under vacuum. The crude product (10.61 g, 13.35 mmol, 17%) is used without further purification.

2.3.2. αβ₂βP(NH₂)₄



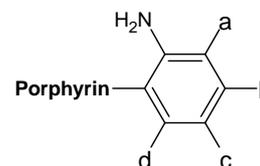
Formula C₄₄H₃₄N₈

Molecular weight: 674.8 g/mol

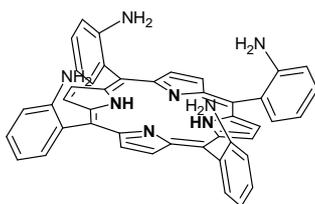
The synthesis was achieved according to the described procedure.⁽⁴⁾

A suspension of P(NO₂)₄ (5.0 g, 6.3 mmol, 1 eq) and SnCl₂·2H₂O (20 g, 92.6 mmol, 14.7 eq) concentrated HCl (250 mL) is heated to 55°C for 30 minutes and then cooled in an ice bath. Concentrated ammonia solution (~250 mL) is added until the colour turns to purple. The reaction mixture is vigorously stirred in the presence of chloroform (500 mL) during 2 hours. The light aqueous phase is removed and the dark residual emulsion is extracted with chloroform (3x250 mL). The organic phases are combined, reduced to 250 mL and dried over MgSO₄. Heptane (50 mL) and ethanol (75 mL) are added and the mixture is concentrated to 150 mL under reduced pressure affording a purple precipitate, which is filtered off, washed with methanol (100 mL) and diethylether (20 mL) and dried under vacuum. The mixture of atropoisomers (3.15 g, 4.7 mmol, 74%) is separated on a silica column eluted with dichloromethane-methanol mixtures (from 0% to 5% of methanol). The first purple band is identified as the αβ₂β atropoisomer.

δ_H(300 MHz, CDCl₃) -2.67 (2H, br s, NH_{porphyrin}), 3.50(8H, br s, NH₂), 7.10(4H, dd, *J* 7.8 and 0.9, H_a), 7.16(4H, ddd, *J* 7.8, 7.8 and 0.9, H_c), 7.60 (4H, ddd, *J* 7.8, 7.8 and 1.7, H_b), 7.88 (4H, dd, *J* 7.3 and 0.9, H_d) and 8.90 (8H, s, H_{βpyr})



2.3.3. $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$



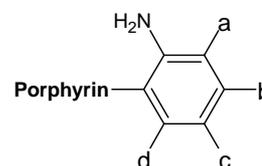
Formula $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_8$

Molecular weight: 674.8 g/mol

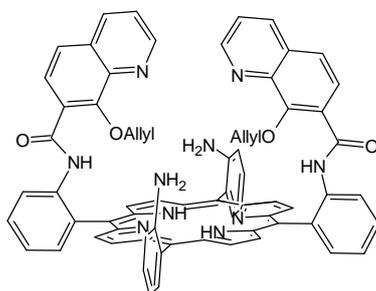
The mixture of $\text{P}(\text{NH}_2)_4$ is enriched in the α_4 atropisomer following a described procedure.⁽⁵⁾

A suspension of silica gel (25 g) in toluene (100 mL) is heated to 80°C and degassed with argon. A mixture of $\text{P}(\text{NH}_2)_4$ atropisomers (710 mg, 1.1 mmol) is added and the reaction mixture is heated to reflux under argon overnight. The toluene is filtered off and the silica is introduced on the top of a silica column chromatography eluted first with toluene, then with one to one toluene/diethylether 1/1 mixture until all products except the α_4 atropisomer have been eluted. The desired product is eluted with a diethylether/acetone 1/1 mixture. This fraction is evaporated and purified on a second silica column chromatography eluted with dichloromethane-methanol mixtures (0 to 5% methanol) to give pure $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ (510 mg, 0.76 mmol, 72%) as a purple solid.

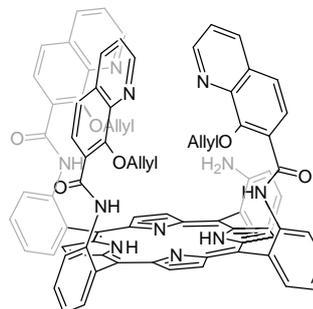
δ_{H} (300 MHz, CDCl_3) -2.70 (2H, br s, $\text{NH}_{\text{porphyrin}}$), 3.50(8H, br s, NH_2), 7.11(4H, dd, J 7.8 and 1.0, H_a), 7.17(4H, ddd, J 7.4, 7.4 and 1.0, H_c), 7.60(4H, ddd, J 7.8, 7.8 and 1.7, H_b), 7.86(4H, dd, J 7.3, 1.4, H_d), 8.90(8H, s, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$)



2.3.4. $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{QOAllyl})_2$ and $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)(\text{QOAllyl})_3$



$\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{QOAllyl})_2$



$\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)(\text{QOAllyl})_3$

In a dry two-necked flask under argon, thionyl chloride (0.3 mL, 4.1 mmol, 55 eq) is added to a suspension of 7-carboxy-8-allyloxyquinoline (102 mg, 0.44 mmol, 6 eq) in distilled toluene (10 mL). The reaction mixture is stirred at room temperature for 2 h, then toluene and the excess thionyl chloride are evaporated and the residue is coevaporated with distilled toluene. The orange solid is suspended in distilled THF (5 mL), triethylamine (125 μL , 0.89 mmol, 12 eq) and a solution in distilled THF (10 mL) of $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ (45.8 mg, 67.8 μmol , 1 eq) are added in this order. The reaction mixture is protected from light and stirred at room temperature during 7 days. The solvent is evaporated and the dark residue washed with methanol (50 mL). The solid is dissolved in CH_2Cl_2 (15 mL) and loaded on a silica column eluted with a 98-2 dichloromethane – methanol mixture to give $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{QOAllyl})_2$ as a purple solid (13 mg, 11.8 μmol , 17%). The column is further eluted with the same eluent and $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)(\text{QOAllyl})_3$ was isolated as a purple solid (44 mg, 33.7 μmol , 50%)

$\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{QOAllyl})_2$ Formula $\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{O}_4$

Molecular weight: 1097.2 g/mol

δ_{H} (300 MHz, CDCl_3) -2.41(2H, br s, $\text{NH}_{\text{porphyrin}}$), 1.4-1.5 (4H, m, H_{j}), 2.98 (2H, dd, J 16.9 and 1.4 Hz, H_{l}), 3.45-3.65(2H, m, H_{k}), 3.72(2H, dd, J 10.4 and 1.4, H_{l}), 6.83 (2H, dd, J 8.3 and 4.2, H_{b}), 6.90 (2H, d, J 7.8, H_{i}), 7.14 (2H, ddd, J 7.4, 7.4 and 1.0, H_{o}), 7.29 (2H, d, J 8.9, H_{d}), 7.45-7.55(6H, m, H_{c} , H_{n} and H_{e}), 7.73 (2H, dd, J 8.3 and 1.4, H_{a}), 7.90 (2H, ddd, J 7.8, 7.8 and 1.3, H_{h}), 7.97 (2H, dd, J 7.6 and 1.4, H_{m}), 8.03 (2H, dd, J 7.6 and 1.4, H_{p}), 8.15 (2H, d, J 8.9, H_{e}), 8.88-8.93 (8H, m, $\text{H}_{\beta\text{pyrr}}$), 9.10 (2H, d, J 8.4, H_{f}) and 10.51 (2H, br s, NH_{amide})

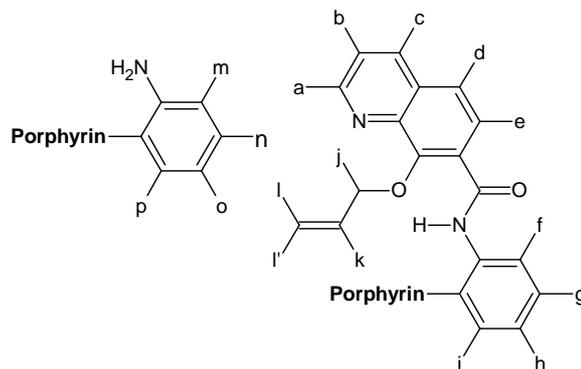
δ_{C} (90 MHz, CDCl_3) 73.6 (CH_2_{j}), 115.1 (CH), 116.7 (C), 117.1 (CH), 118.8($\text{CH}_{2_{\text{l-r}}}$), 121.3 (CH), 121.8 (CH), 122.5 (CH), 122.8 (CH), 125.7 (C), 126.3 (C), 127.4 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (CH), 130.8 (C), 131.6 (C), 131.7 (C), 134.6 (CH), 135.4 (CH), 135.6 (CH), 139.5 (C), 141.4 (C), 147.2 (C), 147.9 (CH_{a}), 151.5 (C) and 163.4 (CO_{amide})

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 266 ($\text{ex}10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 5.4), 420 (20.9), 516 (1.52), 550 (0.42), 589 (0.48) and 645 (0.17)

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3310, 2928, 1668, 1614, 1578, 1522, 1450, 1379, 1347, 1390, 1263, 1220, 1185, 1079, 966, 840, 799, 755 and 733

m/z (ES^+) 1097.4289 (MH^+ . $\text{C}_{70}\text{H}_{53}\text{N}_{10}\text{O}_4$ requires: 1097.4246)

X-Ray diffraction analysis, cf p 217

 **$\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)(\text{QOAllyl})_3$** Formula $\text{C}_{83}\text{H}_{61}\text{N}_{11}\text{O}_6$

Molecular weight: 1308.4 g/mol

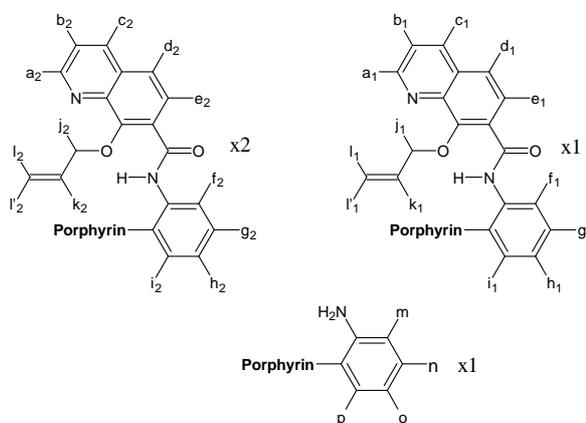
δ_{H} (300 MHz, CDCl_3) -2.48(2H, br s, $\text{NH}_{\text{porphyrin}}$), 1.2-1.4 (4H, m, H_{j_2}), 2.2-2.4 (2H, m, H_{k_2}), 2.4-2.5 (1H, m, H_{k_1}), 2.93(1H, d, J 6.8, H_{l_1}), 3.20 (2H, d, J 17.4, H_{l_2}), 3.51 (2H, d, J 9.8, H_{l_2}), 3.68 (1H, d, J 18.1, H_{l_1}), 3.6-4.0 (2H, m, H_{j_1}), 6.65 (1H, dd, J 8.2 and 4.1, H_{b_1}), 6.84 (2H, dd, J 8.1 and 4.6, H_{b_2}), 6.9-7.0 (2H, m, H_{Ar}), 7.10 (1H, dd, J 7.4 and 7.4, H_{o}), 7.17 (2H, d, J 8.9, H_{d_2}), 7.45-7.55 (6H, m, H_{Ar}), 7.6-7.7 (4H, m, H_{Ar}), 7.7-7.9 (8H, m, H_{Ar}), 7.99 (2H, d, J 8.8, H_{e_2}), 8.75 (1H, d, J 8.2, H_{c_1}), 8.9-9.0 (10H, m, H_{c_2} and $\text{H}_{\beta\text{pyrr}}$), 9.91 (1H, br s, $\text{H}_{\text{amide}_1}$) and 10.24 (2H, br s, $\text{H}_{\text{amide}_2}$)

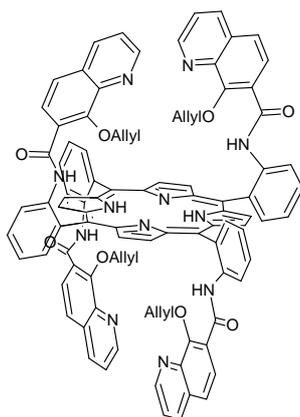
δ_{C} (90 MHz, CDCl_3) 74.5 ($\text{CH}_2_{\text{j}_2}$), 75.1 ($\text{CH}_2_{\text{j}_1}$), 115.1 (CH), 115.5 (C), 115.7 (C), 117.1 (CH), 117.3 (CH), 118.6 ($\text{CH}_2_{\text{l}_2}$), 118.9 ($\text{CH}_2_{\text{l}_1}$), 121.1 (CH), 121.5 (CH), 122.3 (CH), 122.4 (CH), 123.1 (CH), 123.4 (CH), 123.5 (CH), 125.4 (C), 125.7 (C), 126.3 (C), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 130.5 (C), 130.5 (CH), 130.7 (C), 131.2 (CH), 132.3 (C), 133.3 (C), 134.7 (CH), 135.2 (CH), 135.4 (CH), 135.8 (CH), 136.2 (C/CH), 138.2 (C), 138.9 (C), 141.4 (C), 141.5 (C), 147.3 (C), 147.7 (CH_{a_1}), 147.9 (CH_{a_2}), 152.1 ($\text{C}_{\text{amide}_2}$) and 152.2 ($\text{C}_{\text{amide}_1}$)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 267 ($\text{ex}10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 6.3), 422 (25.7), 516 (1.68), 550(0.45), 590 (0.54) and 645 (0.17)

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 1667, 1580, 1517, 1448, 1380, 1349, 1298, 1264, 1184, 1122, 1080, 967, 938, 840, 800, 755 and 730

m/z (ES^+) 1308.4907 (MH^+ . $\text{C}_{83}\text{H}_{62}\text{N}_{11}\text{O}_6$ requires: 1308.4879)



2.3.5. $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{QOAllyl})_4$

 Formula $\text{C}_{96}\text{H}_{70}\text{N}_{12}\text{O}_8$

Molecular weight: 1519,7 g/mol

In a dry two-necked flask, thionyl chloride (0.64 mL, 8.7 mmol, 60 eq) is added to a suspension of 7-carboxy-8-allyloxyquinoline (200 mg, 0.87 mmol, 6 eq) distilled toluene (25 mL) under argon. The reaction mixture is stirred at room temperature for 1 day and the toluene and excess thionyl chloride are then evaporated under reduced pressure. The residue is coevaporated with distilled toluene (25 mL) and the resulting orange solid is suspended in distilled THF (25 mL), then triethylamine (245 μL , 1.74 mmol, 12 eq) and a solution of $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{NH}_2)_4$ (100 mg, 0.15 mmol, 1 eq) in distilled THF (10 mL) are added in this order at 0°C . The reaction mixture is protected from light and stirred at room temperature for 2 days. The solvent is evaporated and the dark residue is redissolved in CH_2Cl_2 (30 mL) washed with 0.05M NaOH (30 mL) and water (2x30 mL). The organic phase is dried and evaporated. The residue is loaded on a silica chromatography column eluted with a mixture dichloromethane/diethylether (85/15) to give $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{QAllyl})_4$ as a purple solid (110 mg, 72.4 μmol , 49%).

δ_{H} (300 MHz, CDCl_3) -2.42 (2H, br s, $\text{NH}_{\text{porphyrin}}$), 1.85-2.00 (8H, m, H_j), 3.15-3.30 (4H, m, H_k), 3.55-3.60 (8H, m, H_i and H_l), 6.94 (4H, dd, J 8.3 and 4.6, H_b), 7.25-7.38 (8H, m, H_e and H_g), 7.70 (4H, dd, J 7.4 and 1.4, H_c), 7.74-7.85 (12H, m, H_a , H_d and H_h), 8.18 (d, 4H, J 8.3, H_i), 8.85 (8H, s, H_{pyrr}), 8.95 (4H, d, J 8.3, H_f) and 10.33 (4H, br s, NH_{amide})

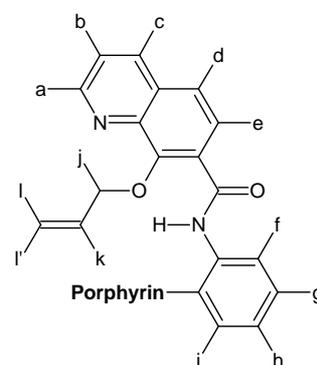
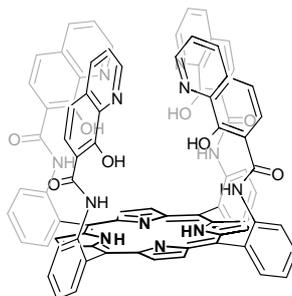
δ_{C} (90 MHz, CDCl_3) 73.8 (CH_2), 115.8 (C), 118.0 ($\text{CH}_{2,1'}$), 121.8 (CH), 122.1 (CH), 122.5 (CH), 122.8 (CH), 125.1 (C), 127.5 (CH), 129.5 (CH), 130.7 (CH), 131.0 (C), 132.1 (C), 135.5 (CH), 135.6 (CH), 139.0 (C), 141.6 (C), 148.1 (CH_a), 152.1 ($\text{C}_{\text{allyloxy}}$) and 163.7 ($\text{C}_{\text{COamide}}$)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 249 ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 13.4), 422 (29.6), 515 (1.75), 547 (0.21), 589 (0.54) and 644 (0.15)

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3317, 1670, 1578, 1518, 1446, 1381, 1347, 1299, 1220, 1184, 1125, 1102, 1079, 966, 941, 840, 800 and 757

m/z (ES^+) 1519.5671 (MH^+ . $\text{C}_{96}\text{H}_{71}\text{N}_{12}\text{O}_8$ requires: 1519.5512)

X-Ray diffraction analysis, cf p 218


 2.3.6. $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$

 Formula: $\text{C}_{84}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_8$

Molecular weight: 1359,4 g/mol

Neat HBTU (989 mg, 2.6 mmol, 6 eq) is added to a solution of 7-carboxy-8-hydroxyquinoline (495 mg, 2.6 mmol, 6 eq), DMAP (323 mg, 2.6 mmol, 6 eq), $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_4$ (295 mg, 0.44 mmol, 1 eq) in analytical grade CH_2Cl_2 (45 mL). The suspension is stirred while protected from light at room temperature under argon for 4 days. A purple solid precipitates upon addition of methanol (120 mL), the mixture is stirred overnight. The solid is recovered by centrifugation and washed with methanol (3x30 mL) and diethyl ether (20 mL) to give pure $\alpha_4\text{P}(\text{QOH})_4$ as a purple solid (469 mg, 0.35 mmol, 80%).

δ_{H} (500 MHz, CDCl_3) -1.84 (2H, br s, $\text{NH}_{\text{porphyrin}}$), 5.72 (4H, d, J 8.3, H_d), 6.40 (4H, dd, J 8.3 and 4.2, H_b), 6.57 (4H, d, J 8.3, H_e), 6.82 (4H, d, J 8.3, H_d), 7.06 (4H, d, J 4.2, H_a), 7.60 (4H, dd, J 7.2 and 7.2, H_h), 7.85 (4H, dd, J 7.2 and 7.2, H_g), 8.23 (4H, d, J 7.2, H_f), 8.58 (4H, d, J 7.2, H_i), 8.72 (4H, br s, NH_{amide}), and 8.97 (8H, s, $\text{H}_{\beta\text{pyrr}}$.)

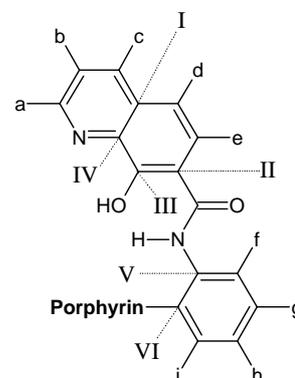
δ_{C} (HMBC-HSQC, 500 MHz, CDCl_3) 111.4 (C_{III}), 115.7 (CH_d), 114.6 (C_{VI}), 121.9 (CH_b), 122.2 (CH_f), 123.2 (CH_h), 124.9 (CH_e), 127.4 (C_i), 129.8 (CH_g), 131.6 ($\text{CH}_{\beta\text{pyrr}}$), 133.4 (CH_i), 133.9 (CH_c), 134.9 (C_{IV}), 138.8 (C_V), 147.0 (CH_a), 148.9 (C_{II}) and 162.7 (CO).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 270 ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 7.7), 423 (28.8), 516 (1.7), 548 (0.4), 589 (0.6) and 645 (0.1)

ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 3300, 1666, 1581, 1536, 1449, 1383, 1286, 1229, 1127 and 967

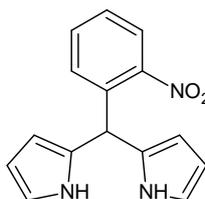
m/z (MALDI) 1359.45 (MH^+). $\text{C}_{84}\text{H}_{55}\text{N}_{12}\text{O}_8$ requires: 1359.43)

(Found: C 70.2; H 3.9; N 11.7, $\text{C}_{84}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_8 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ requires C 70.0; H 4.1; N 11.4)



2.4. Free base porphyrin derivatives: trans-A₂B₂ type

2.4.1. Meso-(*o*-nitrophenyl)dipyrromethane: DPM-NO₂



Formula: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$

Molecular weight: 267.28 g/mol

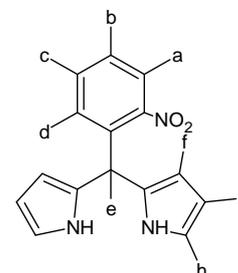
The synthesis was adapted from the published procedure.⁽⁶⁾

Cerium Ammonium Nitrate (0.9 g, 1.6 mmol, 0.07 eq) is added to a solution of *o*-nitrobenzaldehyde (3.3 g, 21.8 mmol, 1 eq) in pyrrole (40 mL, 576 mmol, 26 eq) freshly filtered over a basic alumina pad. The mixture is stirred for 3h, protected from light under argon. Pyrrole is removed under reduced pressure and the residue is partially dissolved in ethyl-acetate (100 mL) and filtered over cotton wool. The filtrate is washed with 0.1 M NaOH (100 mL), water (3x100 mL) and brine (50 mL). The organic layer is dried over MgSO_4 and evaporated. A silica column chromatography eluted with a mixture ethyl-acetate/petroleum ether/triethylamine: (1/4/0.01) gives pure **DPM-NO₂** (3.45 g, 12.9 mmol, 59%) as a yellow oil.

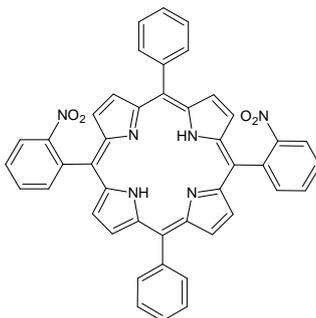
Rf (SiO_2 , CH_2Cl_2): 0.5

δ_{H} (300 MHz, CDCl_3) 5.86 (2H, m, H_f), 6.16 (2H, m, H_g), 6.19 (1H, s, H_e), 6.70 (2H, m, H_h), 7.27 (1H, dd, J 7.5 and 1.6, H_d), 7.39 (1H, ddd, J 7.8, 7.8 and 1.4, H_b), 7.51 (1H, ddd, J 7.8, 7.8 and 1.4, H_c), 7.87 (1H, dd, J 7.5 and 1.6, H_a), 8.13 (2H, br s, $\text{NH}_{\text{pyrrole}}$)

δ_{C} (90 MHz, CDCl_3) 38.97 (CH_e), 107.50 (CH), 108.61 (CH), 117.78 (CH), 124.60 (CH), 127.85 (CH), 130.91 (C), 131.03 (CH), 133.10 (CH), 137.34 (C) and 148.82 (C)



2.4.2. Meso-5, 15-di-(*o*-nitrophenyl)-10, 20-diphenylporphyrin: *trans* P(NO₂)₂,



Formula: C₄₄H₂₈N₆O₄

Molecular weight: 704.73 g/mol

A solution of benzaldehyde (1.3 mL, 12.9 mmol, 1 eq) and **DPM-NO₂** (3.45 g, 12.9 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (800 mL) is degassed under argon. Trifluoroacetic acid (2.9 mL, 38.7 mmol, 3 eq) is added, the mixture is protected from light and stirred at room temperature overnight. The reaction mixture is neutralized with triethylamine (5.4 mL, 38.7 mmol, 3 eq), and a solution of **DDQ** (4.4 g, 19.4 mmol, 1.5 eq) in THF (70 mL) is added. After 1 day, solvents are evaporated under reduced pressure and the dark residue is washed with acetone (3x100 mL) to give a mixture of the αα and αβ atropoisomers mixture of *trans* P(NO₂)₂ as a purple solid (974 mg, 1.38 mmol, 22%).

δ_H(300 MHz, CDCl₃) -2.67 (2H, br s, NH_{porpH}), 7.65-7.75 (6H, m, H_f and H_g), 7.90-8.00 (4H, m, H_e), 8.10-8.30(m, 6H, H_b, H_c and H_d), 8.40-8.50 (2H, m, H_a), 8.64(d, 4H, *J* 5.0, H_{βpyrr.}) and 8.83 (4H, d, *J* 5.0, H_{βpyrr.})

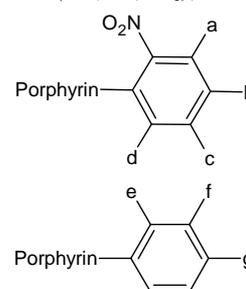
R_f (SiO₂, CH₂Cl₂): 0.9

δ_C(90 MHz, CDCl₃) the spectra could not be recorded because the solubility of the compound is too low.

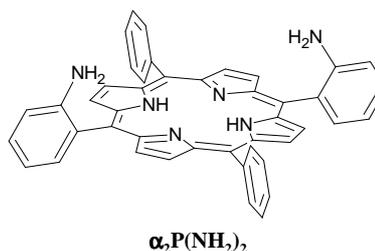
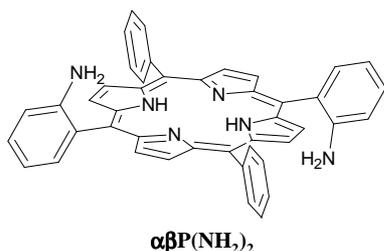
λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm 419 (εx10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹ 34.6), 516 (1.83), 550 (0.70), 593 (0.54) and 653 (0.58)

v_{max}(ATR)/ cm⁻¹ 3319, 3057, 3024, 1522, 1474, 1440, 1347, 1001, 982, 966, 848, 800, 719, 700, 656 and 640

(Found: C 75.1; H 4.2; N 11.6, C₄₄H₂₈N₆O₄ requires C 75.0; H 4.0; N 11.9)



2.4.3. Meso-5, 15-di-*o*-aminophenyl-10,20-diphenylporphyrin: αβ and α₂P(NH₂)₂



Neat dihydrated tin chloride (SnCl₂.2H₂O, 2.3 g, 9.67 mmol, 7 eq) is added to a suspension of P(NO₂)₂ (974 mg, 1.38 mmol, 1 eq) in concentrated hydrochloric acid (50 mL). The mixture is heated at 65°C for 30 minutes, then cooled in an ice bath and neutralized with concentrated ammonia (*ca* 70 mL). After addition of chloroform (200 mL) to the reaction mixture, the latter is then vigorously stirred during 5 h. The aqueous phase is extracted with chloroform (3x100 mL). The organic fractions are collected, dried over MgSO₄ and evaporated. The residue is loaded on a large silica column eluted with CH₂Cl₂ to give pure αβP(NH₂)₂ (314 mg, 0.49 mmol, 36%) as a purple solid.

The chromatography column is further eluted with a mixture dichloromethane/methanol (99/1) to give pure α₂P(NH₂)₂ (273 mg, 0.42 mmol, 30%) as a purple solid.

αβP(NH₂)₂

Formula: C₄₄H₃₂N₆

Molecular weight: 644.77g/mol

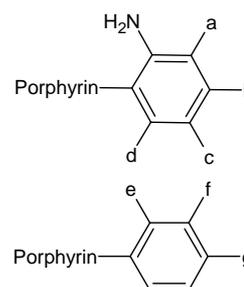
Rf (SiO₂, CH₂Cl₂): 0.7

δ_{H} (300 MHz, CDCl₃) -2.67 (2H, br s, NH_{porph.}), 3.55 (4H, br s, NH₂), 7.11 (2H, dd, *J* 7.8 and 0.9, H_a), 7.19 (2H, ddd, *J* 7.5, 7.5 and 1.1, H_c), 7.61 (2H, ddd, *J* 7.7 7.7 and 1.4, H_b), 7.7-7.8 (6H, m, H_f and H_g), 7.89 (2H, dd, *J* 7.3 and 1.7, H_d), 8.17-8.25 (4H, m, H_e), 8.89 (4H, d, *J* 4.9, H_{βpyrr}) and 8.94 (4H, d, *J* 5.0, H_{βpyrr})

δ_{C} (90 MHz, CDCl₃) 115.26 (CH), 115.91 (C), 117.56 (CH), 120.02 (C), 126.75 (CH), 127.23 (C), 127.80 (CH), 129.65 (CH), 134.54 (CH), 134.75 (CH), 141.84 (C), 146.90 (C)

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm 418 ($\epsilon \times 10^{-4}$ /L mol⁻¹ cm⁻¹ 29.6), 515 (1.70), 549 (0.59), 590 (0.52) and 647 (0.34)

ν_{max} (ATR)/ cm⁻¹ 3470, 3372, 1611, 1492, 1473, 1450, 1400, 1350, 1300, 1260, 1220, 1210, 1185, 1157, 1071, 1052, 1033, 1002, 978, 965, 800, 750, 729, 702, 658, 651 and 638



$\alpha_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$

Formula: C₄₄H₃₂N₆

Molecular weight: 644.77g/mol

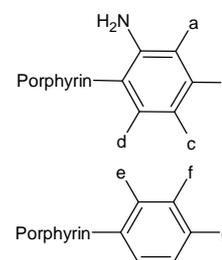
Rf (SiO₂, CH₂Cl₂): 0.2

δ_{H} (300 MHz, CDCl₃) -2.71 (2H, br s, NH_{porph.}), 3.52 (4H, br s, NH₂), 7.11 (2H, dd, *J* 7.8 and 0.9, H_a), 7.19 (2H, ddd, *J* 7.5, 7.5 and 1.1, H_c), 7.61 (2H, ddd, *J* 7.7, 7.7 and 1.4, H_b), 7.70-7.80 (6H, m, H_f and H_g), 7.91 (2H, dd, *J* 7.5 and 1.6, H_d), 8.17-8.25 (4H, m, H_e), 8.86 (4H, d, *J* 5.0, H_{βpyrr}) and 8.92 (4H, d, *J* 5.0, H_{βpyrr})

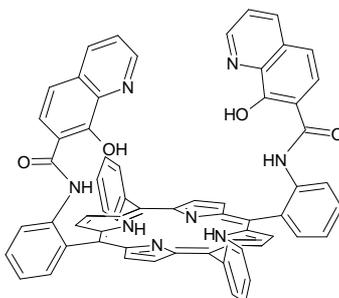
δ_{C} (90 MHz, CDCl₃) 115.26 (CH), 115.91 (C), 117.56 (CH), 120.02 (C), 126.75 (CH), 127.23 (C), 127.80 (CH), 129.65 (CH), 134.54 (CH), 134.75 (CH), 141.84 (C) and 146.90 (C)

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm 418 ($\epsilon \times 10^{-4}$ /L mol⁻¹ cm⁻¹ 29.2), 515 (1.71), 549 (0.62), 590 (0.55) and 647 (0.36)

ν_{max} (ATR)/ cm⁻¹ 3470, 3372, 1611, 1492, 1473, 1450, 1400, 1350, 1300, 1260, 1220, 1210, 1185, 1157, 1071, 1052, 1033, 1002, 978, 965, 800, 750, 729, 702, 658, 651 and 638



2.4.4. α_2 -meso-5.15-bis-*o*-(7-carboxamide-8-hydroxyquinoline)phenyl-10.20-diphenylporphyrin: $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$

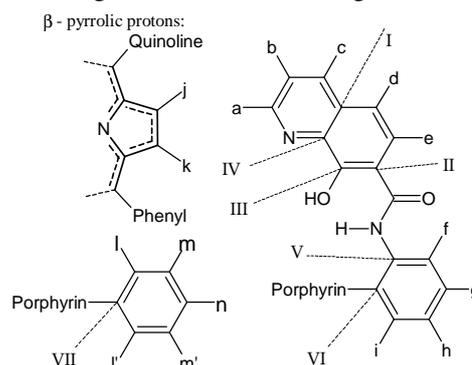


Formula: C₆₄H₄₂N₈O₄

Molecular weight: 987.07 g/mol

Neat HBTU (106 mg 0.28 mmol, 3 eq) is added to a solution of 7-carboxy-8-hydroxyquinoline (52.8 mg, 0.28 mmol, 3 eq), DMAP (34.3 mg, 0.28 mmol, 3 eq) and $\alpha_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ (60 mg, 93 μmol, 1 eq) in analytical grade dichloromethane (30 mL). the suspension is protected from light and stirred under argon for 3 days. The solvent is evaporated under reduced pressure. The residue is washed with methanol (3x15 mL) to give $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ as a purple powder (82 mg, 0.83 μmol, 89%).

δ_{H} (400 MHz, CDCl₃) -2.45 (2H, br s, NH_{porph.}), 6.66 (2H, dd, *J* 8.2 and 4.6, H_b), 6.71 (2H, d, *J* 8.8, H_d), 6.79 (2H, dd, *J* 4.6 and 1.3, H_a), 7.50-7.60 (6H, m, H_c, H_i or H_{i'} and H_m or H_{m'}), 7.65-7.70 (6H, m, H_h, H_n, H_m or H_{m'}), 7.84 (2H, d, *J* 8.9, H_e), 7.92 (2H, ddd, *J* 7.9, 7.9 and 1.2, H_g), 8.00-8.08 (2H, m, H_j or H_{j'}), 8.47 (2H, dd, *J* 7.6 and 1.1, H_k), 8.63 (4H, d, *J* 4.5, H_k), 8.83-8.88 (6H, m, H_f and H_j) and 9.74 (2H, br s, NH_{amide})



δ_c (HSQC, HMBC, CDCl_3) 113.6 (CH_d), 121.5 (CH_b), 121.9 (CH_f), 122.7 (CH_g), 126.8 (CH_i or CH_l , CH_m or CH_n and CH_p), 127.6 (CH_m or CH_n), 128.4 (CH_e), 129.5 (C_l), 129.6 (CH_h), 130.6 (CH_j), 131.5 (CH_k), 132.3 (C_v), 133.3 (CH_i), 134.5 (CH_l or CH_p), 135.0 (C_{IV}), 137.5 (CH_c), 140.6 (C_{VI}), 143.8 (CH_a), 152.5 (C_{III}) and 163.7 (C_{II})

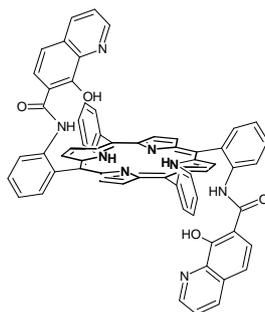
λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 284 ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 4.3), 421 (21.4), 517 (1.1), 548 (0.4), 592 (0.4) and 650 (0.3)

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3361, 3054, 1674, 1578, 1529, 1463, 1450, 1440, 1381, 1347, 1302, 1282, 1239, 1125, 1100, 1071, 1000, 980, 966, 941, 830, 797, 758, 736, 721, 706 and 648

m/z (ESI⁺) 987.3402 (MH^+ . $\text{C}_{64}\text{H}_{43}\text{N}_8\text{O}_4$ requires: 987.3322)

(Found: C 72.38; H 4.31; N 10.29, $\text{C}_{64}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_4 + 1\text{CH}_2\text{Cl}_2$ requires C 72.85; H 4.15; N 10.45)

2.4.5. $\alpha\beta$ -meso-5, 15-bis-*o*-(7-carboxamide-8-hydroxyquinoline)phenyl-10, 20-diphenylporphyrin: $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$



Formula: $\text{C}_{64}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_4$

Molecular weight: 987.07 g/mol

A solution of 7-carboxy-8-hydroxyquinoline (176 mg, 0.93 mmol, 4 eq), DMAP (116 mg, 0.93 mmol, 4 eq) in distilled dichloromethane (30 mL) is cooled to 0°C under argon. The $\alpha\beta\text{P}(\text{NH}_2)_2$ (150 mg, 0.23 mmol, 1 eq) and HBTU (352 mg, 0.93 mmol, 4 eq) are added in this order. The reaction mixture is stirred at room temperature for 4 days. A purple solid precipitates upon addition of methanol. The solid is filtered, washed with methanol (3x30 mL) and dried under vacuum to give pure $\alpha\beta\text{P}(\text{QOH})_2$ as a purple solid (149 mg, 0.61 mmol, 66%).

δ_H (400 MHz, CDCl_3) -2.63 (2H, br s, NH_{porph}), 6.86-6.92 (2H, m, H_b), 6.90 (2H, d, J 8.7, H_d), 7.53 (2H, ddd, J 7.4, 7.4 and 1.0, H_h), 7.60-7.65 (2H, m, H_c), 7.65-7.69 (4H, m, H_m), 7.70-7.74 (2H, m, H_n), 7.77-7.82 (4H, m, H_a and H_e), 7.91 (2H, ddd, J 8.0 and 1.4, H_g), 8.03 (2H, dd, J 7.1 and 1.4, H_i), 8.10-8.15 (4H, m, H_j), 8.83 (4H, d, J 4.6, H_k), 8.89 (4H, d, J 4.6, H_l), 9.11 (2H, dd, J 8.3 and 1.2, H_f) and 9.82 (2H, br s, NH_{amide})

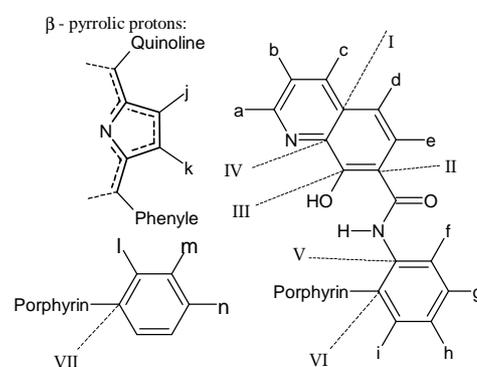
δ_c (HSQC, HMBC, CDCl_3) 117.1 (CH_d), 121.3 (CH_f), 122.7 (CH_b and CH_h), 126.7 (CH_m), 127.1 (CH_e), 127.8 (CH_n), 129.6 (CH_g), 130.9 (CH_j), 132.1 (CH_k), 134.5 (CH_l), 135.1 (CH_i), 135.5 (CH_c), 147.4 (CH_a)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 256 ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 7.2), 419 (32.7), 515 (1.6), 548 (0.55), 590 (0.52) and 647 (0.32)

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3310, 3064, 2923, 1669, 1577, 1524, 1440, 1380, 1347, 1289, 1128, 1001, 965, 878, 825, 798, 752, 732, 704, 653

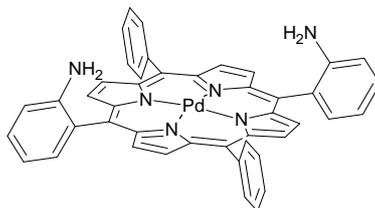
m/z (ESI⁺) 987.27 (MH^+ . $\text{C}_{64}\text{H}_{43}\text{N}_8\text{O}_4$ requires: 987.34)

(Found: C 73.13; H 4.45; N 10.85, $\text{C}_{64}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_4 + 1\text{CH}_2\text{Cl}_2$ requires C 72.85; H 4.15; N 10.45)



2.5. Metallated porphyrins

2.5.1. α_2 -meso-5, 15-di-(*o*-aminophenyl)-10, 20-diphenylporphyrin Palladium^{II}: $\alpha_2P(Pd)(NH_2)_2$



Formula: $C_{44}H_{30}N_6Pd$

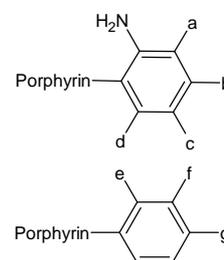
Molecular weight: 749.17 g/mol

The $\alpha_2P(NH_2)_2$ porphyrin was mainly used to synthesize $\alpha_2P(QH)_2$ ligand. So the metallation of diamino porphyrins was achieved starting from $\alpha\beta$ atropoisomer.

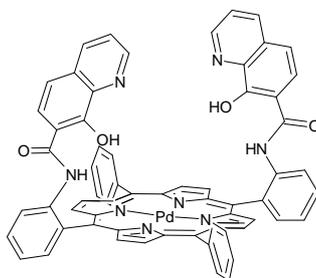
A solution of $\alpha\beta P(NH_2)_2$ (200 mg, 0.31 mmol, 1 eq) in a mixture chloroform-methanol (7-3) (50 mL) is degassed with argon. The solution is heated at 70°C and $Pd(OAc)_2$ (78 mg, 0.34 mmol, 1.1 eq) is added. After 8 hours of stirring at 70°C under argon, additional $Pd(OAc)_2$ (21 mg, 0.09 mmol, 0.3 eq) is added. After two additional hours, solvents are evaporated and the residue is dissolved in dichloromethane (100 mL), washed with water (2x50 mL) and dried over $MgSO_4$. The atropoisomers are separated by column chromatography (SiO_2 , dichloromethane), pure $\alpha_2P(Pd)(NH_2)_2$ is recovered as an orange solid (44 mg, 59 μ mol, 19%). the $\alpha\beta$ isomer was not obtained pure.

Rf (SiO_2 , CH_2Cl_2): 0.5

δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 7.10 (2H, dd, *J* 7.7 and 1.0, H_a), 7.16 (2H, ddd, *J* 7.6, 7.6 and 1.0, H_c), 7.59 (2H, ddd, *J* 7.7, 7.7 and 1.4, H_b), 7.70-7.80 (6H, m, H_f and H_g), 7.85 (2H, dd, *J* 7.6 and 1.4, H_d), 8.10-8.20 (4H, m, H_e), 8.81 (4H, d, *J* 4.9, $H_{\beta pyr}$) and 8.87 (4H, d, *J* 4.9, $H_{\beta pyr}$)



2.5.2. α_2 -meso-5, 15-bis-*o*-(7-carboxamide-8-hydroxyquinoline)phenyl-10, 20-diphenylporphyrin Palladium^{II}: $\alpha_2P(Pd)(QOH)_2$

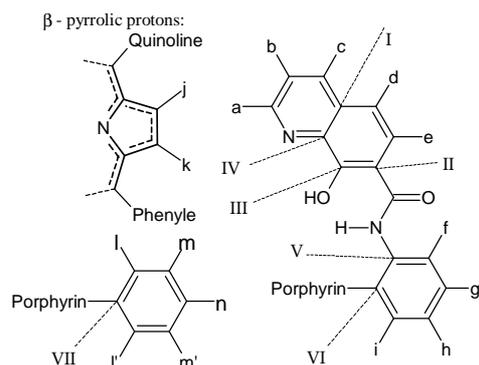


Formula: $C_{64}H_{40}N_8O_4Pd$

Molecular weight: 1091.47 g/mol

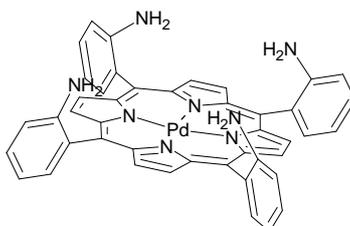
Neat HBTU (90 mg, 0.24 mmol, 4 eq) is added to a solution of 7-carboxy-8-hydroxyquinoline (45.4 mg, 0.24 mmol, 4 eq), DMAP (29.3 mg, 0.24 mmol, 4 eq) and $\alpha_2P(Pd)(NH_2)_2$ (44 mg, 58.7 μ mol, 1 eq) in analytical grade dichloromethane (20 mL). The suspension is stirred at room temperature, under argon for 3 days. The solvent is evaporated under reduced pressure and the residue is washed with methanol (2x25 mL), diethylether (10 mL) and dried under vacuum. Pure $\alpha_2P(Pd)(QOH)_2$ is obtained as an orange powder (51 mg, 46.7 μ mol, 80%).

δ_H (500 MHz, $CDCl_3$, 273K) 6.58-6.64 (4H, m, H_b and H_a), 6.74 (2H, d, *J* 8.8, H_d), 7.41 (2H, d, *J* 7.7, H_i or H_l), 7.51-7.57 (4H, m, H_c and H_m or H_n), 7.61 (2H, ddd, *J* 7.3, 7.3 and 0.8, H_m or H_n), 7.63-7.67 (2H, m, H_n), 7.69 (2H, ddd, *J* 7.5, 7.5 and 0.9, H_h), 7.87-7.90 (4H, m, H_e and H_j or H_l), 7.92 (2H, ddd, *J* 7.9, 7.9 and 1.1, H_g), 8.51 (2H, dd, *J* 7.4 and 1.2, H_j), 8.54 (4H, d, *J* 4.8Hz, H_k), 8.78 (2H, d, *J* 8.4, H_f), 8.81 (4H, d, *J* 4.8, H_j) and 9.68 (2H, br s, NH_{amide})



δ_C (HSQC-HMBC, 500 MHz, CDCl₃, 273K) 114 (CH_d), 115 (C_{II}), 117 (C_{VI}), 122 (CH_b, CH_f, C_{VII}), 124 (CH_h), 128 (CH_m, CH_n, CH_n), 130 (CH_g, CH_e, C_{IV}), 131 (CH_j), 132 (CH_k, C_V), 133 (CH_i), 134 (CH_l, CH_f), 135 (C_i), 138 (CH_c), 141 (C_{porphyrin}), 142 (C_{porphyrin}), 144 (CH_a) and 153 (C_{CO}), C_{II} could not be attributed
 λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm 257 ($\epsilon \times 10^4/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 5.7) 419 (18.1), 525 (1.75), 555 (0.33)
 ν_{max} (ATR)/cm⁻¹ 3344, 3059, 1673, 1580, 1530, 1460, 1445, 1383, 1352, 1304, 1279, 1229, 1127, 1103, 1072, 1012, 942, 834, 796, 755, 713 and 704
 m/z (ESI⁺) 1091.227 (MH⁺. C₆₄H₄₁N₈O₄Pd requires: 1091.230)
 X-Ray diffraction analysis, cf p 220

2.5.3. α_4 (*o*-amino)tetraphenylporphyrin palladium^{II}



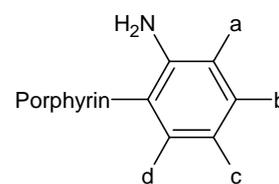
Formula: C₄₄H₃₂N₈Pd

Molecular weight: 779.20 g/mol

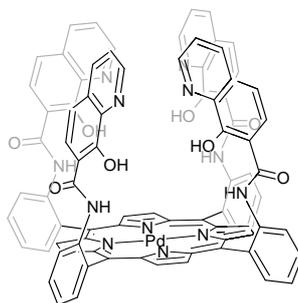
A solution, protected from light, containing a mixture of **P(NH₂)₄** atropoisomers (100 mg, 0.15 mmol, 1 eq) and Pd(OAc)₂ (50 mg, 0.22 mmol 1.5 eq) in chloroform/methanol (2/1) (15 mL) is degassed under argon and then refluxed during 9 h. The reaction mixture is filtered on a pad of silica and the solvents are removed under reduced pressure. The orange residue is dissolved in toluene (60 mL) and silica gel (5 g) is added. The mixture is protected from light, degassed with argon for 10 minutes and heated to reflux under argon, for 20 h. The toluene is filtered off and the silica is washed with a mixture dichloromethane/methanol (95/5) (150 mL). The solvents are evaporated at room temperature under reduced pressure, the residue is loaded on a Al₂O₃ (standard) chromatography column and eluted with a mixture dichloromethane/methanol (98/2) to give pure **α_4 P(Pd)(NH₂)₄** as an orange solid (40 mg, 0.05 mmol, 24%).

δ_H (300 MHz, CDCl₃) 3.5 (8H, br s, NH₂), 7.04 (4H, dd, *J* 7.6 and 1.0, H_a), 7.13 (4H, ddd, *J* 7.6, 7.6 and 1.0, H_c), 7.56 (4H, ddd, *J* 7.6, 7.6 and 1.0, H_b), 7.79 (4H, dd, *J* 7.6 and 1.0, H_e) and 8.86 (8H, s, H _{β -pyrr})

δ_C (90 MHz, CDCl₃) 115.3 (CH), 117.5 (C), 117.7 (CH), 126.6 (C), 129.7 (CH), 131.3 (CH), 134.6 (CH), 141.9 (C) and 146.6 (C)



2.5.4. α_4 -meso-5, 10, 15, 20-tetra *o*-(7-carboxamide-8-hydroxyquinoline)phenylporphyrin Palladium(II): α_4 P(Pd)(QOH)₄



Formula: C₈₄H₅₂N₁₂O₈Pd

Molecular weight: 1463.81 g/mol

Neat HBTU (156 mg, 0.16 mmol, 8 eq) is added to a solution of 7-carboxy-8-hydroxyquinoline (78 mg, 0.41 mmol, 8 eq), DMAP (50 mg, 0.41 mmol, 8 eq) and **α_4 P(Pd)(NH₂)₄** (40 mg, 0.05 mmol, 1 eq) in analytical grade CH₂Cl₂ (10 mL). The suspension is protected from light and stirred at room temperature under argon for 5 days. The solvent is partially evaporated to 5 mL and methanol (50 mL) is added. The mixture is centrifugated and the solid washed with methanol (2x30 mL), diethylether (30 mL) and dried under vacuum. Pure **α_4 P(Pd)(QOH)₄** is obtained as an orange solid (49 mg, 0.03 mmol, 67%)

δ_H (400 MHz, CDCl₃) 5.62 (4H, d, *J* 9.3, H_d), 6.42 (4H, dd, *J* 8.3 and 4.1 Hz, H_b), 6.48 (4H, d, *J* 9.3, H_c), 6.77 (4H, dd, *J* 8.3 and 1.5, H_e), 7.17 (4H, dd, *J* 4.1 and 1.5, H_a), 7.60 (4H, ddd, *J* 7.6, 7.6 and 1.2, H_h), 7.84 (4H,

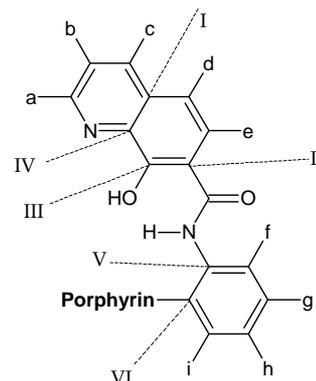
ddd, J 7.8, 7.8 and 1.2, H_g), 8.21 (4H, dd, J 7.6 and 1.2, H_i), 8.54 (4H, d, J 7.6, H_f), 8.56 (4H, br s, NH_{amide}) and 8.95 (8H, s, $H_{\beta pyr}$)

δ_C (HSQC HMBC, $CDCl_3$) 111.4 (C_{III}), 115.7 (CH_d), 116.7 (C_{VI}), 121.9 (CH_b), 122.2 (CH_f), 123.2 (CH_h), 124.9 (CH_e), 127.4 (C_I), 129.8 (CH_g), 131.6 ($CH_{\beta pyr}$), 133.4 (CH_i), 133.9 (CH_c), 134.9 (C_{IV}), 138.8 (C_V), 141.4 (C_{PorphH}), 147.0 (CH_a), 148.9 (C_{II}) and 162.7 (CO)

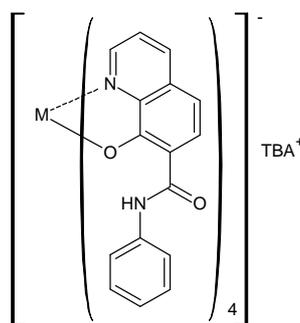
λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 274 ($\epsilon \times 10^4/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 5.7), 421 (24.1), 527 (2.2) and 559 (0.5)

ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 3300, 1666, 1581, 1536, 1461, 1441, 1383, 1350, 1309, 1281, 1229, 1195, 1127, 1102, 1072, 1014 and 939

m/z (ESI⁺) 1485.3110 ($MNa^+ C_{84}H_{52}N_{12}O_8PdNa^+$ requires: 1485.2983)



2.6. Métallation of PhQOH with lanthanides



2.6.1. General procedure

A solution of TBAOH (1 eq, 1 M) in methanol is added to a solution of **PHQOH** (4 eq) in a mixture of analytical grade dichloromethane/acetonitrile (8/2) (30 mL). The reaction is heated to reflux and $M(\text{Acac})_3 \cdot 2H_2O$ (1 eq) is added. The mixture is further refluxed overnight and then concentrated to 5 mL. Diethyl ether (40 mL) is added. The precipitate formed is recovered by centrifugation, washed with diethyl ether (2x30 mL) and dried under vacuum.

2.6.2. $[(PHQO)_4Y]TBA$

Formula: $C_{80}H_{80}N_9O_8Y$

Molecular weight: 1384.5 g/mol

PHQOH: 20.0 mg, 75.7 μmol , 4 eq

$Y(\text{Acac})_3 \cdot 2H_2O$: 8.3 mg, 18.9 μmol , 1 eq

1M TBAOH in methanol: 19 μL , 19 μmol , 1 eq

$[(PHQO)_4Y]TBA$ is obtained as a yellow solid (13.7 mg, 9.9 μmol , 53%)

δ_H (300 MHz, $CDCl_3$), 0.88 (12H, t, J 7.3, CH_3_{TBA}), 1.20-1.30 (8H, m, CH_2_{TBA}), 1.35-1.50 (8H, m, CH_2_{TBA}), 2.94-3.02 (8H, m, CH_2_{TBA}), 6.5-7.0 (28H, m, H_{phenyl} , H_b and H_d), 7.82 (4H, d, J 8.2, H_c), 8.28 (4H, d, J 8.6, H_e), 8.62-8.68 (4H, m, H_a) and 12.87 (4H, br s, NH_{amide})

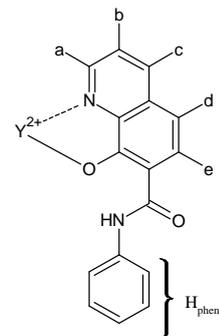
δ_C (90 MHz, $CDCl_3$) 13.5 (CH_3_{TBA}), 19.6 (CH_2_{TBA}), 23.7 (CH_2_{TBA}), 58.7 (CH_2_{TBA}), 111.6 (CH), 114.9 (C), 119.1 (CH), 122.5 (CH), 122.8 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 131.9 (C), 137.0 (CH), 139.1 (C), 144.0 (C), 146.3 (CH), 165.8 (C) and 166.2 (C)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 275 ($\epsilon \times 10^4/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 8.8) and 351 (2.2)

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3027, 2963, 1655, 1594, 1544, 1497, 1445, 1393, 1305, 1230, 1193, 1109, 1076, 843, 827, 755, 745, 692, 664 and 612

m/z (ESI) 1141.22 (M^+ . $C_{64}H_{44}N_8O_8Y$ requires: 1141.23)

X-Ray diffraction analysis, cf p 221



2.6.3. [(PHQO)₄La]TBA

Formula: C₈₀H₈₀N₉O₈La

Molecular weight: 1434.5 g/mol

PHQOH: 20.0 mg, 75.7 μmol, 4 eq

La(Acac)₃·2H₂O: 8.6 mg, 18.9 μmol, 1 eq

1M TBAOH in methanol: 19 μL, 19 μmol, 1 eq

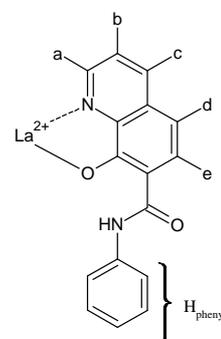
[(PhQO)₄La]TBA is obtained as a yellow solid (21.7 mg, 15.2 μmol, 80%)

δ_H(300 MHz, CDCl₃), 0.88 (12H, t, *J* 7.3, CH₃ TBA), 1.20-1.30 (8H, m, CH₂ TBA), 1.35-1.50 (8H, m, CH₂ TBA), 2.94-3.02 (8H, m, CH₂ TBA), 6.75-6.95 (20H, m, H_{phenyl}), 7.04 (4H, d, *J* 8.7, H_d), 7.12 (4H, dd, *J* 8.3 and 4.5, H_b), 8.01 (4H, dd, *J* 8.2 and 1.3, H_c), 8.31 (4H, d, *J* 8.7, H_e), 8.70 (4H, dd, *J* 4.5 and 1.3 H_a) and 12.99 (4H, br s, NH_{amide})

δ_C(90 MHz, CDCl₃) 13.3 (CH₃ TBA), 19.6 (CH₂ TBA), 23.7 (CH₂ TBA), 58.8 (CH₂ TBA), 111.5 (CH), 115.6 (C), 119.0 (CH), 122.1 (CH), 122.4 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 132.6 (C), 137.3 (CH), 139.8 (C), 145.2 (C), 146.4 (CH), 165.7 (C) and 166.8 (C)

λ_{max}(CH₂Cl₂)/nm 274 (ε × 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹ 8.9) and 353 (2.1)

ν_{max}(ATR)/cm⁻¹ 3027, 2963, 1654, 1594, 1544, 1497, 1443, 1393, 1305, 1230, 1193, 1108, 1077, 845, 827, 754, 745, 692, 664 and 612



2.6.4. [(PHQO)₄Pr]TBA

Formula: C₈₀H₈₀N₉O₈Pr

Molecular weight: 1436.5 g/mol

PHQOH: 40.0 mg, 75.7 μmol, 4 eq

Pr(Acac)₃·2H₂O: 17.7 mg, 18.9 μmol, 1 eq

1M TBAOH in methanol: 19 μL, 19 μmol, 1 eq

[(PhQO)₄Pr]TBA is obtained as a yellow solid (47.1 mg, 32.8 μmol, 87%)

λ_{max}(CH₂Cl₂)/nm 278 (ε × 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹ 9.2) and 353 (2.6)

ν_{max}(ATR)/cm⁻¹ 2965, 1659, 1593, 1544, 1498, 1447, 1393, 1305, 1230, 1193, 1108, 1076, 826, 741 and 692

m/z (ESI) 1495.28 (M⁺. C₆₄H₄₄N₈O₈Pr requires: 1495.30)

X-Ray diffraction analysis, cf p 222

2.6.5. [(PHQO)₄Nd]TBA

Formula: C₈₀H₈₀N₉O₈Nd

Molecular weight: 1439.8 g/mol

PHQOH: 40.0 mg, 151 μmol, 4 eq

Nd(Acac)₃·2H₂O: 18.0 mg, 37.8 μmol, 1 eq

1M TBAOH in methanol: 40.0 μL, 40 μmol, 1 eq

[(PhQO)₄Nd]TBA is obtained as a yellow solid (40.0 mg, 27.8 μmol, 73%)

λ_{max}(CH₂Cl₂)/nm 277 (ε × 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹ 9.0) and 352 (2.5)

ν_{max}(ATR)/cm⁻¹ 3027, 2963, 1655, 1594, 1544, 1497, 1445, 1393, 1305, 1230, 1193, 1109, 1076, 843, 827, 755, 745, 692, 664 and 612

m/z (ESI) 1194.28 (M⁺. C₆₄H₄₄N₈NdO₈ requires: 1194.24)

X-Ray diffraction analysis, cf p 223

2.6.6. [(PHQO)₄Yb]TBA

Formula: C₈₀H₈₀N₉O₈Yb

Molecular weight: 1468.6 g/mol

PHQOH: 31.0 mg, 117 μmol, 4 eq

Yb(Acac)₃·2H₂O: 14.8 mg, 29.3 μmol, 1 eq

1M TBAOH in methanol: 29.0 μL, 29 μmol, 1 eq

[(PhQO)₄Yb]TBA is obtained as a yellow solid (36.3 mg, 24.7 μmol, 84%)

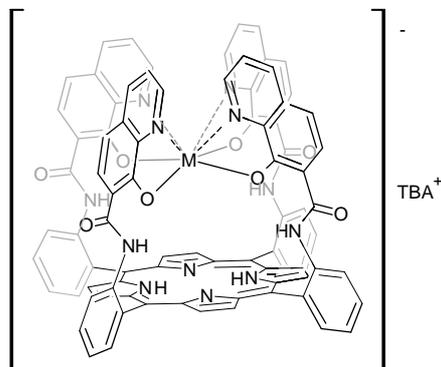
λ_{max}(CH₂Cl₂)/nm 276 (ε × 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹ 9.6) and 351 (2.5)

ν_{max}(ATR)/cm⁻¹ 3030, 2965, 1657, 1651, 1594, 1544, 1499, 1446, 1395, 1307, 1233, 1195, 1111, 1076, 843, 829, 745, 692, 653 and 611

m/z (ESI) 1226.26 (M⁺. C₆₄H₄₄N₈O₈Yb requires: 1226.27)

X-Ray diffraction analysis, cf p 224

2.7. Méallation of $\alpha_4P(QOH)_4$ and $\alpha_4P(Pd)(QOH)_4$ with lanthanides



2.7.1. General procedure

The porphyrin (1 eq) in solution in a mixture of analytical grade dichloromethane/acetonitrile 8/2 (25 mL) is partially deprotonated by the addition of a 1M TBAOH solution in methanol (1 eq). A solution of $M(acac)_3 \cdot 2H_2O$ (1 eq) in analytical grade dichloromethane (4 mL) is added under argon to the mixture. The solution is heated to reflux for 1 day and then cooled to room temperature. The solid formed upon addition of diethylether (40 mL) is recovered by centrifugation, washed with diethyl ether (2x30 mL) and dried under vacuum.

2.7.2. $[\alpha_4P(QO)_4Y]TBA$

Formula: $C_{100}H_{86}N_{13}O_8Y$

Molecular weight: 1686.7 g/mol

$\alpha_4P(QOH)_4$: 50 mg, 37 μ mol, 1 eq

$Y(Acac)_3 \cdot 2H_2O$: 16.2 mg, 37 μ mol, 1 eq

1M TBAOH in methanol: 37 μ L, 37 μ mol, 1 eq

$[\alpha_4P(QO)_4Y]TBA$ appeared as a purple solid (32 mg, 18.9 μ mol, 52%)

$\lambda_{max}(CH_2Cl_2)/nm$ 277 ($\epsilon \times 10^4/L mol^{-1} cm^{-1}$ 9.9), 429 (16.0), 523 (1.06), 566 (0.6), 595 (0.43) and 660 (0.1)

$\nu_{max}(ATR)/cm^{-1}$ 2962, 2932, 2874, 1646, 1635, 1501, 1450, 1398, 1232, 1192, 1112, 983, 968, 826, 797 and 747

m/z (ESI) 1443.35 (M⁺. $C_{84}H_{40}N_{12}O_8Y$ requires: 1443.29), an additional signal was attributed to $(C_{84}H_{40}N_{12}O_8Y)^{2-}$

δ_H : broad signal in $CDCl_3$, $DMSO-d_6$ and CD_3CN

2.7.3. $[\alpha_4P(QO)_4La]TBA$

Formula: $C_{100}H_{86}N_{13}O_8La$

Molecular weight: 1736.7 g/mol

$\alpha_4P(QOH)_4$: 22.4 mg, 16.5 μ mol, 1 eq

$La(Acac)_3 \cdot 2H_2O$: 7.5 mg, 16.5 μ mol, 1 eq

1M TBAOH in methanol: 16.5 μ L, 16.5 μ mol, 1 eq

$[\alpha_4P(QO)_4La]TBA$ appeared as a purple solid (17.3 mg, 10.0 μ mol, 61%)

$\lambda_{max}(CH_2Cl_2)/nm$ 270 ($\epsilon \times 10^4/L mol^{-1} cm^{-1}$ 6.9), 427 (17.0), 520 (1.3), 565 (0.7), 591 (0.7) and 652 (0.2)

m/z (ESI) 1493.29 (M⁺. $C_{84}H_{40}N_{12}O_8La$ requires: 1493.29)

δ_H : broad signal in $CDCl_3$, CD_2Cl_2 and CD_3CN between $-50^\circ C$ and $+50^\circ C$

2.7.4. $[\alpha_4P(QO)_4Nd]TBA$

Formula: $C_{100}H_{86}N_{13}O_8Nd$

Molecular weight: 1742.1 g/mol

$\alpha_4P(QOH)_4$: 30.0 mg, 22 μ mol, 1 eq

$Nd(Acac)_3 \cdot 2H_2O$: 10.5 mg, 22 μ mol, 1 eq

1M TBAOH in methanol: 22 μL , 22 μmol , 1 eq

$[\alpha_4\text{P}(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$ appeared as a purple solid (25.0 mg, 14.4 μmol , 65%)

δ_{H} (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 8/2, paramagnetic), 0.9-1.1 (m, CH_3_{TBA}), 1.2-2.0 (m, $2\times\text{CH}_2_{\text{TBA}}$), 2.9-3.3 (m, CH_2_{TBA}), 7.18 (d, J 7.3, H_{phenyl}), 7.61 (dd, J 7.3, and 7.3, H_{phenyl}), 7.8-7.9 (m), 8.1-8.2 (m), 8.53 (dd, J 7.3, and 7.3, H_{phenyl}), 8.7-8.9 (m), 9.6-9.9 (m), 10.20 (d, J 7.3, H_{phenyl}), 12.1-12.2 (m) and 16.7-17.1 (m)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 270 ($\epsilon\times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 6.9), 427 (17.0), 520 (1.3), 565 (0.7), 591 (0.7) and 652 (0.2)

ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 2959, 2874, 1636, 1631, 1596, 1578, 1501, 1447, 1398, 1302, 1227, 1187, 1110, 982, 968, 883, 824, 797, 752 and 744

m/z (ESI) 1496.24 (M $^+$. $\text{C}_{84}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Nd}$ requires: 1496.30)

2.7.5. $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{La}]\text{TBA}$

Formula: $\text{C}_{100}\text{H}_{84}\text{N}_{13}\text{O}_8\text{PdLa}$

Molecular weight: 1841.1 g/mol

$\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$: 15.4 mg, 10.5 μmol , 1 eq

$\text{La}(\text{Acac})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 4.6 mg, 10.6 μmol , 1 eq

1M TBAOH in methanol: 10.5 μL , 10.5 μmol , 1 eq

$[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{La}]\text{TBA}$ is obtained as an orange solid (14.5 mg, 7.9 μmol , 77%)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 270 ($\epsilon\times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 6.9), 427 (17.0), 520 (1.3), 565 (0.7), 591 (0.7) and 652 (0.2)

ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 2961, 1636, 1502, 1444, 1394, 1352, 1308, 1235, 1191, 1109, 1014, 825, 792 and 749

m/z (ESI) 1597.17 (M $^+$. $\text{C}_{84}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{PdLa}$ requires: 1597.18), 1629.16 (M $^+$ +32: $\text{C}_{84}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{PdLa}+\text{CH}_3\text{OH}$) and 1675.16 (M $^+$ +78: $\text{C}_{84}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{PdLa}+\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$)

2.7.6. $[\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd}]\text{TBA}$

Formula: $\text{C}_{100}\text{H}_{84}\text{N}_{13}\text{O}_8\text{PdNd}$

Molecular weight: 1846.5 g/mol

$\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_4$: 16.3 mg, 11.1 μmol , 1 eq

$\text{Nd}(\text{Acac})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 5.3 mg, 11.1 μmol , 1 eq

1M TBAOH in methanol: 11 μL , 11 μmol , 1 eq

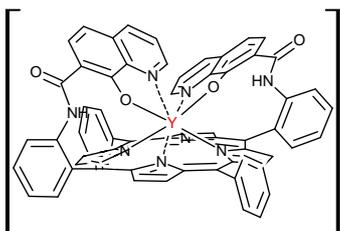
To give **$\alpha_4\text{P}(\text{Pd})(\text{QO})_4\text{Nd TBA}$** as an orange solid (11.3 mg, 6.1 μmol , 55%)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 278 ($\epsilon\times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 9.5), 424 (17.6), 529 (2.1) and 561 (0.7)

ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 2960, 1635, 1500, 1447, 1397, 1354, 1306, 1233, 1191, 1102, 1013, 825, 794 and 749

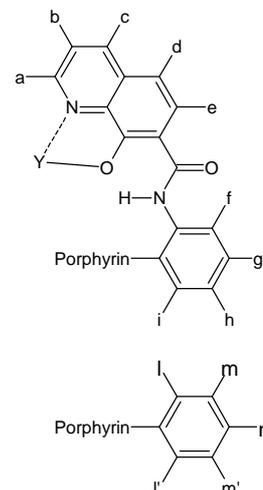
m/z (ESI) 1600.1968 (M $^+$. $\text{C}_{84}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{PdNd}$ requires: 1600.1825)

2.8. Métallation of $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ with Y



The $\alpha_2\text{P}(\text{QOH})_2$ (21.7 mg, 22 μmol , 1 eq) in a mixture of analytical grade dichloromethane/acetonitrile (8/2) (20 mL) is partially deprotonated by a 1M TBAOH solution in methanol (22 μL , 22 μmol , 1 eq). Under Argon, a solution of $\text{Y}(\text{Acac})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9.3 mg, 22 μmol , 1 eq) in analytical grade dichloromethane (4 mL) is added to this mixture. After 1 day under reflux, the solution is cooled down to room temperature, cyclohexane (20 mL) is added and the mixture is evaporated under reduced pressure. A purple solid precipitates, which is filtered off and washed with diethylether (2x20 mL) to give pure **$[\alpha_2\text{P}(\text{QO})_2\text{Y}]\text{TBA}$** (19.1 mg, 14.5 μmol , 66%).

δ_{H} (300 MHz, CDCl_3) 5.25 (2H, dd, J 4.6 and 1.3, H_a), 6.24 (2H, d, J 8.7, H_d or H_e), 6.35-6.45 (2H, m, H_d or H_e), 6.45 (2H, dd, J 8.3 and 4.6, H_b), 7.30-7.35 (2H, m, H_{phenyl}), 7.36 (2H, dd, J 8.3 and 1.5, H_c), 7.5-7.65 (8H, m, H_g and 6 H_{phenyl}), 7.78-7.84 (2H, m, H_{phenyl}), 7.88 (2H, ddd, J 7.6, 7.6 and 1.2, H_h), 8.09 (2H, d, J 4.5, $\text{H}_{\beta\text{-pyrr}}$), 8.43 (2H, dd, J



7.2 and 1.2, H_i), 8.53 (2H, d, *J* 4.5, H_{β-pyr}), 8.60 (2H, dd, *J* 7.6 and 1.1, H_h), 8.74 (2H, d, *J* 4.5, H_{β-pyr}), 8.20 (2H, d, *J* 4.5, H_{β-pyr}) and 11.93 (2H, br s, NH_{-amide})

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm 282 ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 3.2), 432 (16.2), 523 (0.24), 565 (0.91), 596 (0.23) and 639 (0.05)

ν_{\max} (ATR)/ cm⁻¹ 2960, 2935, 2873, 1655, 1651, 1576, 1547, 1500, 1432, 1399, 1325, 1302, 1232, 1193, 1111, 1064, 982, 881, 825, 797, 753, 744, 722 and 704

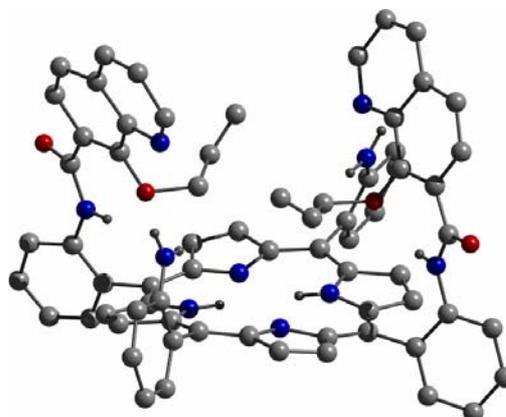
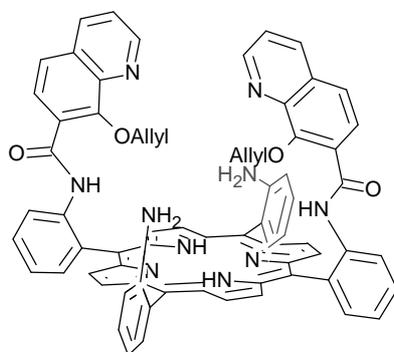
m/z (ESI) 1071.21 (M⁺. C₆₄H₃₈N₈O₄Y requires: 1071.21)

2.9. Bibliographie

- (1) Demas, J.N.; Crosby, G.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7262.
- (2) William, H.M.; Charles, H.F. *J. Eng. Data.* **1969**, 388.
- (3) Zeng, H.P.; OuYang, X.; Wang, T.T.; Yuan, G.Z.; Zhang, G.H.; Zhang, X. *Crystal Growth & Design* **2006**, 6, 1697.
- (4) Collman, J.P.; Gagne, R.R.; Reed, C.A.; Halbert, T.R.; Lang, G.; Robinson, W.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1429.
- (5) Lindsey, J. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5215.
- (6) Huang, D.; Tian, S. *Chemical Journal on Internet* **2004**, 6, 86.

3. DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUE

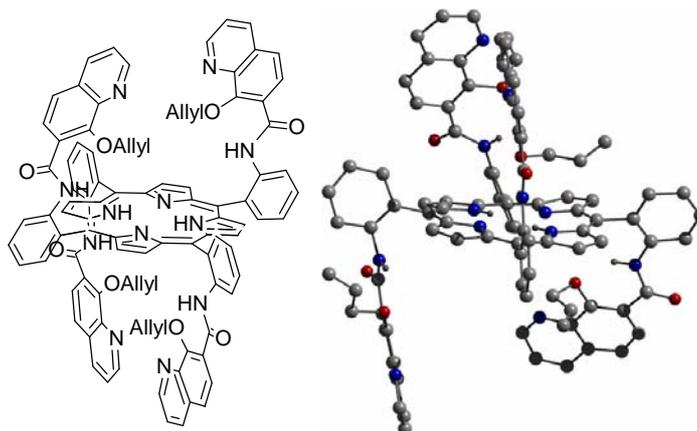
3.1. $\alpha_4\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{QOAllyl})_2$



Conditions de cristallisation: évaporation lente d'acétone d'un échantillon RMN

Identification code	s836a	
Empirical formula	C70 H52 N10 O4	
Formula weight	1097.22	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.4221(9) Å	$\alpha = 95.808(2)^\circ$
	b = 13.1687(10) Å	$\beta = 97.933(2)^\circ$
	c = 25.323(2) Å	$\gamma = 92.495(2)^\circ$
Volume	3746.7(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	0.973 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.062 mm ⁻¹	
F(000)	1148	
Crystal size	0.19 x 0.17 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	2.13 to 27.51°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	16687	
Independent reflections	16687 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 27.51°	96.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16687 / 0 / 757	
Goodness-of-fit on F ²	1.050	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1903	
R indices (all data)	R1 = 0.1451, wR2 = 0.2099	
Largest diff. peak and hole	0.389 and -0.467 e.Å ⁻³	

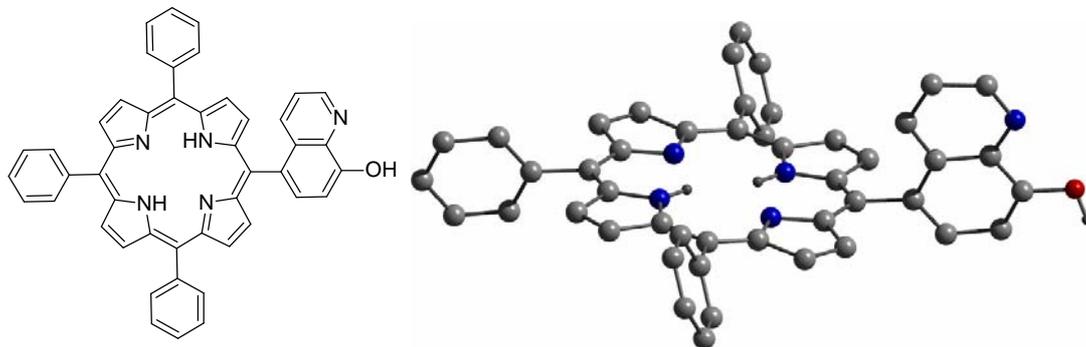
3.2. $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{QOAllyl})_4$



Conditions de cristallisation: diffusion lente de méthanol dans une solution de $\alpha\beta\alpha\beta\text{P}(\text{QOAllyl})_4$ dans le chloroforme.

Identification code	s924b	
Empirical formula	C ₉₇ H _{74.5} N ₁₂ O _{9.25}	'C ₉₆ H ₇₀ N ₁₂ O ₈ , C ₁ H ₄ O,
	0.25(H ₂ O)'	
Formula weight	1551.68	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	loop_	
Unit cell dimensions	a = 11.5445(8) Å	$\alpha = 102.694(4)^\circ$.
	b = 13.3622(9) Å	$\beta = 91.936(4)^\circ$.
	c = 26.7302(16) Å	$\gamma = 100.791(3)^\circ$.
Volume	3939.4(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.311 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.086 mm ⁻¹	
F(000)	1628	
Crystal size	0.05 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.96 to 27.67°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -34 ≤ l ≤ 34	
Reflections collected	35044	
Independent reflections	17592 [R(int) = 0.1400]	
Completeness to theta = 27.67°	95.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9966 and 0.9957	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17592 / 7 / 1052	
Goodness-of-fit on F ²	1.006	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1322, wR2 = 0.2842	
R indices (all data)	R1 = 0.3935, wR2 = 0.3831	
Largest diff. peak and hole	0.628 and -0.381 e.Å ⁻³	

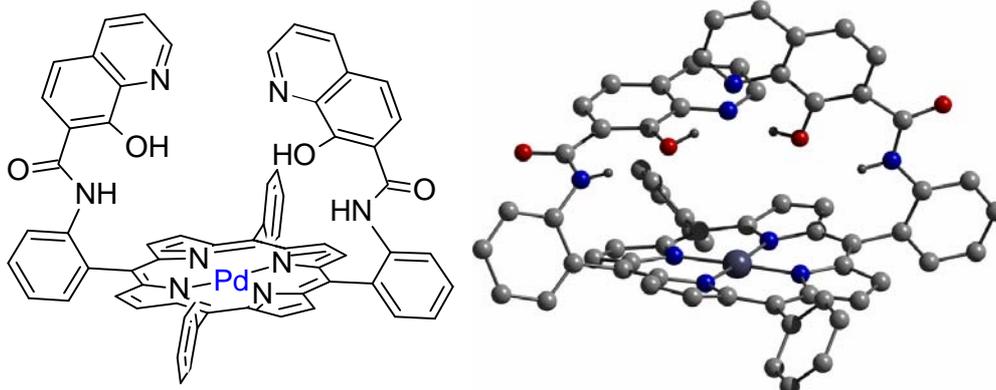
3.3. P-QOH



Conditions de cristallisation : Diffusion lente de méthanol dans une solution de P-QOH dans CHCl_3

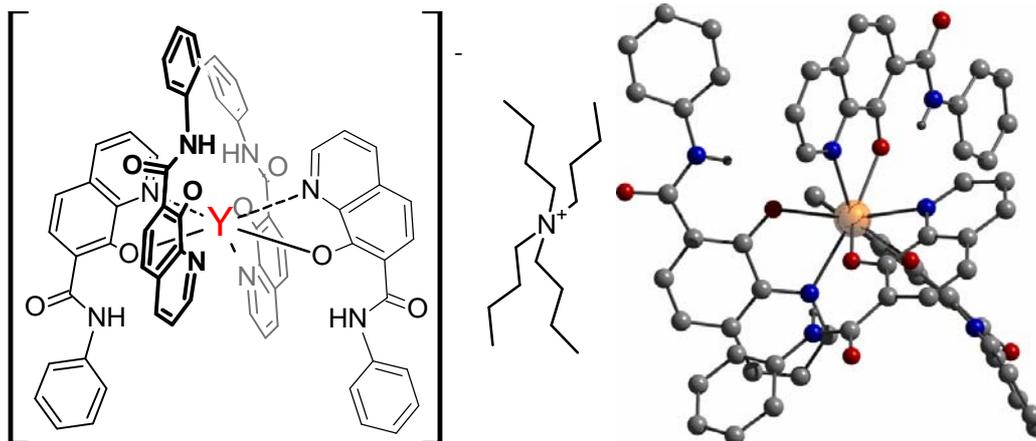
Identification code	s1746b	
Empirical formula	$\text{C}_{47} \text{H}_{28} \text{N}_5 \text{O}$	
Formula weight	678.74	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 6.7560(3)$ Å	$\alpha = 88.300(2)^\circ$
	$b = 11.2981(7)$ Å	$\beta = 83.011(2)^\circ$
	$c = 12.3844(7)$ Å	$\gamma = 89.235(2)^\circ$
Volume	$937.82(9)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.202 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹	
F(000)	353	
Crystal size	0.14 x 0.08 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.66 to 27.58°.	
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8$, $-14 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	4222	
Independent reflections	4222 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 27.58°	97.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9956 and 0.9898	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4222 / 0 / 263	
Goodness-of-fit on F ²	1.228	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0845, wR2 = 0.2288	
R indices (all data)	R1 = 0.1362, wR2 = 0.2504	
Largest diff. peak and hole	1.221 and -0.342 e.Å ⁻³	

3.4. $\alpha_2\text{P}(\text{Pd})(\text{QOH})_2$



Conditions de cristallisation: évaporation lente de CHCl_3 à 4°C

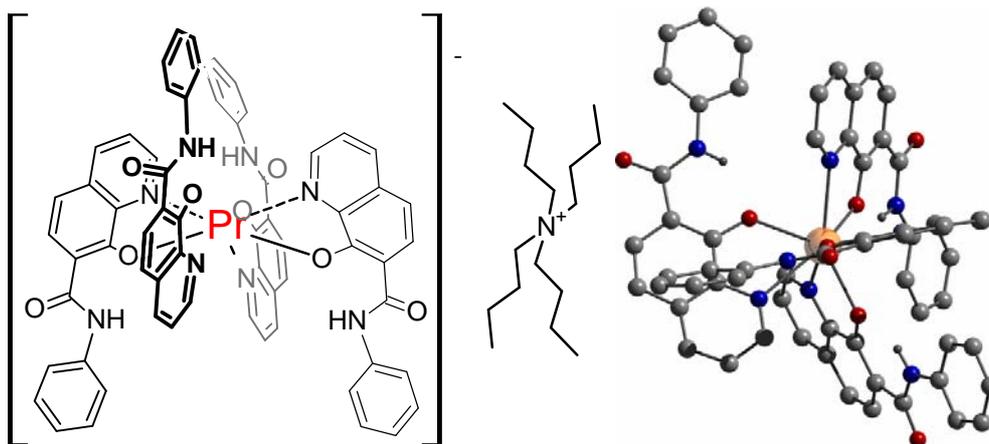
Identification code	s1741a	
Empirical formula	$\text{C}_{67}\text{H}_{43}\text{Cl}_9\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$	
Formula weight	1449.54	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 14.5719(3)$ Å	$\alpha = 63.1620(10)^\circ$.
	$b = 16.0018(4)$ Å	$\beta = 68.2010(10)^\circ$.
	$c = 16.1977(4)$ Å	$\gamma = 68.4150(10)^\circ$.
Volume	$3036.35(12)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.585 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.761 mm ⁻¹	
F(000)	1464	
Crystal size	0.14 x 0.10 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.85 to 27.55°.	
Index ranges	$-18 \leq h \leq 14, -20 \leq k \leq 20, -21 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	52204	
Independent reflections	13825 [R(int) = 0.0311]	
Completeness to theta = 27.55°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9702 and 0.9010	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13825 / 12 / 778	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1686	
R indices (all data)	R1 = 0.0797, wR2 = 0.1813	
Largest diff. peak and hole	2.716 and -2.589 e.Å ⁻³	

3.5. [(PhQO)₄Y]TBA

Conditions de cristallisation: Diffusion lente d'hexane dans une solution de [(PhQO)₄Y]TBA dans CHCl₃

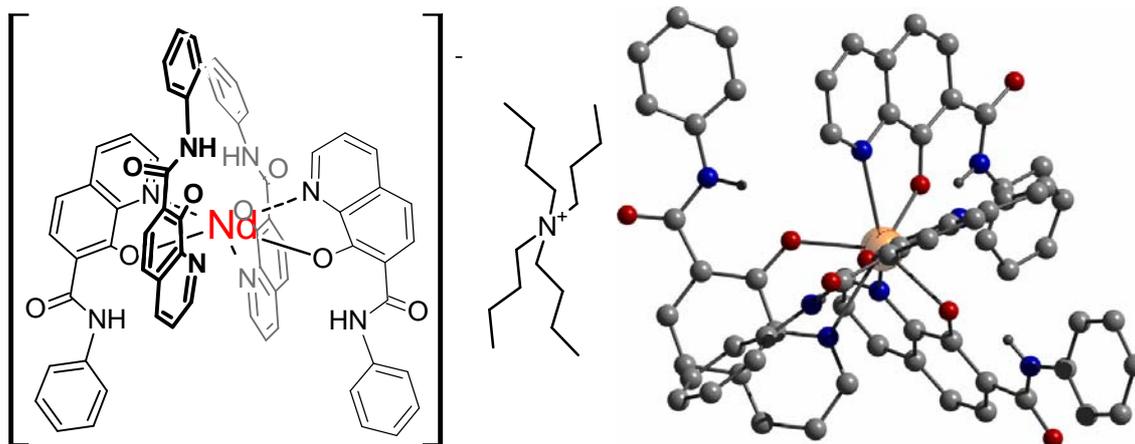
Identification code	s1374b
Empirical formula	C ₈₁ H ₈₁ Cl ₃ N ₉ O ₈
Formula weight	1503.81
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 13.6078(13) Å α = 69.301(3)° b = 15.1900(14) Å β = 81.698(3)° c = 20.952(2) Å γ = 69.024(3)°
Volume	3781.9(6) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.321 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.939 mm ⁻¹
F(000)	1568
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	2.14 to 27.71°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 19, -27 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	39651
Independent reflections	17310 [R(int) = 0.1495]
Completeness to theta = 27.71°	97.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9372 and 0.8957
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	17310 / 24 / 949
Goodness-of-fit on F ²	1.002
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1138, wR2 = 0.1901
R indices (all data)	R1 = 0.3038, wR2 = 0.2646
Largest diff. peak and hole	0.692 and -0.527 e.Å ⁻³

3.6. [(PhQO)₄Pr]TBA



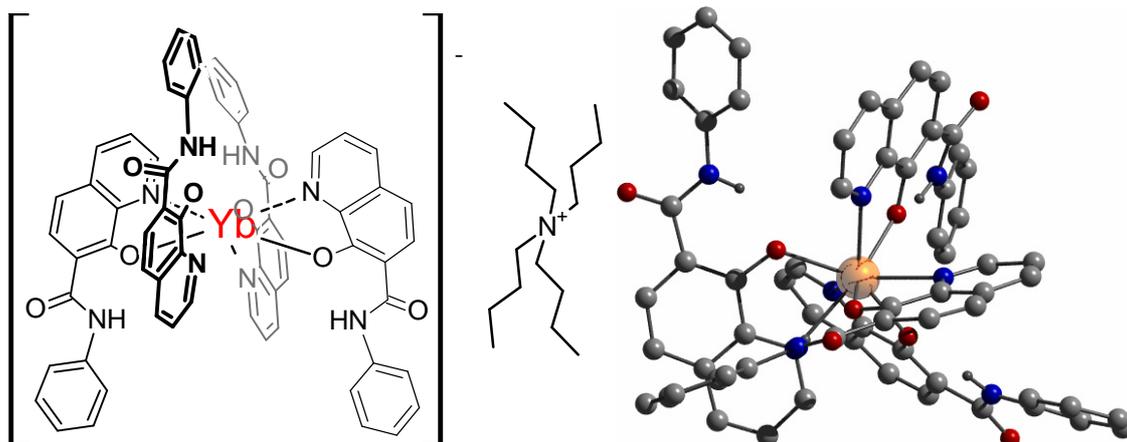
Conditions de cristallisation: Diffusion lente de cyclohexane dans une solution de [(PhQO)₄Pr]TBA dans CH₂Cl₂

Identification code	s1675a	
Empirical formula	C ₈₁ H ₈₂ Cl ₂ N ₉ O ₈ Pr	
Formula weight	1521.37	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 20.7440(5) Å	α = 90°.
	b = 27.8727(9) Å	β = 96.5430(10)°.
	c = 14.0580(5) Å	γ = 90°.
Volume	8075.3(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.251 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.727 mm ⁻¹	
F(000)	3152	
Crystal size	0.13 x 0.10 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	1.98 to 27.02°.	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, 0 ≤ k ≤ 36, 0 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	16697	
Independent reflections	16697 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 27.02°	95 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9509 and 0.9114	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16697 / 0 / 842	
Goodness-of-fit on F ²	1.195	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1079, wR2 = 0.2201	
R indices (all data)	R1 = 0.1287, wR2 = 0.2306	
Largest diff. peak and hole	2.627 and -2.907 e.Å ⁻³	

3.7. [(PhQO)₄Nd]TBA

Conditions de cristallisation: Diffusion lente d'hexane dans une solution de [(PhQO)₄Nd]TBA dans CH₂Cl₂

Identification code	s1551a	
Empirical formula	C ₈₂ H ₈₆ Cl ₄ N ₉ Nd O ₉	
Formula weight	1627.64	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.5242(8) Å	α = 75.559(2)°
	b = 17.0688(10) Å	β = 84.900(2)°
	c = 17.5940(9) Å	γ = 86.399(2)°
Volume	3914.1(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.381 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.862 mm ⁻¹	
F(000)	1682	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.99 to 27.57°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 21, -15 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	37820	
Independent reflections	17757 [R(int) = 0.0533]	
Completeness to theta = 27.57°	98.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9342 and 0.9036	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17757 / 30 / 894	
Goodness-of-fit on F ²	1.393	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0933, wR2 = 0.2327	
R indices (all data)	R1 = 0.1426, wR2 = 0.2536	
Largest diff. peak and hole	3.651 and -3.003 e.Å ⁻³	

3.8. [(PhQO)₄Yb]TBA


Conditions de cristallisation: Diffusion lente d'hexane dans une solution de [(PhQO)₄Yb]TBA dans CH₂Cl₂

Identification code	s1580b	
Empirical formula	C ₁₆₃ H ₁₆₉ Cl ₇ N ₁₈ O ₁₇ Yb ₂	
Formula weight	3246.39	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.4222(6) Å	α = 76.918(2)°
	b = 16.9921(7) Å	β = 85.561(2)°
	c = 17.4315(7) Å	γ = 86.994(2)°
Volume	3858.3(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.397 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.395 mm ⁻¹	
F(000)	1668	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.40 to 27.62°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 22, -22 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	46376	
Independent reflections	17428 [R(int) = 0.0449]	
Completeness to theta = 27.62°	97.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8731 and 0.8504	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17428 / 42 / 891	
Goodness-of-fit on F ²	1.123	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0817, wR2 = 0.2272	
R indices (all data)	R1 = 0.1115, wR2 = 0.2505	
Largest diff. peak and hole	3.713 and -3.296 e.Å ⁻³	

4. PUBLICATION ET COMMUNICATIONS

4.1. Publication:

Sensitization of the NIR emission of Nd(III) by the $\alpha 4$ atropoisomer of a *meso*-tetraphenyl porphyrin bearing four 8-hydroxyquinolinylamide chelates

F. Eckes, V. Bulach, M. W. Hosseini, A. Guenet, C.A. Strassert, L. De Cola, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 619

4.2. Communications Orales

16 juin 2009: "Midi jeune chercheur", Strasbourg (F)
Complexes d-f hétérobimétaboliques luminescents

25 mai 2009: GECOM CONCOORD 2009, Albe (F)
Complexes d-f hétérobimétaboliques luminescents
Prix de la communication orale

8 juin 2008: 1st Chemical Link Karlsruhe – Strasbourg, Strasbourg (F),
Synthesis of luminescent d-f heterobimetallic complex

4.3. Poster: Synthesis of discrete and luminescent heterobimetallic d-f complexes

21-25 juin 2009: International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry, Maastricht (NL)

5 décembre 2008: 2nd Chemical Link Karlsruhe – Strasbourg, Karlsruhe (D)

20-22 octobre 2008: 8^e Symposium Sigma-Aldrich Jeunes Chimistes, Batz sur Mer (F)

6-11 juillet 2008: 5th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Moscou (Ru)

Résumé

Les lanthanides sont des métaux aux propriétés photophysiques uniques dont l'accès nécessite la population de niveaux énergétiques difficilement accessibles par une excitation directe. Une alternative consiste à sensibiliser l'ion lanthanide à l'aide d'un composé « antenne » au coefficient d'absorption molaire élevé qui permettra une excitation indirecte du lanthanide. Ce mémoire expose la synthèse de tels composés alliant une antenne de type porphyrinique à un ion lanthanide ainsi que l'étude photophysique des complexes luminescents.

Le premier chapitre présente la synthèse des ligands composés de deux ou quatre bras coordinants à base de 8-hydroxyquinoléine, liés à un même noyau de type méso-aryl porphyrine *via* des jonctions amide. L'utilisation du phénomène d'atropoisomérisation permet de contrôler la disposition des ligands quinoléines vis-à-vis du plan du macrocycle. Les différentes voies de synthèse employant différents groupements protecteurs et différentes conditions de synthèse des jonctions amide sont détaillées ainsi que l'analyse structurale par diffraction des RX sur monocristal d'intermédiaires protégés.

Le deuxième chapitre décrit la métallation sélective des ligands ditopiques ainsi synthétisés. Ainsi la porphyrine a été métallée par un métal de transition d et le site formé par les 8-hydroxyquinoléine accueille sélectivement un ion lanthanide.

Le troisième chapitre présente l'étude des propriétés photophysiques de complexes monométallique de Néodyme et hétérobimétallique Palladium-Néodyme obtenus. Dans les deux cas, un transfert énergétique entre le chromophore porphyrinique absorbant dans le domaine visible et le lanthanide émettant dans le proche infra-rouge a pu être mis en évidence ainsi qu'une influence du Palladium sur l'efficacité de ce transfert.

Abstract

Lanthanides possess unique photophysical properties requiring the population of excited states that can only be accessed with difficulty *via* a direct pathway. This issue can be overcome by using a compound with a high molar extinction coefficient which can sensitize the lanthanide ion. This monograph describes the three successive steps leading to the photophysical study of luminescent complexes.

The first chapter presents the synthesis of the ligands made of two or four 8-hydroxyquinoline moieties linked to a porphyrin core. The arrangement of these coordinating arms with respect to the porphyrin is controlled by the nature of the starting atropoisomer. The synthetic pathways involving different protecting groups and coupling methods are detailed as well as X-ray diffraction analysis of several protected intermediates.

The second chapter describes the selective metallation of the ditopic ligands. The porphyrin is metallated by a d transition metal and a lanthanide ion is selectively coordinated to the four 8-hydroxyquinolin moieties.

The third chapter presents the photophysical studies of Neodymium and Palladium-Neodymium complexes. In both cases, an energetic transfer from a porphyrin absorbing in the visible region to a Lanthanide emitting in the Near Infra Red is evidenced as well as a dependence of its efficiency depending on the presence of the Palladium in the porphyrin core.

Mots Clés

Lanthanides, Porphyrine, 8-hydroxyquinoléine, Atropoisomérisation, Complexes d-f, Luminescence, Proche infrarouge, Transfert énergétique