



HAL
open science

**Elaboration de complexes porphyrines/C60 : Vers la
synthèse de modèles des antennes collectrices d'énergie
lumineuse et du centre réactionnel du système
photosynthétique.**

Mathieu Walther

► **To cite this version:**

Mathieu Walther. Elaboration de complexes porphyrines/C60 : Vers la synthèse de modèles des antennes collectrices d'énergie lumineuse et du centre réactionnel du système photosynthétique.. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT : . tel-00259075

HAL Id: tel-00259075

<https://theses.hal.science/tel-00259075>

Submitted on 26 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Paul Sabatier –Toulouse III

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université Paul Sabatier

Spécialité : Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire

Mathieu WALTHER

**Elaboration de Complexes Porphyrines / C₆₀ :
Vers la Synthèse de Modèles des Antennes Collectrices d'Énergie
Lumineuse et du Centre Réactionnel du Système Photosynthétique.**

Directrice de thèse : Dr Nathalie Solladié

Soutenue le 28 novembre 2006 devant la commission d'examen :

Prof. Montserrat GOMEZ	Professeur à l'Université de Toulouse III	Examinatrice
Prof. Claude GRISON	Professeur à l'Université de Montpellier II	Rapportrice
Prof. Jonathan NITSCHKE	Professeur à l'Université de Genève	Rapporteur
Dr. Nathalie SOLLADIE	Chargée de recherche au LCC de Toulouse	Directrice de thèse

Recherches effectuées dans le Groupe de Synthèse de Systèmes Porphyriniques au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le Groupe de Synthèse des Systèmes Porphyriniques sous la direction du Dr. Nathalie Solladié.

Je remercie le Professeur Jean-Jacques Bonnet de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination et de m'avoir permis de finir ma thèse, commencée à Strasbourg.

J'exprime ma plus profonde reconnaissance envers le Dr. Nathalie Solladié pour avoir su me donner sa confiance, et qui grâce à ces conseils et ses qualités humaines m'a permis d'acquérir de larges compétences, et de développer une science très intéressante dans une ambiance plus que stimulante. Je la remercie chaleureusement pour tout ce que j'ai pu apprendre à ses côtés.

Je remercie le Dr. Jean-François Nierengarten pour ses conseils, le bénéfice que m'a apporté son expérience des fullerènes et notre collaboration avec son groupe.

Je remercie très sincèrement les membres du jury qui ont accepté de corriger et commenter mon manuscrit de thèse : M^{mes} le Professeur Claude Grison, professeur de l'université de Montpellier et le Professeur Montserrat Gomez, professeur de l'université Paul Sabatier de Toulouse et M. le Professeur Jonathan Nitschke, professeur de l'université de Genève.

Je remercie M. Haiko Herschbach et le Professeur Alain Van Dorsselaer du Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organique de l'ECPM de Strasbourg pour les études de spectrométrie de masse. Je tiens également à remercier M. Ali Trabolsi, le Dr. Mourad Elhabiri et le Dr. Anne-Marie Albrecht-Gary du Laboratoire de Physico-chimie Bioinorganique de l'ECPM de Strasbourg pour les études de complexation par spectroscopie UV-visible et de fluorescence.

Durant ma thèse, j'ai eu souvent l'occasion de voyager, spécialement la dernière année, ce qui s'avère pratique pour lire beaucoup de publications.

Je suis très reconnaissant envers Mlle Aude Demessence, grâce à qui j'ai pu vivre de nombreuses expériences enrichissantes et rencontrer plein d'amis les "Nancéens " Emilie Joly, Luc Piot, Jamila El Bekri, les "Picards" Marie de Meulmester, Armand Dovin et les "Strasbourgeois" Dr. Emmanuel Deiters et Noho Ramihalison. Je pense à nos soirées

"cartes", à nos randonnées avec notre "guide" Dr. Frédéric Melin. Avec lui, nous avons eu l'occasion de voir des sites magnifiques, cadres de verdure, de calme et de sérénité.

Je remercie tous les chimistes et les membres des services communs de Strasbourg, RMN, magasin, que j'ai pu fréquenter et apprécier pendant mes années passées à l'ULP, spécialement M. Gilles Brenner qui a toujours été là pour nous dépanner quand nous avions des problèmes d'approvisionnement. Je remercie tous les membres du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide du Professeur Maurice Gross dont j'ai fait partie pendant quelques années, spécialement Mlle Christiane Moster, MM. Matthieu Koepf, Dr. Jordi Bley-Escrich et Mlle. Dr. Danica Jokic.

Je remercie les étudiants du Dr. Nathalie Solladié qui ont pu partager mes joies et mes peines à la paillasse : Mlle. Tamara Meyer, MM. Julien Roeser, Guillaume Thépot, Dr. Régis Rein, Nabil Mérimèche, Majdi Lahd Geagea, Mlles. Frédérique Brégier et Dr. Hongjin Qiu, MM. Jérôme Roeser, Eddie Humbert, Younès Elkhammas et Miljan Tripic, ainsi que ceux qui à la bonne époque formaient le noyau dur de l'époque, Dr. Chloé Sooambar, Dr. Vincent Troiani et Monsieur Nicolas Aubert.

Je remercie les permanents avec qui j'ai pu longuement discuter de tout et de rien, le Prof. Bernard Metz, le Dr. Patrick Maltese et le Dr. David Martel. Je remercie tout spécifiquement le Professeur Yvette Agnus grâce à qui je suis rentré dans le laboratoire.

Je remercie tous les étudiants de l'équipe du Dr. Nierengarten que j'ai pu fréquenté, Dr. François Cardinali, Fettah Ajamaa et Omar Moudam et Mlle. Hind Mamelouk et les permanents le Dr. Michel Holler et le Dr. Béatrice Nicot-Delavaux.

Je suis particulièrement reconnaissant envers ceux qui ont partagé avec moi l'expérience de la vie toulousaine, Mlles Souhaila Bouatra, Sonja Merkas, MM. Maxence Urbani et mon ex-collocataire Farid Aziat, pour la partie Solladié de l'équipe N et pour la partie Nierengarten, MM. Adrien Kaeser, Dr. Juan-Luis Delgado de la Cruz, Dr. Uwe Hahn et Mlles Aline Gégout et Teresa Duarte, ma collaboratrice.

Je remercie quelques "Toulousains" que j'ai eu le plaisir de fréquenter pendant ces quelques mois, la concierge, Mme. Lecouls, toujours souriante, le bibliothécaire M. Philippe Eyraud et MM. Clément Padié et Rodolphe Deloncle ainsi que les autres membres du LCC.

Je remercie Mlles. Sophie Scheppler, Claudine Wolff et MM. Patrick Léonard et Laurent Ducordeaux, avec eux la chimie à la paillasse ne fut pas très évidente !

Je remercie mes divers collocataires avec qui tout s'est toujours très bien passé, M. Marc Jund, Mlles. Alexandra Walther et Fabienne Walther et le dernier M. Farid Aziat.

Je remercie chaleureusement mes Parents Françoise et Jean-Marie Walther, mes sœurs Fabienne et Alexandra, mon frère Rémi, sa femme Jenifer, ainsi que Jean-Luc Adam et ma Marraine Anne-Marie de Hatten. Ils ont toujours été là pour moi, ont cru en moi et m'ont soutenu. Je remercie les nombreux animaux qui ont partagé mon quotidien et qui ont animé la maison.

Je remercie tout spécifiquement celle qui m'a soutenu financièrement pendant ma thèse et qui a partagé ma vie pendant quatre années pour mon plus grand plaisir. Sans elle et ma famille, je ne serai pas là aujourd'hui !

Merci à tous ceux que j'aime et apprécie et "vive la chimie" et "que du bonheur !"

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
Elaboration de Complexes Porphyrines / C₆₀ :	
Vers la Synthèse de Modèles des Antennes Collectrices d'Énergie Lumineuse et du Centre Réactionnel du Système Photosynthétique.	
I. Description du système photosynthétique naturel.	1
1. La photosynthèse.	1
A. Les antennes collectrices d'énergie lumineuse.	2
a) Description des antennes collectrices.	2
b) Description du processus de collecte de l'énergie lumineuse.	3
c) L'effet d'antenne.	4
B. Le centre réactionnel, CR.	4
a) Structure du CR de la bactérie <i>Rhodospseudomonas Viridis</i>	4
b) Séparation photoinduite des charges dans le CR	6
c) Phénomènes biologiques induits par ce transfert d'électron	7
2. Rappel général sur les mécanismes de transfert d'énergie et d'électron.	8
A. Le transfert d'électron de type réducteur ou oxydant	9
B. Le transfert d'énergie de type Förster ou Dexter.	10
II. Elaboration de systèmes modélisant la photosynthèse.	13
1. Les systèmes multiporphyriniques et l' <i>effet d'antenne</i> .	13
2. Les systèmes porphyrines – fullerène C ₆₀ : systèmes à charges séparées.	21
3. Les systèmes porphyrines – éther-couronne	28
III. Objectifs de la thèse.	33

CHAPITRE I	34
Synthèse et caractérisation d'un système porphyrine mono-[18,6]-éther-couronne et de dérivé de C₆₀.	
I. Stratégie de synthèse.	34
II. Synthèse des porphyrines.	37
1. Méthode de synthèse des porphyrines.	37
A. Synthèse des porphyrines selon la méthode d'Adler et Longo.	37
B. Synthèse des porphyrines selon la méthode de Lindsey.	38
a) Synthèse d'une tétraarylporphyrine.	38
b) Obtention d'une porphyrine de type A ₃ B.	40
2. Synthèse des aldéhydes de départ de la porphyrine A ₃ B [18,6]-éther-couronne.	41
A. Préparation du 3,5-di- ^t Bu-benzaldéhyde.	41
B. Préparation du [18,6]-éther-couronne benzaldéhyde.	43
3. Synthèse et caractérisation de la porphyrine A ₃ B mono-éther-couronne.	45
A. Synthèse de la porphyrine A ₃ B mono-éther-couronne.	45
B. Caractérisation par spectroscopie ¹ H-RMN.	46
C. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible.	48
III. Système auto-assemblé porphyrine / éther-couronne et C ₆₀ : détermination de la constante d'association.	51
1. Etudes par spectroscopie ¹ H-RMN.	51
2. Etudes par fluorimétrie.	54
3. Modélisation moléculaire.	60
4. Caractérisation par spectrométrie de masse.	61
IV. Conclusion.	62

CHAPITRE II

65

Synthèse et caractérisation de complexes porphyrine di-[18,6]-éther-couronne / C₆₀.

I.	Synthèse et études de porphyrines A ₂ B ₂ di-[18,6]-éther-couronne porteuses de deux groupement di- <i>tert</i> -butyl-phényles et de leurs complexes avec un dérivé de C ₆₀ .	65
1)	Synthèse et caractérisation du complexe 1/2 porphyrine A ₂ B ₂ trans di-éther-couronne / C ₆₀ .	67
A.	Synthèse de la porphyrine A ₂ B ₂ trans.	67
	a) Synthèse du dipyrrométhane substitué par le di- <i>tert</i> -butyl-phényle.	68
	b) Synthèse de la porphyrine A ₂ B ₂ trans.	68
B.	Caractérisation par spectroscopie ¹ H-RMN.	69
C.	Etudes du complexe 1/2 porphyrine A ₂ B ₂ / C ₆₀ .	70
	a) Caractérisation par spectrométrie de masse.	70
	b) Spectroscopie de fluorescence.	71
2)	Obtention et caractérisation du complexe 1/2 porphyrine A ₂ B ₂ cis –di-éther-couronne / C ₆₀ .	72
A.	Synthèse de la porphyrine A ₂ B ₂ cis di-éther-couronne.	72
B.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible.	75
C.	Complexe 1/2 porphyrine A ₂ B ₂ cis.	76
	a) Caractérisation par spectrométrie de masse.	76
	b) Spectroscopie de fluorescence.	77
3)	Conclusion.	78
II.	Synthèse et études d'une porphyrine A ₂ B ₂ di-éther-couronne porteuses de deux groupements mésityles et de son complexe avec un dérivé de C ₆₀ .	80
	Tetrahedron 2006 62, 1979-1987 : Supramolecular complexes obtained from porphyrin-crown ether conjugates and a fullerene derivative bearing an ammonium unit.	86

Synthèse et caractérisation de systèmes à base de dimères de porphyrines mono-[18,6]-éther-couronne et de dérivé de C₆₀.

I.	Stratégie de synthèse.	95
II.	Synthèse de la porphyrine de type A ₃ B acide.	97
	1. Préparation du 4-(4-formyl-phénoxy)-butyrate d'éthyle.	97
	2. Synthèse et caractérisation de la porphyrine A ₃ B ester base libre.	98
	A. Synthèse de la porphyrine A ₃ B ester base libre.	98
	B. Caractérisation par spectroscopie ¹ H-RMN.	99
	3. Synthèse et caractérisation de la porphyrine A ₃ B acide base libre.	99
	A. Synthèse de la porphyrine A ₃ B acide base libre.	99
	B. Caractérisation par spectroscopie ¹ H-RMN.	100
	4. Synthèse et caractérisation de la porphyrine A ₃ B acide métallée au Zn(II).	101
	A. Synthèse de la porphyrine A ₃ B acide métallée au Zn(II).	101
	B. Caractérisation par spectroscopie ¹ H-RMN.	102
	C. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	102
	D. Caractérisation par spectroscopie de fluorescence	104
III.	Synthèse de la porphyrine de type A ₂ BC hydroxyle.	105
	1. Préparation de l'hydroxyméthyl-benzaldéhyde.	106
	2. Synthèse et caractérisation de la porphyrine mésityl-A ₂ BC trans.	106
	A. Préparation du mésityl-dipyrrrométhane.	106
	B. Synthèse de la porphyrine mésityl-A ₂ BC.	107
	C. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.	108
	D. Caractérisation par spectroscopie de fluorescence.	109
IV.	Synthèse des dimères à partir de la porphyrine mésityl-A ₂ BC trans.	110
	1. Synthèse des deux dimères.	110
	2. Caractérisation par spectroscopie ¹ H-RMN.	111
	3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.	114
	4. Caractérisation par spectroscopie de fluorescence.	115

V.	Etudes de complexation entre les dimères et le dérivé C ₆₀ ammonium.	120
1.	Etudes de complexation	121
VI.	Conclusion.	123

CHAPITRE IV 124

Synthèse et caractérisation de complexes à base de trimères de porphyrines mono-[18,6]-éther-couronne et de dérivé de C₆₀.

I.	Stratégie de synthèse.	124
II.	Synthèse du dérivé du <i>p</i> -crésol.	125
1.	Préparation du 4-bromobutyrate de 2-triméthylsilyl-éthyle.	126
2.	Préparation du <i>p</i> -crésol protégé.	126
III.	Synthèse et caractérisation du <i>p</i> -crésol homo-disubstitué.	128
1.	Synthèse du <i>p</i> -crésol disubstitué par la A ₃ B base libre.	128
2.	Caractérisation par spectroscopie ¹ H-RMN du produit disubstitué.	130
IV.	Synthèse et caractérisation du <i>p</i> -crésol hétéro-disubstitué.	131
1.	Synthèse du <i>p</i> -crésol hétéro-disubstitué par la A ₃ B base libre et la A ₃ B métallée au Zn(II).	131
2.	Caractérisation par spectroscopie ¹ H-RMN.	133
V.	Synthèse et caractérisation du <i>p</i> -crésol homo-disubstitué par A ₃ B(Zn).	135
1.	Synthèse du <i>p</i> -crésol disubstitué.	135
VI.	Synthèse et caractérisation des 3 trimères.	138
1.	Synthèse des 3 trimères.	138
2.	Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.	142
3.	Caractérisation par spectroscopie de fluorescence.	147

CONCLUSION	151
PARTIE EXPERIMENTALE	154
Tableau récapitulatif des produits	194
BIBLIOGRAPHIE	197

INTRODUCTION

VERS LA SYNTHÈSE DE MODELES DU CENTRE REACTIONNEL ET DES ANTENNES COLLECTRICES D'ENERGIE DU SYSTEME PHOTOSYNTHETIQUE, A PARTIR D'EDIFICES COMBINANT PORPHYRINES ET FULLERENE.

I. DESCRIPTION DU SYSTEME PHOTOSYNTHETIQUE NATUREL.

Dans la nature, les plantes vertes et certaines bactéries photosynthétiques ont la capacité d'absorber de l'énergie lumineuse et de s'en servir afin d'exister et de croître. Elles captent l'énergie lumineuse grâce à de nombreuses cellules, situées à leur surface, qui jouent le rôle d'antennes. Elles sont constituées de pigments chlorophylliens. Une fois l'énergie captée à la surface, elle est transférée vers un centre réactionnel, sis au sein de la membrane cellulaire, où l'énergie lumineuse est alors convertie en énergie chimique permettant d'assurer l'existence de l'espèce.^[1-2]

1) La photosynthèse.

La photosynthèse est un processus biologique essentiel à la vie sur la Terre. En effet, elle permet aux plantes et à certaines bactéries photosynthétiques, qui constituent souvent le début de la chaîne alimentaire, d'exister. Son principe est de convertir l'énergie lumineuse du Soleil, en énergie chimique, utilisable par les cellules. Ceci se fait par une suite de réactions simples, rapides et nombreuses, avec une efficacité maximale.

L'énergie collectée à la surface des cellules est transférée vers le Centre Réactionnel (CR). S'y produit alors une séparation de charges photoinduite. Cette séparation de charges induit un gradient de protons à travers la membrane et permet alors de mettre en route la synthèse de l'Adénosine TriPhosphate (ATP), carburant essentiel à la vie.

Grâce aux travaux H. Michel et coll. et de J. Deisenhofer et coll., Prix Nobel en 1988, les processus se produisant dans le CR ont enfin pu être compris. En effet, le premier a réussi à cristalliser une protéine transmembranaire provenant de la bactérie photosynthétique

Rhodospseudomonas viridis.^[3-4] Le second, quant à lui, a résolu sa structure atomique grâce à la cristallographie aux rayons X.^[5-6] En partant de ses travaux concernant les bactéries, il a alors été possible de comprendre la photosynthèse des plantes.

La première étape de la photosynthèse est la collecte d'énergie lumineuse par les pigments chlorophylliens des antennes collectrices.

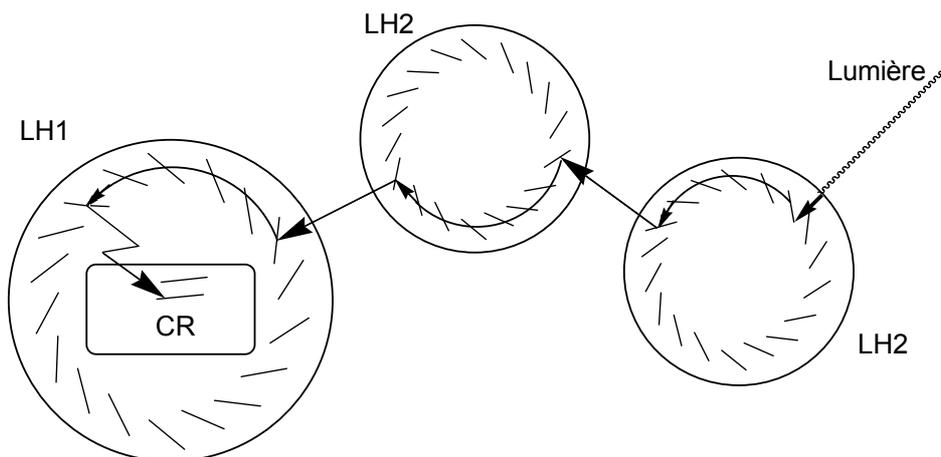
A. Les antennes collectrices de l'énergie lumineuse.

a) Description des antennes collectrices.

La structure atomique du complexe bactérien récoltant la lumière, le LH2 (Light Harvesting complex), a quant à elle été décrite par McDermott et coll.,^[7] complétant ainsi les travaux effectués sur le CR par H. Michel et coll. Ainsi, il a été possible de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la photosynthèse.

Les antennes collectrices sont situées à la surface de tous les organismes photosynthétiques. D'après McDermott, les antennes sont de deux types : les récepteurs primaires LH2 et les récepteurs secondaires LH1. Les deux sont constitués d'un grand nombre de pigments chlorophylliens maintenus en place, parallèlement les uns aux autres, par des complexes polypeptidiques.^[8] Les pigments sont soit des caroténoïdes, soit des chlorophylles.^[9] Les LH2 sont des disques beaucoup plus petits que les LH1, ces derniers contenant le CR en leur cœur.^[10]

Les pigments absorbent la lumière dans une très large gamme spectrale, allant de l'Ultra-Violet à l'Infra-Rouge (1000 nm pour les bactériochlorophylles), en passant par le visible (400 nm pour les caroténoïdes). Ainsi, les antennes sont capables de capter le maximum d'énergie lumineuse. Les LH1 et les LH2, beaucoup plus nombreux, sont situés à côté les uns des autres, et relaient, de complexes collecteurs en complexes collecteurs, l'énergie absorbée jusqu'à atteindre un complexe LH1, qui possédant un CR, permettra la transformation de cette énergie en énergie utilisable par l'organisme vivant.



W. Kuhlbrandt, *Nature*, **1995**, 374, 497.

Figure 1. Schéma des complexes LH1 et LH2 collectant l'énergie lumineuse et la transférant au centre réactionnel (CR).^[8]

b) Description du processus de collecte de l'énergie lumineuse.^[8]

Lorsqu'un photon est absorbé par un des pigments chlorophylliens d'un complexe LH2, un état excité est généré et, en se désexcitant, va se propager très rapidement, vers le pigment voisin. Ceci se produit au sein d'un même complexe LH2 puis l'état excité va se propager au complexe LH2 voisin et ce jusqu'à atteindre un complexe LH1, et donc le CR, fin du processus de collecte de l'énergie lumineuse. La transmission de l'état excité, aussi efficacement, est possible grâce à l'orientation privilégiée (parallèle) et à l'espacement adéquat des différents pigments. De plus, les divers complexes LH2 et LH1 étant côte à côte, la propagation entre complexes est également très rapide.

Le complexe LH1 absorbe à une longueur d'onde plus faible en énergie que le complexe LH2, l'énergie collectée est ainsi canalisée des divers complexes LH2 vers un complexe LH1 puis vers le centre réactionnel. Ce processus de collecte d'énergie lumineuse permet de collecter un très grand nombre de photons, du fait du nombre important d'antennes collectrices LH2, vers un centre réactionnel, avec une grande efficacité en terme de rendement (il y a peu de perte d'énergie), de temps (inférieur à une picoseconde) et ce sur de grandes distances.

Ainsi, le processus de collecte d'énergie lumineuse, processus complexe, est le résultat d'une suite de réactions simples, efficaces et nombreuses.

c) **L'effet d'antenne.**

L'efficacité de la collecte de photons provient du fait que les complexes collecteurs d'énergie lumineuse sont constitués d'un grand nombre de pigments. Ceux-ci absorbent l'énergie lumineuse dans une très grande gamme spectrale pour en transférer le maximum vers le centre réactionnel, accepteur d'énergie. C'est l'*effet d'antenne*.

L'espacement et l'orientation privilégiée des pigments au sein d'un même complexe, ainsi que la proximité des divers complexes, permet une très grande efficacité de transmission de l'état excité. La nature différente du complexe LH1 permet la canalisation de l'énergie photonique collectée vers le CR.

C'est alors en son sein que va se produire la suite de la photosynthèse, la transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique, utilisable par l'organisme, à travers une suite de réactions de transferts d'électron.

B. Le Centre Réactionnel, CR.

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

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

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

Alors que la P joue le rôle de donneur d'électron, après excitation par l'énergie lumineuse, la BP de la protéine L ainsi que les deux quinones servent d'accepteurs d'électron. Le rôle de la BC_A n'est toujours pas identifié clairement.

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

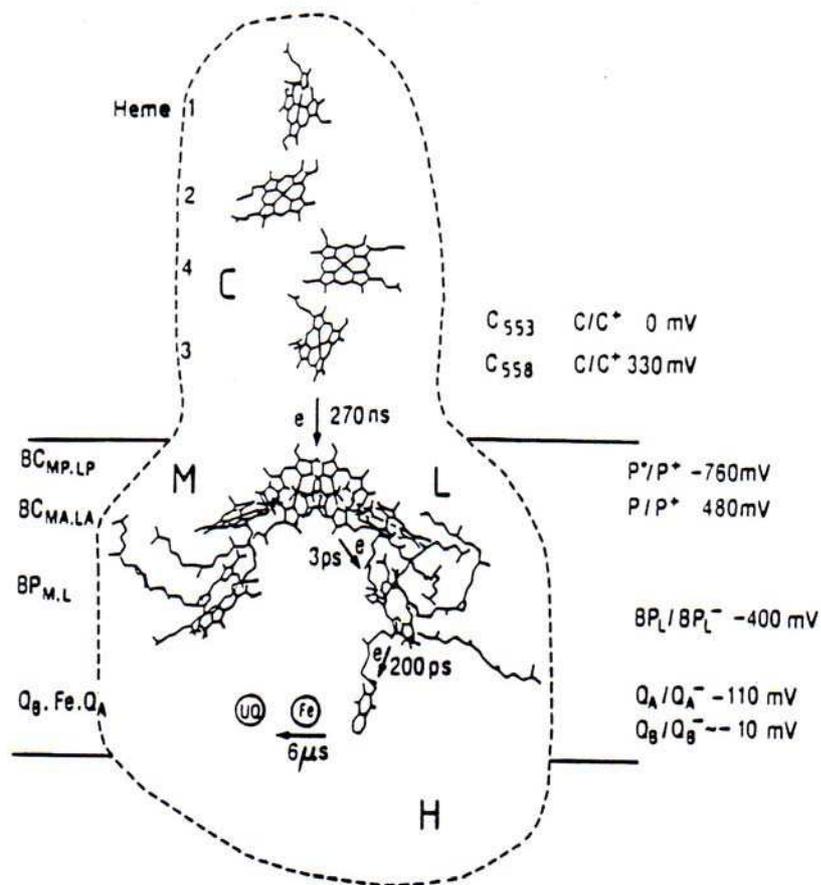


Figure 2. centre réactionnel de la bactérie *Rhodospseudomonas Viridis*.^[3]

b) Séparation photoinduite des charges dans le CR.

Le processus de transfert d'électron est initié par l'excitation de la paire spéciale P, par l'énergie lumineuse. En effet, l'énergie photonique est captée par les complexes LH2 et LH1, constituant les antennes collectrices. Cette énergie captée est ensuite transférée rapidement de la surface de la membrane vers le CR. Elle y est piégée par la P qui est alors excitée. Le processus de transfert d'électron peut alors commencer.

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

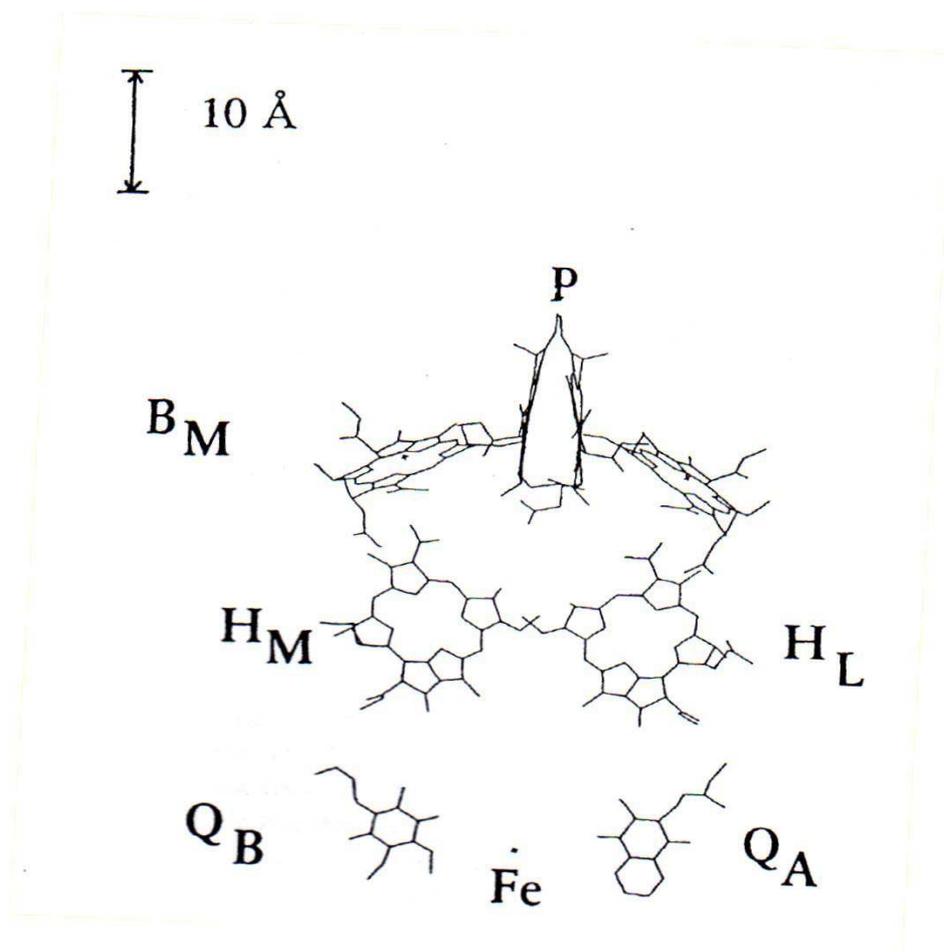


Figure 3. Représentation schématique des composants du CR de la bactérie *Rhodospseudomonas Viridis*.^[11]

A ce stade (P oxydée et Q_A réduite), l'électron a traversé la majeure partie de la membrane et l'énergie lumineuse a ainsi été convertie en une différence de potentiel de 590 mV (existant entre le donneur d'électron oxydé, P et l'accepteur d'électron réduit, Q_A). La P est alors réduite par le cytochrome en 270 ns et la quinone Q_A oxydée en 6 μ s par Q_B . On peut donc considérer que la charge positive localisée sur la P migre vers le cytochrome alors que la charge négative migre dans la direction opposée, vers l'ubiquinone Q_B . Lorsque cette étape de *séparation de charges* est achevée, l'électron se situe sur la quinone Q_B qui est donc réduite.

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

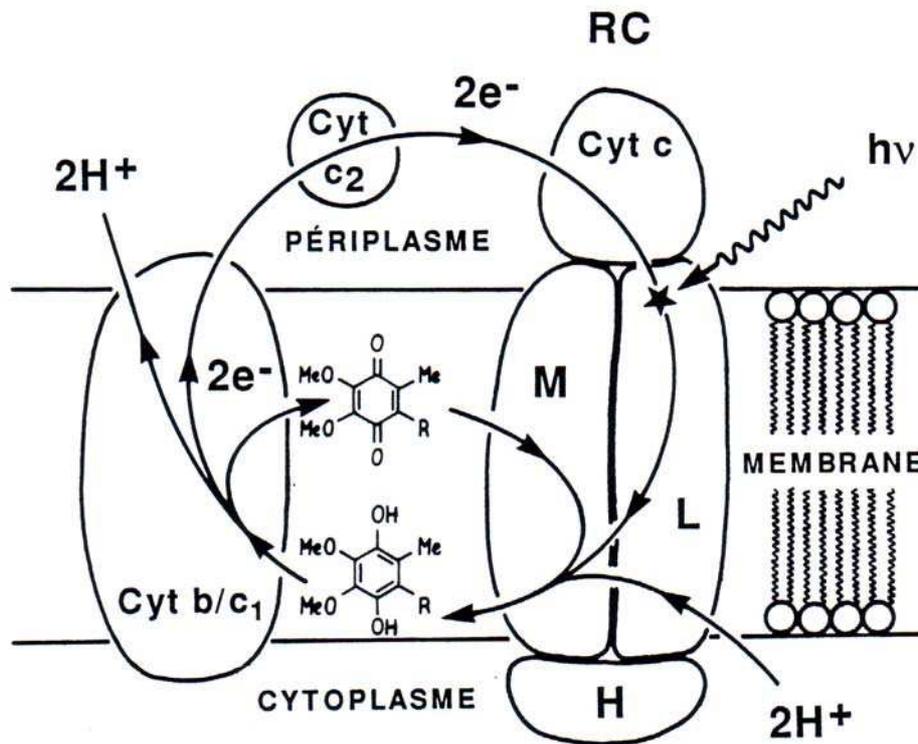


Figure 4. Schéma de la membrane cellulaire d'une bactérie photosynthétique.^[4-13]

Lorsqu'un deuxième photon a initié un second transfert d'électron de la P vers l'ubiquinone Q_B , celle-ci, alors doublement réduite, prend deux protons du cytoplasme, Figure 4. L'hydroquinone ainsi obtenue quitte alors le CR et migre vers le cytochrome b/c₁. L'oxydation de l'hydroquinone permet alors la libération de deux protons dans le périplasma

et de deux électrons qui rejoignent le CR par l'intermédiaire d'un cytochrome soluble du périplasma (c_2). L'ubiquinone régénérée Q_B rejoint elle aussi le CR, son point de départ. L'excitation photonique du CR génère donc un flux cyclique d'électrons, couplé au développement d'un gradient de protons à travers la membrane photosynthétique. Ce gradient représente une énergie chimique qui sera utilisée par l'ATP-synthase, un enzyme permettant la synthèse de l'Adénosine TriPhosphate (ATP) à partir d'Adénosine DiPhosphate (ADP) et de phosphate inorganique.^[13]

Ainsi, tous les processus biochimiques de transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique se réalisent au niveau du Centre Réactionnel, présent dans le complexe collecteur d'énergie LH1. Celui-ci est la destination finale de la collecte de l'énergie lumineuse par les antennes collectrices présentes à la surface de la membrane des organismes photosynthétiques, plantes ou bactéries.

Afin de tenter de modéliser les antennes collectrices d'énergie lumineuse ou le centre réactionnel, de nombreux groupes de recherche se consacrent à l'élaboration de systèmes complexes pouvant être le siège de transferts d'énergie (*effet d'antenne*) ou d'électron photo-induits.

2) **Rappel général sur les mécanismes de transfert d'énergie et d'électrons.**

Il existe deux mécanismes principaux par lesquels un chromophore photosensibilisant D^* électroniquement excité, transfère l'énergie de son état excité à un autre chromophore A , dit "piégeur".

Ces deux mécanismes sont d'une part, le transfert d'électron, qui peut être réducteur ou oxydant, Figure 5,^[14] et d'autre part, le transfert d'énergie, qui peut être de deux types,^[15] soit du type Förster,^[16] à longue distance, soit du type Dexter,^[17] à courte distance.

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

Lorsque le transfert d'état excité est assuré par un transfert d'électron, la description schématique du processus est la suivante (Figure 5). Quand un chromophore **D** est excité par la lumière, il passe de son état fondamental à son état excité **D***, par déplacement d'un électron d'une orbitale pleine vers une orbitale vide, d'énergie plus élevée. Il en résulte alors que dans son état excité, la molécule est à la fois un meilleur agent oxydant et un meilleur agent réducteur que quand elle est dans son état fondamental.^[14]

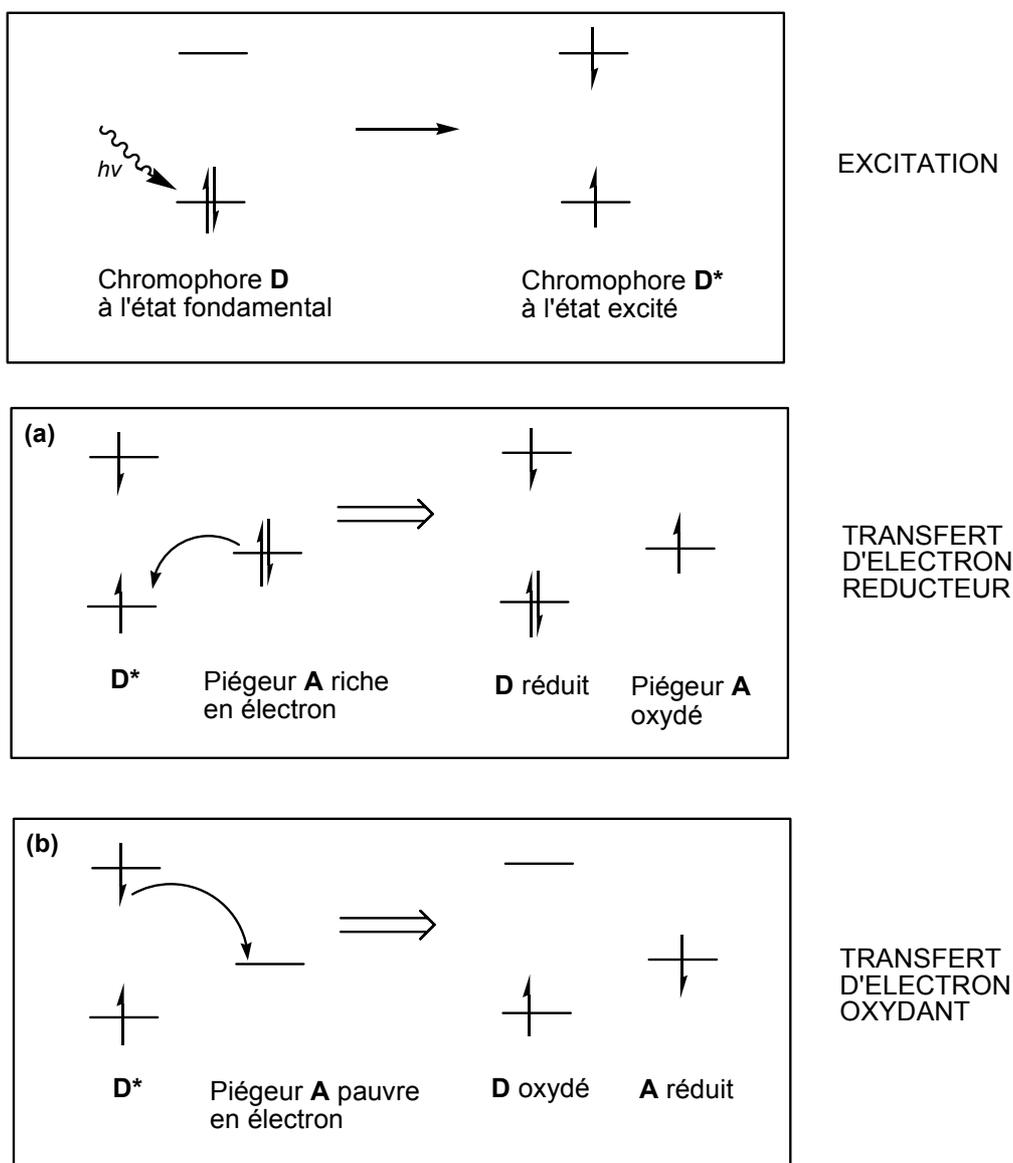


Figure 5. Piégeage de l'état excité d'un chromophore **D*** par un piègeur **A** par transfert d'électron réducteur (a) ou oxydant (b).^[14]

Le transfert d'électron peut être soit réducteur soit oxydant. En effet, le passage à l'état excité permet au chromophore \mathbf{D}^* de pouvoir accepter un électron provenant d'un piègeur riche en électrons ou de donner un électron à un piègeur pauvre en électrons. Dans le premier cas, le transfert d'électron réducteur, le chromophore \mathbf{D}^* est un agent oxydant. Dans le second cas, le transfert d'électron oxydant, celui-ci est un réducteur.

Pour obtenir soit un transfert d'électron réducteur, soit oxydant, tout dépend de la nature du piègeur \mathbf{A} mis en présence avec le chromophore \mathbf{D}^* .

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

Le transfert d'énergie se produit lorsqu'une espèce \mathbf{D} est excitée, on obtient alors l'espèce \mathbf{D}^* . En retournant à son état fondamental, elle va exciter un accepteur d'énergie, \mathbf{A} , pour donner l'espèce excitée, \mathbf{A}^* (Figure 6).^[15]

Dans le cas d'un transfert d'énergie de type Förster, à longue distance, il s'agit d'une interaction de type dipôle-dipôle, à travers l'espace, selon un mécanisme coulombien. L'état excité du dipôle oscillant \mathbf{D}^* crée alors un champ électrostatique en se désactivant qui produit l'activation de \mathbf{A} en \mathbf{A}^* . Ici, le recouvrement des orbitales D-A n'est pas nécessaire, ce qui permet aux deux chromophores d'être séparés par des distances relativement grandes, de 10 à 100 Å (Figure 6 a).^[16]

Dans le cas d'un mécanisme de type Dexter, valable à faible distance, un échange d'électron se produit à partir de l'état $S_{1(D)}$ de \mathbf{D}^* vers l'état $S_{1(A)}$ de \mathbf{A} . Un échange simultané d'électron se produit à partir de l'état $S_{0(A)}$ de \mathbf{A} vers l'état $S_{0(D)}$ de \mathbf{D}^* . Ce double échange d'électrons nécessite un recouvrement très fort des orbitales D-A, c'est-à-dire que \mathbf{D} et \mathbf{A} doivent être en contact très proche. Ce mécanisme fonctionne donc à courte distance (<10 Å), ou par collision (Figure 6 b).^[17]

Pour ces deux types de processus, en le bilan global, il n'y a pas de transfert d'électron c'est-à-dire qu'il n'y a ni oxydation ni réduction.^[18]

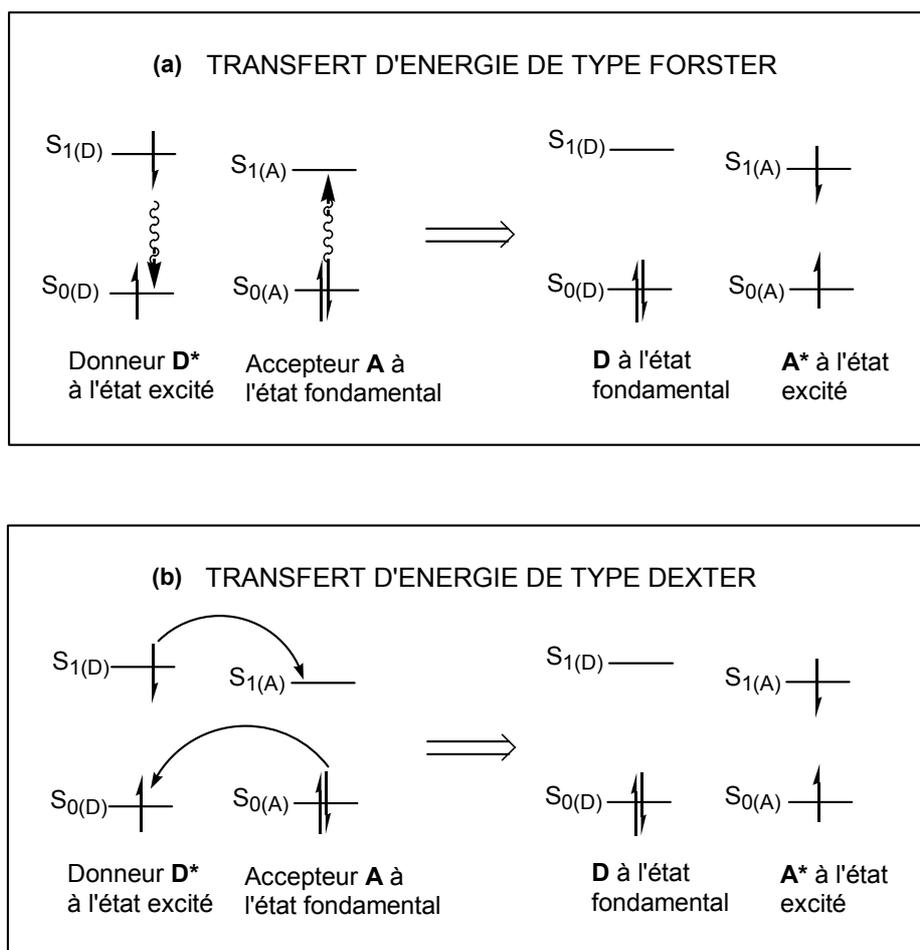


Figure 6. Piégeage de l'état excité d'un chromophore donneur **D*** par un chromophore accepteur **A** par transfert d'énergie ^[15] de type Förster (a) ^[16] ou Dexter (b).^[17]

Afin de pouvoir étudier les interactions entre chromophores et piègeurs et parvenir à modéliser les systèmes photosynthétiques naturels, il faut élaborer des molécules présentant des propriétés physiques et photochimiques appropriées.

C'est pour cela que de nombreux groupes de recherche se consacrent à l'étude de systèmes combinant des porphyrines, bon donneurs d'électrons, et des fullerènes C_{60} , bons accepteurs d'électrons.^[18-55] Ainsi, il est possible de modéliser la séparation de charges se produisant dans le centre réactionnel. Cette étape intervenant après la collecte d'énergie lumineuse par effet d'antenne est nécessaire à la transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique, par création d'un gradient de potentiel, nécessaire ultérieurement au fonctionnement du cycle de Krebs.

Il est également possible de combiner l'*effet d'antenne* avec un *système à charges séparées*. En effet, en synthétisant un système multi-porphyrinique, capable de transférer son énergie de porphyrines périphériques vers une porphyrine centrale puis vers un fullerène, soit par transfert d'énergie, soit par transfert d'électron, il est possible d'observer ces deux phénomènes. Le C₆₀ peut être lié de manière covalente à l'édifice multi-porphyrinique ou alors dans le cas de chimie supramoléculaire, de manière non-covalente, , par le biais de diverses interactions, par exemple interactions métal-ligand ou interactions π - π stacking.

II. ELABORATION DE SYSTEMES MODELISANT LA PHOTOSYNTHESE.

1. Les systèmes multi-porphyriniques et l'*effet d'antenne*.

Les porphyrines sont des systèmes simples, avec des propriétés photo- et électrochimiques particulières, permettant de reproduire la chlorophylle des systèmes naturels. En effet, de par sa structure, la porphyrine est assez proche de celle-ci et sa synthèse est assez simple. Comme pour la chlorophylle, en excitant une porphyrine à une longueur d'onde donnée, celle-ci émet de l'énergie par fluorescence.

Le mécanisme de fluorescence correspond, dans un premier temps, à une excitation d'un état électronique fondamental vers un état électronique excité, suivie par une transition non radiative vers l'état vibrationnel fondamental de cet état. Une fois que la molécule a atteint l'état vibrationnel fondamental, elle émet l'énergie restante sous forme de rayonnement électromagnétique en effectuant une transition radiative vers l'état électronique fondamental. La caractéristique cruciale de la fluorescence est que l'état excité a la même multiplicité de spin que l'état fondamental (état singulet).^[56]

Dans le cas de multiporphyrines, où certaines sont métallées au Zn(II) et où au moins une des porphyrines est base-libre, en excitant la ou les porphyrine(s) métallée(s), on observe un transfert d'énergie de celle(s)-ci vers la porphyrine base-libre. Ceci s'explique par le fait que le premier état excité singulet d'une porphyrine métallée au Zn(II) est situé plus haut, en énergie, que celui d'une porphyrine base-libre. Donc, en se désexcitant, elle va exciter la porphyrine base-libre par transfert d'énergie. Suivant le type d'assemblage, si aucune entité chimique ne présente d'état fondamental inférieur en énergie à l'état excité de la porphyrine base-libre, celle-ci réémet son énergie par une désexcitation radiative. Il est donc possible de modéliser *l'effet d'antenne* avec des porphyrines, en agissant sur le type d'entités et la combinaison de diverses espèces entre elles.

En combinant les porphyrines de Zn(II) autour d'une seule porphyrine base-libre, en forme d'étoile à 4, 8 branches voire 20 ^[57-68] ou avec des dendrimères,^[69-70] il est possible d'observer un *effet d'antenne*. En effet, toutes les porphyrines métallées au Zn, une fois excitées, vont transmettre leur énergie vers le cœur de la molécule, la porphyrine base-libre. L'efficacité du transfert est fonction du nombre de porphyrines, de la forme de la molécule (plane, sphéroïde, recouvrement entre porphyrines), mais surtout de type de liaison caractérisant la molécule dans un assemblage covalent (nature chimique de l'espaceur :

conjugaison possible ou non, longueur et rigidité). Dans le cas d'un assemblage supramoléculaire, le transfert est fonction de la distance entre les chromophores mais surtout de la nature du solvant.

De nombreuses équipes s'intéressent à la réalisation de multiporphyrines à *effet d'antenne* et ont pour cela utilisé diverses voies de synthèse, covalentes, non-covalentes ou mixtes. Il en existe de multiples formes,^[71-72] linéaires,^[73-75] en forme d'étoile,^[76-78] d'arbres, de moulin à vent,^[79] cyclique,^[68, 76, 79-80] à angle droit,^[62], construites par complexation,^[72] en utilisant par exemple le Ru(II)bis-terpyridine^[81] ou le Cu(II)di-phénanthroline pour réaliser un caténane.^[82] Certaines entités ne sont pas uniquement constituées de porphyrines mais également de donneur ou d'accepteur d'électron comme la benzoquinone,^[83] le hexylviologène perchlorate,^[84] le ferrocène,^[85] la dipyrine de bore,^[62, 64, 74, 86] ou le C₆₀^[18-55] pour permettre un transfert d'électron photo-induit. Les métaux employés sont variés même si le métal principalement utilisé est le Zn(II). Dans le cas de liaisons non-covalentes, il est possible d'utiliser les liaisons hydrogène^[87] et les interactions de type métal-ligand entre une pyridine substituée et une porphyrine de Zn(II) ou de Ru(II).^[80, 83, 87-89]

Ceci-dessous nous allons présenter et commenter quelques exemples de multiporphyrines à effet d'antenne.

Travaux de J. S. Lindsey :

Parmi les nombreux travaux de J. S. Lindsey et coll. concernant les multiporphyrines (Figure 7 et 8)^[62, 64-66-68, 73-74, 79-80, 86, 89] on peut distinguer particulièrement les deux molécules ci-dessous.

La première, en forme d'étoile, à espaceurs rigides, comprend cinq porphyrines.^[64-66] Les quatre porphyrines périphériques sont toutes métallées au Zn(II) pour une porphyrine base-libre centrale (Zn₄FbU) dans un cas et zinguée dans l'autre (Zn₅U). Dans le premier cas, un effet d'antenne par transfert d'énergie a pu être mis en évidence (Figure 7).

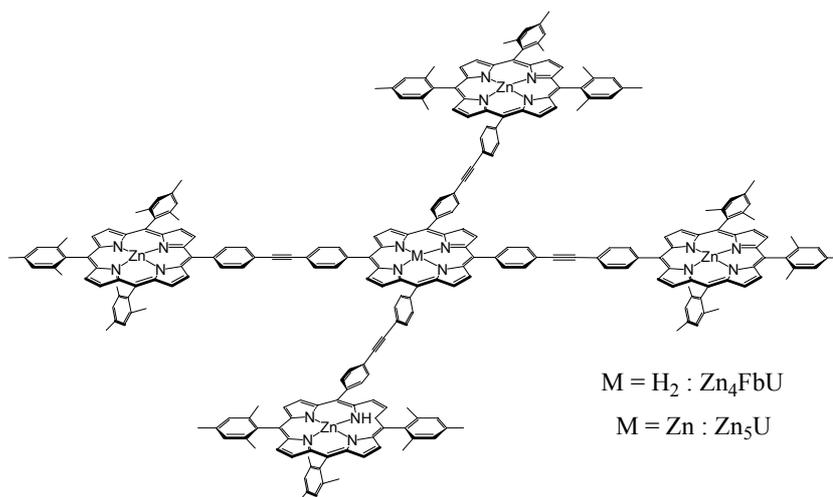


Figure 7. Pentaporphyrine en forme d'étoile à espaceurs rigides de Lindsey et coll..^[64-66]

Lindsey et coll. ont également synthétisé une multi-porphyrine dendritique composée de 20 porphyrines périphériques de Zn(II) pour une porphyrine centrale base-libre ou zinguée.^[68] Un transfert d'énergie avec effet d'antenne a pu être mis en évidence vers la porphyrine centrale lorsqu'elle est base-libre.

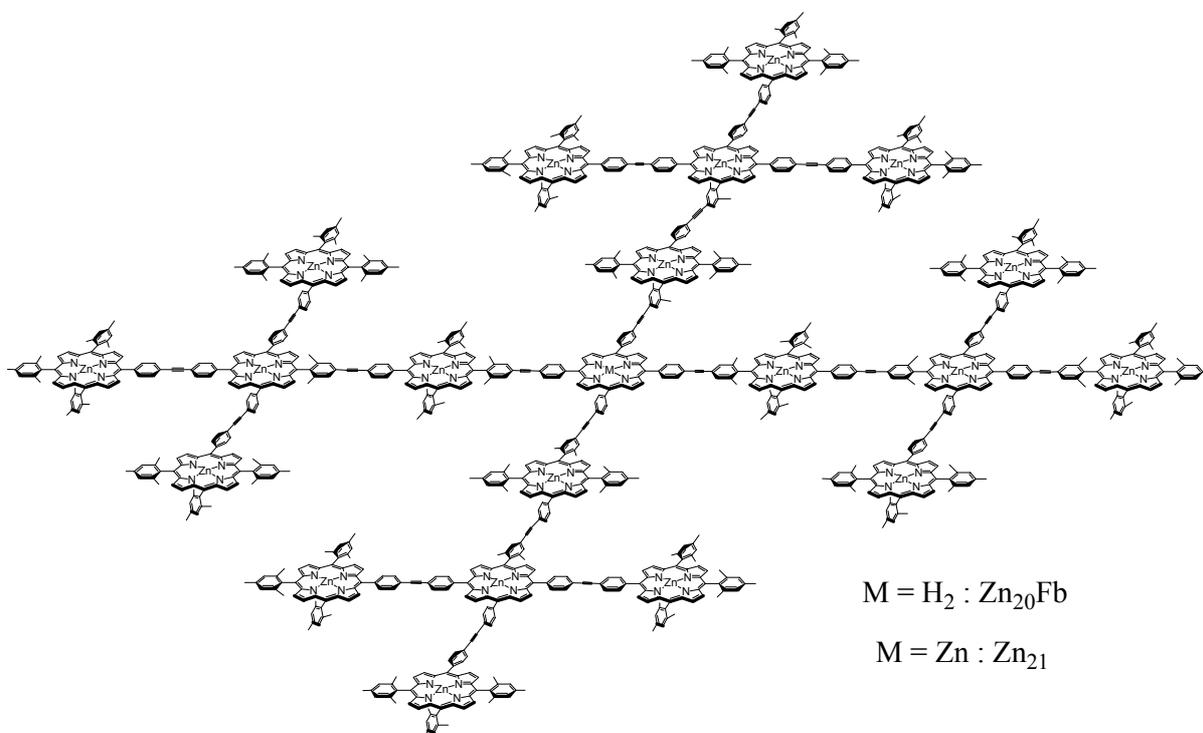


Figure 8. Multiporphyrine à espaceurs rigides de Lindsey et coll..^[68]

Ceci ne représente qu'une infime partie des travaux de Lindsey sur les assemblages multiporphyriniques à *effet d'antenne*. Il a réalisé des systèmes cycliques^[80, 89] où il est possible par interactions métal-ligand, d'incorporer une porphyrine centrale, par auto-assemblage. Parmi les pentaporphyrines en forme d'étoile, il a fait varier de diverses manières la métallation de chaque porphyrine, en utilisant principalement comme métaux le Zn(II) et le Mg(II). Les molécules obtenues sont alors symétriques ou non.^[65, 68, 73] Il a également réalisé des systèmes à trois porphyrines linéaires ou à angle droit,^[62] en alternant les porphyrines de Zn(II) et les porphyrines base-libre, ou des systèmes avec 9 porphyrines (Zn_4-M-Zn_4 et $Zn_3-Zn-M-Zn-Zn_3$, avec $M = Zn(II)$ ou H_2).^[68]

En utilisant des dipyrines connectées à un assemblage linéaire de porphyrines, il a pu obtenir un câble moléculaire photonique.^[64, 74, 86] Dans ces systèmes, il y a transfert d'énergie de la dipyrine vers les porphyrines métallées au Zn(II), puis vers la porphyrine finale base-libre. Le courant se propage d'un bout à l'autre du câble.

Travaux d'autres équipes :

Aida, Yamazaki et coll. ont synthétisé un dendrimère de porphyrines, la porphyrine centrale étant base-libre, les porphyrines des branches métallées au Zn(II) et l'extérieur de la molécule constitué de groupes solubilisants.^[69-70] Dans le dendrimère représenté ci-dessous Figure 9, il y a 28 porphyrines métallées au Zn(II) pour une porphyrine base-libre. Le transfert d'énergie des porphyrines périphériques vers le cœur de la molécule y est assez efficace.

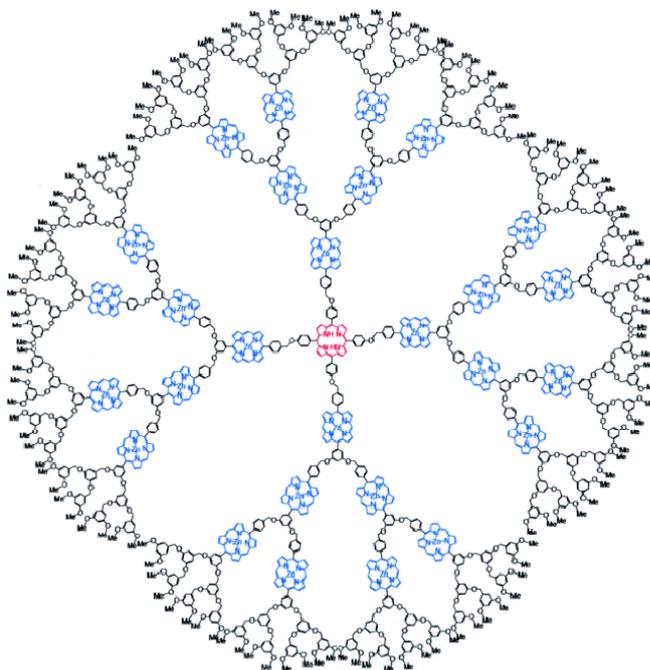


Figure 9. Dendrimère de porphyrines de Aida et coll..^[69-70]

J. Sanders et coll. ont quant à eux synthétisé des molécules à structure arborescente possédant 4 ou 8 porphyrines métallées autour d'une porphyrine centrale métallée au Zn(II) ou au Ru(II) ou base-libre.^[59-61] Un transfert d'énergie des porphyrines situées à la périphérie vers la porphyrine centrale y est observé, suivant la métallation de cette dernière.

Ci-dessous est représentée Figure 10 la molécule comptant 9 porphyrines de Zn(II), donc sans transfert d'énergie possible.

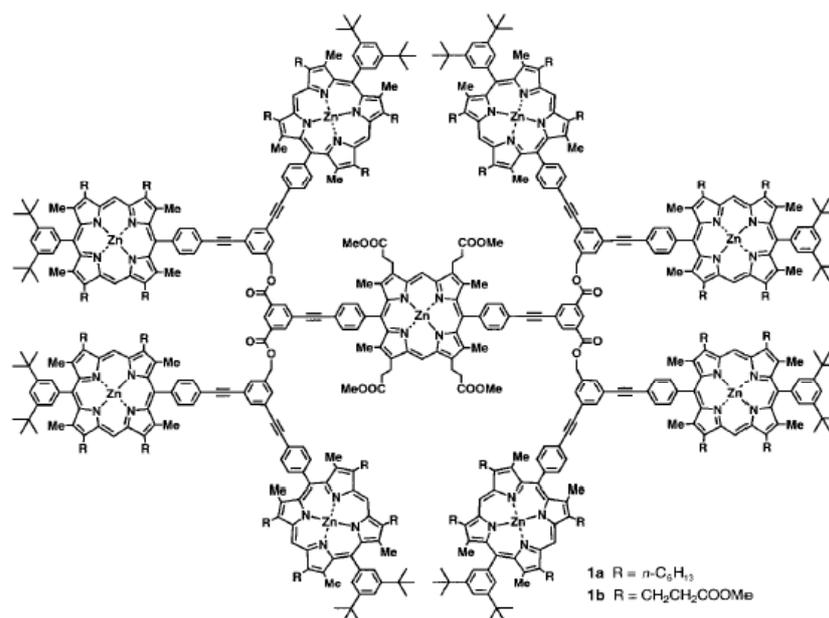


Figure 10. Nonaporphyrine réalisée par Sanders et coll..^[60]

Osuka et coll. ont réalisé un système en forme de moulin à vent (windmill-like) possédant 3 branches de 3 porphyrines chacune situées orthogonalement les unes par rapport aux autres.^[78] Les 3 porphyrines "centrales" *méso*-substitués sont métallées au Zn(II), les autres sont métallées de diverses manières, soit au Zn(II) soit au Ni(II). Un *effet d'antenne* y est constaté. Ci-dessous est représenté Figure 11 la molécule comptant quatre porphyrines externes métallées au Ni(II) (Ni_4Zn_3). Ils ont également réalisé un système avec 11 porphyrines, les deux branches externes possèdent alors 5 porphyrines chacune ainsi qu'un système avec deux branches de 7 porphyrines chacune, toutes métallées au Ni(II) sauf les deux porphyrines *méso*-substituées, métallées au Zn(II).

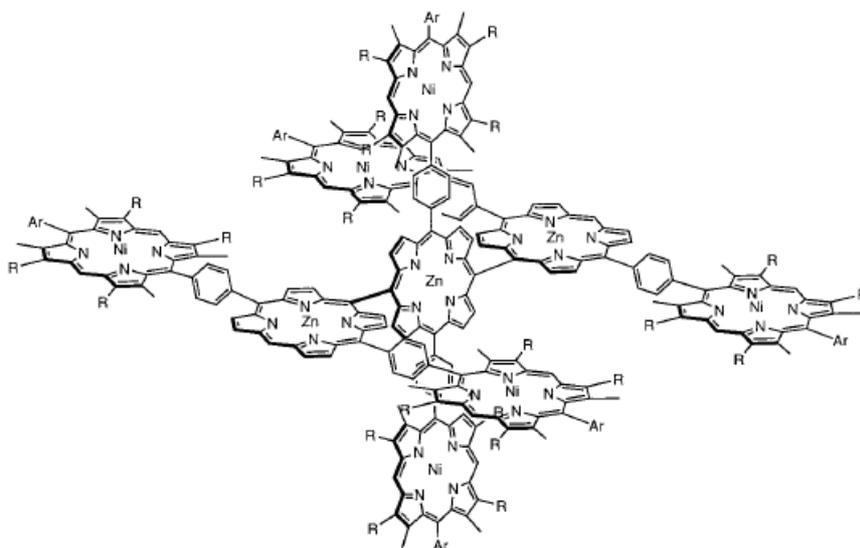


Figure 11. Nonaporphyrine "windmill-like" réalisée par Osuka et coll..^[78]

Travaux de N. Solladié :

Au sein du laboratoire de N. Solladié a été réalisé une nonaporphyrine à espaces nucléosidiques comptant 8 porphyrines de Zn(II) périphériques pour une porphyrine base-libre centrale (Figure 12).^[57] Plusieurs conformères ont été mis en évidence, chacun présentant des caractéristiques photochimiques qui lui sont propres. Le conformère étendu est le siège d'un transfert d'énergie photo-induit des porphyrines de Zn(II) périphériques vers la porphyrine base-libre centrale.

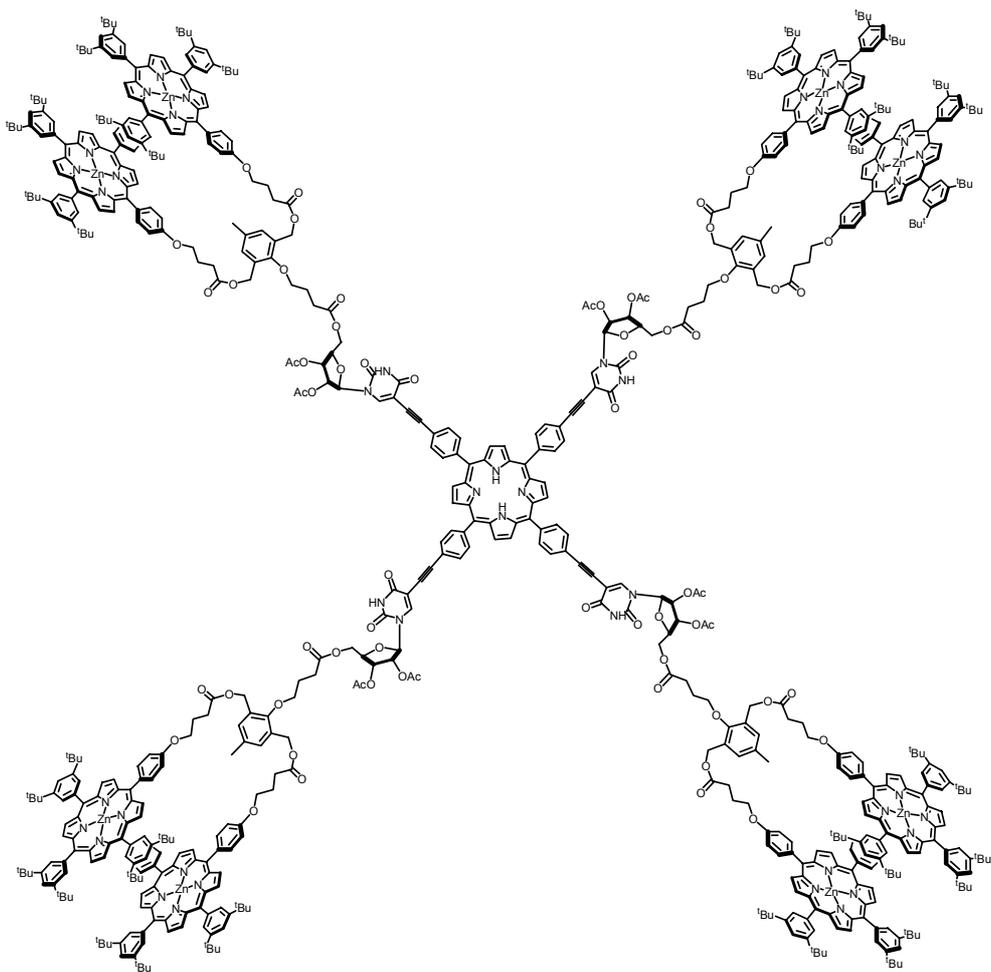


Figure 12. Nonaporphyrine à espaceurs nucléoside réalisée par Solladié et coll..^[57]

2. Les systèmes porphyrines - fullerène C₆₀ : systèmes à charges séparées.

Dans un système à charges séparées, modèle du centre réactionnel, il faut obtenir d'un côté une molécule chargée positivement et de l'autre, une molécule chargée négativement. Le système résultant n'étant normalement pas stable, il y a recombinaison des charges qui conduit au système initial. Dans le centre réactionnel, pour éviter ce phénomène, il y a de nombreuses espèces différentes qui interagissent, de manière à séparer au maximum le donneur et l'accepteur initiaux qui sont la Paire Spéciale et les bactériophéophytines.

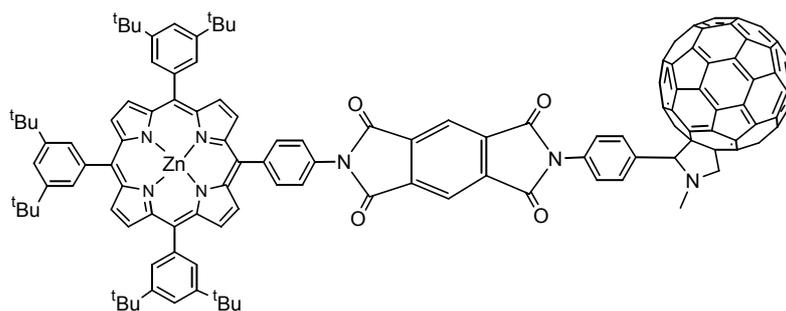
Bien entendu, il existe quantité de molécules comprenant au moins une porphyrine, souvent base-libre, associée à d'autres types de molécules, acceptrices d'électrons ou d'énergie, afin de modéliser la *séparation des charges* du centre réactionnel. Mais, l'espèce assez souvent employée est le fullerène C₆₀. Cette molécule découverte récemment, en 1986, présente de très nombreux avantages permettant son association avec une porphyrine pour la réalisation de modèles. Il s'agit d'un très bon accepteur d'électrons, en 3 dimensions, de type ballon de football, avec de très fortes contraintes stériques impliquant une énergie de réorganisation très faible.^[54] Ceci place la recombinaison des charges dans la région inverse de Marcus.^[90-92] Les systèmes à charges séparées à base de C₆₀ présentent donc une séparation des charges rapide pour une recombinaison de charges lente.

La porphyrine est quant à elle un bon donneur d'électrons. Ainsi en associant les deux espèces, il est possible d'obtenir un système avec un *état à charges séparées*, permettant la conversion ou le stockage d'énergie, comme dans le système photosynthétique naturel.

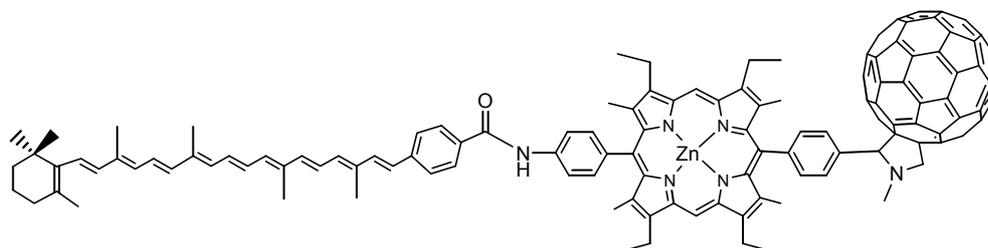
Il existe plusieurs types d'assemblages entre le C₆₀ et les porphyrines. Tout d'abord, il est possible de les associer par liaison covalente, avec ou sans espaceur, au sein de la même molécule (Gust-Moore & Moore,^[44-45] Imahori-Fukuzumi,^[48-52] Hirsch,^[27-29] Schuster-Wilson,^[36-37, 39] Diederich, Solladié-Nierengarten,^[30-33] ...).^[18, 26, 41, 46] On peut également les associer par liaisons de coordination au métal de la porphyrine.^[17] Par exemple, une pyridine associée à un fullerène peut coordiner le Zn(II) ou le Ru(III) d'une porphyrine (Prato,^[42-43] D'Souza,^[46-47], Diederich,^[34] Schuster-Wilson^[38]...). Un fullerène possédant un éther-couronne peut aussi s'associer à une porphyrine possédant un ammonium (liaisons H). Des interactions π - π peuvent s'établir entre un C₆₀ et deux porphyrines de Zn(II), par exemple par encapsulation dans une cage constituée d'un dimère de porphyrine de Zn(II) (Aïda)^[19-21] ou dans une pince composée de deux porphyrines métallées (Zn(II), Fe(II), Pd(II), Mn(II), Co(II) et Cu(II)) (Boyd et Reed)^[22-25] voire une double pince (Shinkai).^[35]

Bien entendu, il est possible d'associer divers types d'interactions pour obtenir des complexes supramoléculaires encore plus stables comme par exemple des liaisons covalentes avec des interactions π - π lorsque le C₆₀ est situé à proximité du plan de la porphyrine (Prato-Hirsch,^[27, 29, 41] Schuster-Wilson^[36, 39] et Diederich^[31, 33]) ou des liaisons covalentes avec des interactions métal-ligand (D'Souza).^[46]

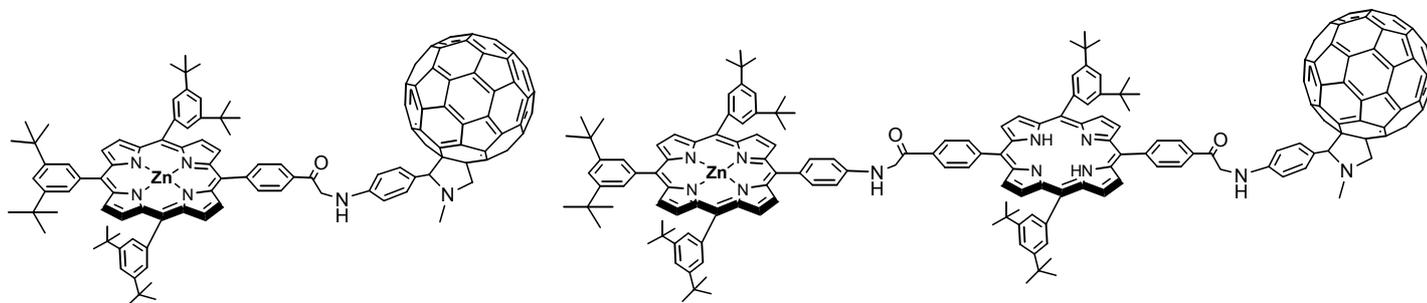
Porphyrines et C₆₀ associés par liaison covalente :



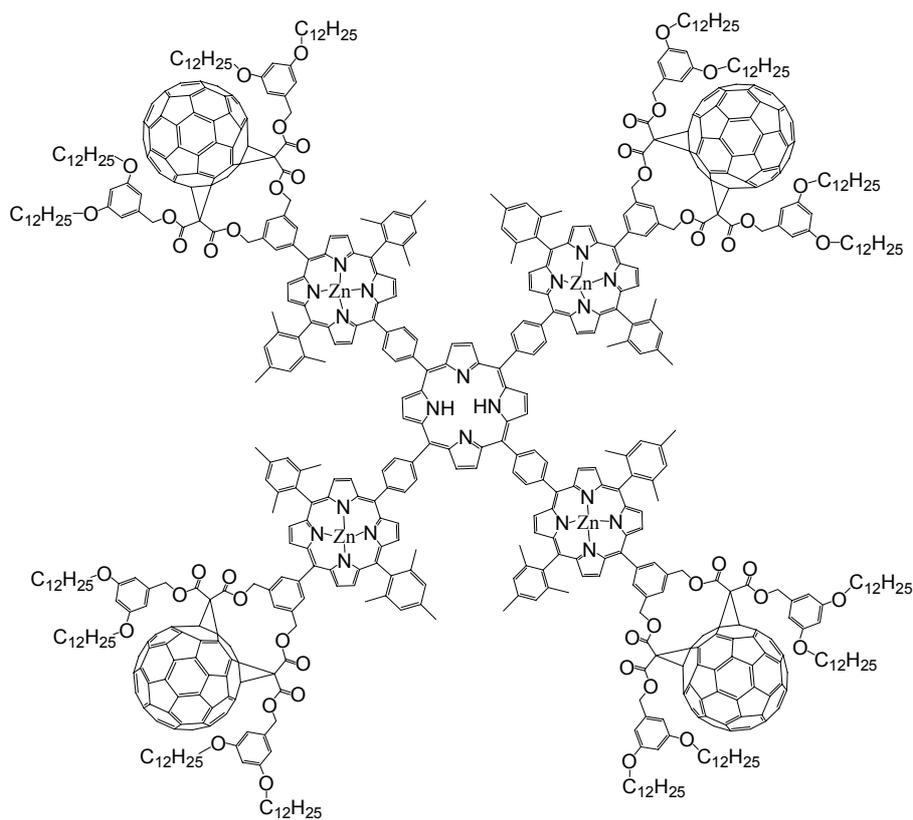
Imahori [51 b]



Gust, Moore & Moore [44]

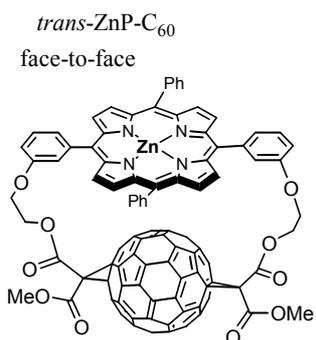


Imahori [51]

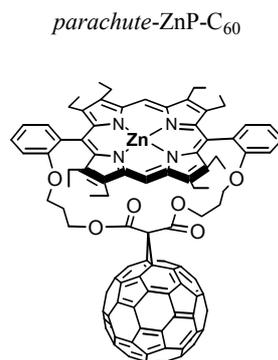


Solladié-Nierengarten

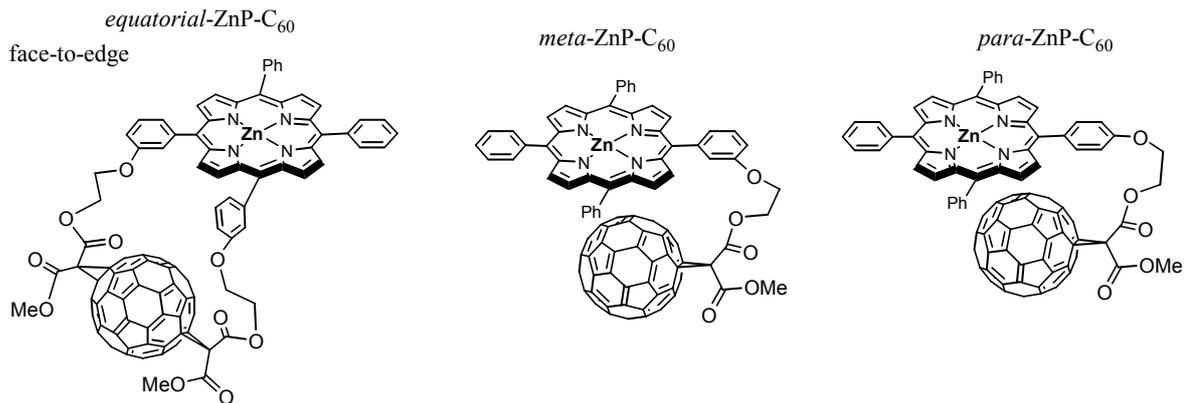
Porphyrines et C₆₀ associés par liaison covalente avec présence d'interactions π - π - stacking :



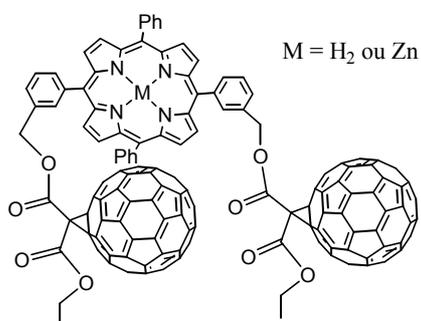
Hirsch, Prato & Guldi ^[29]



Schuster ^[39]

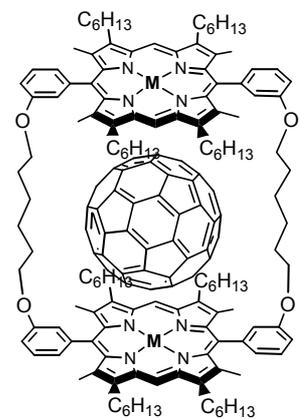


Prato, Hirsch & Guldi ^[41]



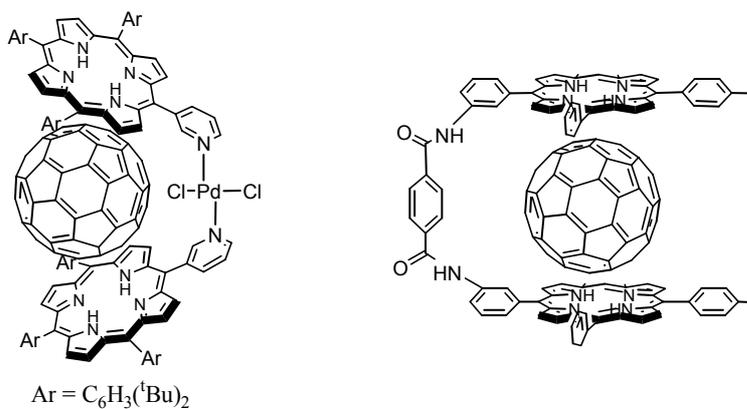
Diederich-Armaroli ^[33]

Divers assemblages par interactions π - π à l'état liquide entre des dimères de porphyrines et le C₆₀ :



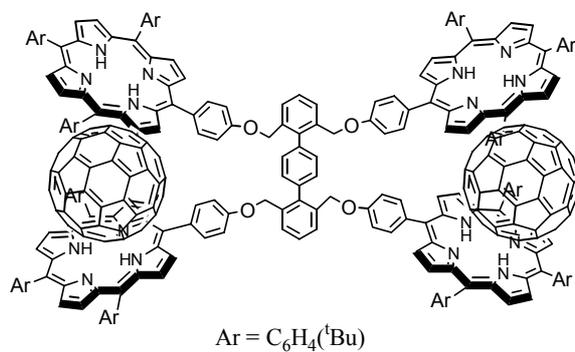
M = 2H, Co(II), Rh(II), Ni(II),
Cu(II), Ag(II) ou Zn(II)

Aida ^[19-21]



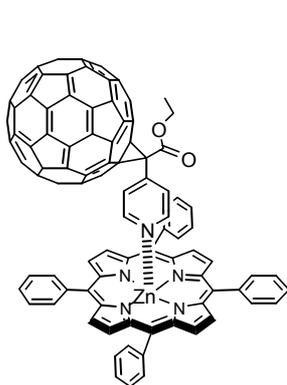
Reed & Boyd ^[23, 25]

Multiporphyrines et C₆₀ : interactions π-π stacking

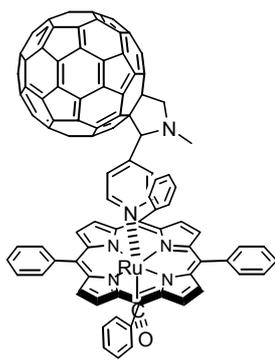


Shinkai ^[35]

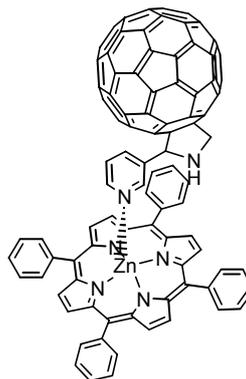
Divers assemblages par interactions électrostatiques métal-ligand :



Diederich ^[34]

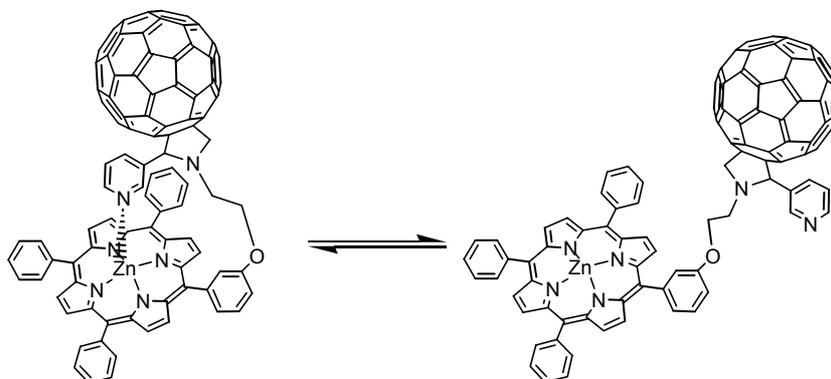


Prato & Alessio ^[43]



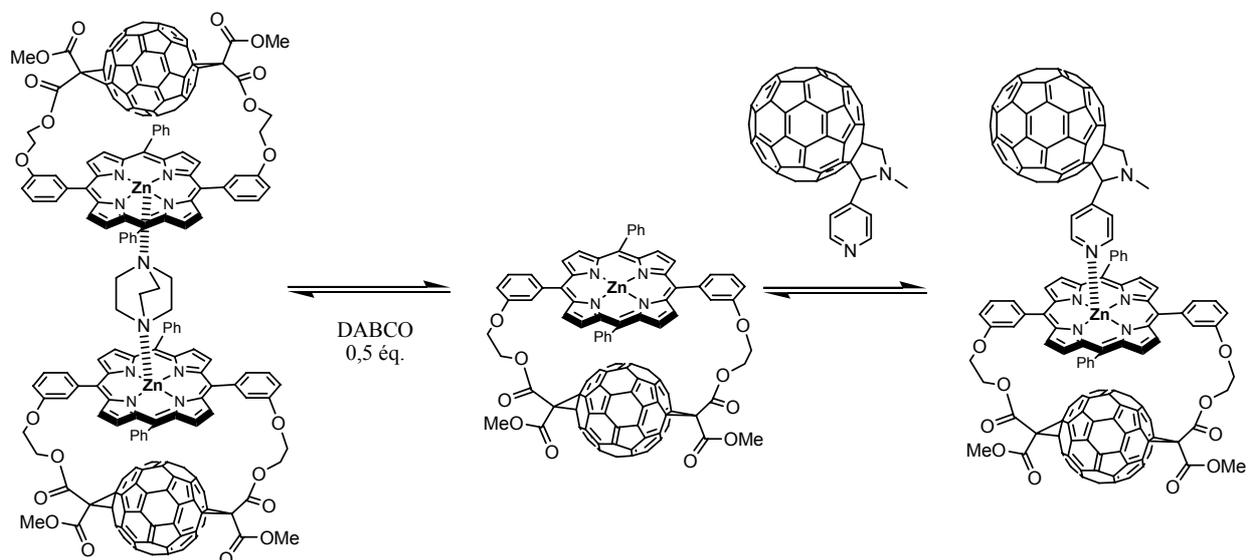
D'Souza ^[47]

Liaison covalente et interactions métal-ligand :



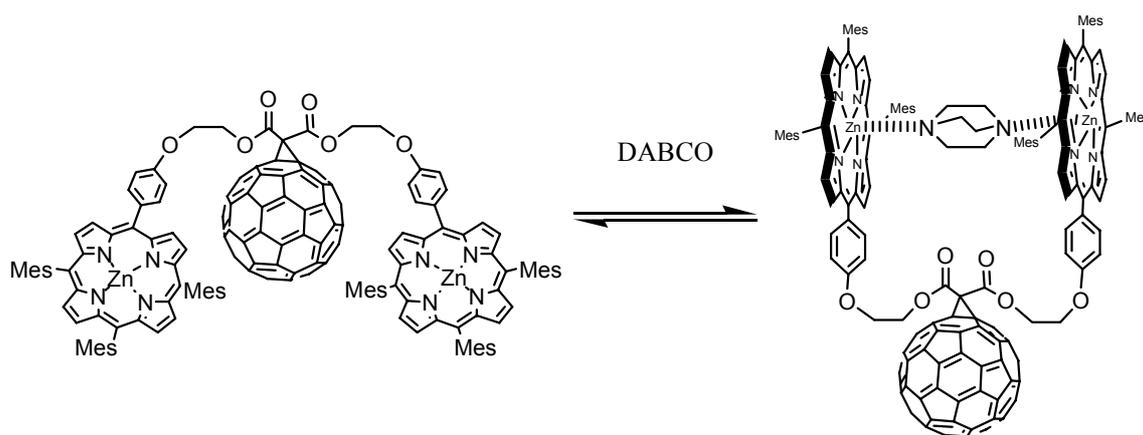
D'Souza : "tail-on" - "tail-off" [46]

Guldi, Prato et Hirsch publient l'établissement d'équilibres entre une diade *trans*-ZnP-C₆₀ et une molécule de DABCO ou un fulléropyrrolidine par formation de liaisons de coordination. [29]



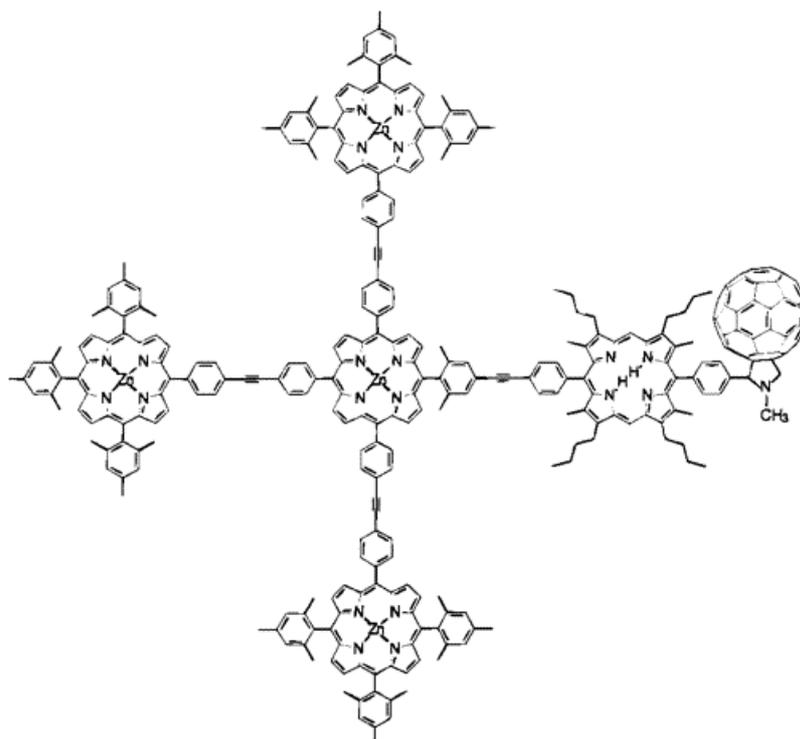
Guldi, Prato & Hirsch [29]

Hirsch et Guldi publient aussi un changement de conformation d'un dimère de porphyrines de Zn(II) par complexation de DABCO.^[28] Un C₆₀ est lié de façon covalente à un dimère de porphyrines de Zn(II) et est situé (du moins en partie suivant la position de substitution) entre les deux porphyrines. Par ajout de DABCO, le C₆₀ est “délogé” de sa position du fait de la complexation du ligand par les deux porphyrines de Zn(II), bien plus forte que les interactions π - π du fullerène avec les porphyrines.



Hirsch & Guldi ^[28]

Gust, Moore et Moore ont réalisé un système présentant les deux phénomènes nous intéressant, *l'effet d'antenne* et la *séparation de charges*.^[45] Ils ont synthétisé une pentaporphyrine en forme d'étoile, où l'une des porphyrines périphériques est liée de manière covalente à un dérivé de fullerène C₆₀. Celle-ci est base-libre, tandis que les quatre autres porphyrines sont métallées au Zn(II). Il y est possible d'observer grâce à *l'effet d'antenne*, un transfert d'énergie des porphyrines métallées vers la porphyrine base-libre, puis un *état à charges séparées* par transfert d'électron photoinduit vers le C₆₀.



Gust, Moore et Moore ^[45]

Dans le cas de cette thèse, nous nous intéresserons à la synthèse de systèmes porphyrines- C_{60} obtenus par complexation entre un éther-couronne et un ammonium.

3. Les systèmes porphyrines - éther-couronne.

Des systèmes intéressants sont obtenus par complexation à partir de porphyrines portant un ou plusieurs groupe(s) benzo-éther-couronne. En effet, ce dernier du fait de la présence d'atomes d'oxygène dans son cycle permet une complexation spécifique, suivant sa taille, de plusieurs cations par interactions électrostatiques de type liaisons H.^[93-96] Un des benzo-éther-couronnes le plus communément utilisé est le [15,5], comprenant 15 atomes, dont 5 d'oxygène, séparés par des ponts éthylènes.

Krishnan et coll. ont étudié la complexation de cations par des porphyrines portant de un à quatre benzo-[15,5]-éther-couronne, base-libre, métallées avec du Zn(II) ou avec du Cu(II), dans un mélange $CHCl_3/MeOH$ (1 :1).^[97] Pour les cations K^+ , NH_4^+ et Ba^{2+} il existe un élargissement de la bande de Soret ainsi qu'un déplacement vers le bleu de 10 nm des bandes Q, indiquant donc une complexation spécifique. Il s'agit d'une complexation 1/2 dite complexation "sandwich", le cation étant complexé par deux éther-couronnes de deux

porphyrines différentes, formant ainsi un dimère face-à-face de porphyrines (Figure 13). Par contre, pour les cations Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , l'étude indique qu'il n'existe pas de modification du spectre d'absorption, il s'agit donc d'une complexation 1/1, c'est-à-dire que l'on compte un ion par benzo-éter-couronne, logé au sein de la cavité. L'intensité du déplacement vers le bleu de la bande de Soret est fonction de la distance entre les deux plans des porphyrines, au sein du dimère.

Ils ont également étudié les propriétés électrochimiques des complexes 1/2 formés par la *méso*-tétrakis(benzo-[15,5]-éter-couronne)-porphyrine diversement métallée (Zn(II), Mg(II), V(IV)O, Ni(II), Cu(II) et Mn(III)) avec les cation K^+ , NH_4^+ et Ba^{2+} dans un mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 :1).^[98] L'ion complexé influence grandement les propriétés redox de la porphyrine au sein du système supramoléculaire formés. La stabilité du complexe avec l'ion K^+ est très supérieure par rapport à celle des autres ions, il y a donc une sélectivité spécifique du benzo-[15,5]-éter-couronne pour cet ion.

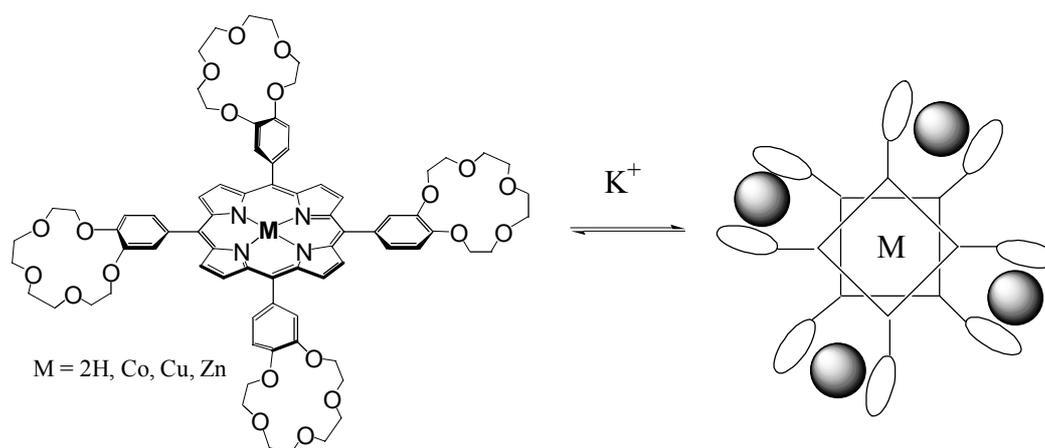


Figure 13. Tétrakis-[15,5]benzo-éter-couronne porphyrine réalisée par Krishnan et coll. en présence d'ions K^+ : complexation 1/2 de type sandwich ^[97-98]

Osuka, Shinmori et coll. ont étudié la complexation d'une porphyrine métallée au Zn(II), de type A_2B_2 trans, di-benzo-[15,5]-éter-couronne par K^+ qui conduit à l'observation d'un déplacement de la bande de Soret vers le bleu de 19 nm et une diminution de la bande d'émission en spectroscopie de fluorescence.^[99-100] Le complexe se comporte comme un dimère face-à-face de porphyrines. La "fusion" de 2 porphyrines de type A_2B_2 trans par réaction avec de l' $\text{AgPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, en présence de $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, conduit à un molécule possédant deux porphyrines liées en position *méso* et possédant quatre benzo-éter-couronnes,

situés en vis-à-vis l'un par rapport à l'autre. L'étude de la complexation avec le cation K^+ conduit également à des changements de propriétés spectrales, mais plus complexes. En effet, il existe un éclatement de la bande de Soret, correspondant à un couplage excitonique entre les 2 porphyrines fusionnées. La bande de Soret diminue d'intensité et est déplacée vers le rouge. En fait, la complexation de la molécule avec l'ion K^+ ne conduit pas uniquement à un dimère face-à-face, mais à des entités bien plus complexes, successions de divers équilibres en solution. Il se forme, probablement, dans un premier temps, le dimère face-à-face, puis ensuite des polymères de taille variable, dus à une complexation intra- et intermoléculaire, formant des agrégats linéaires étendus (Figure 14).

La constante d'association des porphyrines benzo-[15,5]-éther-couronnes avec le cation K^+ augmente avec le nombre de benzo-éther-couronne présents. Pour la porphyrine de type A_2B_2 trans, portant uniquement deux benzo-éther-couronnes, en position *méso* et diversement métallée, la constante d'association avec K^+ s'établit, par ordre croissant, comme suit : Pd, environ égal à la base-libre et au Zn(II) ($1,7$, $1,9$ et $2,2 \cdot 10^{18} M^{-1}$), puis Co(II) et Ni(II), approximativement identiques ($3,3$ et $3,5 \cdot 10^{18} M^{-1}$), très inférieure au Cu(II) ($18,0 \cdot 10^{18} M^{-1}$). L'ajout de DMAP à une porphyrine de type A_2B_2 trans, métallée avec du Co(II), en présence de K^+ ne conduit pas à une dimérisation face-à-face, la DMAP se coordinant au métal. Dans le cas de la porphyrine tétrakis-[15,5]-benzo-éther-couronne complexant le cation K^+ , l'on obtient un assemblage linéaire étendu, c'est-à-dire des agrégats de polymères. La constante d'association est alors très forte, elle est de $10^{23} M^{-1}$.

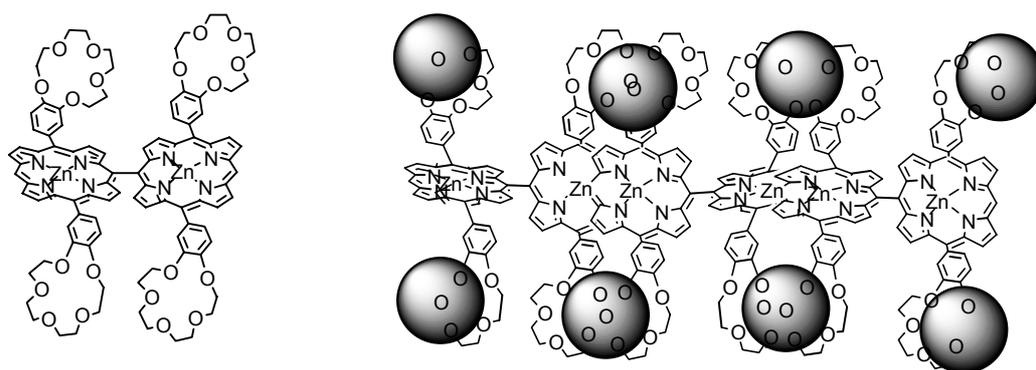


Figure 14. Dimères de porphyrines *méso-méso*-(di-[15,5]-benzo-éther-couronne) couplées assemblés par complexation d'ions K^+ réalisé par Osuka ^[99-100]

Concernant le benzo-[18,6]-éther-couronne, que nous utiliserons, il est également adapté à la complexation de K^+ , mais plus spécifiquement aux dérivés de l'ammonium, tel que le benzylammonium ou le *tert*-butyl-ammonium.^[93-94, 96, 103-104]

Ce benzo-éther-couronne a été utilisé comme substituant de porphyrine par H.-J. Schneider pour complexer des amino-acides et des peptides en milieu aqueux.^[105] La porphyrine possédant trois N-méthyl-pyridinium et un benzo-[18,6]-éther-couronne a été synthétisée, le contre-anion étant le Cl^- (Figure 15). Cette porphyrine étant chargée, elle est soluble dans l'eau, milieu où sont solubles les hôtes étudiés, molécules biologiquement actives. Avec comme hôte la tétra-glycine, la constante d'association en milieu aqueux est de l'ordre de $K_{ass} = 10^5 M^{-1}$. Ce qui est assez considérable pour ce genre de molécule, dans ce milieu, rendant ainsi possible l'utilisation de celle-ci comme capteur (bio-senseur) ou en catalyse pour l'oxydation catalytique de peptide, comme modèle de la tyrosinase par exemple.

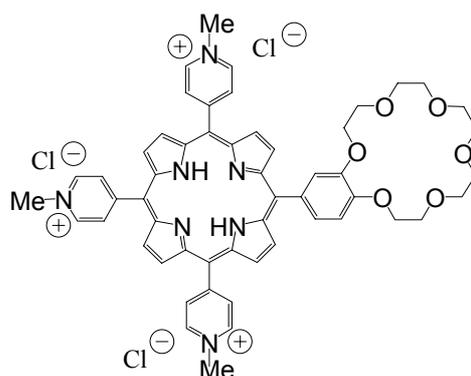


Figure 15. Porphyrine hydrosoluble portant un groupe benzo-[18,6]-éther-couronne réalisée par H. J. Schneider et coll.^[105]

Quant aux groupes de L. Echegoyen et S. R. Wilson, ils ont réalisé un film monocouche par auto-assemblage entre une surface d'or modifiée portant des groupes ammonium primaire et un dérivé de fullerène- C_{60} portant un groupe benzo-[18,6]-éther-couronne (Figure 16).^[106]

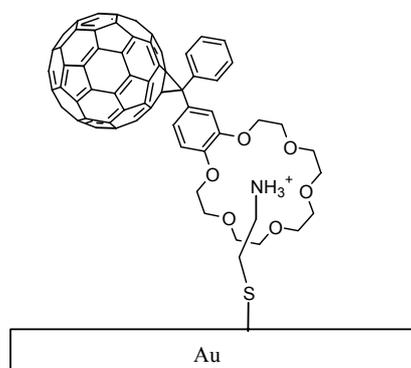


Figure 16. Auto-assemblage de fullerène portant un groupe benzo-[18,6]-éther-couronne avec une surface d'or modifiée réalisé par Wilson-Echegoyen et coll.^[106]

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons à la complexation de fullerène- C_{60} fonctionnalisé par un ammonium primaire, par une porphyrine portant un groupe benzo-[18,6]-éther-couronne. Ce type de complexation est possible du fait d'interactions de type liaisons hydrogène établies entre les atomes d'oxygène de la couronne, électro-donneurs, et les atomes d'hydrogène de l'ammonium, électro-accepteurs.

Par souci de simplification, dans la suite de ce manuscrit, le groupe benzo-[18,6]-éther-couronne sera généralement désigné sous le nom de [18,6]-éther-couronne.

III. OBJECTIFS DE LA THESE.

Dans le but de modéliser l'effet d'antenne et le transfert de charges qui ont lieu dans le système photosynthétique naturel, nous avons associé porphyrines et dérivés du C_{60} . La porphyrine peut en effet être considérée comme un modèle de la chlorophylle, du fait de sa structure et de ses propriétés chimiques et électroniques. Après excitation, elle est capable de transmettre l'énergie photonique collectée à un accepteur, soit par transfert d'énergie, soit par transfert d'électron. Le fullerène, quant à lui, est un très bon accepteur d'énergie ou d'électron.

Dans un premier temps, notre objectif a donc été d'associer une porphyrine portant un bras éther-couronne, avec un dérivé du C_{60} fonctionnalisé par un ammonium. Nous nous sommes intéressés au piégeage de la fluorescence de la porphyrine par le C_{60} , et la constante d'association entre la porphyrine éther-couronne et le fullerène porteur d'une fonction ammonium a été déterminée par dosages ^1H -RMN et de fluorimétrie. Nous avons notamment évalué l'influence sur la stabilité des complexes d'interactions π - π pouvant exister entre le cœur de la porphyrine et la surface concave du C_{60} , lorsque ce dernier se place au-dessus de la porphyrine.

Le nombre d'éther-couronnes portés par la porphyrine a ensuite été augmenté afin d'accroître le nombre de fullerènes complexés et d'étudier l'augmentation éventuelle du piégeage de la fluorescence de la porphyrine. Dans un second temps, le nombre de porphyrines métallées ou non par du Zn(II) et associées de façon covalente à la porphyrine terminale a été augmenté. Cette dernière reste base-libre et fonctionnalisée par l'éther-couronne nécessaire à la complexation du C_{60} . Nous nous sommes intéressés au transfert d'énergie de la (des) porphyrine(s) métallée(s) vers la porphyrine base-libre, plus basse en énergie, lors de l'excitation des porphyrines périphériques. Lors de l'association avec le dérivé du C_{60} , un piégeage de l'émission de la porphyrine base-libre devrait être observé, dû soit à un transfert d'énergie soit à un transfert d'électron vers le C_{60} . Augmenter le nombre de porphyrines périphériques devrait permettre d'observer un *effet d'antenne*, c'est-à-dire que l'énergie lumineuse susceptible d'être captée par un plus grand nombre de récepteurs nous offre statistiquement plus de chance d'observer un transfert d'énergie vers la porphyrine terminale.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN SYSTÈME PORPHYRINE MONO-[18,6]-ETHER-COURONNE ET DE DÉRIVÉ DE C₆₀.

I. STRATÉGIE DE SYNTHÈSE.

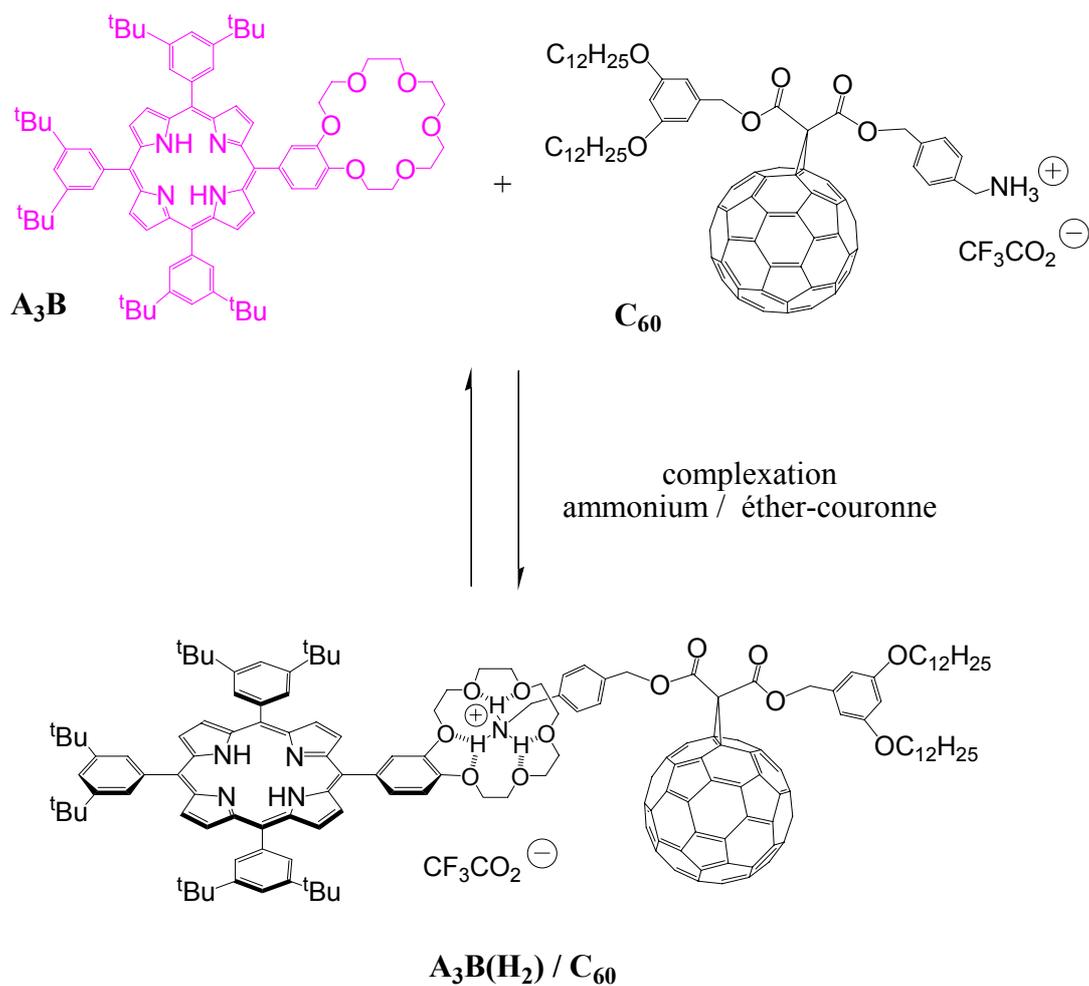


Figure I. 1. Complexation d'un dérivé de fullerène C₆₀ par une porphyrine de type A₃B.

Dans le but de modéliser le transfert d'énergie ayant lieu dans les antennes collectrices des systèmes photosynthétiques et la séparation de charges qui s'effectuent au sein du centre réactionnel, nous nous sommes intéressés à l'assemblage d'un chromophore bon donneur d'électrons, la porphyrine, avec un chromophore bon accepteur d'électrons, le fullerène C₆₀. En assemblant ces deux espèces en solution, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre l'éther-couronne porté par la porphyrine et le dérivé ammonium du C₆₀, nous disposons d'un système réversible, du fait des équilibres en solution, donc dépendant de la constante d'association du complexe (généralement de l'ordre de 10³ M⁻¹ pour ce type de système). En plus, l'association étant fondé sur un ammonium, le complexe est pH-dépendant, c'est à dire qu'en présence d'une base forte, l'association porphyrine-C₆₀ n'est plus possible, les deux espèces sont donc "libres" (Figure I. 1).

Concernant les propriétés photo-physiques du complexe supramoléculaire, l'excitation de la porphyrine devrait être suivie d'un transfert d'énergie ou d'électron vers le C₆₀ pouvant conduire à l'établissement d'un système à séparation de charges. C'est ce dernier état qui est l'une des étapes majeures se produisant au cœur du centre réactionnel.

La porphyrine mono-[18,6]-éther-couronne base-libre comporte quatre substituants dont un éther-couronne. Les trois autres substituants sont identiques et possèdent des chaînes *tert*-butyles assurant une bonne solubilité de la porphyrine dans les solvants organiques habituels (*n*-hexane et CH₂Cl₂) (Figure I. 2). Elle est obtenue selon la méthode de synthèse de J. S. Lindsey pour les porphyrines encombrées. Les deux aldéhydes sont obtenus par des méthodes de synthèse classiques.

Quant au dérivé du fullerène C₆₀, celui-ci a déjà été synthétisé au sein du laboratoire du Dr. J.-F. Nierengarten et a été utilisé tel quel sans modification. Il a également été réalisé par des méthodes de synthèse usuelles.

L'assemblage des deux molécules sera étudié en solution par diverses méthodes spectroscopiques, après mélange des deux espèces au sein de la même solution.

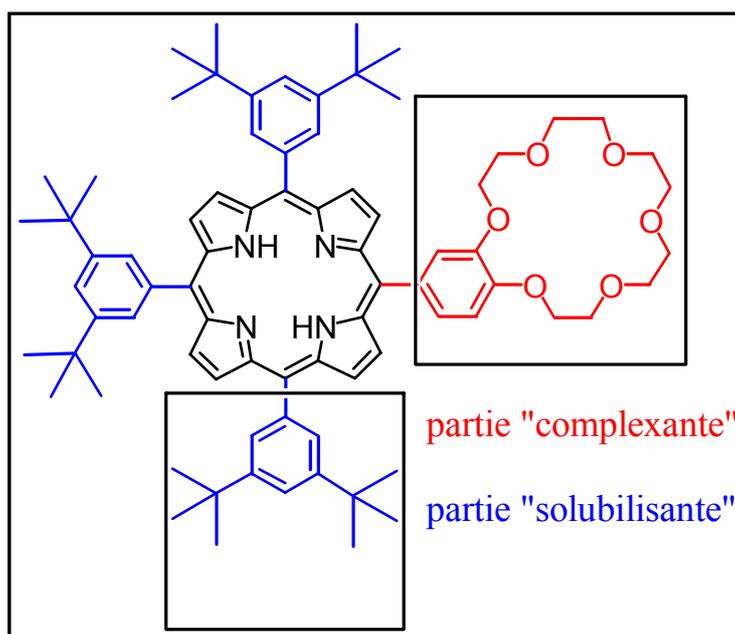


Figure I. 2. Parties de la porphyrine de type A₃B-mono-[18,6]-éther-couronne

II. SYNTHÈSE DE PORPHYRINES.

1. Méthodes de synthèse des porphyrines.

Il existe deux méthodes principales de synthèse de porphyrines méso-substituées par des groupes aryles. Les deux se font par condensation entre le pyrrole et un ou plusieurs benzaldéhyde(s).

Premièrement, il existe la méthode d'Adler et Longo,^[107] datée de 1967, et deuxièmement la méthode de J. S. Lindsey,^[108-109] datée de 1986, que nous utiliserons.

A. Synthèse de porphyrines selon la méthode d'Adler et Longo.^[107]

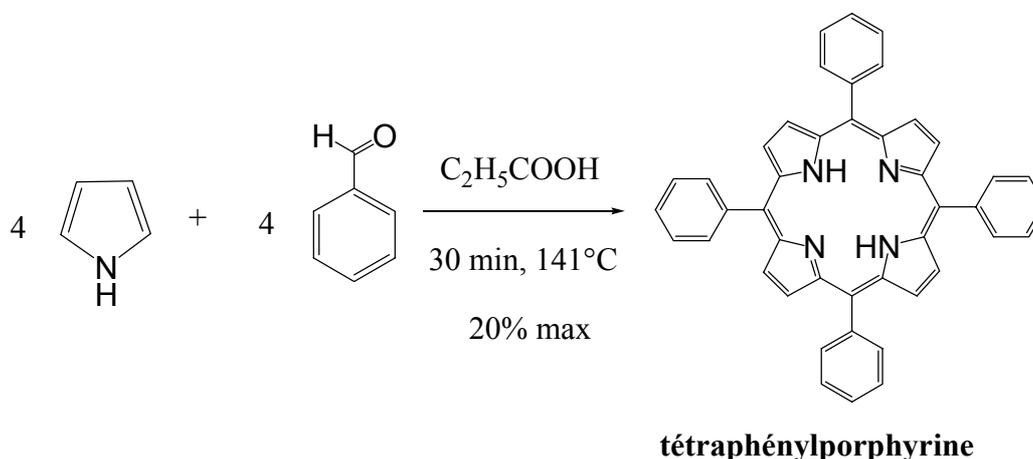


Figure I. 3. Synthèse de la *méso*-tétraphényl-porphyrine (TPP) selon Adler et Longo.

Cette méthode consiste à condenser quatre équivalents de pyrrole avec quatre équivalents de benzaldéhyde, en solution dans de l'acide propionique, en chauffant à 141°C, le tout à l'air libre. En effet, Adler et Longo ont établi que le rendement de cette réaction dépendait de l'acidité du milieu, de la température (élevée) et de la concentration initiale des réactifs. La condensation des deux réactifs conduit à la formation d'un intermédiaire, un porphyrinogène, qui est directement oxydé en porphyrine du fait de la présence d'oxygène dans le milieu (Figure I. 3).

Dans le cas de la synthèse de la *méso*-tétraphényl-porphyrine (TPP), celle-ci est obtenue au bout de 30 minutes avec un rendement de l'ordre de 20%. Mais cette méthode présente des inconvénients ne permettant pas la synthèse de toutes les porphyrines désirées. En effet, elle

ne s'applique pas à l'utilisation de benzaldéhydes portant des groupes sensibles à la température ou ionisables. De plus, concernant la purification, celle-ci se fait par cristallisation ou précipitation dans l'acide propionique. Ceci exclut donc certains types de porphyrines. Un autre inconvénient est le fait que le rendement est souvent non reproductible.

B. Synthèse de porphyrines selon la méthode de J. S. Lindsey.^[108]

a) Synthèse d'une *méso*-tétraaryl-porphyrine.

J. S. Lindsey a mis au point une méthode concernant la synthèse de porphyrines *méso*-substituées, dans des conditions plus douces et permettant l'utilisation de benzaldéhydes sensibles. Elle évite, également, les problèmes éventuels de purification. La TPP est ainsi obtenue avec un bon rendement, reproductible, en petites quantités.^[108]

La condensation entre quatre équivalents de pyrrole et quatre équivalents de benzaldéhyde se fait dans du chloroforme, voire du dichlorométhane, sous atmosphère contrôlée, en présence d'un catalyseur acide et à température ambiante. Cette réaction correspond à un équilibre, fonction, entre autres, de la concentration initiale des réactifs. Elle est donc réversible. Lorsque l'équilibre est atteint, c'est à dire quand le tétraphénylporphyrinogène est l'espèce majoritaire, on oxyde irréversiblement celui-ci pour obtenir la porphyrine désirée (Figure I. 4).

Les conditions expérimentales ont été optimisées. Ainsi, la concentration pour chacun des réactifs doit être de 10^{-2} M et le catalyseur acide est soit le $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ soit l'acide trifluoroacétique (TFA). La concentration pour le premier est de $3,3 \cdot 10^{-3}$ M, tandis que pour le second, elle est de 10^{-2} M. Par contre, ce dernier favorise la formation de dipyrrolylméthanes.^[110]

Lors de la première étape, il se produit la réaction de cyclisation voulue mais également une polymérisation, réaction parasite. Celle-ci explique le fait que le rendement final en porphyrine ne soit que de 50% au maximum. Avec une concentration en benzaldéhyde de 10^{-2} M, la réaction de cyclisation est favorisée, tandis qu'à des concentrations de 10^{-1} ou 10^{-3} M le rendement final chute et n'est plus que de 10 à 15%. L'étape de condensation atteint son équilibre au bout d'une heure. Comme elle a lieu sous atmosphère inerte, l'intermédiaire porphyrinogène n'est oxydé qu'au courant de la seconde étape, lors de l'ajout d'un oxydant, soit le *p*-chloranil (2,3,5,6-tétrachloro-1,4-benzoquinone), soit la DDQ (la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone). Cette dernière agit rapidement, à température ambiante, mais

donne de moins bons rendements, tandis que le premier nécessite l'emploi d'un chauffage à reflux, pour un résultat meilleur. La réaction de condensation est suivie par prélèvements d'échantillons qui sont oxydés par l'emploi de DDQ, tandis que l'oxydation se fait par l'emploi du *p*-chloranil, avec chauffage à reflux de la solution.

L'oxydation conduit à la formation de la *méso*-tétraaryl-porphyrine désirée mais également à celle de polymères, les polypyrrrométhènes, et de dipyrrylméthènes provenant respectivement de l'oxydation des polypyrrrométhanes et des dipyrrylméthanes.

La purification de la porphyrine se fait par chromatographie sur colonne de silice.

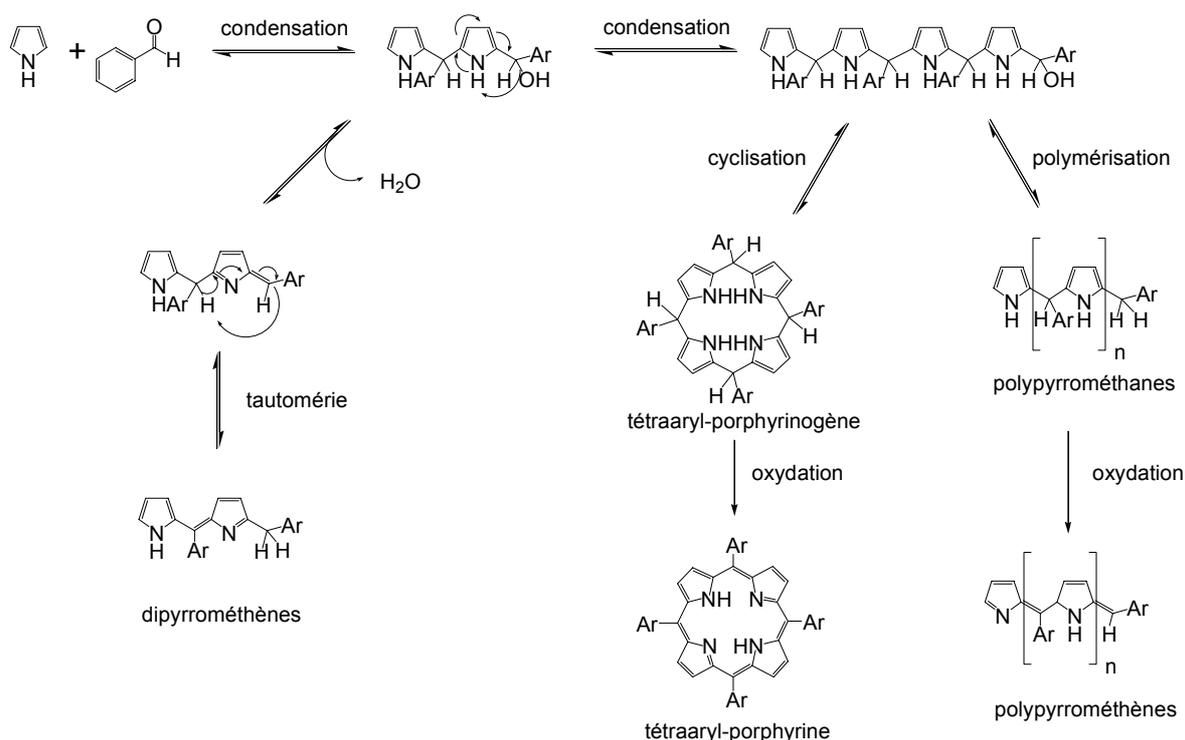


Figure I. 4. Mécanisme de formation d'une tétraaryl-porphyrine selon Lindsey.^[110]

Le seul inconvénient de cette méthode est la concentration utilisée qui, à moins de travailler avec d'énormes volumes de solvant, ne permet pas l'obtention de très grandes quantités de produit. Mais, comme le rendement est facilement reproductible, il s'agit juste de reproduire plusieurs fois la manipulation pour obtenir quelques grammes de produit. Comme ceci se fait dans des conditions douces, il est possible d'employer un grand nombre de benzaldéhydes différents, sensibles ou non, permettant la synthèse de très nombreuses porphyrines. En effet, elle ne permet pas uniquement la synthèse de porphyrines de symétrie A_4 mais également, par condensation mixte entre deux benzaldéhydes différents, de porphyrines de symétrie plus basse, comme celles de type A_3B .

b) Obtention d'une porphyrine de type A₃B.^[111]

En condensant deux benzaldéhydes différents A et B, à la concentration totale de 10⁻² M, avec un nombre équimolaire de pyrrole, dans du CHCl₃, en présence de BF₃.OEt₂, on obtient un mélange statistique de six porphyrines différentes. Les différentes symétries possibles sont A₄, A₃B, A₂B₂ *trans*, A₂B₂ *cis*, AB₃ et B₄. Le rendement de chaque porphyrine dépend de la réactivité des deux aldéhydes, ainsi que de leur proportion respective. Pour obtenir une porphyrine de type A₃B, on fait réagir trois équivalents de l'aldéhyde A avec un équivalent de l'aldéhyde B et quatre équivalents de pyrrole. Le rendement maximal est alors de 20 à 25% (Figure I. 5).

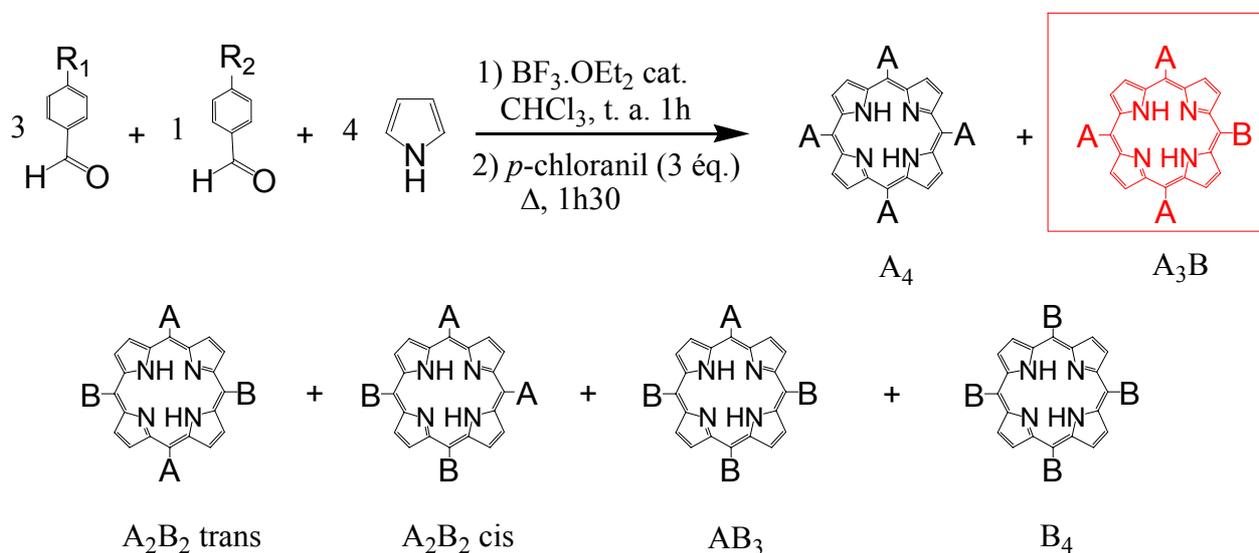


Figure I. 5. Synthèse d'une porphyrine de type A₃B par condensation mixte de 2 benzaldéhydes avec le pyrrole.^[111]

C'est cette méthode qui a été utilisée pour synthétiser la porphyrine mono-[18,6]-éther-couronne, objet de notre étude.

2. Synthèse des aldéhydes de départ de la porphyrine A₃B [18,6]-éther-couronne.

Pour obtenir la porphyrine A₃B, il faut d'abord préparer les deux aldéhydes A et B. L'aldéhyde A (**5**) est le di-*tert*-butyl-benzaldéhyde tandis que l'aldéhyde B (**11**) est le [18,6]-éther-couronne benzaldéhyde (Figure I. 6).

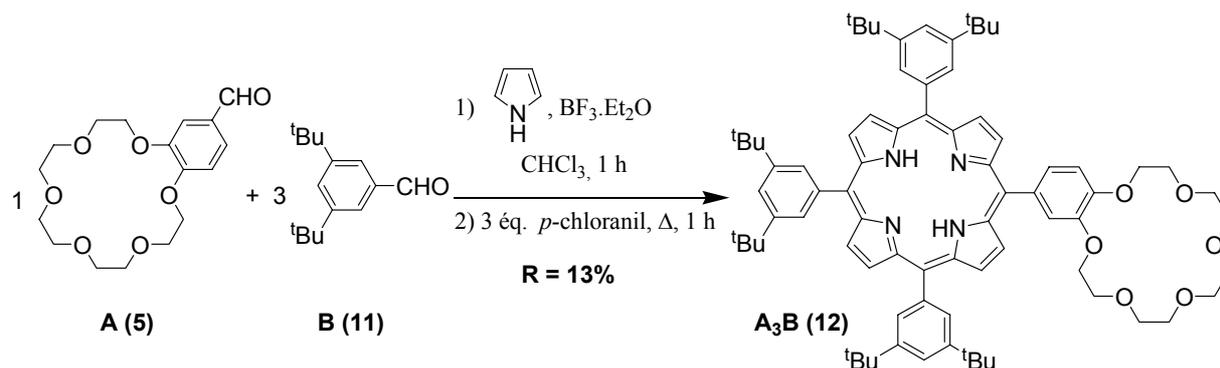


Figure I. 6. Synthèse de la porphyrine A₃B mono-éther-couronne **12**.

A. Préparation du 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde.^[112-114]

Cet aldéhyde s'obtient en 3 étapes (Figure I. 7). La première consiste à réaliser une substitution électrophile aromatique sur le toluène, pour obtenir le 3,5-di-*tert*-butyl-toluène **2**. La seconde est une réaction de bromation radicalaire et se fait sous irradiation. Deux dérivés bromés sont alors obtenus, le mono-bromé **3** et le di-bromé **4**. Ces deux dérivés sont alors mis ensemble et par réaction de Sommelet et d'hydrolyse, le 3,5-di-*tert*-butyl-benzaldéhyde **5** est finalement synthétisé.

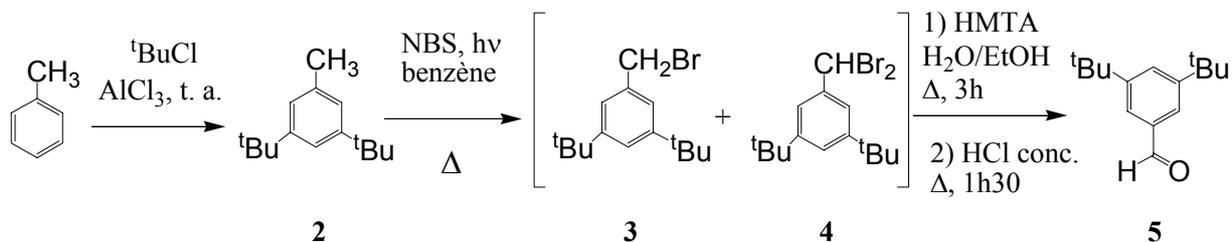


Figure I. 7. Synthèse du di-*tert*-butyl-benzaldéhyde A (**5**).^[112-114]

La première étape dure 24 heures et se fait dans du toluène, qui est réactif et également solvant, en présence de deux équivalents de 2-chloro-2-méthyl-propane (^tBuCl) et de 4% d'AlCl₃. Ce dernier est un acide de Lewis, catalyseur de la réaction, fortement exothermique. La substitution électrophile se fait principalement en position *mé*ta du toluène pour des raisons stériques, le produit désiré, le 3,5-di-*tert*-butyl-toluène **2**, est donc majoritaire.

Après divers lavages, le produit brut est distillé sous vide pour isoler le produit **2** des autres produits formés par substitution, ainsi que des réactifs. La bonne fraction est déterminée par spectroscopie RMN du proton. Le toluène disubstitué est obtenu avec un rendement de 39%.

La deuxième étape se fait par irradiation du 3,5-di-*tert*-butyl-toluène **2** avec 1,5 équivalents de N-bromo-succinimide (NBS) dans du benzène, à reflux. La réaction débute lorsque les radicaux Br[•] dus à la NBS sont libérés dans le milieu. Ceci a pour effet de libérer du brome et de changer la couleur de la solution, elle passe du jaune clair à l'orange. Quand elle est finie, c'est-à-dire quand tous les radicaux ont été consommés, le milieu redevient jaune clair. Il y a formation de la N-succinimide, insoluble. Après filtration du précipité blanc de NHS, puis évaporation du solvant, une huile jaune-orange est obtenue, contenant les deux dérivés bromés **3** et **4** (Figure I. 8).

Celle-ci est utilisée telle quelle pour l'étape suivante. Le ratio de dérivé mono-bromé par rapport au dérivé di-bromé peut être déduit des spectres RMN du proton en calculant les intégrations relatives à chaque produit. Il varie de 40/60 à 60/40 selon les fois. Si l'on avait ajouté plus de 1,5 équivalents de NBS, le dérivé di-bromé serait favorisé par rapport au dérivé mono-bromé mais il pourrait y avoir formation du dérivé tri-bromé. Le problème étant que ce dernier s'avère inutile pour la suite.

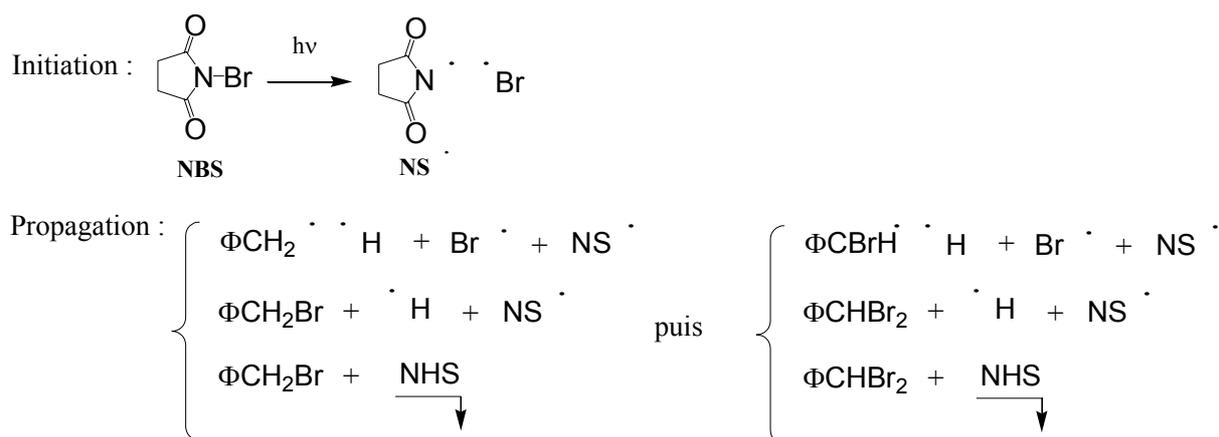


Figure I. 8. Mécanisme de la bromation radicalaire.

La troisième étape se fait par réaction des deux dérivés bromés **3** et **4** dans un mélange H₂O/EtOH en présence de 2,6 équivalents d'hexa-méthylène-tétra-amine (HMTA), le tout étant chauffé à reflux. Après trois heures, est ajouté, goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à addition, une solution d'HCl concentrée. Après divers lavages et évaporation du solvant, le produit est recristallisé, pour l'essentiel. Le reste est purifié par chromatographie sur colonne de silice. Le 3,5-di-*tert*-butyl-benzaldéhyde **5** est obtenu avec un rendement de 48%. Cette réaction, dite de Sommelet, permet d'oxyder le dérivé mono-bromé **3** en aldéhyde **5**, alors que **4** n'est qu'hydrolysé pour conduire lui aussi au composé **5**.

B. Préparation du [18,6]-éther-couronne-benzaldéhyde.

Cet aldéhyde s'obtient en deux étapes (Figure I. 9). La première est la protection du penta-éthylène-glycol par le groupement tosyle, bon groupe partant. La seconde étape est la substitution nucléophile du 3,4-dihydroxy-benzaldéhyde sur le penta-éthylène-glycol ditosylé **10**, avec formation du cycle éther-couronne pour obtenir le [18,6]-éther-couronne-benzaldéhyde **11**.

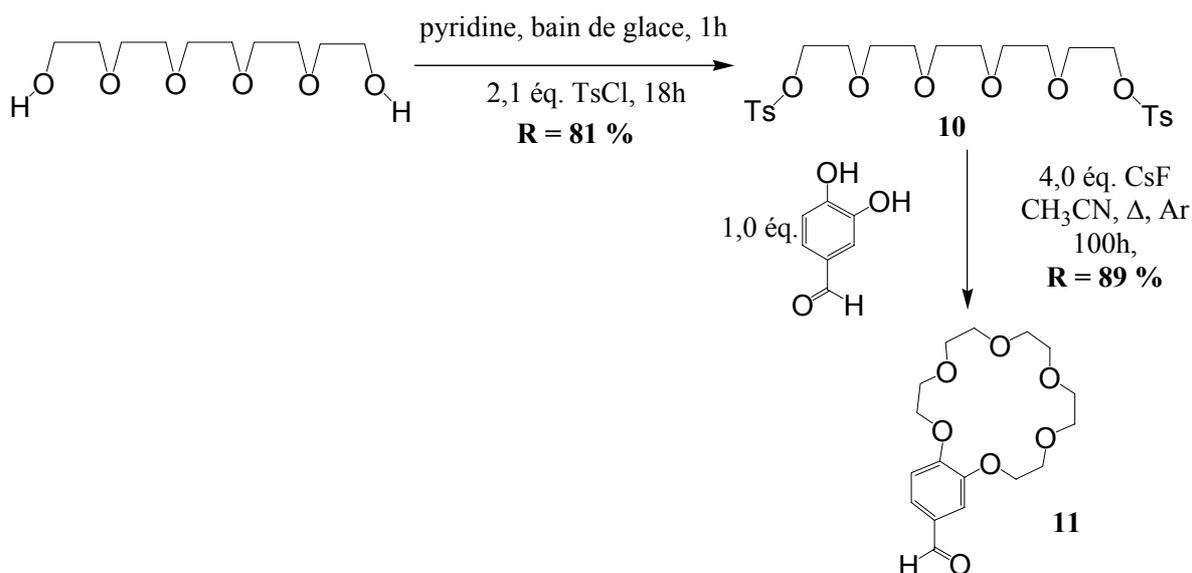


Figure I. 9. Synth\u00e8se de l'ad\u00e9hyde [18,6]-\u00e9ther-couronne B (**11**).

La protection du penta-\u00e9thyl\u00e8ne glycol se fait avec 2,2 \u00e9quivalents de chlorure de *p*-tolu\u00e8ne-sulfonyle, dans la pyridine, \u00e0 froid. Apr\u00e8s 18h d'agitation, la solution est lav\u00e9e. Apr\u00e8s \u00e9vaporation du solvant, l'huile brune-jaune est purifi\u00e9e par chromatographie sur colonne de silice. Le penta-\u00e9thyl\u00e8ne glycol ditosyl\u00e9 **10** est alors obtenu avec un rendement de 78%

La seconde \u00e9tape se fait dans le CH₃CN, en pr\u00e9sence de 4 \u00e9quivalents de CsF. Celui-ci d\u00e9protonne le 3,4-dihydroxy-benzald\u00e9hyde. Le double alcoolate ainsi obtenu, nucl\u00e9ophile, va alors se substituer aux tosylates du penta-\u00e9thyl\u00e8ne-glycol. La r\u00e9action se fait sous chauffage \u00e0 reflux, pendant 6 jours, en solution dilu\u00e9e, ce qui permet la cyclisation. Le [18,6]-\u00e9ther-couronne-benzald\u00e9hyde **11** est alors obtenu avec un rendement de 89%, apr\u00e8s filtration, lavage et chromatographie sur colonne de silice. L'huile jaune cristallise au r\u00e9frig\u00e9rateur.

3. Synthèse et caractérisation de la porphyrine A₃B [18,6]-éther-couronne.

A. Synthèse de la porphyrine A₃B mono-éther-couronne 12.

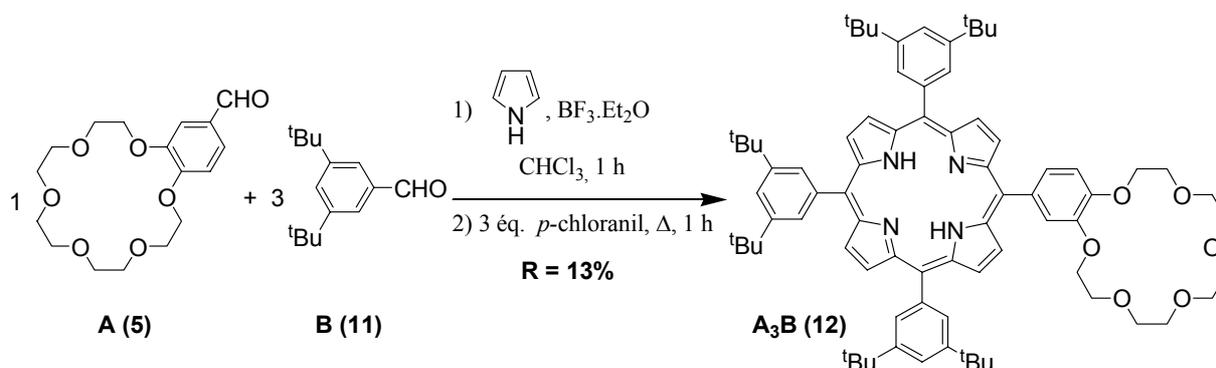


Figure I. 10. Synthèse de la porphyrine A₃B mono-éther-couronne 12.

Cette porphyrine est synthétisée par condensation de trois équivalents de l'aldéhyde 3,5-di-*tert*-butyl-benzaldéhyde **5**, avec un équivalent de l'aldéhyde [18,6]-éther-couronne-benzaldéhyde **11**, et quatre équivalents de pyrrole. Cette réaction, effectuée selon les conditions de Lindsey, se fait dans du chloroforme, avec une concentration de 10⁻² M pour les aldéhydes, ainsi que pour le pyrrole. Le tout est catalysé par du BF₃·OEt₂ à une concentration de 3,3·10⁻³ M. La condensation à lieu pendant 1h, sous argon, avant l'ajout de trois équivalents de *p*-chloranil par rapport à la porphyrine désirée. Cette seconde étape d'oxydation se fait sous chauffage à reflux, pendant 1h30 (Figure I. 10).

En mélangeant deux aldéhydes différents, du fait des diverses combinaisons, il se forme six porphyrines distinctes, en plus des polymères. Après évaporation du solvant, le brut est donc purifié plusieurs fois, par chromatographie sur colonne de silice, pour permettre d'isoler la porphyrine de type A₃B mono-[18,6]-éther-couronne **12** nous intéressant avec un rendement de 13%.

B. Caractérisation par spectroscopie ^1H -RMN du proton.

En spectroscopie RMN du proton, les porphyrines *méso*-tétra-substituées ont un profil caractéristique. En effet, les porphyrines sont des dérivés tétrapyrroliques cycliques et aromatiques. Leur squelette, plan, est formé de l'association de quatre cycles pyrroliques reliés par des ponts méthènes. Toutes les liaisons sont conjuguées et il y a au total 22 électrons π dont seuls 18 participent à l'aromaticité du cycle (Figure I. 11).^[115]

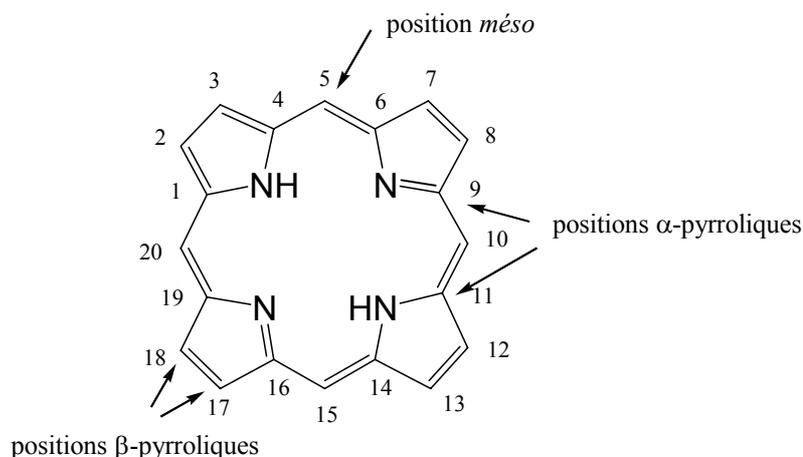


Figure I. 11. Squelette du noyau porphyrinique et diverses positions des protons

Il y a trois types distincts de protons, les protons situés en position *méso*, ceux en position β -pyrrolique et les protons de cœur. Les positions *méso* sont en général occupées par des substituants de la porphyrine, comme des groupements aryles, ils sont donc inexistantes. Pour les protons en position β -pyrrolique, ils permettent de déterminer la symétrie de la molécule, du fait de leur équivalence chimique ou non. Seuls les 2 protons β -pyrroliques d'une même unité pyrrolique ont une constante de couplage non nulle. On observe ainsi comme signaux en ^1H -RMN, soit des doublets, soit des singulets, en cas d'équivalence. Comme les protons sont localisés en dehors du cône de blindage, ils sont fortement déblindés. Leurs signaux se situent alors entre 8,5 et 9,5 ppm.

La dernière position possible pour des protons est celle des protons de cœur, dans le cas d'une porphyrine base-libre. Sur les quatre atomes centraux d'azote, seuls deux sont porteurs d'un atome d'hydrogène. Il y a échange constant entre les quatre atomes. Il en résulte un pic large en ^1H -RMN. De plus, ces deux protons sont situés dans le cône de blindage, le signal en

est fortement blindé et se situe entre - 2,5 et -3,0 ppm. Ce signal est caractéristique d'une porphyrine base-libre.

Concernant les autres protons, situés sur les substituants du noyau aromatique de la porphyrine, leurs signaux sont également caractéristiques. Ainsi, dans le cas de nos porphyrines *méso*-substituées par des groupements phényles, les signaux correspondants aux protons, situés en position *mé*ta, *para* et *ortho* de ces derniers, sont situés entre 7,0 et 9,0 ppm. Ceci est dû à la proximité de la porphyrine entraînant leur déblindage. Les déplacements chimiques des protons situés sur les chaînes aliphatiques liées aux phényles se situent entre 1,0 et 5,0 ppm.

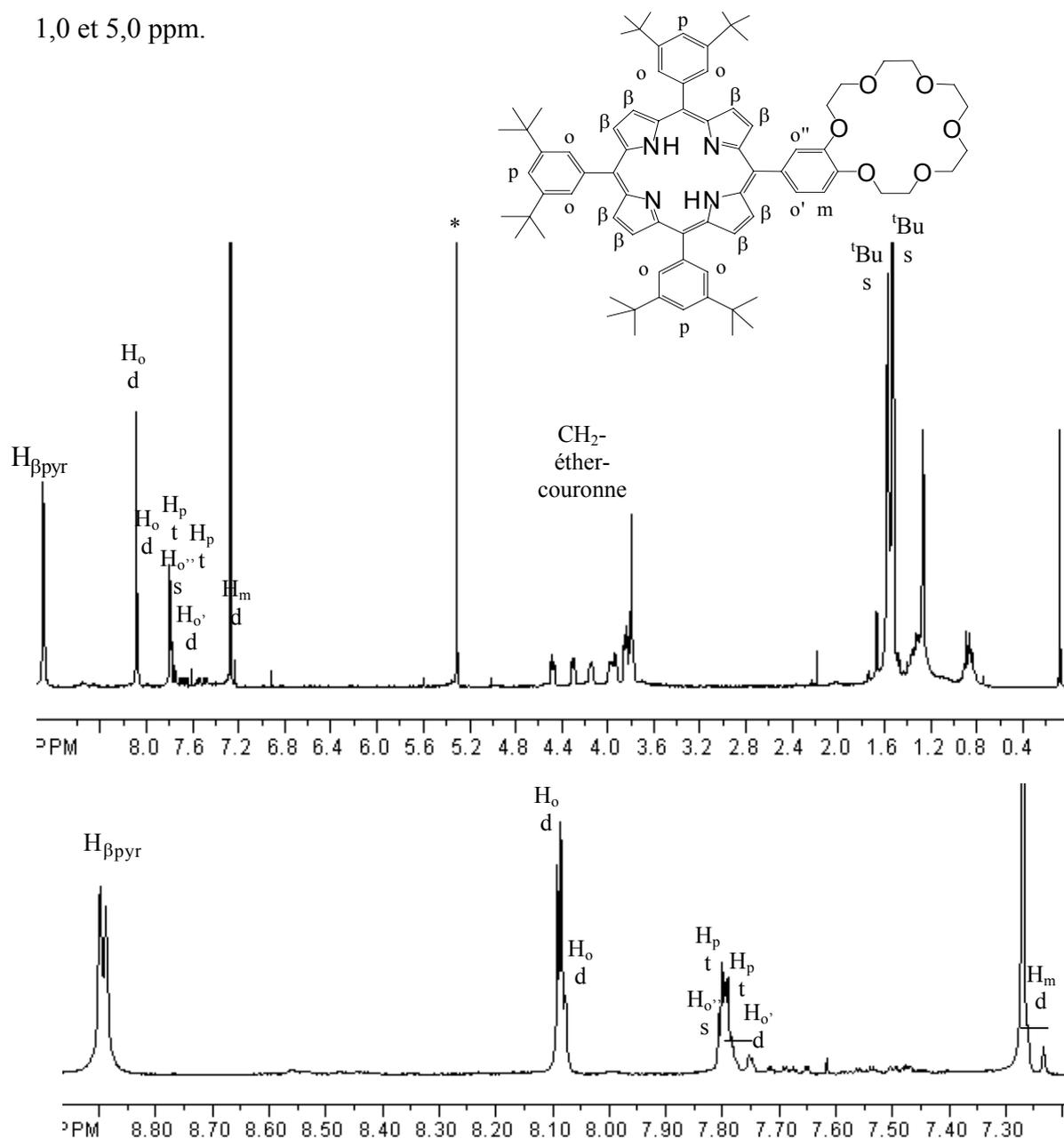


Figure I. 12. Spectre ^1H -RMN de la porphyrine A_3B base-libre

Le profil type d'une porphyrine A₃B pour les protons β-pyrroliques est un singulet intégrant pour quatre protons ainsi que deux doublets intégrant chacun pour deux protons, or ici il y a probablement superposition de ces signaux. Concernant les autres pics, on observe bien tous les pics attendus, avec la bonne intégration. Les signaux correspondant aux -CH₂ de l'éther-couronne sont des multiplets ainsi qu'un singulet. Leur intégration correspond bien aux 20 protons attendus (Figure I. 12).

C. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Les porphyrines sont des chromophores, c'est à dire qu'elles absorbent la lumière visible mais elles sont également capables d'absorber dans le proche UV. Elles possèdent donc des bandes d'absorption, dues à des transitions π - π^* situées dans ce large domaine d'absorbance. Il y a deux types de transition (d'après la nomenclature de Platt) : ^[116]

- *la bande de Soret ou bande B(0,0)* : elle est localisée entre 380 et 420 nm, soit à la frontière du domaine du proche UV et du visible. Elle correspond à une *transition permise de l'état fondamental vers le deuxième état excité singulet*. Le coefficient d'extinction molaire ϵ pour cette transition est de l'ordre de 10^5 M⁻¹/cm.

- *les bandes Q* : elles sont situées dans le visible, entre 500 nm et 700 nm et sont responsables de la coloration intense de ces molécules. Elles correspondent à une *transition permise de l'état fondamental vers le premier état excité singulet*. Leur coefficient d'extinction molaire ϵ , propre à chacune des bandes, est de l'ordre de 10^4 M⁻¹/cm. Elles sont donc moins intenses que la bande de Soret. Leur nombre est fonction de la métallation ou non de la porphyrine. Pour une porphyrine base-libre, de symétrie D_{2h}, ces transitions polarisées sont au nombre de quatre, on observe ainsi quatre bandes Q caractéristiques. Tandis que pour une porphyrine métallée, de symétrie D_{4h}, les transitions dipolaires, dans les directions x et y sont équivalentes, les composantes μ_x et μ_y du moment dipolaire sont identiques. On a donc un seul type de transition Q. Cependant, on peut observer deux bandes d'absorption distinctes correspondant aux harmoniques vibrationnelles Q(0,0) et Q(1,0). Ainsi, les porphyrines métallées aux Zn(II) présentent deux bandes Q caractéristiques.

Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine de type A₃B mono-éther-couronne [18,6]. La mesure a été faite à température ambiante, dans du dichlorométhane.

Pour déterminer les coefficients d'extinction molaire ϵ de chacune des bandes nous avons utilisé la loi de Lambert-Beer :

$$A = \epsilon.l.c \text{ où } A = \log (I/I_0) \text{ avec :}$$

- A : Absorbance ou Densité Optique (DO) (sans unité)
- I₀ : intensité incidente de la lumière
- I : intensité de la lumière après la traversée de l'échantillon
- ϵ : coefficient d'extinction molaire en l.mol⁻¹.cm⁻¹ ou M⁻¹/cm
- l : longueur de la cuve en cm (fixée à 1 cm)
- c : concentration molaire de l'espèce en solution en mol/l

Cette loi possède un domaine de validité restreint, compris entre 0,1 et 1,5. En dehors de ce domaine, l'erreur commise est grande. ϵ est fonction de chaque bande et de chaque molécule, il s'agit d'une propriété intrinsèque. l est fixe. Donc pour être compris dans le domaine de validité de cette loi, il faut agir sur la concentration de l'espèce en solution.

Des solutions de concentration $4,4 \times 10^{-6}$ M et 10×10^{-5} M ont été préparées pour l'enregistrement des spectres UV-visible de la porphyrine A₃B **12** (Figure I. 13) et la détermination des coefficients d'extinction molaire de la bande de Soret et des bandes Q. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau I. 1. Le spectre de la porphyrine A₃B mono-éthère-couronne présente le profil type d'une porphyrine base-libre avec quatre bandes Q.

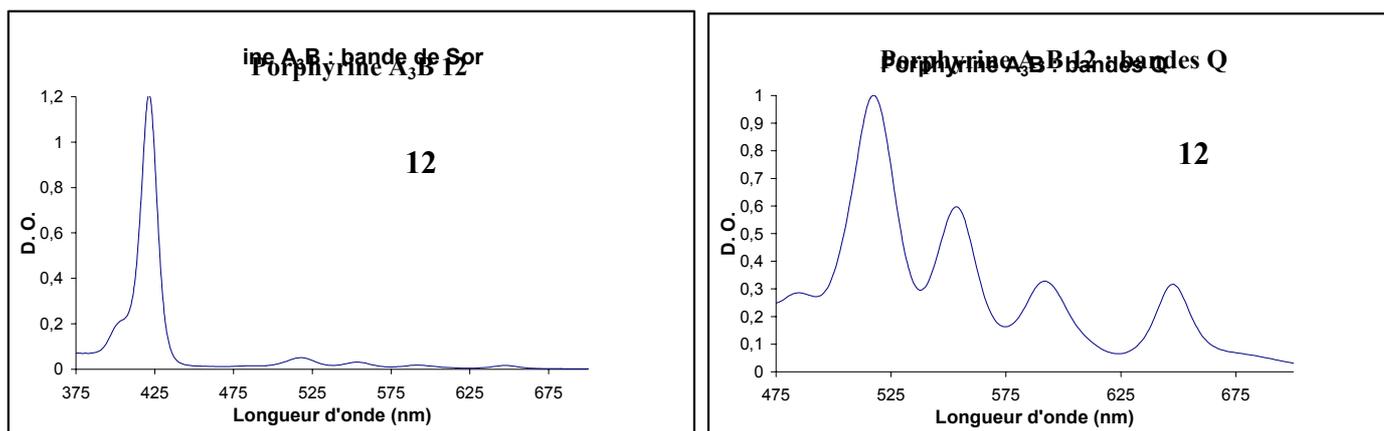


Figure I. 13. Spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine A₃B **12**.

λ max (nm)	ϵ (M ⁻¹ /cm)
421	277 200
517	10 000
553	6 000
592	3 300
648	3 200

Tableau I. 1. Coefficients d'extinction molaire de la porphyrine **12**.

III. SYSTEME AUTO-ASSEMBLE PORPHYRINE / ETHER-COURONNE 12/C₆₀ : DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'ASSOCIATION

1. Etudes par spectroscopie ¹H-RMN.

Afin de déterminer la constante d'association de ce complexe, obtenu par auto-assemblage en solution, nous avons réalisé des études de spectroscopie ¹H-RMN, dans du CDCl₃ à 298 K. Les deux espèces sont parfaitement solubles.

Dans un premier temps, un dosage du dérivé du C₆₀ par des quantités croissantes de benzo-[18,6] éther-couronne a été réalisé (voir spectre ¹H-RMN à la Figure I. 14).

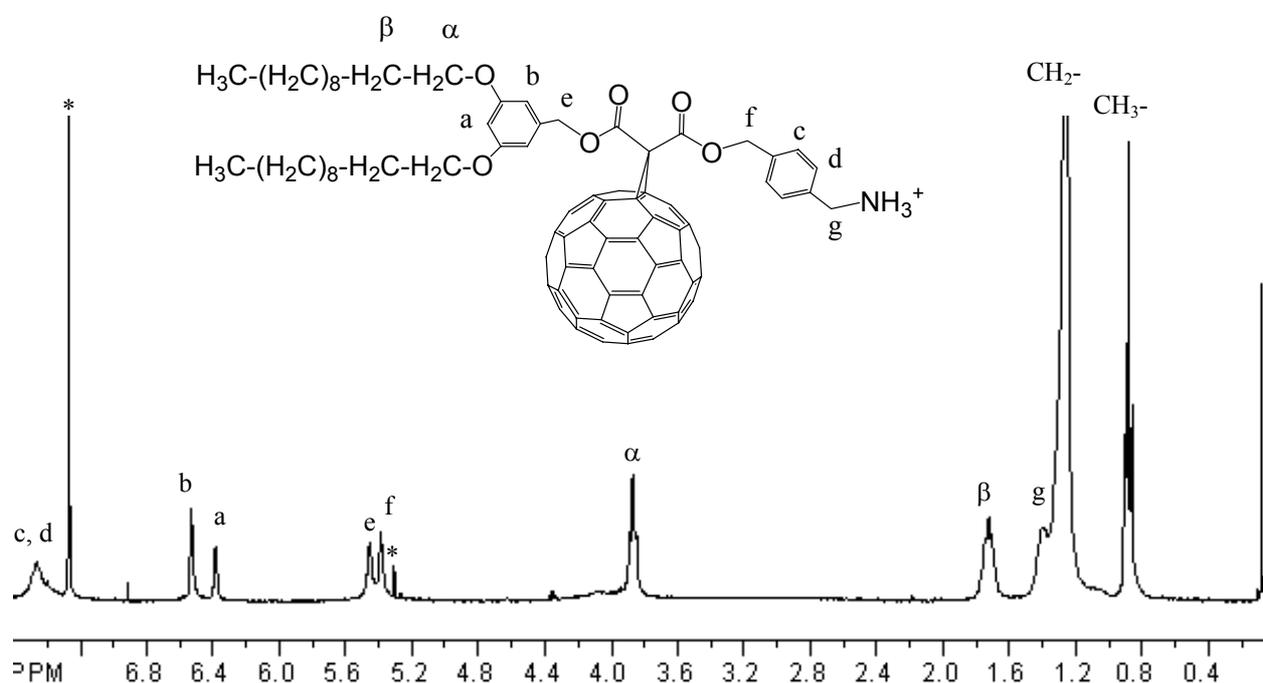


Figure I. 14. Spectre ¹H-RMN du dérivé du C₆₀ dans le CDCl₃.

Les protons c et d correspondent aux protons aromatiques du phényle portant l'ammonium, ils sont donc très déblindés, avec $\delta = 7,1$ ppm. Tandis que les protons a et b, également aromatiques mais situés sur le phényle portant les chaînes alkyles ont des déplacements chimiques plus habituels, avec $\delta = 6,4-6,5$ ppm. Les protons e et f sont des protons alkyles, situés entre une fonction carboxyle et une phényle, avec $\delta = 5,3-5,4$ ppm.

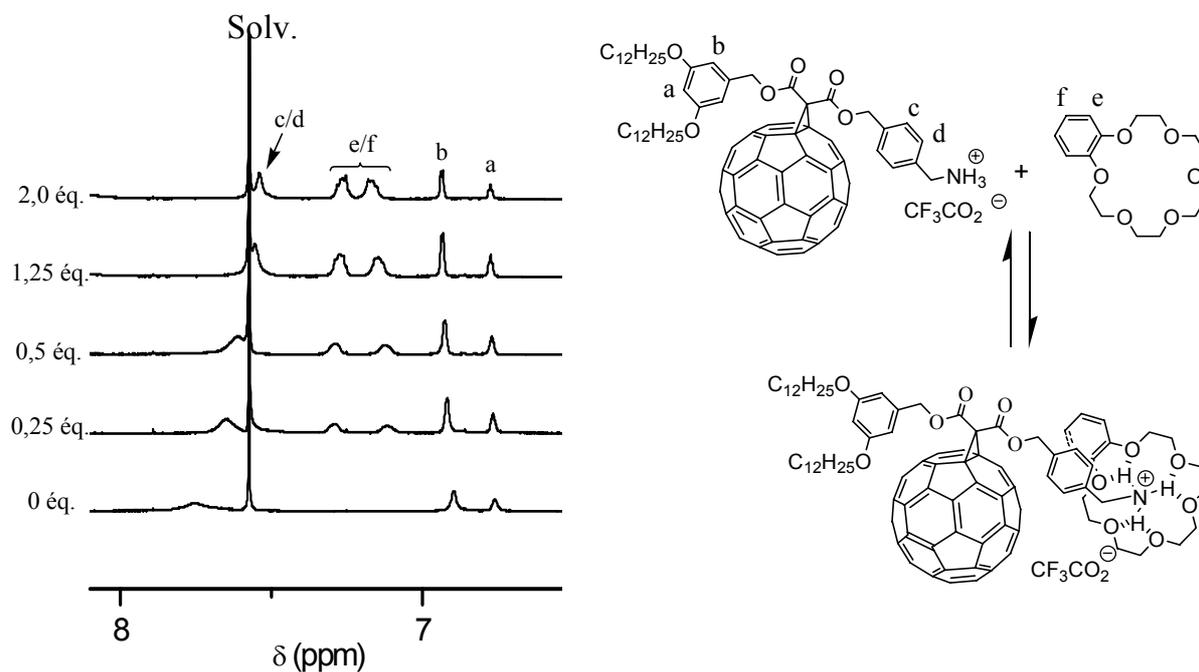


Figure I. 15. Dosage du dérivé du C₆₀ par le benzo-[18,6]-éther-couronne (de 0 à 2 équivalents).

Lors du dosage, on observe d'importants changements en ce qui concerne les déplacements chimiques, en particulier pour les protons aromatiques de la partie 4-(aminométhyl)benzyle du dérivé du C₆₀ (H_c et H_d) (Figure I. 15). Ceux-ci sont blindés. Ces changements proviennent de la complexation de l'ammonium par l'éther-couronne. En effet, d'après la structure proposée du complexe supramoléculaire, les protons aromatiques du dérivé de C₆₀ se retrouvent à proximité des protons aromatiques de l'éther-couronne.

La constante d'association du complexe 1/1, déterminée à partir des déplacements chimiques de H_b, est de $K_{\text{ass}} = 2100 \pm 100 \text{ M}^{-1}$ (soit un $\text{p}K_{\text{ass}}$ de 3,3). Ceci correspond à une énergie libre de Gibbs de complexation de $\Delta G^0 = -4,5 \text{ kcal/mol}$. Elle a été déterminée grâce au logiciel Associate 1.6, mis au point par le groupe de F. Diederich, de l'ETH de Zürich.

Après cette étude préliminaire, nous avons étudié le dosage de la porphyrine A₃B mono-éther-couronne **12** par le dérivé du C₆₀, également par spectroscopie ¹H-RMN, dans du CHCl₃, à 298 K (Figure I. 16).

Lors de ce dosage, on observe l'éclatement des signaux des protons β-pyrroliques, puis l'apparition d'autres signaux, plus blindés.

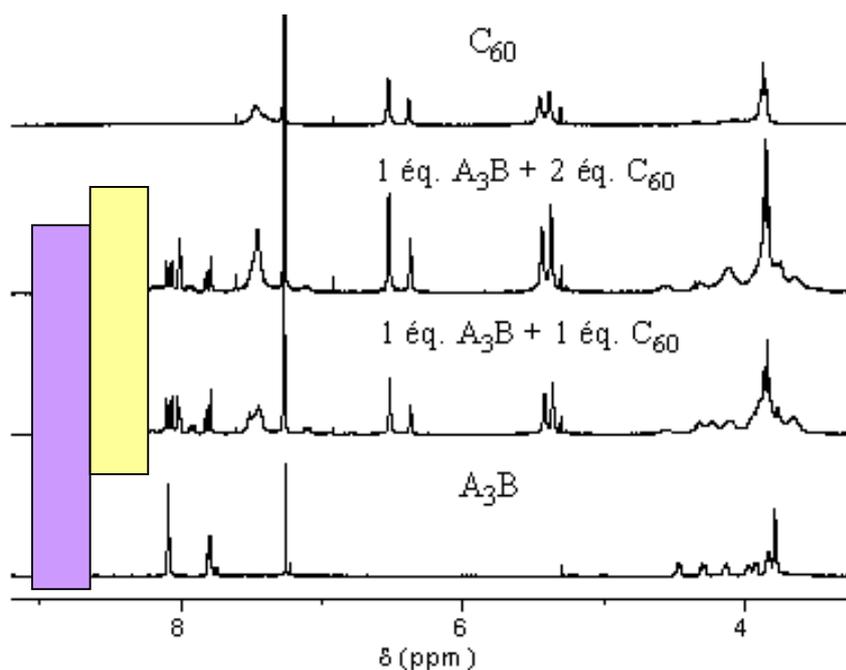
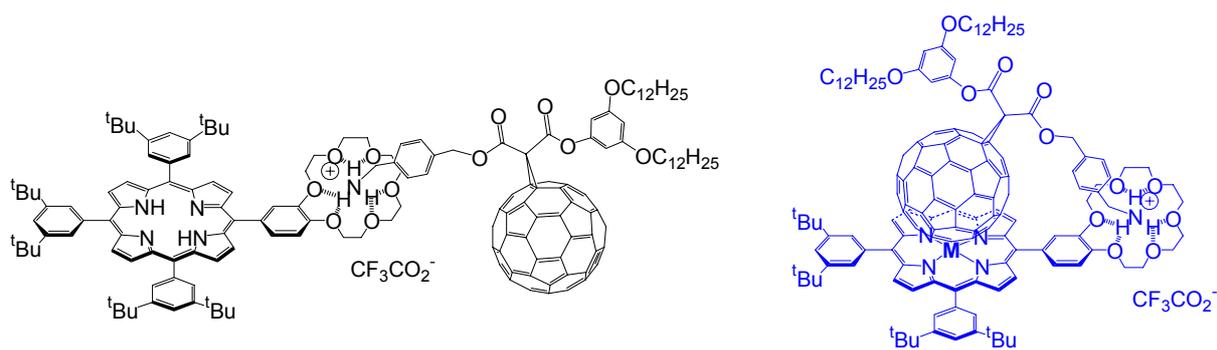


Figure I. 16. Gros plans des spectres ¹H-RMN de A₃B/C₆₀ (0/1, 1/1, 1/2 et 1/0)

Ces observations pourraient indiquer l'existence de deux conformères pour le complexe supramoléculaire (Figure I. 17). L'un est en échange rapide, par rapport à l'échelle de temps de la ¹H-RMN, tandis que l'autre est en échange lent. D'un côté, l'association initiale entre l'ammonium et l'éther-couronne, par liaisons hydrogène, conduit à un conformère A, responsable de l'éclatement des signaux des protons β-pyrroliques. De l'autre côté, les nouveaux signaux β-pyrroliques blindés correspondent au conformère B. Le blindage important de ceux-ci peut s'expliquer par la proximité de la sphère de C₆₀ par rapport au plan de la porphyrine. Ceci est rendu possible par des interactions π-π importantes entre la porphyrine et le fullérène. En effet, de nombreux exemples de tels systèmes, à l'état solide, ont déjà été observés.^[25, 36]



1^{er} conformère : **A**

2nd conformère : **B**

Figure I. 17. Complexe A₃B/C₆₀ : conformère **A** étendu et conformère **B** replié.

Afin de déterminer la constante d'association de ce complexe supramoléculaire, nous avons procédé à un dosage par spectroscopie de fluorescence.

2. Etudes par fluorimétrie.

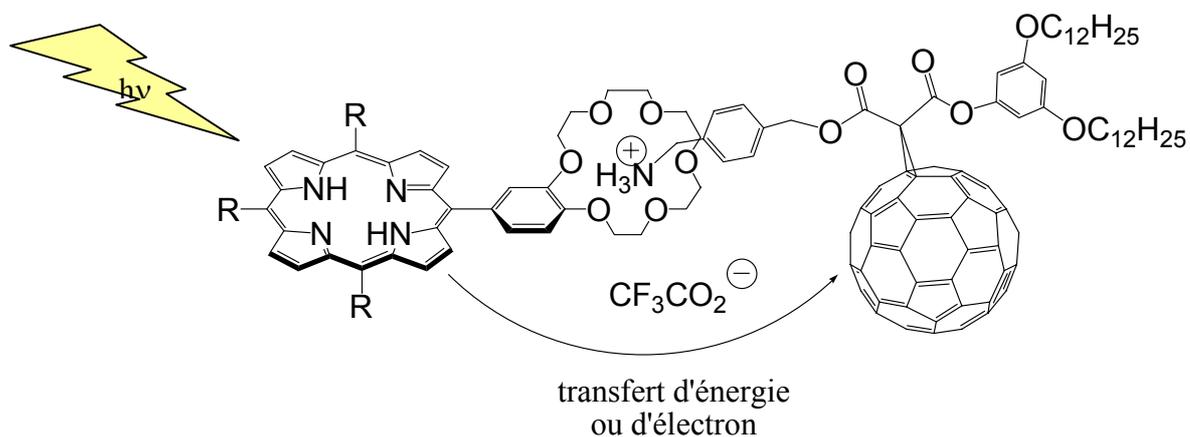


Figure I. 18. Schéma du complexe A₃B / C₆₀ avec transfert d'énergie ou d'électron après irradiation de la porphyrine.

Avant de réaliser le dosage fluorimétrique de la porphyrine A₃B mono-éther-couronne **12** par le dérivé du C₆₀, nous avons procédé à des mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible. Ceci a pour but de déterminer s'il y a un déplacement de la longueur d'onde d'absorption de la bande de Soret de la porphyrine lors de l'ajout de C₆₀. Effectivement, c'est le cas, la porphyrine seule possède un $\lambda_{\text{max}} = 421$ nm pour la bande de Soret, tandis qu'en ajoutant un large excès de C₆₀, il y a un déplacement vers le rouge de 6 nm ($\lambda_{\text{max}} = 427$ nm). Ceci prouve bien qu'il y a des interactions π - π intramoléculaires entre les deux chromophores au sein du complexe supramoléculaire.^[34] Dans le cadre des études par spectroscopie de fluorescence, on excitera les molécules à la longueur d'onde du point isobestique, soit à $\lambda_{\text{max}} = 424$ nm.

En spectroscopie de fluorescence, en excitant la porphyrine à la longueur d'onde d'absorption de sa bande de Soret, celle-ci va absorber l'énergie lumineuse puis fluorescer. En présence de C₆₀ dans le milieu, celui-ci va alors absorber une partie de l'énergie émise. Il faut tenir compte de ce phénomène lors de la caractérisation d'un éventuel piégeage de la fluorescence de la porphyrine. C'est ce piégeage que nous voulons pouvoir mesurer, par ajout de quantités croissantes de dérivé du C₆₀ à la porphyrine A₃B **12**. Ensuite, grâce à l'équation de Benesi-Hildebrand, nous allons pouvoir déterminer la constante d'association du complexe supramoléculaire porphyrine-C₆₀.

Pour pouvoir quantifier le piégeage de l'émission de la porphyrine par le C₆₀, il faut un mélange de référence. Un mélange 1/1 non associant entre une porphyrine et un dérivé de C₆₀ est choisi à cet effet. L'émission de ce mélange est inférieure à l'émission de la porphyrine seule car le C₆₀ présent en solution absorbe une partie de la lumière émise par la porphyrine.

Pour cela, nous avons donc étudié le piégeage entre la porphyrine **12** et un dérivé du C₆₀ protégé (au lieu d'avoir l'ammonium, on a une fonction Boc) empêchant la complexation ammonium/éther-couronne. D'autre part, on va également rompre le complexe formé par la porphyrine **12** et le dérivé du C₆₀, par ajout d'une base, la DBU, qui va déprotonner l'ammonium, rendant impossible toute association par liaisons hydrogène (Figure I. 19).

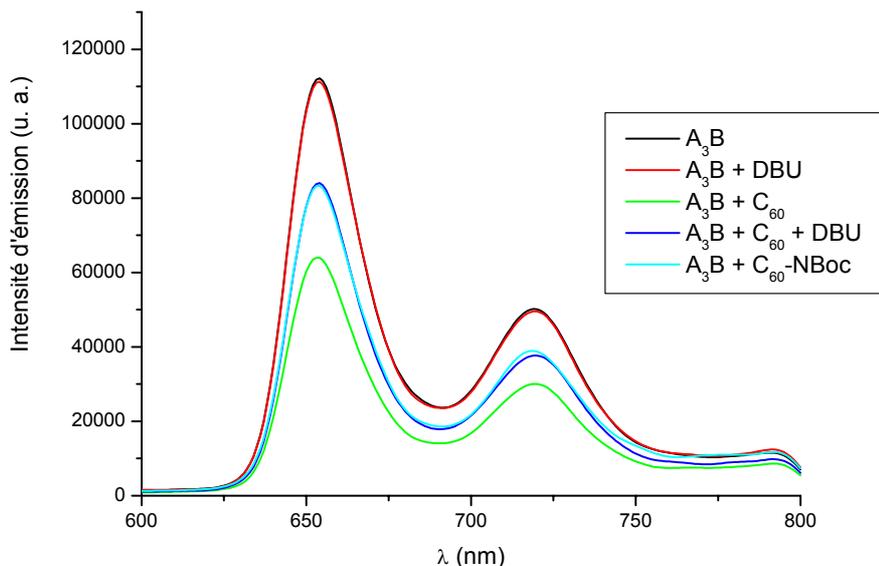


Figure I. 19. Spectres d'émission de la porphyrine A_3B en présence de C_{60} , C_{60} -NBoc, avec ou sans DBU, dans le CH_2Cl_2 , à température ambiante.

On observe une diminution de 23% de l'émission de la porphyrine qui est donc fortement piégée par l'ajout du dérivé du C_{60} . Par ajout de base DBU, celle-ci n'est pas intégralement récupérée, mais correspond alors à celle du mélange non-associant porphyrine et C_{60} protégé par le Boc qui constitue la solution référence. Au sein du complexe supramoléculaire, l'émission de la porphyrine est piégée, par rapport au mélange non-associant.

Pour déterminer la constante d'association du complexe supramoléculaire, il faut ajouter des quantités croissantes de C_{60} à une solution de porphyrine **12**.

Ainsi, pour le dosage par spectroscopie de fluorescence, dans le CH_2Cl_2 , à température ambiante, on a ajouté 1, 5, 10, 20, 40, 50 et 100 équivalents du dérivé de C_{60} à une solution de porphyrine de concentration $2,5 \cdot 10^{-7}$ M (Figure I. 20).

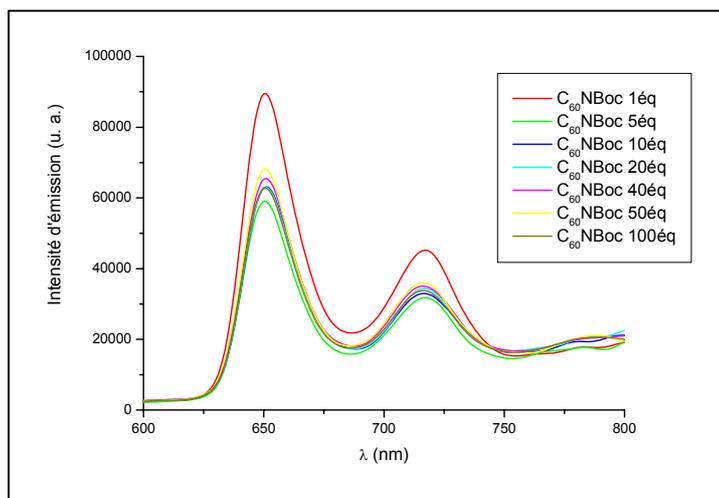
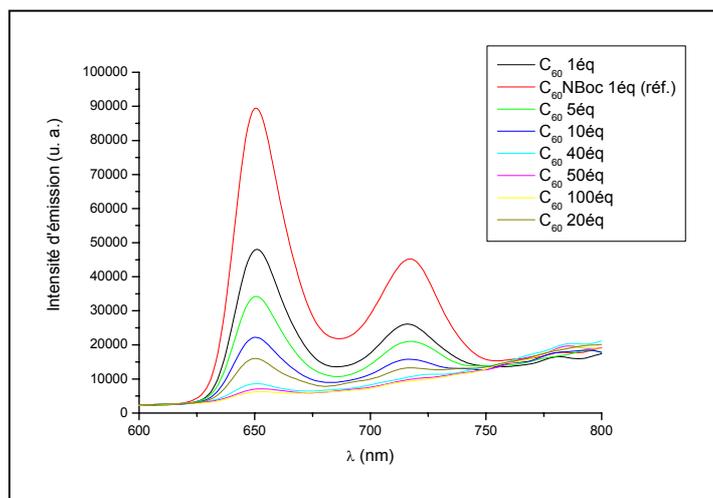
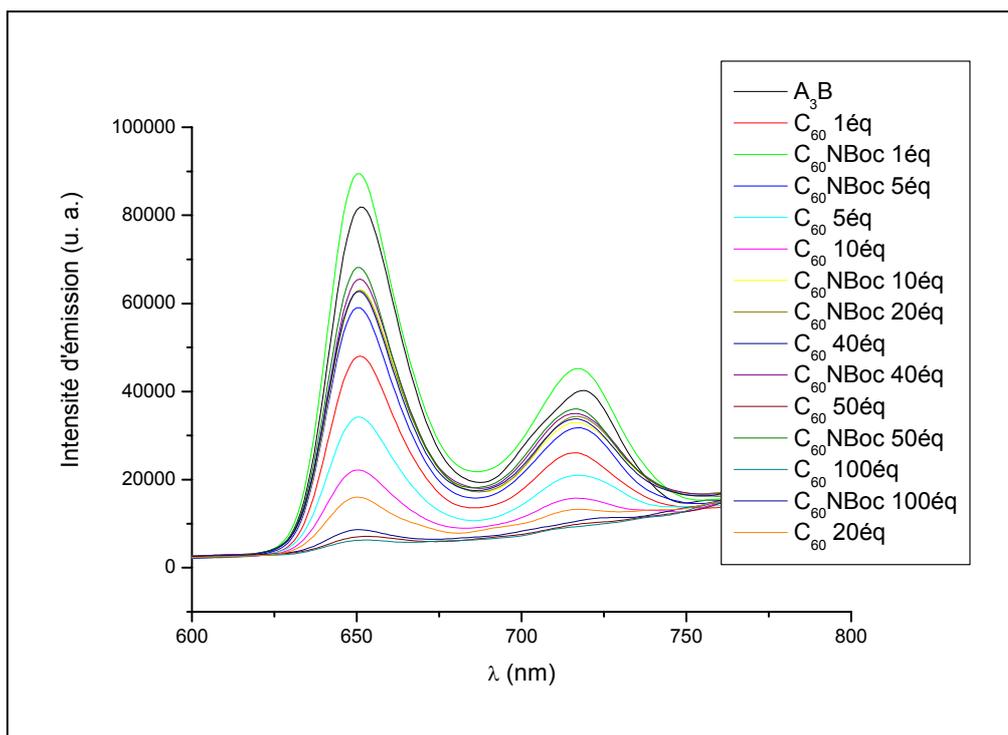


Figure I. 20. Dosage de la porphyrine A₃B par le C₆₀, dans le CH₂Cl₂, à température ambiante (de 0 à 100 équivalents de C₆₀ ou C₆₀-NBoc).

En appliquant l'équation de Benesi-Hildebrand à cette étude, nous pouvons alors déterminer la constante d'association.

$$I/\Delta I = I/A + I/A * 1/K_{\text{ass}} * 1/[C_{60}] \text{ avec}$$

I : intensité d'émission de la solution de référence A₃B / C₆₀-NBoc

ΔI : différence d'intensité d'émission entre la solution de référence et la solution de complexe A₃B / C₆₀

K_{ass} : constante d'association (M⁻¹)

A : constante associée à la différence de rendement quantique entre la solution du complexe et la solution de référence

[C₆₀] : concentration molaire de l'espèce C₆₀ (la concentration d'A₃B est constante)

En traçant $I/\Delta I = f(1/[C_{60}])$, on obtient une droite de type $y = a.x + b$, avec $y = I/\Delta I$, $x = 1/[C_{60}]$, $a = b/K_{\text{ass}}$, $b = I/A$ donc $K_{\text{ass}} = b/a$ (Figure I. 21).

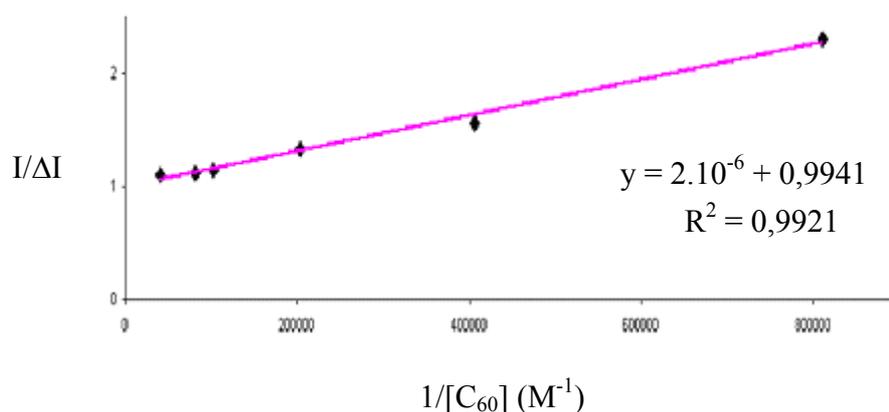


Figure I. 21. Variation de l'intensité d'émission de la porphyrine en fonction de l'inverse de la concentration du piègeur (C_{60} de 5 à 100 équivalents).

Ainsi, nous obtenons pour la constante d'association, $K_{\text{ass}} = 3,75 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, soit un $\text{p}K_{\text{ass}}$ de 5,6.

La constante d'association, déterminée grâce au logiciel Associate 1.6 (développé au laboratoire du Professeur. F. Diederich de l'ETH Zürich), est de $K_a = 868\,637 \pm 220\,917 \text{ M}^{-1}$ (soit un $\text{p}K_{\text{ass}}$ de 5,9). Ceci correspond à une énergie libre de Gibbs de complexation de $\Delta G^0 = -8,1 \text{ kcal/mol}$. (Figure I. 22)

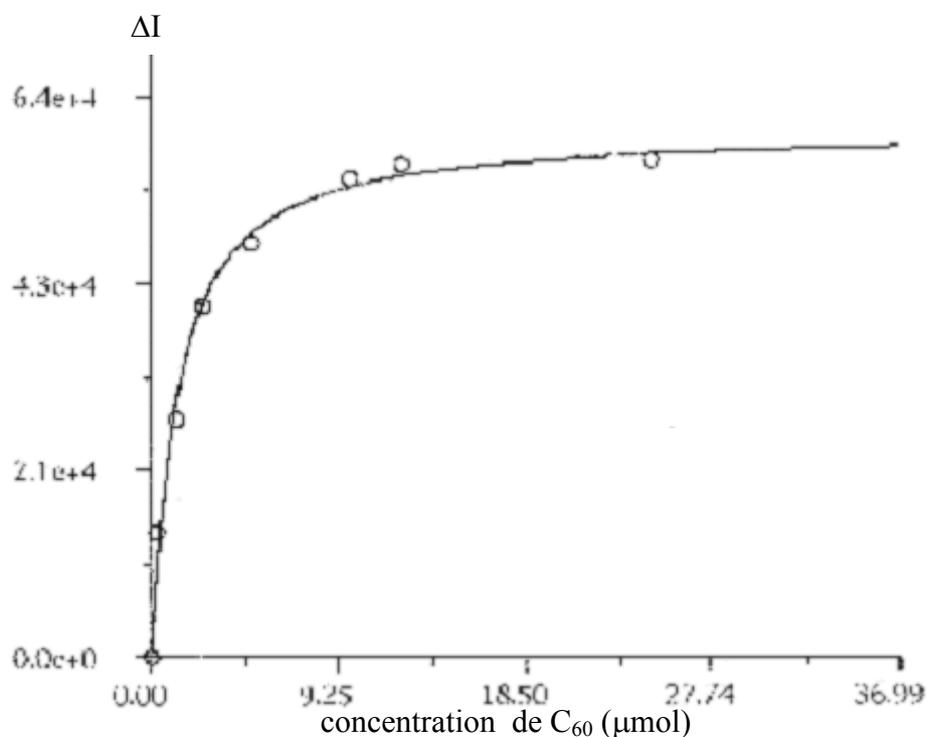


Figure I. 22. Courbe de dosage de la porphyrine A_3B par le C_{60} . (Associate 1.6)

Cette constante d'association est très grande pour un édifice supramoléculaire assemblé par simple liaisons hydrogène. Elle est presque supérieure de 3 ordres de grandeur par rapport au complexe C_{60} /benzo-[18,6]-éther-couronne. Celle-ci est beaucoup trop élevée pour une simple association par liaisons hydrogène entre un dérivé d'éther-couronne et un ammonium, et corrobore la présence d'interactions π fortes entre la porphyrine **12** et le dérivé du C_{60} .

3. Modélisation moléculaire.

Une modélisation moléculaire de notre complexe, par une méthode de calcul semi-empirique, a été réalisée par le Dr. Cyril Bourgogne du GMO (IPCMS, Strasbourg). La conformation suivante a été obtenue pour le complexe supramoléculaire (Figure I. 23) :

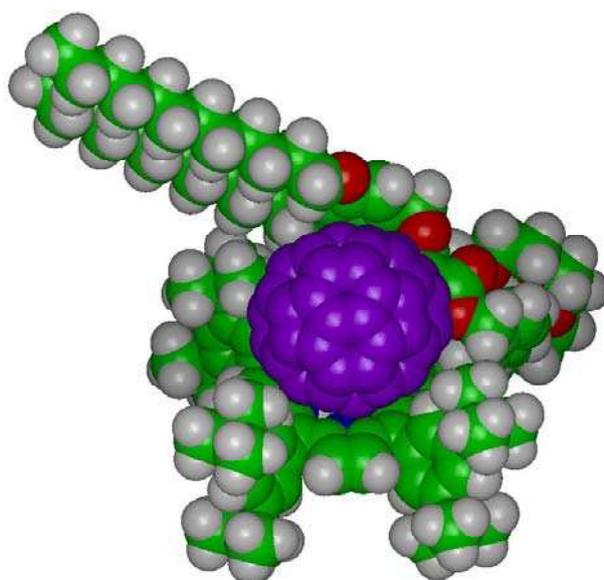


Figure I. 23. Modélisation moléculaire (logiciel Spartan, méthode semi-empirique, champs de force PM3).

Ces études de modélisation montrent qu'il y a possibilité pour le fullerène C_{60} de se mettre juste au-dessus du plan de la porphyrine. Les groupes *tert*-butyles de la porphyrine lui constituent une espèce de nid.

Ainsi, il y a deux types distincts d'interactions : la complexation par liaisons hydrogène ainsi que de fortes interactions π entre le macrocycle porphyrinique et le C_{60} .

4. Caractérisation par spectrométrie de masse.

Un échantillon du complexe 1/1 A_3B/C_{60} a été analysé en spectrométrie de masse suivant la méthode electrospray (ES-MS), applicable à de larges assemblages non-covalents, sans fragmentation des ions initiaux lors du passage en phase gazeuse. La molécule est mono-chargée, le contre-anion est le CF_3COO^- . La masse calculée pour le pic mono-chargé obtenu par perte du contre-anion est $m/z = 2587,2$ et la masse trouvée est $m/z = 2587,4$. Le complexe désiré a donc bien été obtenu (Figure I. 24).

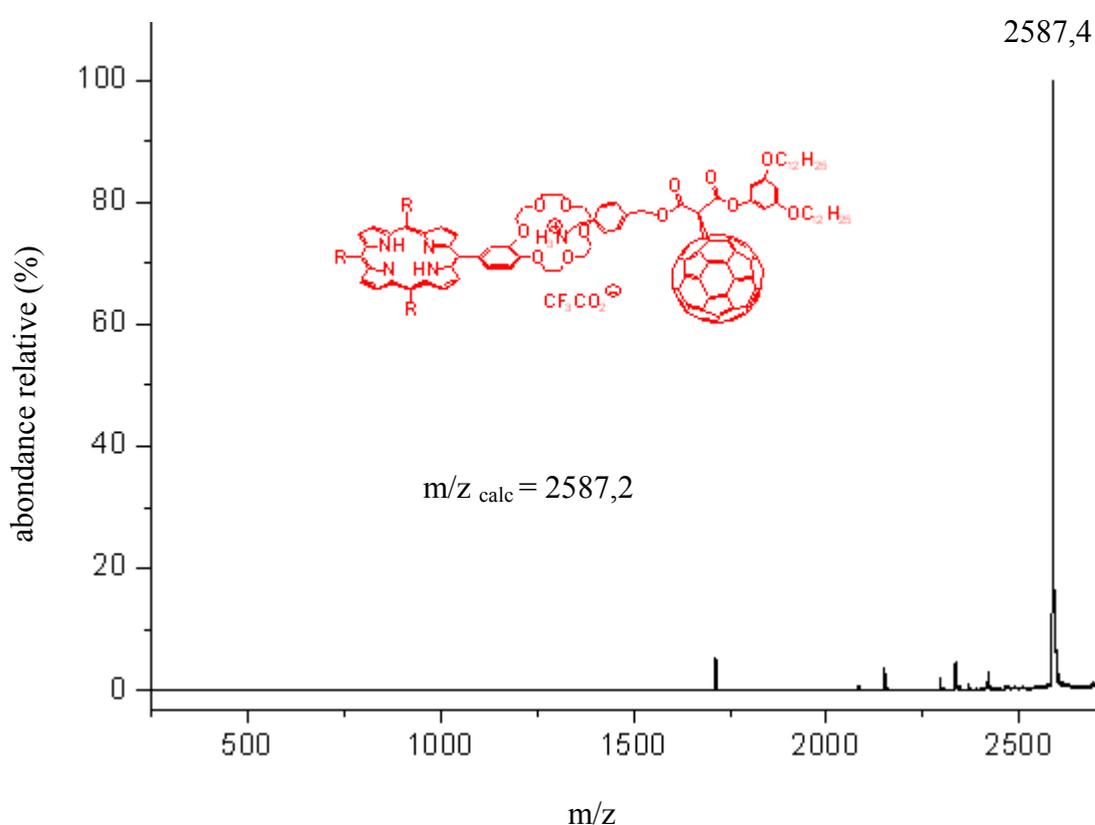


Figure I. 24. Spectre de masse ES-MS du complexe supramoléculaire A_3B/C_{60} .

IV. CONCLUSION.

Nous avons réalisé un nouvel édifice supramoléculaire associant une porphyrine possédant un [18,6]-éther-couronne avec un dérivé ammonium de fullerène C₆₀. La particularité est ici d'associer réversiblement les deux chromophores, en fonction du pH de la solution, l'auto-assemblage se faisant par des liaisons hydrogène. Par ajout d'une base à la solution, on supprime les liaisons hydrogène, le complexe est alors rompu.

Les études de dosage par spectroscopie ¹H-RMN et par spectroscopie de fluorescence ont permis de déterminer une constante d'association inhabituellement élevée pour ce genre d'association. Ceci s'explique par des interactions supplémentaires, intervenant en solution. Il s'agit d'interactions π - π entre la porphyrine **12** et la sphère de C₆₀, située juste au-dessus de son plan.

La modélisation moléculaire a permis de montrer que les 2 associations sont possibles en même temps, du fait de la longueur optimale de la chaîne reliant l'ammonium et le C₆₀. De plus, les groupements *tert*-butyles de la porphyrine **12** semblent former un nid à la sphère de C₆₀. Comme il s'agit d'espèces en solution, il s'agit d'équilibres. Dans un premier temps, les deux espèces s'associent par complexation par des liaisons hydrogène, puis le C₆₀ vient se placer juste au-dessus du plan de la porphyrine grâce aux interactions π - π . On a alors réalisé un bilboquet moléculaire (Figure I. 25).

En excitant sélectivement la porphyrine **12**, nous avons observé le piégeage de son émission par le C₆₀. Ceci est observé par spectroscopie de fluorescence (Figure I. 26). L'association porphyrine/C₆₀ étant très forte, il est alors possible d'observer un piégeage de la fluorescence de la porphyrine **12** par le fullerène même aux très faibles concentrations nécessaires aux études de fluorescence.

En conclusion, la formation de deux types distincts d'interactions pour notre complexe supramoléculaire, associant une porphyrine et un dérivé de C₆₀, permet d'observer un piégeage de l'émission de la porphyrine par le C₆₀. Le complexe supramoléculaire ainsi obtenu peut être facilement rompu, par addition d'une base à la solution, l'émission de la porphyrine **12** est alors récupérée.

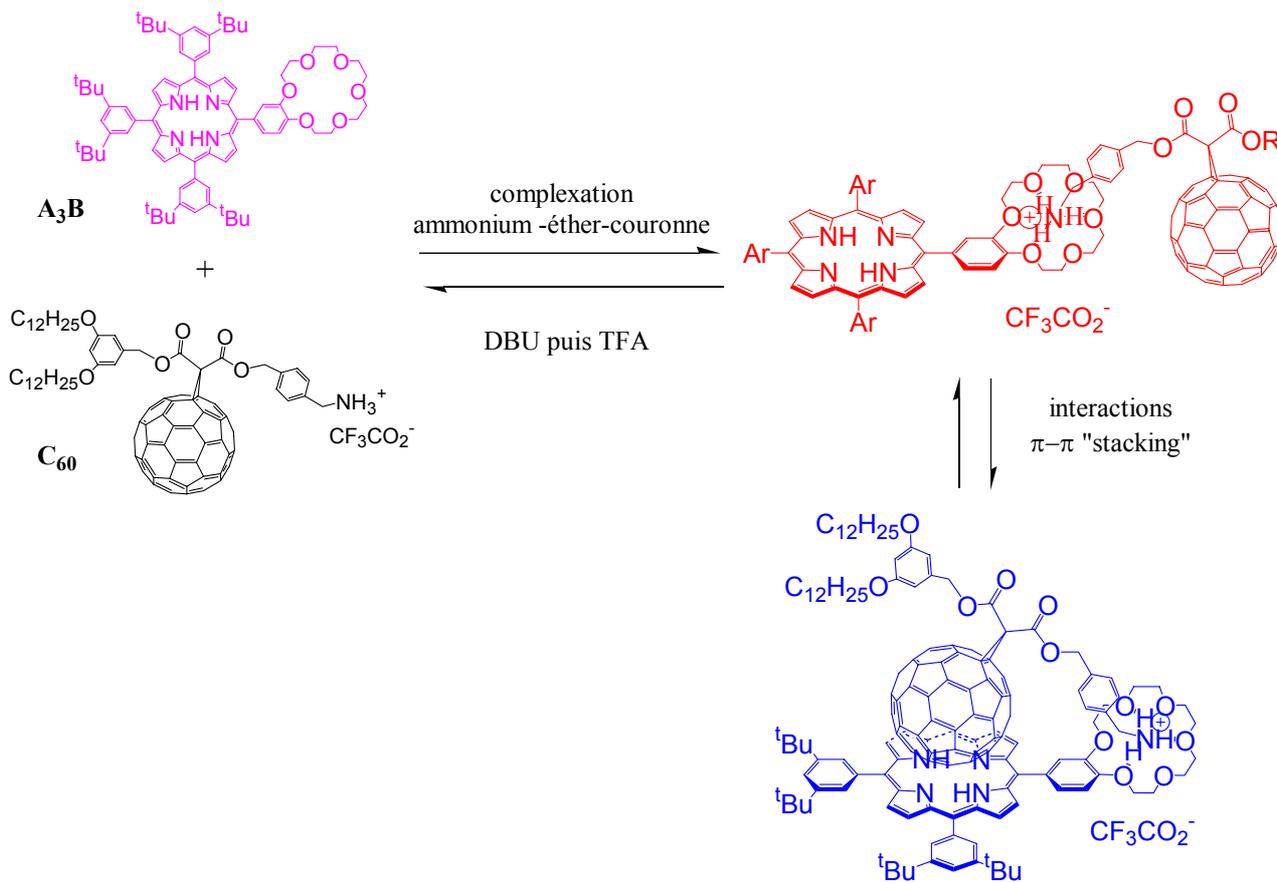


Figure I. 25. Equilibres en solution entre la porphyrine A₃B 12 et le C₆₀.

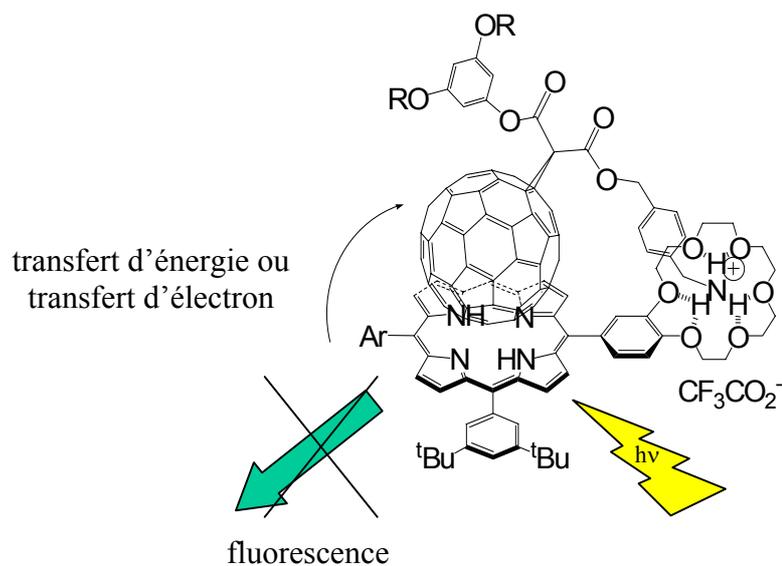


Figure I. 26. Schéma de transfert d'électron ou d'énergie pour le complexe A₃B/C₆₀ "replié".

Maintenant qu'un système porphyrine mono-[18,6]-éther-couronne/dérivé de C_{60} a été obtenu et que le piégeage de l'émission de la porphyrine par le C_{60} a été montré, nous allons augmenter le nombre de C_{60} associés à une seule porphyrine. Pour ceci, nous allons réaliser des porphyrines porteuses de deux [18,6]-éther-couronne. Il s'agit de porphyrines de type A_2B_2 qui devraient être capables de complexer deux dérivés de C_{60} en même temps. Le piégeage de l'émission de la porphyrine devrait ainsi être augmenté.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COMPLEXES PORPHYRINE DI-[18,6]- ETHER-COURONNE / C₆₀.

I. SYNTHESE ET ETUDES DE PORPHYRINES A₂B₂ DI-[18,6]-ETHER- COURONNE PORTEUSES DE DEUX GROUPEMENTS DI-*TERT*-BUTYL- PHENYLES ET DE LEURS COMPLEXES AVEC UN DERIVE DE C₆₀.

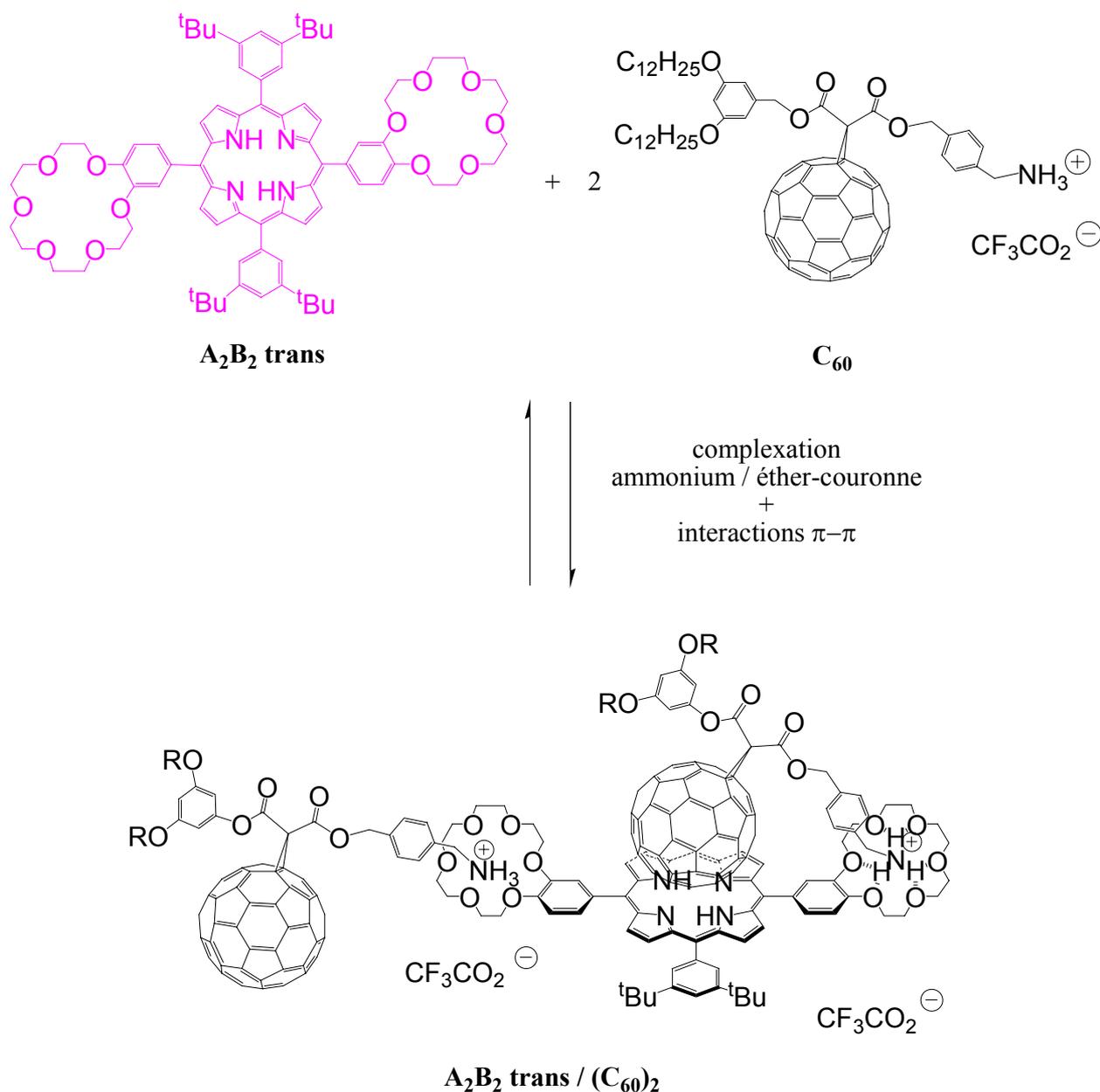


Figure II. 1. Complexe 1/2 A₂B₂ / C₆₀.

Pour synthétiser cette porphyrine de type A_2B_2 trans di-[18,6]-éther-couronne, nous n'utiliserons pas la méthode classique de Lindsey. En effet, en faisant réagir deux équivalents de di-*tert*-butyl-benzaldéhyde avec deux équivalents de [18,6]-éther-couronne benzaldéhyde et quatre équivalents de pyrrole, nous obtiendrons bien la porphyrine désirée, mais également toutes les autres porphyrines possibles.

Pour y remédier, J. S. Lindsey a développé une méthode de synthèse de porphyrines de type A_2B_2 trans. Cette méthode passe par la synthèse d'un dipyrrométhane substitué, puis après isolement et purification, celui-ci est mis à condenser en proportion équimolaire avec du benzaldéhyde (Figure II. 3). Après oxydation, la porphyrine A_2B_2 trans est la seule porphyrine obtenue, même s'il existe d'autres produits de réaction comme des polymères (Figure II. 4).

Une fois notre porphyrine de type A_2B_2 trans di-[18,6]-éther-couronne synthétisée, il ne reste plus qu'à étudier son association, en solution, avec le dérivé du C_{60} (Figure II. 1). Comme précédemment, nous utiliserons diverses méthodes spectroscopiques. Ici, la porphyrine devrait pouvoir complexer deux équivalents de C_{60} . Le piégeage de l'émission de la porphyrine, après excitation, devrait donc être encore plus important que dans le cas de la porphyrine de type A_3B associée avec un seul équivalent de C_{60} (Figure II. 2).

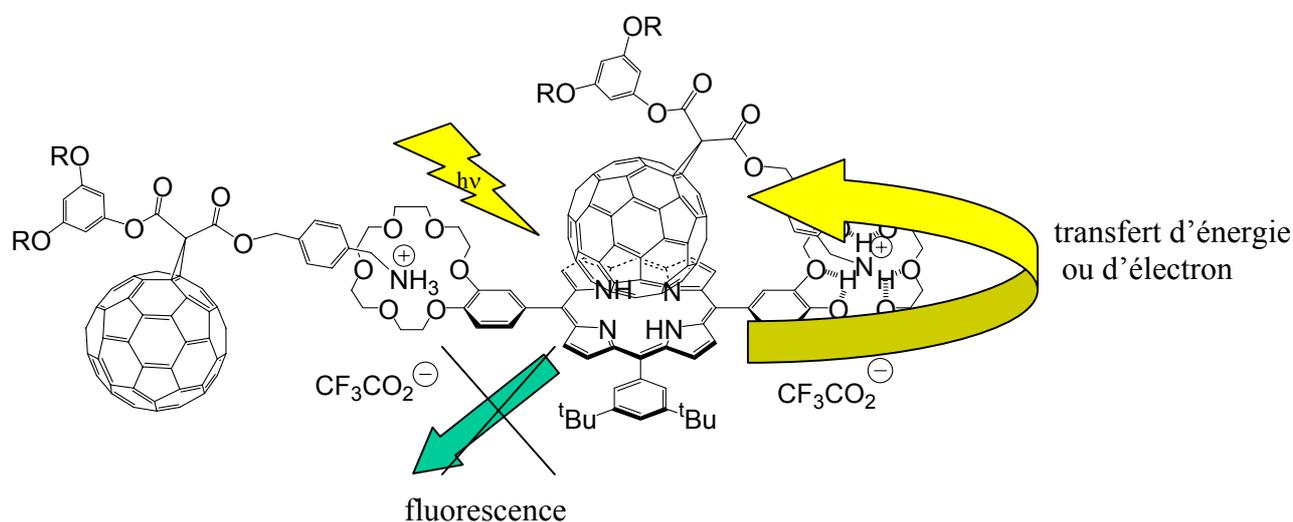


Figure II. 2. Piégeage de l'énergie dans le complexe 1/2 A_2B_2 trans / C_{60} .

1) SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU COMPLEXE 1/2 PORPHYRINE
 A_2B_2 TRANS DI-ETHER-COURONNE/(C_{60}).

A. Synthèse de la porphyrine A_2B_2 trans 14.

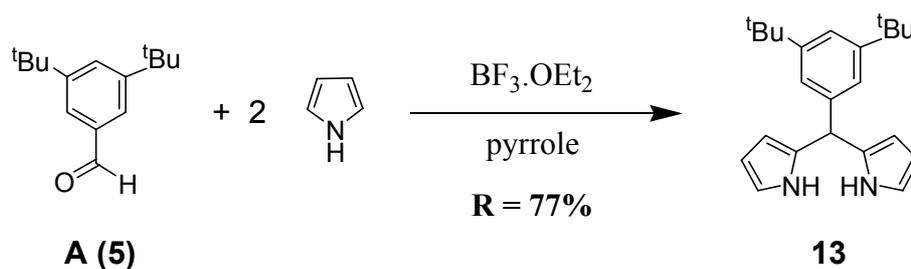


Figure II. 3. Synthèse du dipyrrométhane substitué 13.

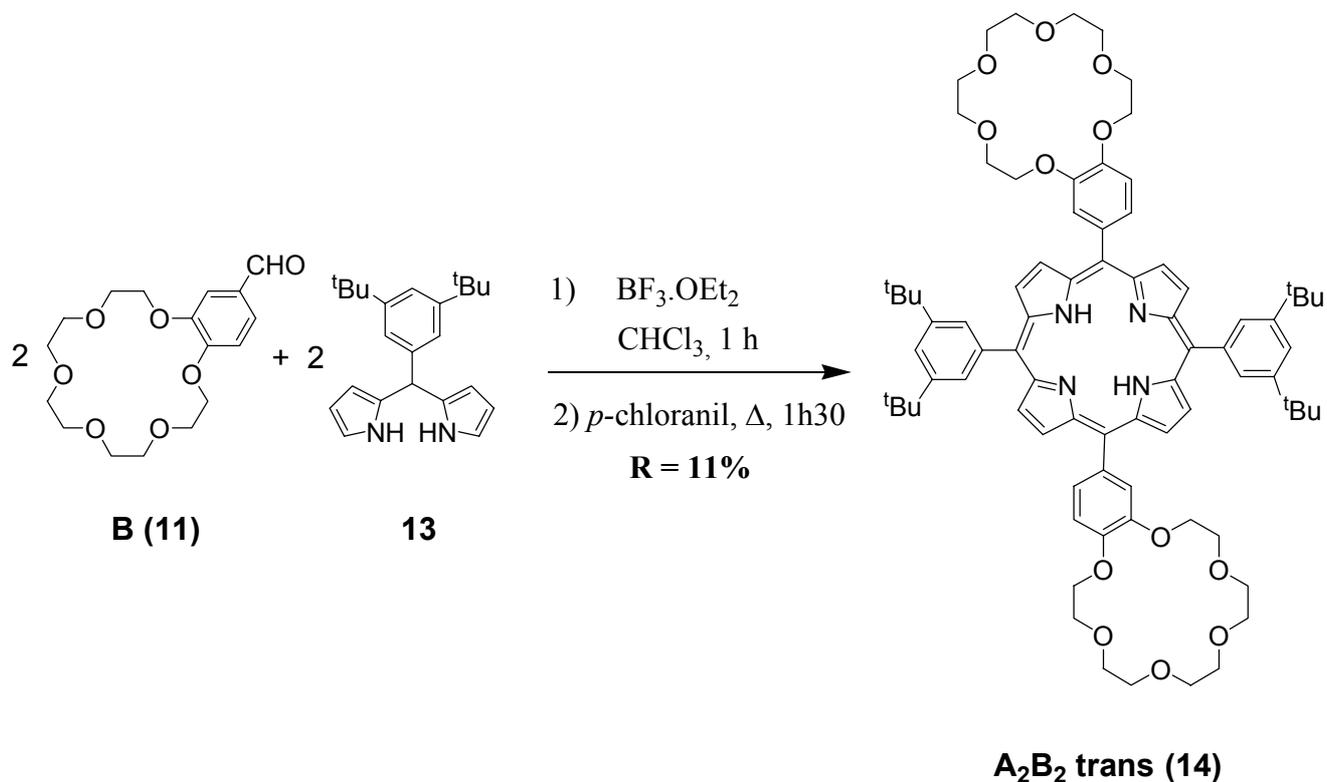


Figure II. 4. Synthèse de la porphyrine A_2B_2 trans 14 à partir du dipyrrométhane substitué.

a) Synthèse du dipyrrométhane substitué par le di-*tert*-butyl-phényle **13.**^[117]

Cette réaction de condensation de deux équivalents de pyrrole avec un équivalent de 3,5-di-*tert*-butyl-benzaldéhyde **5** se fait en présence de BF₃.OEt₂. Le pyrrole, quant à lui, est le solvant. La condensation se fait pendant deux heures, sous argon, avant traitement par une solution basique de soude à 0,1 M, pour neutraliser l'acide en excès. Le dipyrrométhane **13** est alors purifié par chromatographie sur colonne de silice. **13** est obtenu avec un rendement de 77% (Figure II. 3).

b) Synthèse de la porphyrine A₂B₂ trans **14.**^[117]

En mélangeant deux équivalents de 3,5-di-*tert*-butyl-benzaldéhyde et deux équivalents de [18,6]-éther-couronne benzaldéhyde avec quatre équivalents de pyrrole selon les conditions de Lindsey, on obtient un mélange de 6 porphyrines. En effet, jouer sur la stœchiométrie des réactifs n'influence que le rendement de chaque porphyrine sans empêcher la formation de celles non-désirées. Ainsi pour y remédier, un dipyrrométhane substitué par un groupement 3,5-di-*tert*-butyl-phényle ("A") est condensé avec l'aldéhyde B **11**. Cette méthode permet de ne synthétiser que la porphyrine A₂B₂ trans désirée, en plus des polymères, à l'exclusion de toute autre porphyrine (Figure II. 4).

La synthèse de la porphyrine A₂B₂ trans **14** se fait donc par condensation de deux équivalents du dipyrrométhane substitué par un groupement 3,5-di-*tert*-butyl-phényle "A" avec deux équivalents de [18,6]-éther-couronne benzaldéhyde **11**, dans du chloroforme, en présence de BF₃.OEt₂, en quantité catalytique. Ici, il n'y a pas de pyrrole, vu qu'il est déjà présent au sein du dipyrrométhane. La condensation se fait pendant une heure, avant oxydation par le *p*-chloranil à reflux pendant 1h30. Après évaporation du solvant, la porphyrine de type A₂B₂ trans **14** est séparée des polymères obtenus. **14** est isolé avec un rendement de 11%.

La porphyrine A₂B₂ trans **14** a été caractérisée par spectroscopie ¹H-RMN, spectrométrie de masse electro-spray et spectroscopie UV-visible.

B. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Des solutions de concentration $3,7 \times 10^{-6}$ M et $8,0 \times 10^{-5}$ M ont été préparées pour l'enregistrement des spectres UV-visible de la porphyrine A_2B_2 trans **14** et la détermination des coefficients d'extinction molaire de la bande de Soret et des bandes Q. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau II. 1. Le spectre de la porphyrine **14** présente le profil type d'une porphyrine base-libre avec 4 bandes Q (Figure II. 5 et tableau II. 1).

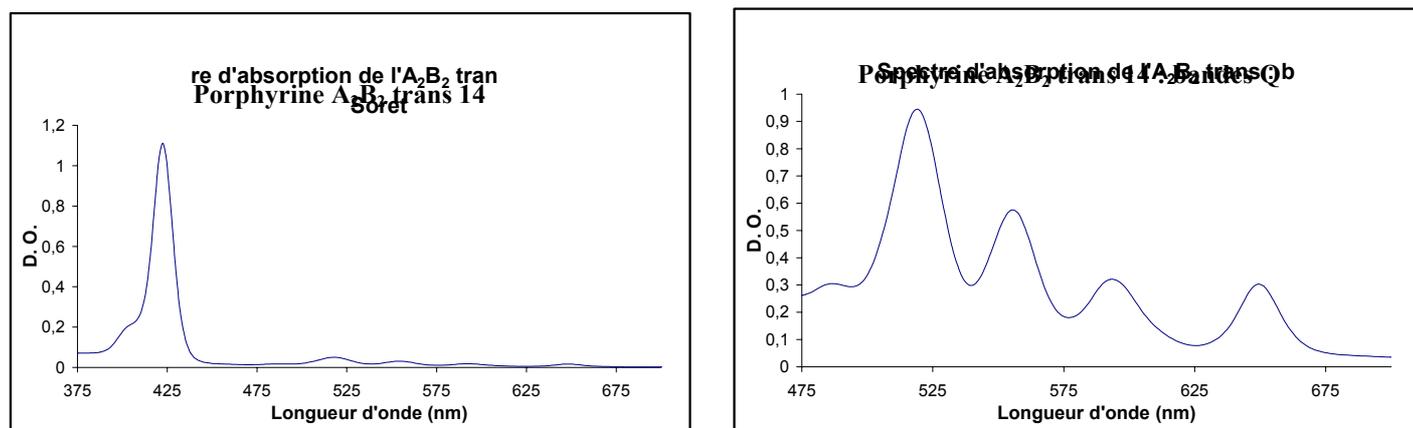


Figure II. 5. Spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine A_2B_2 trans **14**.

λ max (nm)	ϵ (M^{-1}/cm)
422	299 000
518	11 400
554	7 000
593	3 900
648	3 700

Tableau II. 1. Coefficients d'extinction molaire de la porphyrine A_2B_2 trans **14**.

C. Etudes du complexe 1/2 A₂B₂ trans / (C₆₀).

a) Caractérisation par spectrométrie de masse.

Le complexe 1/2 A₂B₂ trans / C₆₀ a été caractérisé par spectrométrie de masse electrospray (Figure II. 6). A un faible voltage ($V_c = 60$ V), seul le signal du complexe 1/2 doublement chargé a été observé avec un pic à $m/z = 2055,1$ pour un m/z calculé de 2055,3. Mais, lorsqu'on augmente le voltage ($V_c = 180$ V), le pic doublement chargé est toujours majoritaire tandis qu'apparaît le pic mono-chargé provenant du complexe 1/1 avec $m/z = 2709,3$ pour un m/z calculé de 2709,2. Ce signal provient sans doute de la fragmentation du complexe supramoléculaire A₂B₂/(C₆₀)₂. Cette fragmentation, limitée, démontre la haute stabilité de l'édifice supramoléculaire porphyrine-C₆₀. Celle-ci confirme bien l'existence d'interactions π - π intramoléculaires.

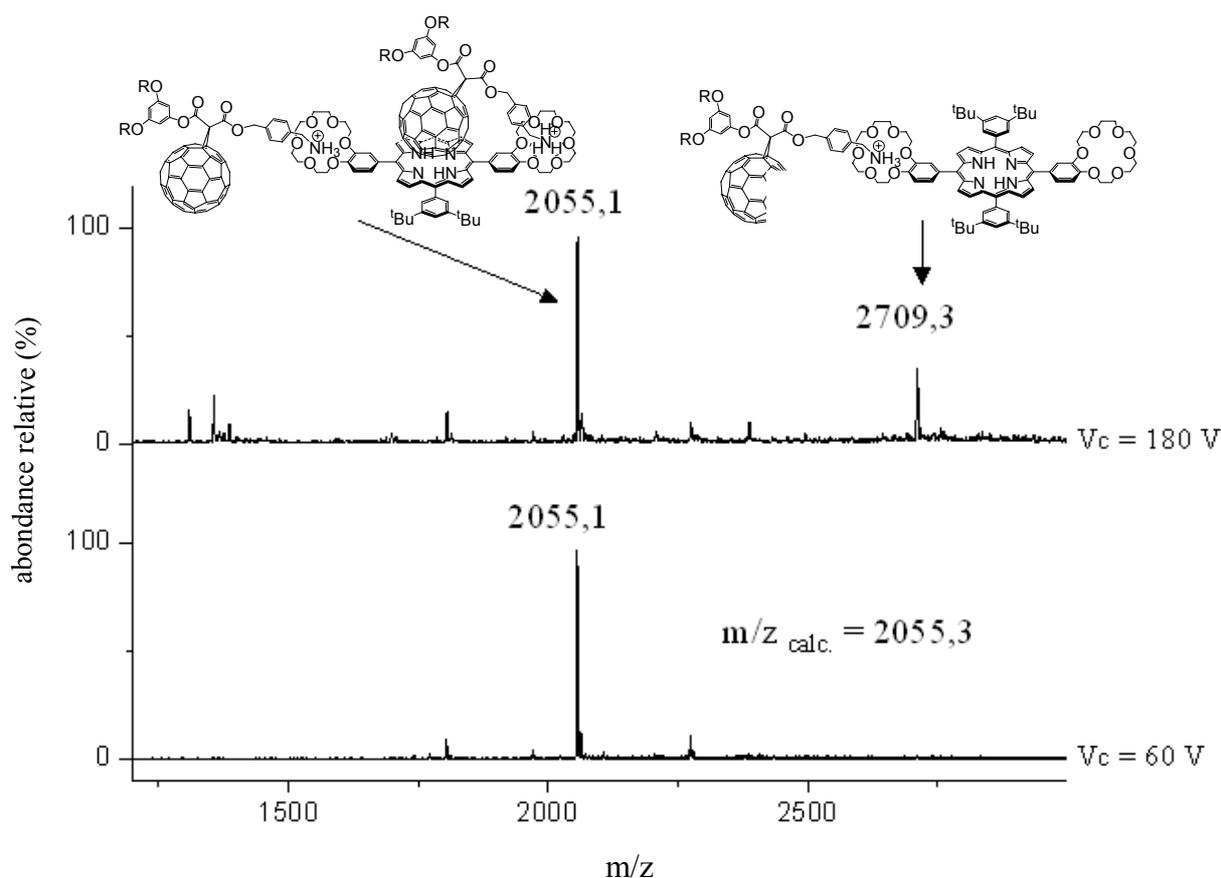


Figure II. 6. Spectre de masse ES-MS du complexe 1/2 A₂B₂ trans / C₆₀ à $V_c = 60$ et 180 V.

b) Spectroscopie de fluorescence.

Comme précédemment, nous préparons des solutions de complexes A_2B_2/C_{60} , en faisant varier le nombre d'équivalents de C_{60} (Figure II. 7). Préalablement, nous déterminons grâce à la spectroscopie UV-visible, la concentration de porphyrine A_2B_2 trans nécessaire pour obtenir une absorbance de 1, puis nous diluons les solutions 10 fois afin de ne pas saturer le spectrophotomètre. Ainsi, nous avons une concentration de $2,5 \times 10^{-7}$ M.

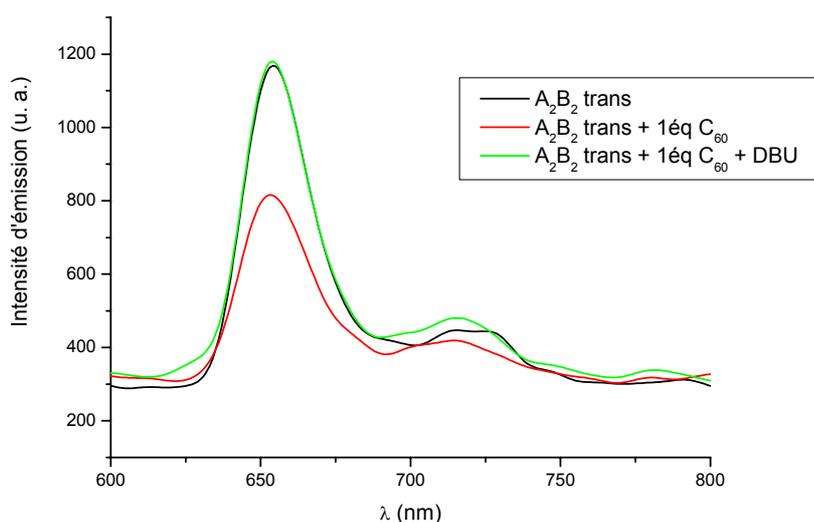


Figure II. 7. Piégeage de l'émission de la porphyrine dans le complexe 1/1 A_2B_2 trans / C_{60} .

Comme dans le cas du complexe 1/1 A_3B / C_{60} , un piégeage de l'émission de la porphyrine par le C_{60} est ici aussi observé. La destruction du complexe par ajout de DBU restaure l'émission de la porphyrine, prouvant l'existence d'un piégeage intramoléculaire au sein du complexe supramoléculaire.

2) OBTENTION ET CARACTERISATION DU COMPLEXE A₂B₂ CIS DI-ETHER-COURONNE / C₆₀.

A. Synthèse de la porphyrine A₂B₂ cis di-éther-couronne 15.

En réalité, le dipyrrométhane substitué par le 3,5-di-*tert*-butyl-phényle n'est pas stable en milieu acide et se dégrade lors de la synthèse de la porphyrine A₂B₂ trans **14**. Il se produit une acidolyse, qui entraîne un retour en arrière et l'on obtient alors les réactifs initiaux, c'est à dire le pyrrole et le 3,5-di-*tert*-butyl-benzaldéhyde. Ceux-ci sont alors capables de réagir entre eux mais également avec l'aldéhyde [18,6]-éther-couronne pour former les six porphyrines possibles (Figure II. 8). On se retrouve alors dans le cas de la synthèse de la porphyrine de type A₃B, seule la stœchiométrie a changé. On est passé de trois équivalents pour un, à deux pour un. La synthèse du dipyrrométhane s'est donc avérée inutile. Ce phénomène s'appelle "scrambling" (Figure II. 9).^[118-119]

Les diverses colonnes de chromatographie sur silice ont permis d'isoler la molécule A₂B₂ trans désirée **14**, mais également la A₂B₂ cis **15** et la porphyrine A₃B **12**, objet de la synthèse précédente. Nous avons néanmoins ainsi obtenue la porphyrine A₂B₂ cis, isomère de la porphyrine A₂B₂ trans **14**, et pu étudier sa capacité à former un complexe supramoléculaire de stœchiométrie 1/2 avec le C₆₀-ammonium déjà utilisé précédemment.

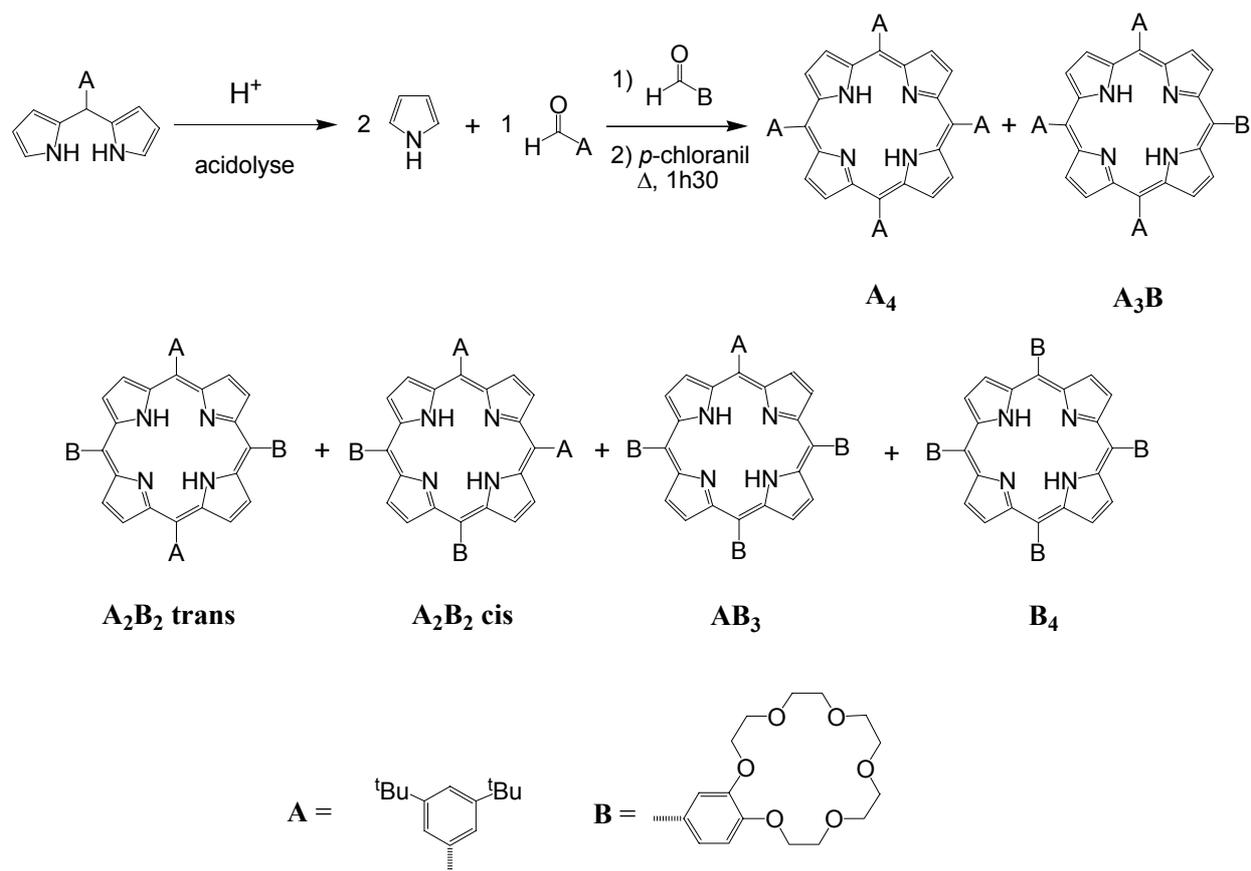


Figure II. 8. Synthèse de la porphyrine A_2B_2 trans par scrambling.

La porphyrine A_2B_2 cis **15** a été caractérisée par spectroscopie 1H -RMN, spectrométrie de masse electro-spray et spectroscopie UV-visible.

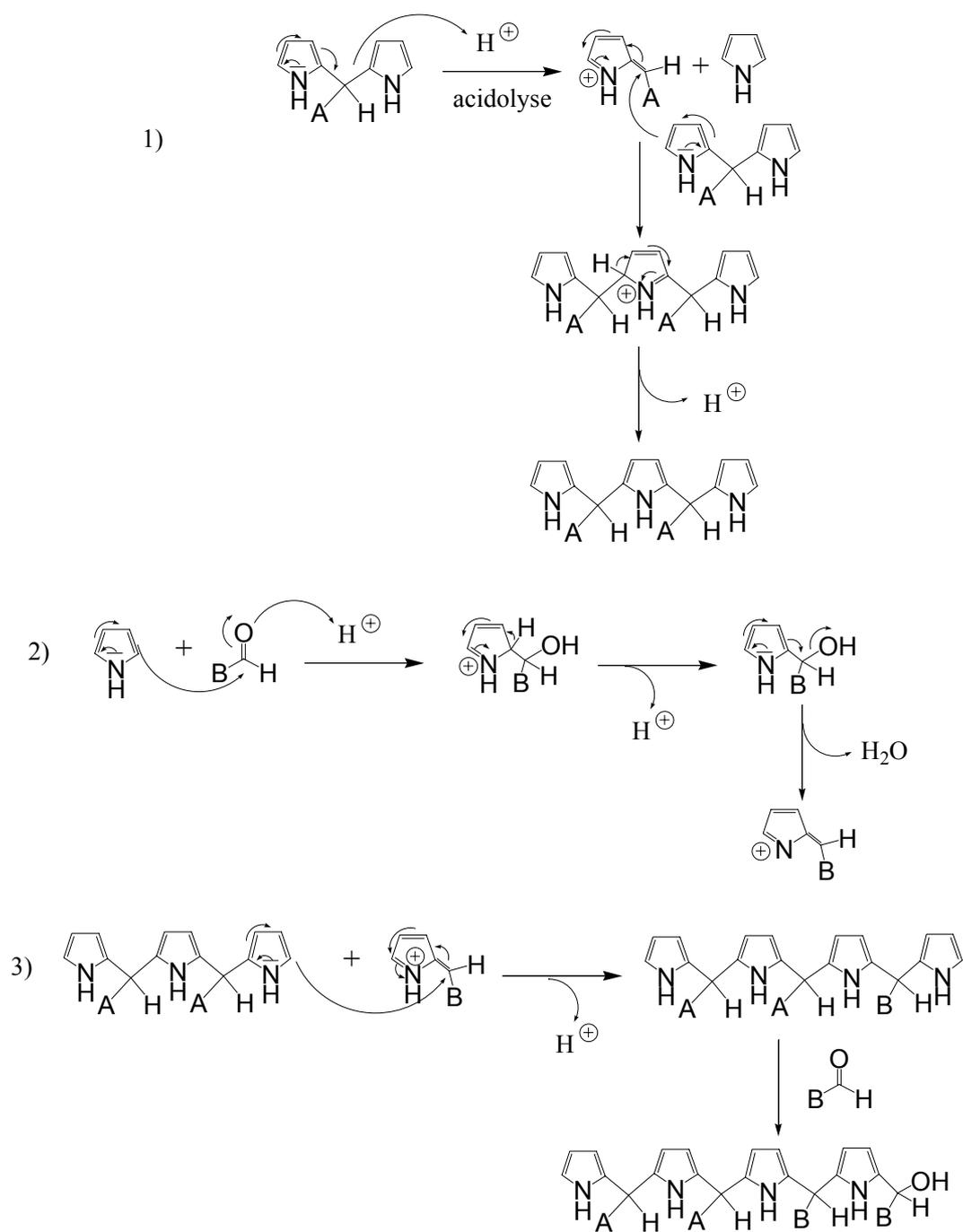


Figure II. 9. Formation de porphyrine A_2B_2 cis à partir de l'acidolyse du dipyrrométhane substitué **13**.^[118]

B. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Des solutions de concentration $4,4 \times 10^{-6}$ M et $9,0 \times 10^{-5}$ M ont été préparées pour l'enregistrement des spectres UV-visible de la porphyrine A_2B_2 cis **15** et la détermination des coefficients d'extinction molaire de la bande de Soret et des bandes Q. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau II. 2. Le spectre de la porphyrine **15** présente le profil type d'une porphyrine base-libre avec 4 bandes Q comme pour la porphyrine base-libre A_2B_2 trans **14** (Figure II. 10).

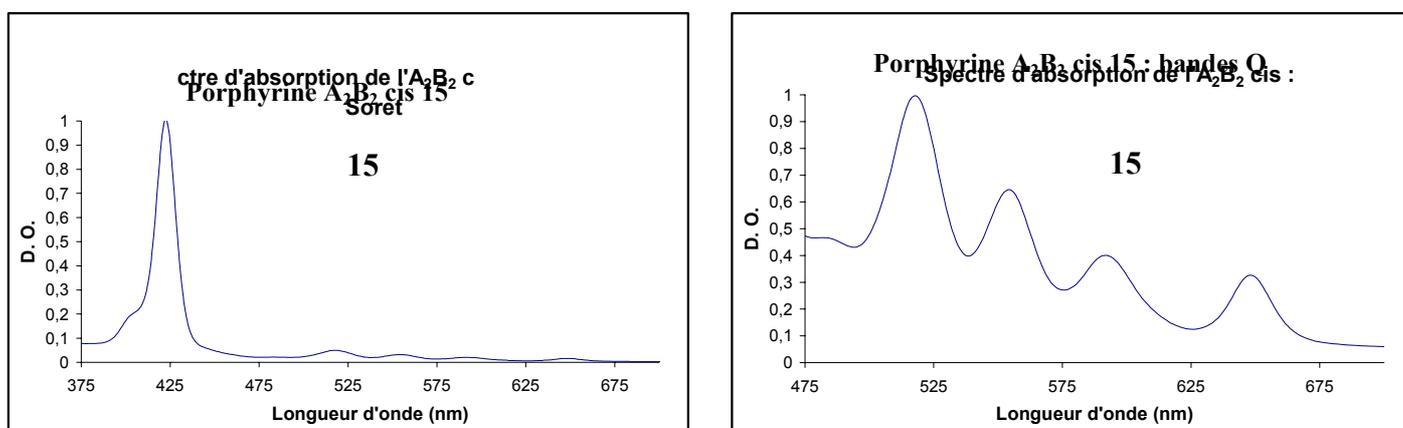


Figure II. 10. Spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine A_2B_2 cis **15**.

λ max (nm)	ϵ (M^{-1}/cm)
422	225 300
518	11 100
554	7 200
592	4 400
648	3 600

Tableau II. 2. Coefficients d'extinction molaire de la porphyrine A_2B_2 cis **15**.

C. Complexe 1/2 porphyrine A₂B₂ cis / (C₆₀).

a) Caractérisation par spectroscopie de masse.

Nous observons exactement le même comportement pour ce système "cis" en spectroscopie de masse electrospray que pour le système précédent "trans" (Figure II. 11). A un faible voltage ($V_c = 60$ V), seul le pic doublement chargé à $m/z = 2055,2$ est observé, pour un pic calculé de $m/z = 2055,3$. En augmentant ce voltage, se produit alors aussi la fragmentation du complexe doublement chargé, et apparaît alors le pic mono-chargé, mais qui reste minoritaire. Cet édifice supramoléculaire A₂B₂ cis / (C₆₀)₂ est donc aussi stable que l'édifice A₂B₂ trans / (C₆₀)₂, la position de complexation ne changeant nullement sa stabilité.

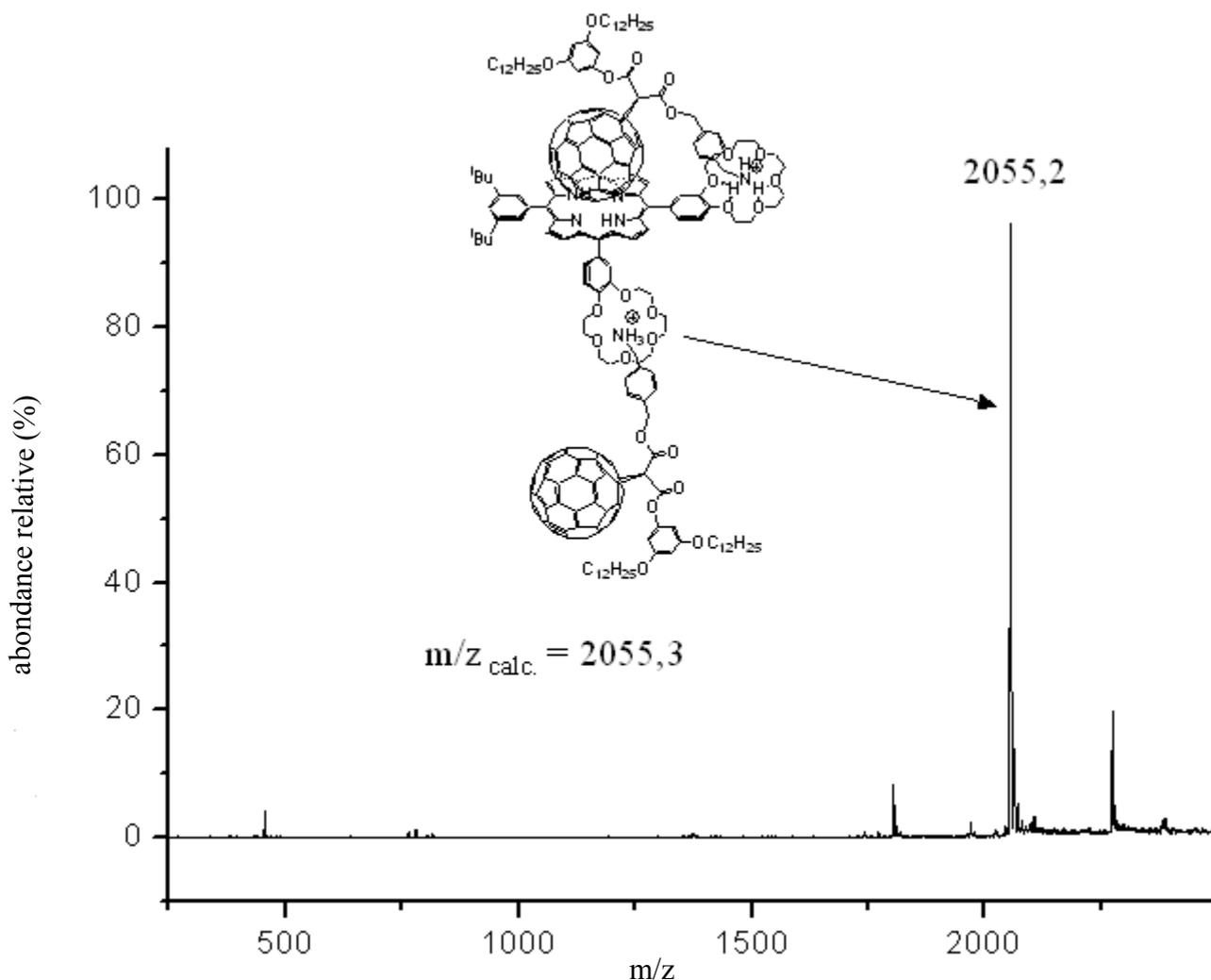


Figure II. 11. Spectre de masse ES-MS du complexe 1/2 A₂B₂ cis / C₆₀ à $V_c = 60$ V.

b) Spectroscopie de fluorescence.

Pour le système A_2B_2 cis / $(C_{60})_2$, nous reproduisons la même expérience que dans le cas du système précédent A_2B_2 trans / $(C_{60})_2$. C'est à dire que nous réalisons des solutions de porphyrine A_2B_2 cis de concentration $2,5 \cdot 10^{-7}$ M, dont une avec un équivalent de C_{60} , puis nous y ajoutons la base DBU.

Les résultats obtenus ici sont à peu près identiques à ceux obtenus pour le système A_2B_2 trans/ $(C_{60})_2$. On constate que l'émission de la porphyrine **15** est piégée dans le complexe supramoléculaire $1/2 A_2B_2/(C_{60})_2$ si on la compare à l'émission dans le mélange non associant, obtenu en présence de DBU.

3) CONCLUSION.

Pour synthétiser la porphyrine de type A_2B_2 trans, un dipyrrométhane substitué est condensé avec un équivalent d'aldéhyde. Théoriquement, seule la porphyrine de symétrie A_2B_2 trans devrait être obtenue, mais dans notre cas, il se produit une acidolyse qui a pour effet de dégrader le dipyrrométhane substitué, et de redonner les réactifs initiaux. En solution, il se produit donc la synthèse classique de Lindsey, et un mélange de six porphyrines est alors obtenu.

Dans notre cas, ceci nous a permis d'obtenir la porphyrine de symétrie A_2B_2 cis et de comparer ses caractéristiques avec celle de la porphyrine de symétrie A_2B_2 trans, lors de la réalisation de complexes 1/2 porphyrine $A_2B_2/(C_{60})_2$. Le comportement des deux est identique, ainsi la position de l'éther-couronne sur la porphyrine et donc de l'endroit où sont "attachés" les C_{60} n'est pas déterminante.

Des études préliminaires de fluorescence ont montré que, dans les deux cas, après excitation sélective de la porphyrine, un piégeage de l'émission de la porphyrine par le C_{60} au sein du complexe supramoléculaire a pu être mis en évidence comme représenté figures II. 12 et II. 13.

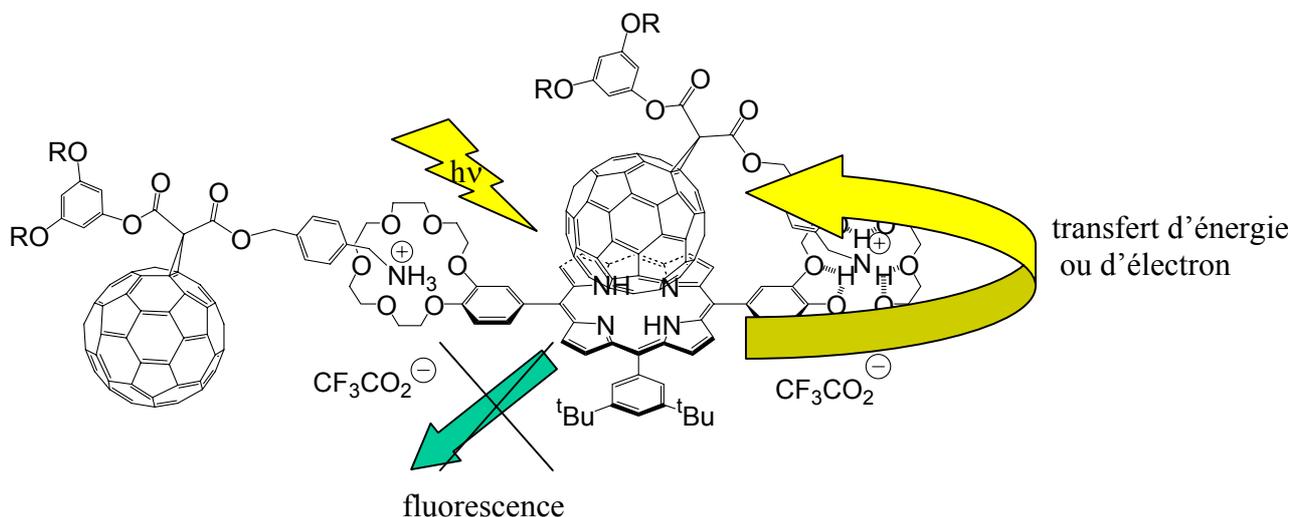


Figure II. 12. Piégeage de l'énergie lumineuse dans le complexe 1/2 A_2B_2 trans / C_{60} .

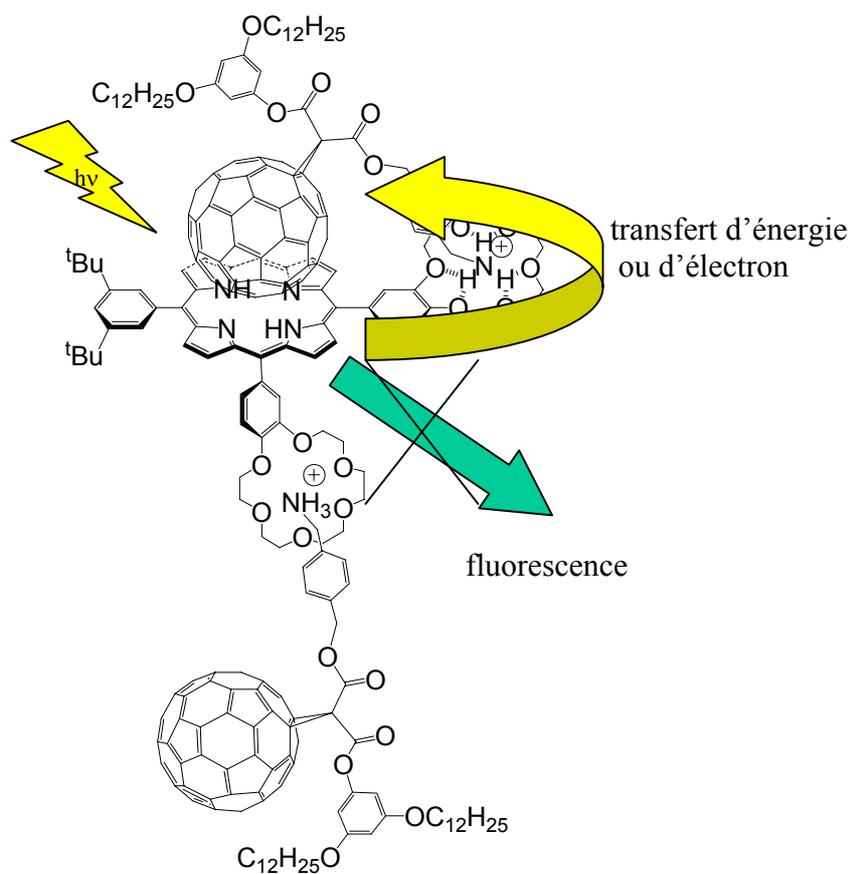
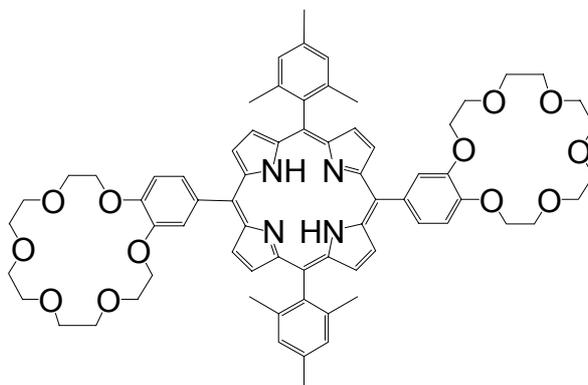


Figure II. 13. Piégeage de l'énergie lumineuse dans le complexe 1/2 A₂B₂ cis / C₆₀.

Des études photophysiques de ces produits sont actuellement en cours.

II. SYNTHÈSE ET ÉTUDES D'UNE PORPHYRINE A₂B₂ DI-ETHER-COURONNE PORTEUSE DE DEUX GROUPEMENTS MESITYLES ET DE SON COMPLEXE AVEC UN DÉRIVÉ DE C₆₀.



mésityl-A₂B₂ trans

Figure II. 14. Porphyrine mésityl-A₂B₂ trans **25''**.

La synthèse de cette porphyrine, fondée sur l'utilisation de mésityl-dipyrrométhane, sera développée au chapitre III.

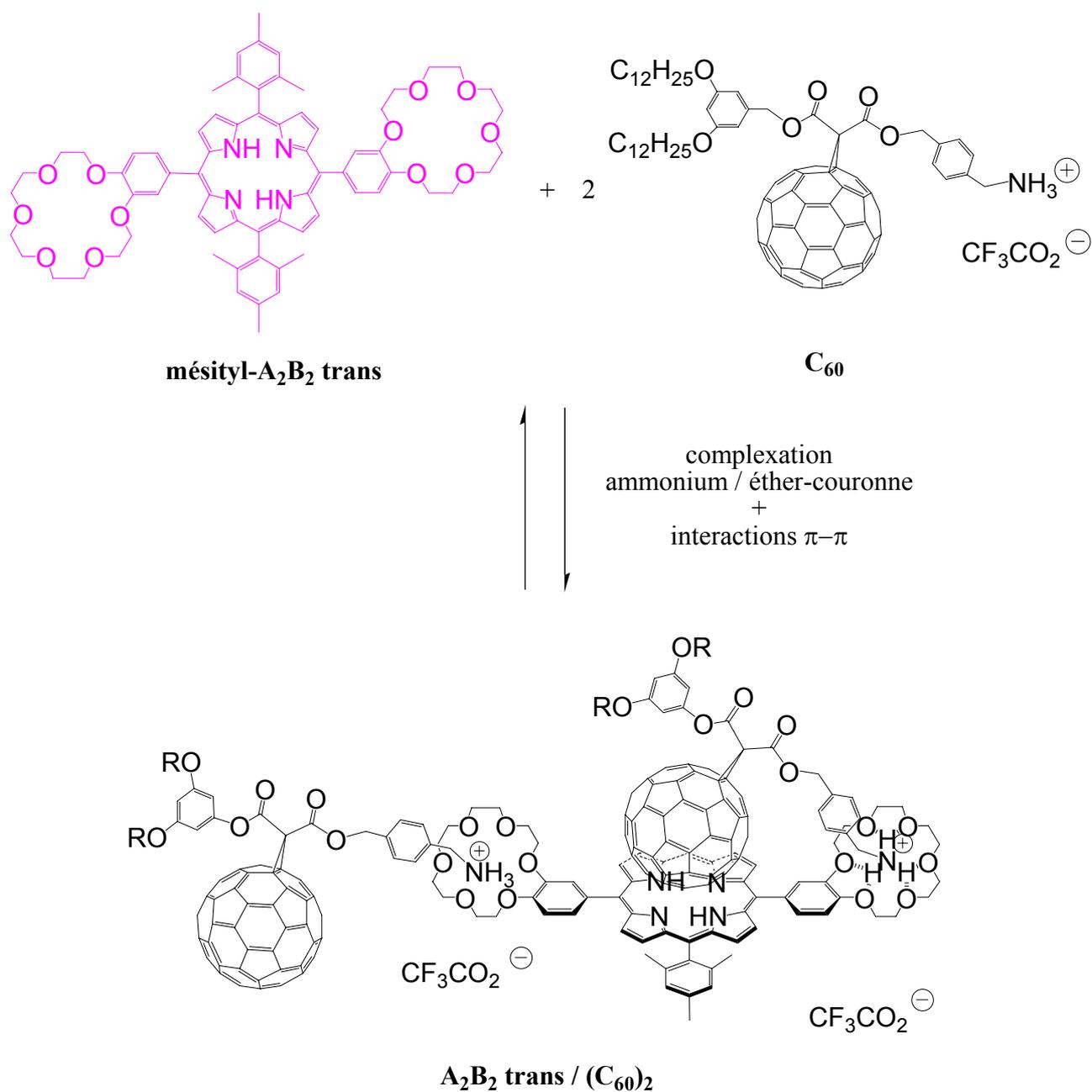


Figure II. 15. Complexe 1/2 mésityl-A₂B₂ / C₆₀.

Le complexe supramoléculaire représenté ci-dessus Figure II. 15 a été caractérisé par spectrométrie de masse electrospray, confirmant la stoechiométrie 1/2 A₂B₂ / C₆₀ attendue (Figure II. 16). Le pic doublement chargé obtenu a $m/z = 1985,2$.

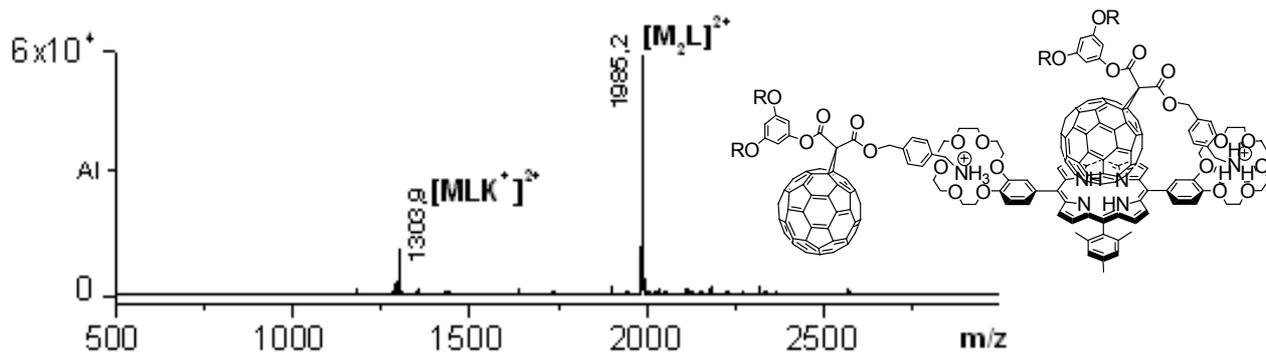


Figure II. 16. Spectre de masse ES-MS du complexe 1/2 A_2B_2 / C_{60} .

Une titration par spectroscopie UV-visible a été réalisée en collaboration avec le Dr. Anne-Marie Albrecht afin de déterminer les constantes d'association du complexe (Figure II. 17). L'ajout de quantités croissantes du dérivé ammonium- C_{60} provoque un déplacement de la bande de Soret vers le rouge, indication de l'existence d'interactions π entre la porphyrine et le C_{60} . Figure II. 18 sont représentées les courbes de coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde de la molécule A_2B_2 seule, avec un seul équivalent de dérivé de C_{60} ainsi qu'avec deux équivalents de C_{60} .

Des constantes d'association ont pu être calculées, et des valeurs de $\log K_1$ et $\log K_2$ de 7,0 et 5,7 ont été déterminées.

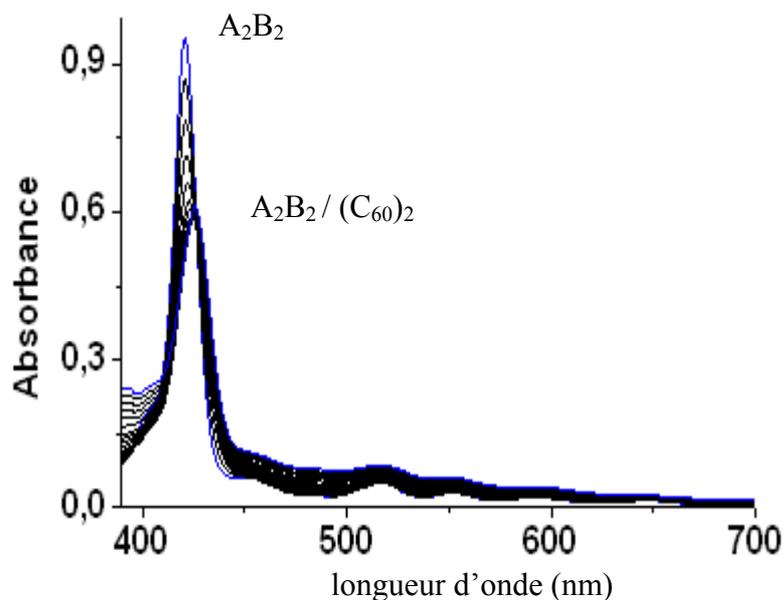


Figure II. 17. Dosage de spectroscopie UV-visible de la porphyrine A_2B_2 trans 25'' par le C_{60} .

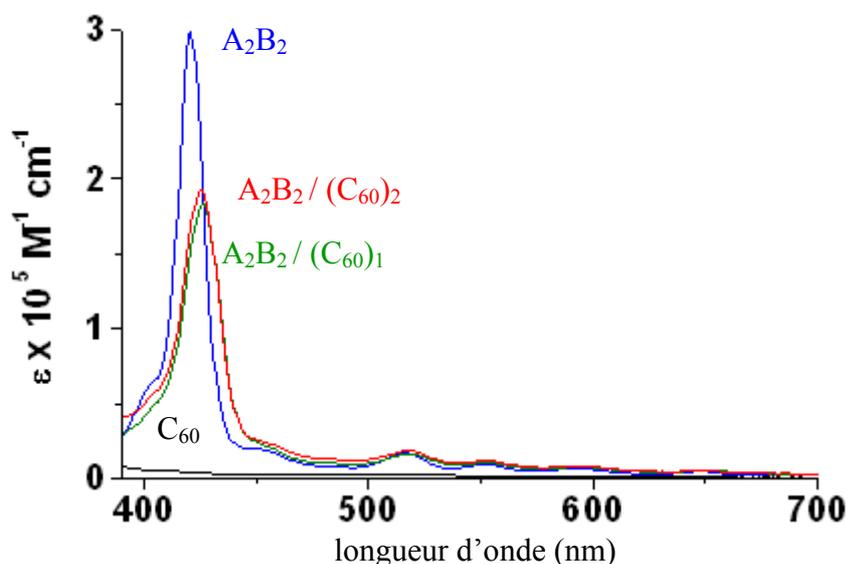


Figure II. 18. Coefficients d'extinction molaire des différents complexes A_2B_2 / C_{60} (1/0, 1/1, 1/2 et 0/1) en fonction de la longueur d'onde.

Par comparaison, les constantes d'association entre la même porphyrine et un simple benzylammonium ont été déterminées. Des valeurs de $\log K_1 = 4,3$ et $\log K_2 = 3,4$ ont été trouvées. On constate donc un gain de 2,5 ordres de grandeur lors de la complexation de dérivés ammonium- C_{60} , ce qui est attribué à l'existence d'interactions π fortes entre le C_{60} et le macrocycle porphyrinique.

Le rapport K_2/K_1 est respectivement de 0,13 pour le complexe de référence $A_2B_2 /$ benzylammonium 1/2 et de 0,05 pour le complexe A_2B_2 / C_{60} 1/2. Alors que dans le premier cas ce rapport, proche de la valeur théorique de 0,25, témoigne d'une absence de coopérativité lors de la formation du complexe, le rapport de 0,05 prouve l'existence d'un effet coopératif négatif pour la formation du complexe A_2B_2 / C_{60} 1/2.

Des études de fluorimétrie ont également été réalisées en collaboration avec le Dr. Anne-Marie Albrecht. L'ajout de quantités croissantes de dérivé de C_{60} ammonium à une solution de porphyrine A_2B_2 montre un piégeage de la luminescence de la porphyrine. Une diminution de 86% de l'émission de la porphyrine est finalement observé (Figure II. 19).

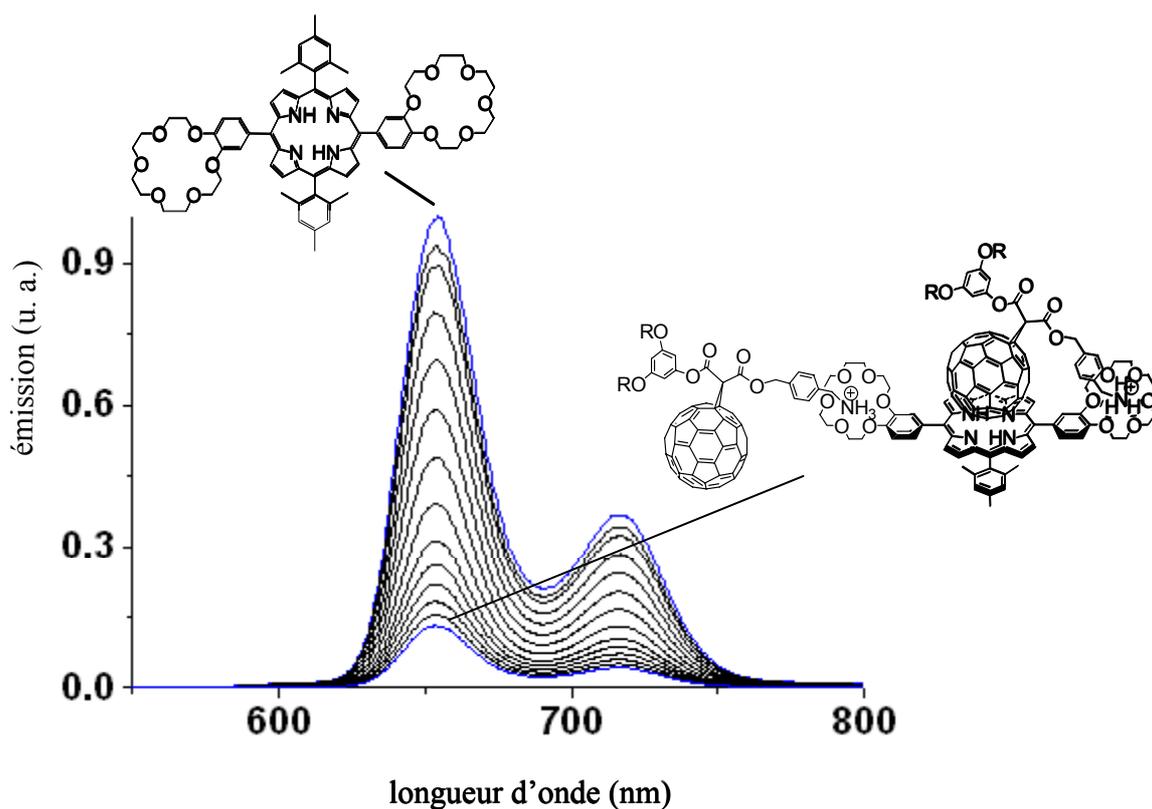


Figure II. 19. Dosage par spectroscopie de fluorescence de la porphyrine A₂B₂ trans 25'' par le C₆₀, de 0 à 2 équivalents.

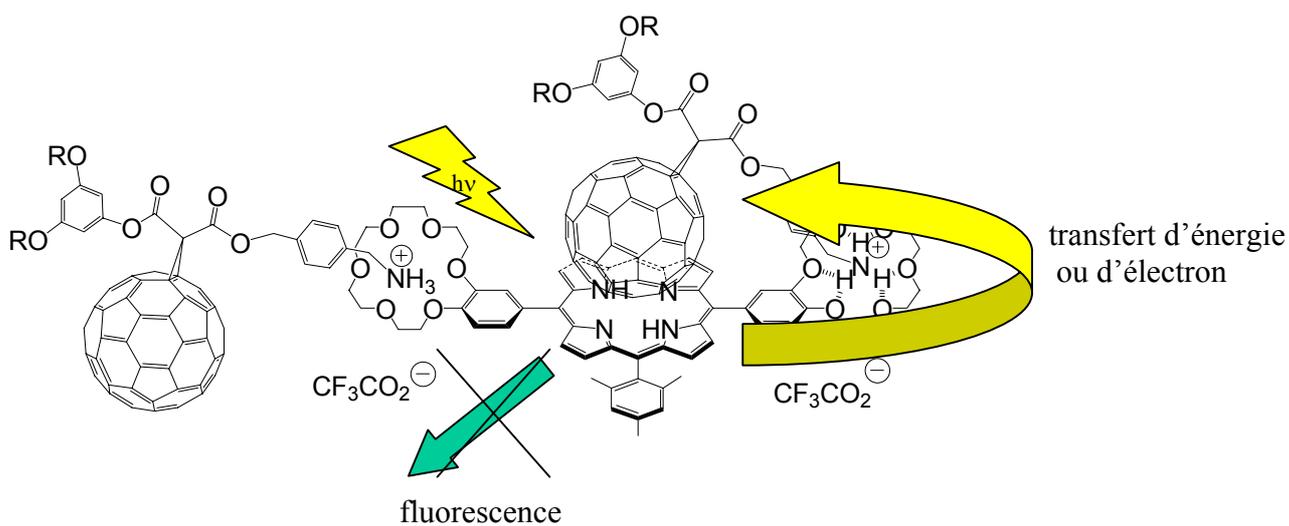


Figure II. 20. Piégeage de l'émission de la porphyrine mésityl-A₂B₂ trans par le C₆₀ dans le complexe 1/2.

En augmentant le nombre d'éther-couronnes portés par une seule porphyrine, nous avons pu observer un effet coopératif négatif lors de l'association d'un second équivalent de dérivé de C₆₀. Malgré cet effet, la constante d'association entre les deux espèces reste élevée, il y a donc conservation d'interactions π entre la sphère de C₆₀ et le plan de la porphyrine comme pour l'association 1/1 A₃B **12** / C₆₀. Un piégeage de l'émission de la porphyrine par le C₆₀, après excitation sélective de la porphyrine, est également observé (Figure II. 20).

Maintenant que des complexes porphyrine/C₆₀ composés d'un ou de deux dérivés de C₆₀ pour une porphyrine ont été synthétisés, nous allons nous intéresser à la synthèse de complexes supramoléculaires possédant une ou plusieurs porphyrines, métallées ou non, complexant un seul dérivé de C₆₀.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE SYSTÈMES À BASE DE DIMÈRES DE PORPHYRINES MONO-[18,6]-ETHER-COURONNE ET DE DÉRIVÉ DE C₆₀.

I. STRATÉGIE DE SYNTHÈSE.

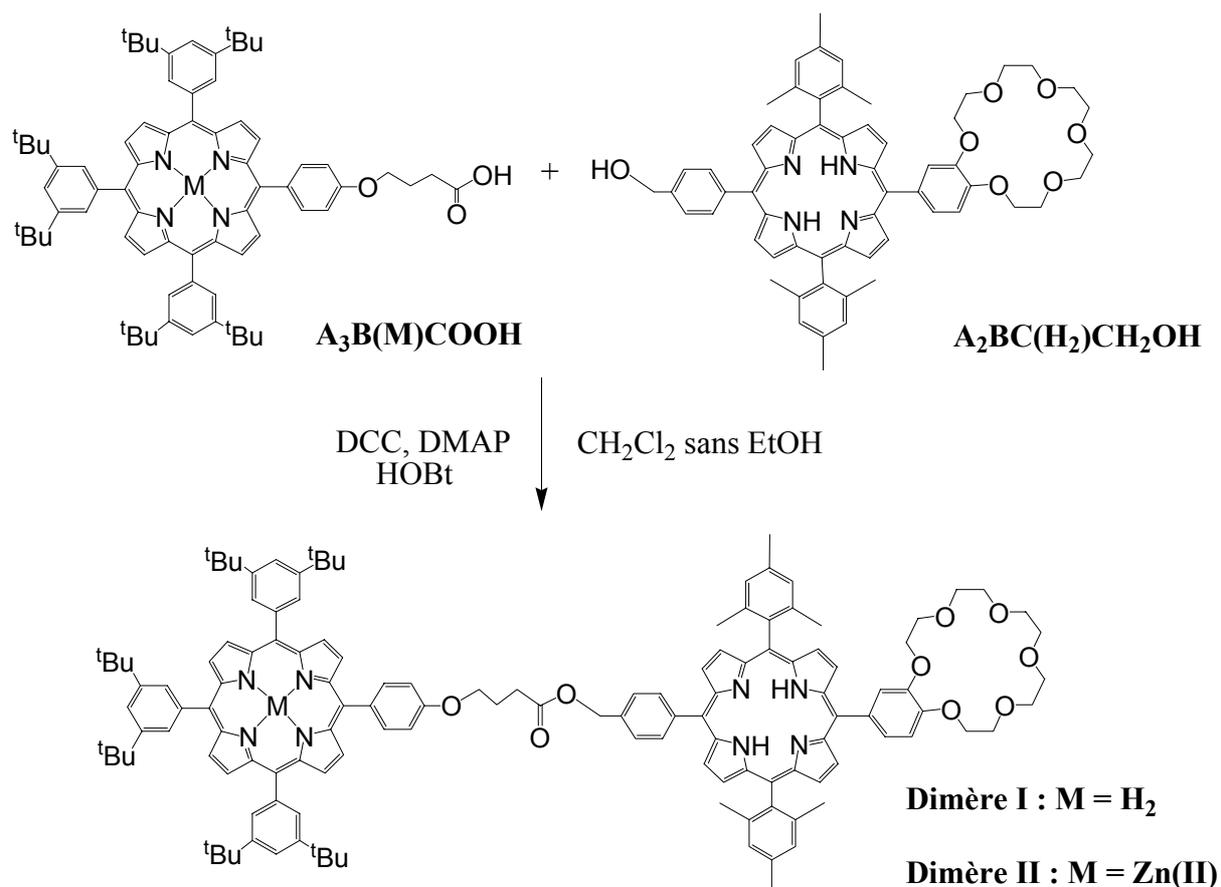


Figure III. 1. Synthèse des dimères I et II.

Le but est ici de synthétiser des dimères de porphyrines, comprenant d'un côté une porphyrine $A_3B(M)$ avec $M = H_2$ ou $Zn(II)$ et de l'autre, une porphyrine contenant un [18,6]-éther-couronne pour permettre la complexation avec un dérivé fullerénique, porteur d'un ammonium (Figure III.1). Il s'agit donc de synthétiser une porphyrine comportant trois substituants différents, dite de type A_2BC . La "réunion" des deux porphyrines se fera par estérification.

Pour synthétiser la porphyrine de type A_2BC , on envisage de condenser le dipyrrométhane substitué par un groupement mésityle avec les deux autres aldéhydes. Par le jeu des diverses combinaisons, il ne se forme, théoriquement, que trois porphyrines différentes, de type A_2B_2 trans, A_2C_2 trans ou A_2BC trans désirée.

Dans ce genre de systèmes, il devrait alors être possible d'observer un transfert d'énergie de la porphyrine périphérique vers la porphyrine éther-couronne puis un piégeage de son émission par le C_{60} complexé.

II. SYNTHÈSE DE LA PORPHYRINE DE TYPE A₃B ACIDE 7.

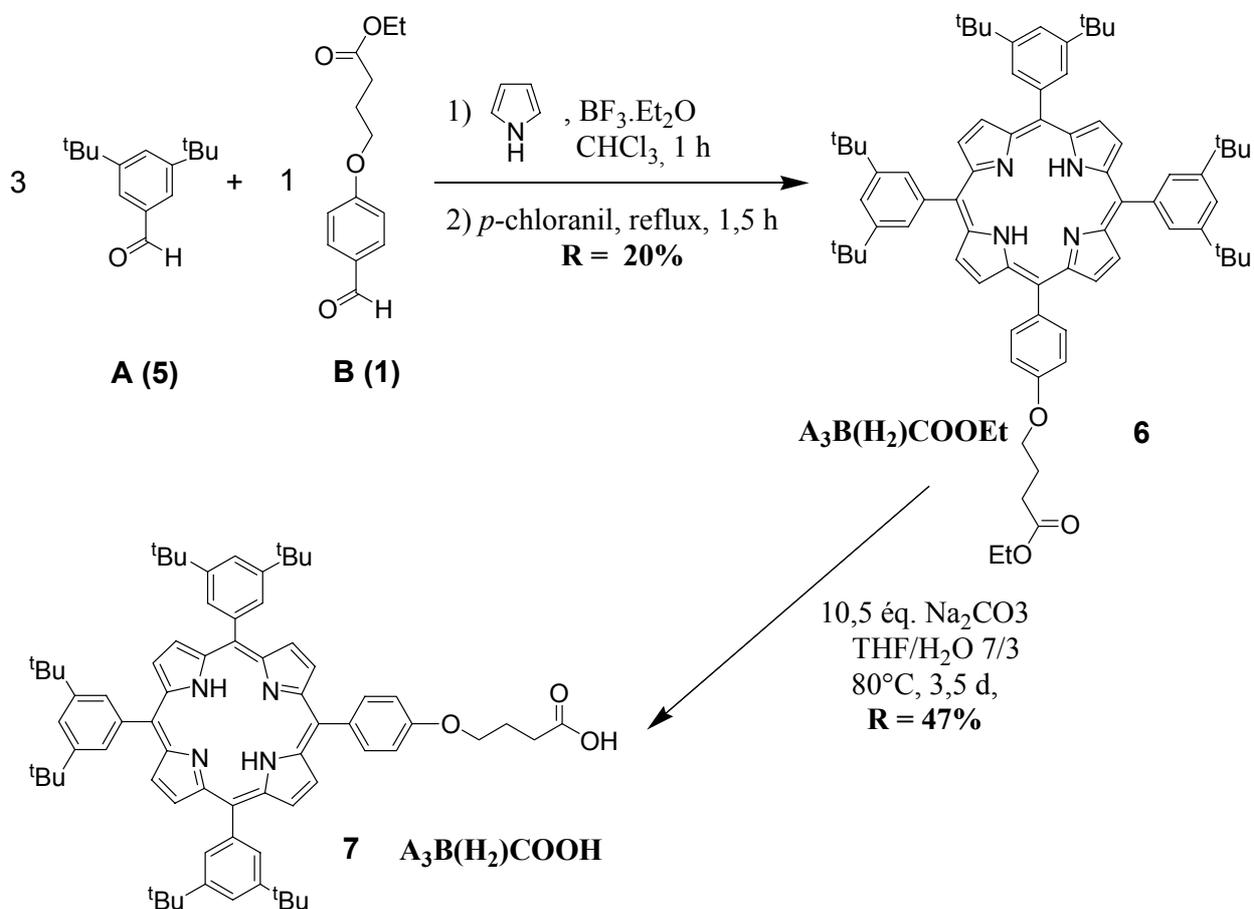


Figure III. 2. Synthèse de la porphyrine $\text{A}_3\text{B}(\text{H}_2)\text{COOH}$ 7

1. Préparation du 4-(4-formyl-phénoxy)-butyrate d'éthyle 1.^[120]

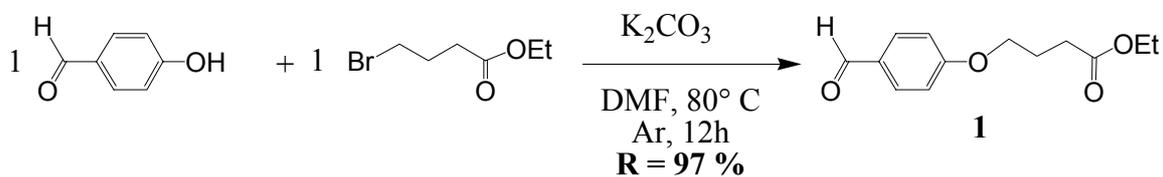


Figure III. 3. Synthèse du 4-(4-formyl-phénoxy)-butyrate d'éthyle 1.

Cet aldéhyde est obtenu par substitution nucléophile du 4-hydroxy-benzaldéhyde sur le 4-bromo-butyrates d'éthyle, dans la DMF, par chauffage à 80°C. Ceci se fait en présence de deux équivalents de K₂CO₃ pendant une nuit. Le carbonate déprotonne le phénol, le phénolate formé va alors attaquer le carbone électrophile portant le Br. Après traitement, puis purification par chromatographie sur colonne de silice, l'aldéhyde **1** est obtenu avec un rendement de 97% (Figure III. 3).

2. Synthèse et caractérisation de la porphyrine A₃B ester base-libre **6**.

A. Synthèse de la porphyrine A₃B ester base-libre.

Cette synthèse se fait, selon les conditions de Lindsey, par condensation de trois équivalents de 3,5-di-*tert*-butyl-benzaldéhyde **5** avec un équivalent de 4-éthylbutyrates-benzaldéhyde **1** et quatre équivalents de pyrrole dans du chloroforme. La concentration totale des deux aldéhydes est de 10⁻² M, ainsi que pour le pyrrole. La réaction se fait sous atmosphère contrôlée en présence d'une solution de BF₃.OEt₂. La concentration finale de cet acide de Lewis, catalyseur de la réaction, est de 3,3.10⁻³ M. La condensation a lieu pendant une heure. Ensuite, la seconde étape consiste en l'oxydation des porphyrinogènes formés par addition de *p*-chloranil. Ceci se fait par chauffage à reflux pendant 1h30 (Figure III. 2).

Après arrêt de la réaction et évaporation du solvant, la porphyrine désirée **6** est séparée des autres porphyrines synthétisées et des polymères également formés. En effet, comme il s'agit d'une condensation entre 2 aldéhydes différents, il existe six possibilités d'arrangement.

La purification de la porphyrine se fait par chromatographie sur colonne de silice. Par ordre de sortie, en considérant le substituant A comme le moins polaire des deux, nous avons d'abord la porphyrine de type A₄, puis A₃B, désirée ici, A₂B₂ trans, A₂B₂ cis, AB₃ et finalement le type B₄.

Ici, la porphyrine A₃B(H₂)COOEt **6** est aisément isolée avec un rendement de 20%.

B. Caractérisation par spectroscopie ^1H -RMN.

En raison de la symétrie de la molécule, les protons β -pyrroliques sortent sous forme d'un singulet comptant pour quatre protons et de deux doublets comptant pour deux protons chacun.

3. Synthèse et caractérisation de la porphyrine A_3B acide base-libre 7.

A. Synthèse de la porphyrine A_3B acide base-libre.

Cette porphyrine s'obtient par saponification de la porphyrine ester **6**, dans un mélange THF/ H_2O , à reflux pendant trois jours, en présence de Na_2CO_3 .^[121] Après traitement pour éliminer les sels. Après purification sur colonne de SiO_2 , la porphyrine acide carboxylique $\text{A}_3\text{B}(\text{H}_2)\text{COOH}$ **7** est obtenue avec un rendement de 47% (Figure III. 2).

B. Caractérisation par spectroscopie ^1H -RMN.

La porphyrine $\text{A}_3\text{B}(\text{H}_2)\text{COOH}$ **7** est caractérisée par spectroscopie ^1H -RMN dans le CDCl_3 . (Figure III.4)

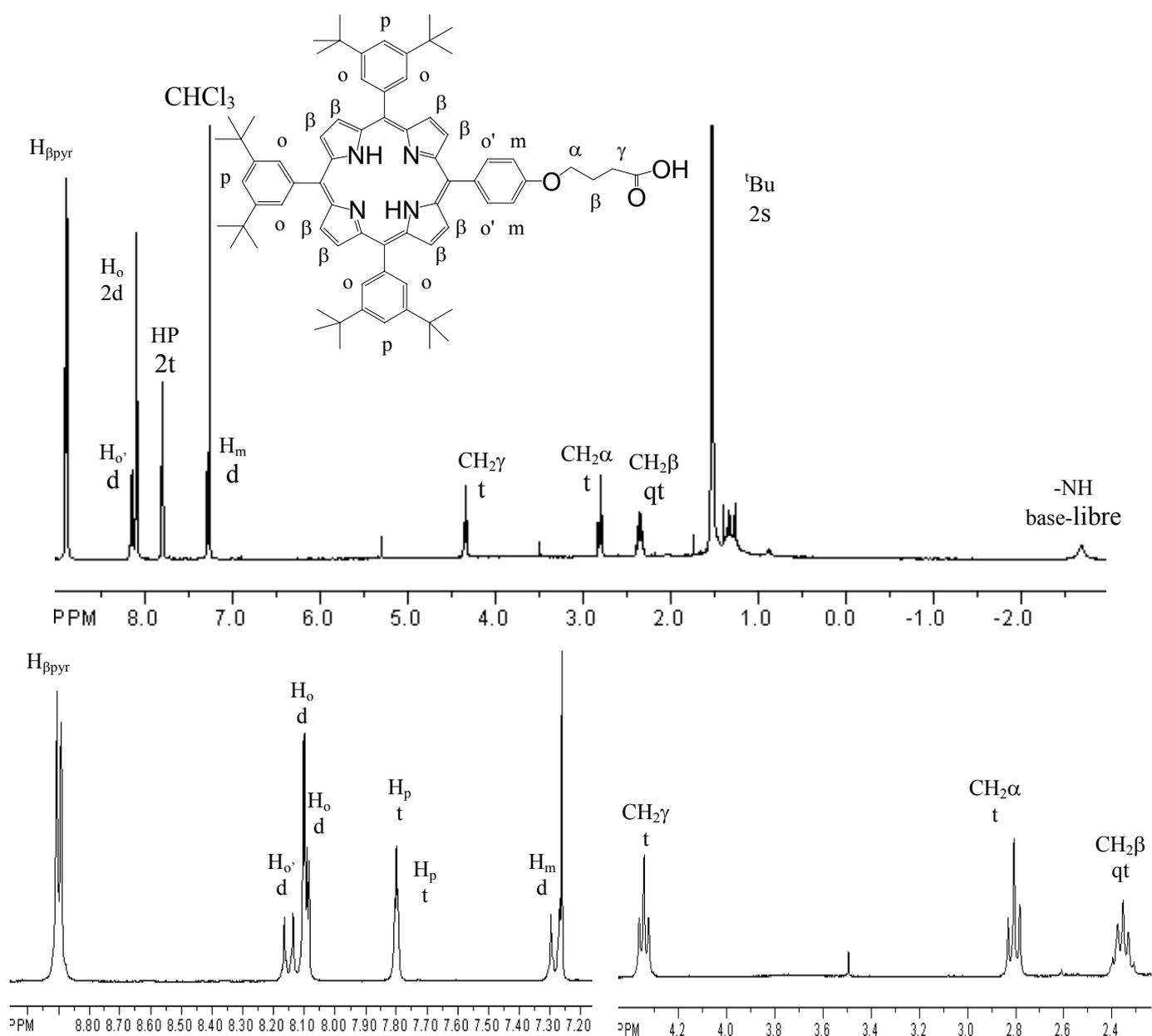


Figure III. 4. Spectre ^1H -RMN de la porphyrine $\text{A}_3\text{B}(\text{H}_2)\text{COOH}$ **7** dans le CDCl_3 .

Le spectre ^1H -RMN de cet acide est semblable au spectre de l'ester **6**, mis à part la disparition des deux signaux correspondants au groupement éthyle de l'ester.

4. Synthèse et caractérisation de la porphyrine A₃B acide métallée au Zn(II) 9.

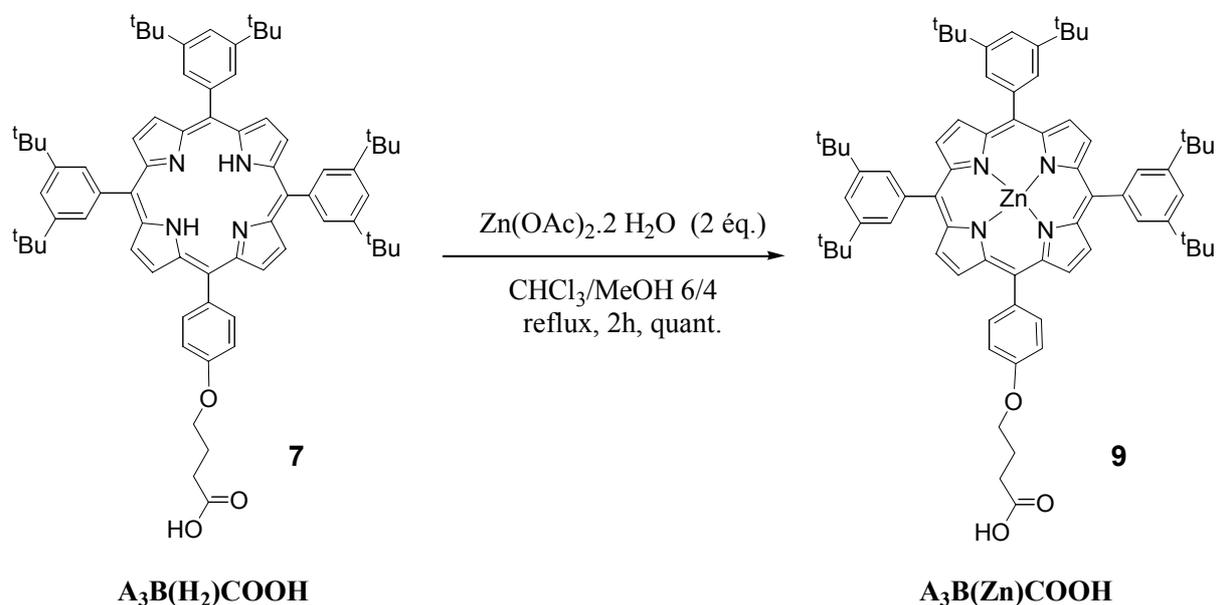


Figure III. 5.: Synthèse de la porphyrine A₃B(Zn)COOH 9.

A. Synthèse de la porphyrine A₃B acide métallée au Zn(II).

Cette porphyrine est obtenue par métallation de la porphyrine base-libre A₃B(H₂)COOH 7. Ceci a lieu dans du chloroforme chauffé à reflux pendant deux heures, en présence d'un sel de Zn(II), le Zn(OAc)₂·2H₂O. Après évaporation du solvant et purification par chromatographie sur colonne de silice, la porphyrine métallée A₃B(Zn)COOH 9 est obtenue quantitativement (Figure III. 5).

La métallation de la porphyrine est vérifiée par spectroscopie UV-visible. En effet, une porphyrine base-libre présente 4 bandes Q, tandis qu'une porphyrine métallée au Zn(II) n'en présente que 2, pour des raisons de symétrie.

B. Caractérisation par spectroscopie ^1H -RMN.

Ici, on observe la disparition du signal correspondant à la porphyrine base-libre **7**, à savoir le singulet large à $\delta = -2,7$ ppm.

C. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.

Des solutions de porphyrines **7** et **9** de concentrations respectives $3,1 \times 10^{-6}$ M. et $2,9 \times 10^{-6}$ M pour la bande de Soret et de $10,3 \times 10^{-5}$ M. et $7,14 \times 10^{-5}$ M. pour les bandes Q ont été préparées afin d'enregistrer leur spectre d'absorption et de calculer leurs coefficients d'extinction molaire (Figures III. 6 et 7 et tableaux III. 1 et 2).

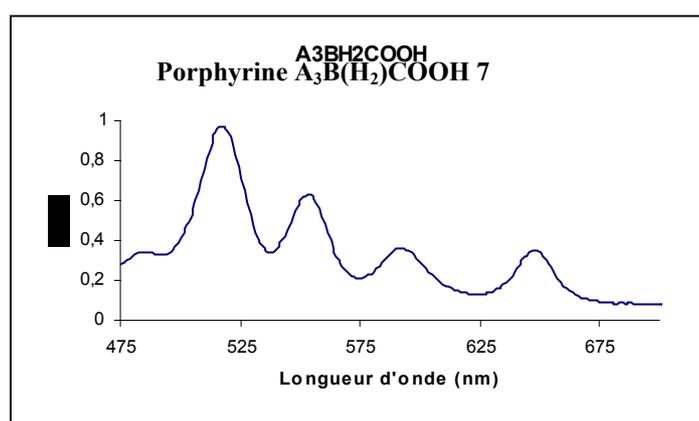
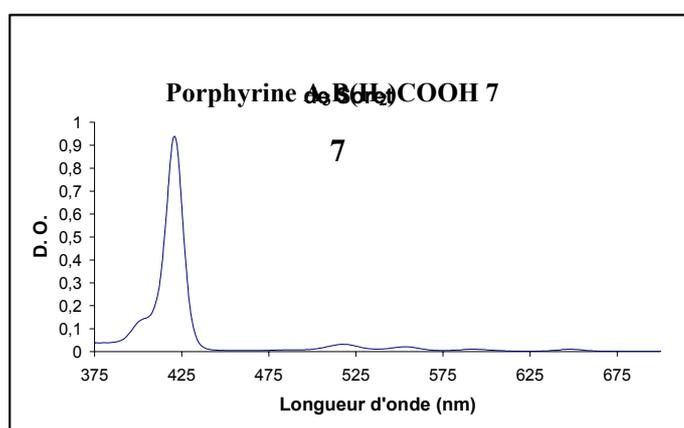


Figure III. 6. Spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine $\text{A}_3\text{B}(\text{H}_2)\text{COOH}$ **7**.

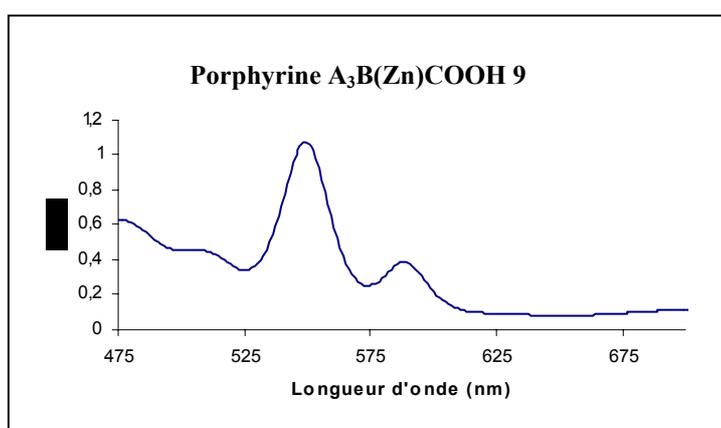
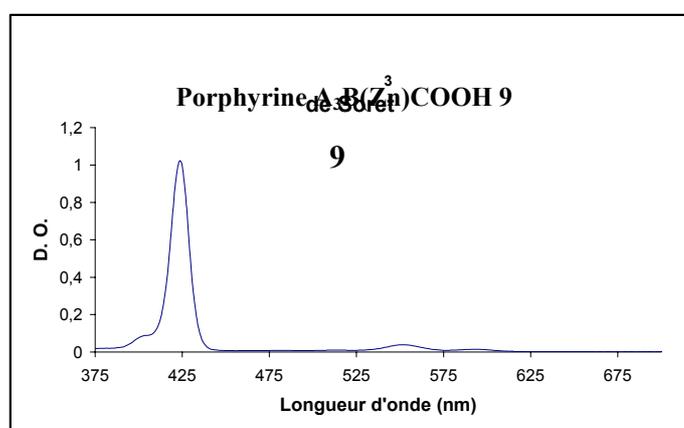


Figure III. 7. Spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine $\text{A}_3\text{B}(\text{Zn})\text{COOH}$ **9**.

A₃B(H₂)COOH **7**

λ max	ε (M ⁻¹ /cm)
421	302 600
517	10 300
553	6 800
593	3 300
648	3 400

A₃B(Zn)COOH **9**

λ max	ε (M ⁻¹ /cm)
424	357 700
551	13 500
594	5 100

Tableaux III. 1 et III. 2. Coefficients d'extinction molaire des porphyrines **7** et **9**.

On constate bien la présence de quatre bandes Q pour la porphyrine base-libre **7** pour seulement deux bandes Q pour la porphyrine métallée au Zn(II).

D. Caractérisation par spectroscopie de fluorescence.

Nous avons enregistré les spectres d'émission des deux porphyrines A₃B acides, métallée au Zn(II) et base-libre, par spectroscopie de fluorescence de l'état stationnaire (Figure III. 8). Ceux-ci serviront de référence lors des études de fluorescence des complexes porphyrine / C₆₀.

Ceci a été fait pour des densités optiques de 1, dans du dichlorométhane, à température ambiante.

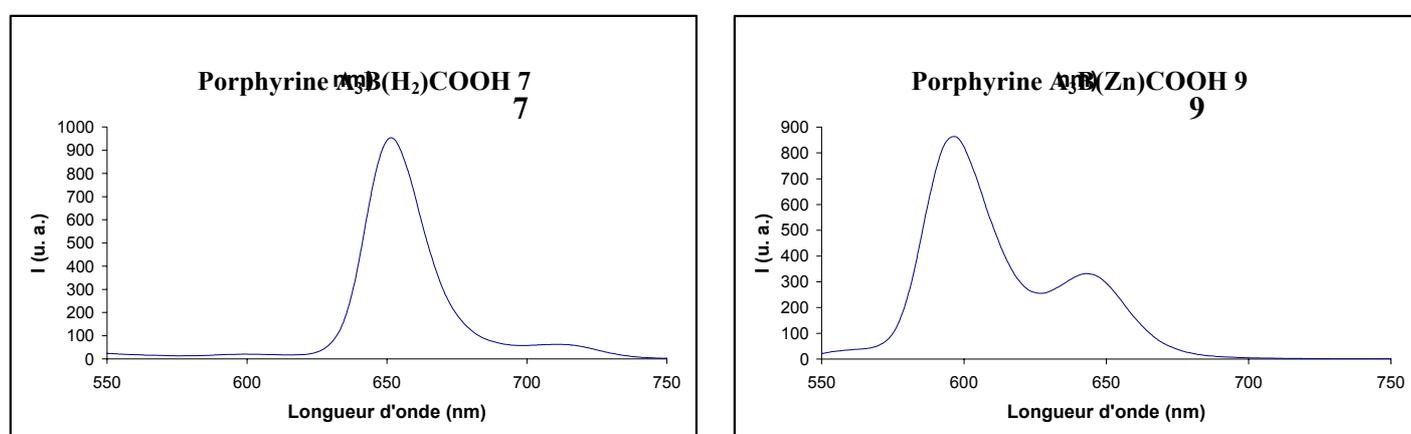


Figure III. 8. Spectre d'émission des 2 porphyrines A₃B base-libre **7** et métallée au Zn(II) **9** à $\lambda_{exc.} = 424$ nm.

Pour la porphyrine entièrement base-libre **7**, on observe deux bandes. La première à $\lambda = 651$ nm, intense, et la seconde, faible, à $\lambda = 713$ nm. Celle-ci est caractéristique d'une porphyrine base-libre.

Pour la porphyrine métallée au Zn(II) **9**, on observe deux bandes, celle à $\lambda = 651$ nm, d'intensité moindre, et une autre bande, forte, à $\lambda = 600$ nm, caractéristique de la porphyrine métallée. La bande à $\lambda = 651$ nm est commune aux deux porphyrines.

III. Synthèse de la porphyrine de type A₂BC hydroxyle.

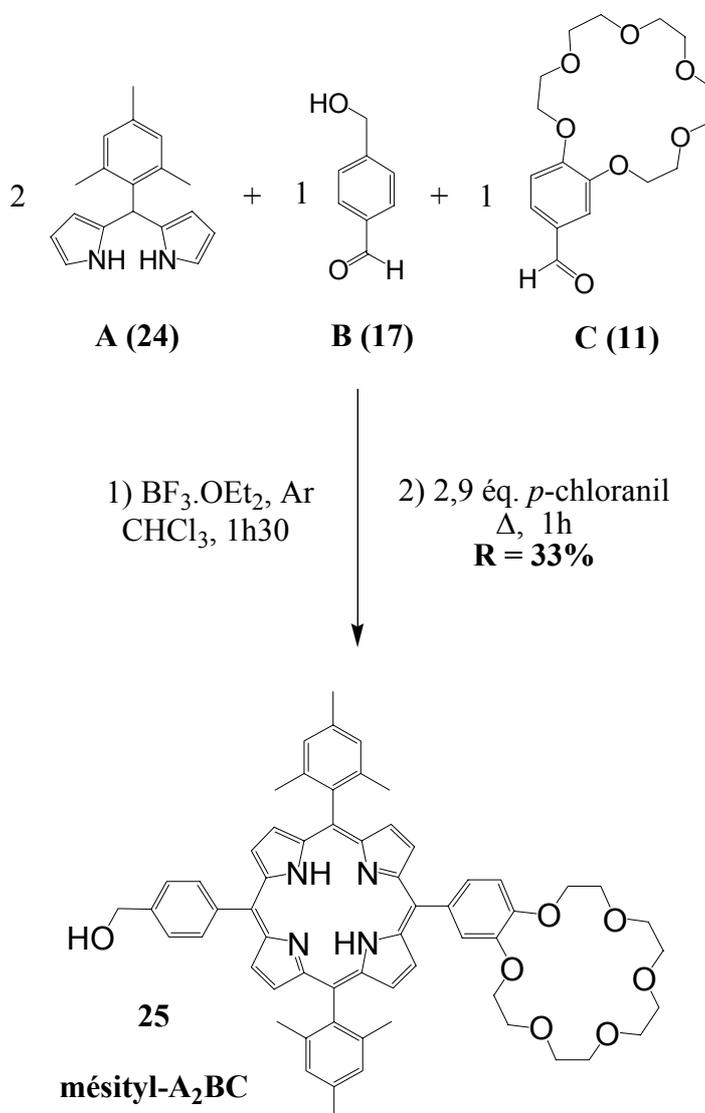


Figure III. 9. Synthèse de la porphyrine A₂BC(H₂) trans **25** à partir du dipyrrométhane substitué **24**.^[117]

1. Préparation du 4-hydroxyméthyl-benzaldéhyde 17.

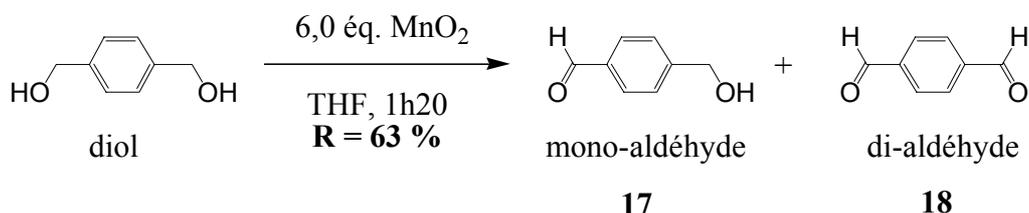


Figure III. 10. Synthèse du 4-hydroxyméthyl-benzaldéhyde 17.

En oxydant le di-hydroxyméthyl-benzène par le MnO₂, en solution dans du THF, on obtient le mono-aldéhyde désiré 17 mais également le di-aldéhyde 18. Après filtration sur fritté puis évaporation du solvant, l'huile est purifiée par chromatographie sur colonne de silice. L'aldéhyde 17 est obtenu avec un rendement de 63% (Figure III. 10)

2. Synthèse et caractérisation de la porphyrine mésityl-A₂BC 25.

Nous avons synthétisé la porphyrine mésityl-A₂BC(H₂)CH₂OH trans 25 en partant du 1,3,5-triméthyl-phényl-dipyrrométhane 24. Le mésityl-dipyrrométhane devrait être stable dans les conditions acides employées pour sa condensation avec les deux aldéhydes 11 et 17 et devrait donc permettre la formation de trois porphyrines trans uniquement : A₂B₂ 25', A₂BC 25 et A₂C₂ 25'' (Figure III. 9).

A. Préparation du mésityl-dipyrrométhane 24.

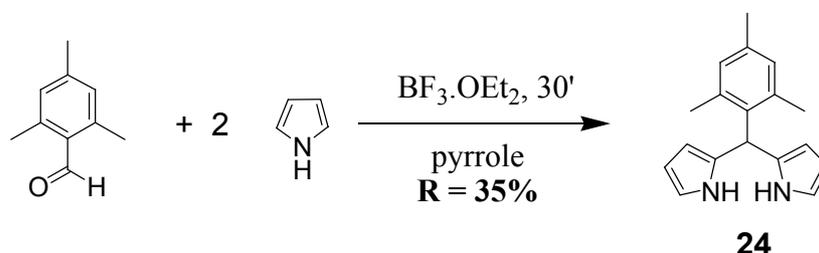


Figure III. 11. Synthèse du 1,3,5-triméthyl-phényl-dipyrrométhane 24.

La synthèse de ce dipyrrométhane consiste à condenser un équivalent de mésityl-benzaldéhyde avec deux équivalents de pyrrole. Ceci se fait dans du pyrrole, réactif et solvant, en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Ce dernier est ajouté après dégazage du milieu réactionnel. Après 30 minutes de réaction, la solution, après dilution avec du CH_2Cl_2 , est traitée par une solution basique de NaOH 0,1 M. Le dipyrrométhane **24** est obtenu, après filtration sur fritté et chromatographie sur colonne de silice, avec un rendement de 35% (Figure III. 11).

B. Synthèse de la porphyrine mésityl- A_2BC .

La synthèse de cette porphyrine se fait par condensation du mésityl-dipyrrométhane **24** avec un équivalent de 4-hydroxy-méthyl-benzaldéhyde **17** et un équivalent de [18,6]-éther-couronne-benzaldéhyde **11**. Cette réaction se fait dans le chloroforme, les réactifs ayant une concentration molaire de 10^{-2} M, en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, à une concentration de $3 \cdot 10^{-3}$ M. Après 1h30, l'oxydant *p*-chloranil est ajouté et le mélange est chauffé à reflux pendant 1h (Figure III. 9).

Théoriquement, si le dipyrrométhane substitué est stable en solution, seules trois porphyrines distinctes sont possibles. D'après leur polarité croissante, il s'agit de la A_2B_2 trans di-hydroxyméthyle, la A_2BC trans qui nous intéresse et la A_2C_2 trans di-éther-couronne.

Cette dernière est la porphyrine étudiée au chapitre II.

Ici, il n'y a pas de scrambling et donc après purification par chromatographie sur colonne de silice, la porphyrine souhaitée **25** est obtenue avec un rendement de 33%.

La porphyrine mésityl- $A_2BC(H_2)$ trans **25** a été caractérisée par spectroscopie ^1H -RMN.

C. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.

Des solutions de concentrations $4,9 \cdot 10^{-6}$ M. et $11,8 \cdot 10^{-5}$ M. ont été préparées pour l'enregistrement des spectres UV-visible de la porphyrine A₂BC **25** et la détermination des coefficients d'extinction molaire de la bande de Soret et des bandes Q (Figure III. 12 et tableau III. 3).

Le spectre de **25** présente les quatre bandes Q caractéristiques d'une porphyrine base-libre.

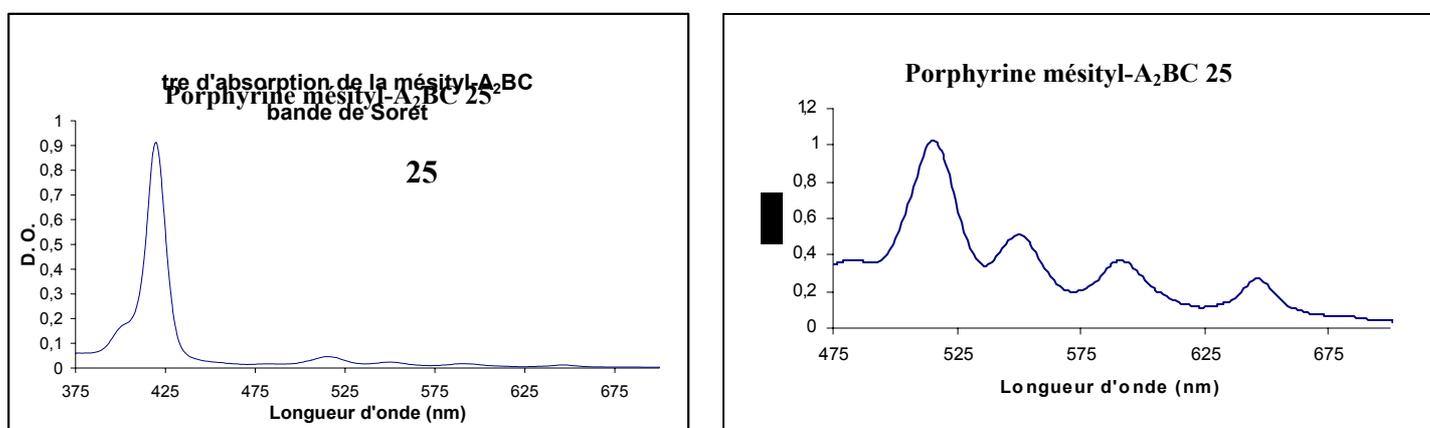


Figure III. 12. Spectre d'absorption UV-visible de la porphyrine mésityl-A₂BC(H₂) trans **25**.

λ max	ϵ (M ⁻¹ /cm)
420	185 600
515	9 300
550	4 800
590	3 500
647	2 500

Tableau III. 3. Coefficients d'extinction molaires de la porphyrine base-libre mésityl-A₂BC(H₂) **25**.

D. Caractérisation par spectroscopie de fluorescence.

Nous avons enregistré le spectre d'émission de la porphyrine mésityl-A₂BC hydroxyle, base-libre **25**, par spectroscopie de fluorescence de l'état stationnaire. Ceci a été fait pour une densité optique de 1, dans du dichlorométhane, à température ambiante (Figure III. 13).

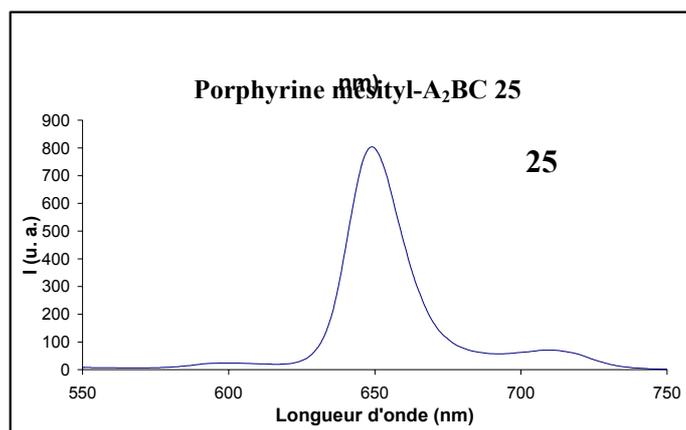


Figure III. 13. Spectre d'émission de la porphyrine mésityl-A₂BC base-libre **25** à $\lambda_{exc.} = 424$ nm.

Ici également, on observe les deux bandes caractéristiques d'une porphyrine base-libre, à $\lambda = 651$ nm et $\lambda = 713$ nm.

IV. Synthèse des dimères à partir de la porphyrine mésityl-A₂BC trans.

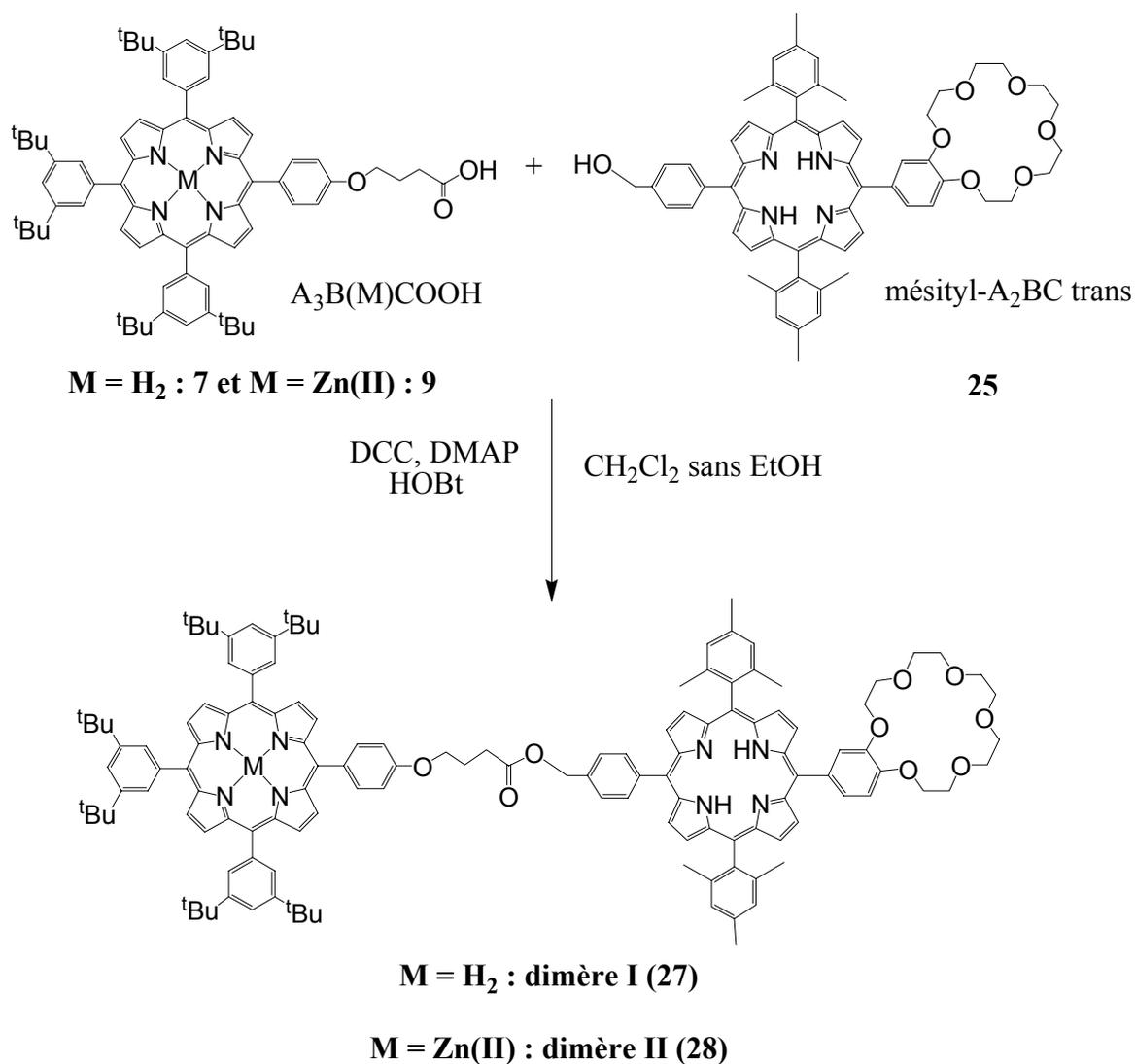


Figure III. 14. Synthèse des dimères I (27) et II (28) à partir de la porphyrine mésityl-A₂BC trans **25**.

1. Synthèse des deux dimères.

Il y a deux porphyrines A₃B acide différentes, l'une métallée **9**, l'autre non **7**. Il est donc possible de synthétiser deux dimères différents, l'un entièrement base-libre et l'autre mixte. Les conditions d'estérification impliquent l'emploi de DCC, DMAP et HOBt en solution dans le dichlorométhane (Figure III. 14).^[122-124]

- Dimère I $A_3B(H_2)$ -mésityl- $A_2BC(H_2)$ **27** :

Le dimère **27** est obtenu par couplage de 1,0 équivalent de la porphyrine acide **7** base-libre ($A_3B(H_2)COOH$) avec 1,0 équivalent de la porphyrine hydroxyle **25** (mésityl- $A_2BC(H_2)CH_2OH$ trans). Cette estérification se fait dans un minimum de CH_2Cl_2 sans EtOH, avec 0,6 équivalent de DCC, 2,1 équivalents de DMAP et 0,3 équivalent de HOBT. Après 8 jours, le produit **27** est isolé par chromatographie sur colonne de silice puis purifié par GPC et est obtenu avec un rendement de 19%.

- Dimère II $A_3B(Zn)$ -mésityl- $A_2BC(H_2)$ **28** :

Il s'agit de l'estérification de 1,0 équivalent de la porphyrine acide métallée **9** ($A_3B(Zn)COOH$) par 1,0 équivalent de la porphyrine hydroxyle **25** (mésityl- $A_2BC(H_2)CH_2OH$ trans) , dans un minimum de CH_2Cl_2 sans EtOH, pendant 6 jours, en présence de 0,7 équivalent de DCC, 2,4 équivalents de DMAP et 0,8 équivalent de HOBT. Après isolement par chromatographie sur colonne de silice et purification par colonne de GPC, le dimère **28** est obtenu avec un rendement de 15%.

2) Caractérisation par spectroscopie 1H -RMN.

Les deux dimères ont été caractérisés par spectroscopie 1H -RMN, dans le $CDCl_3$. Leurs interprétations sont représentées Figures III. 15 et III. 16.

Dimère II : A₃B(Zn)-mésityl-A₂BC(H₂) **28**

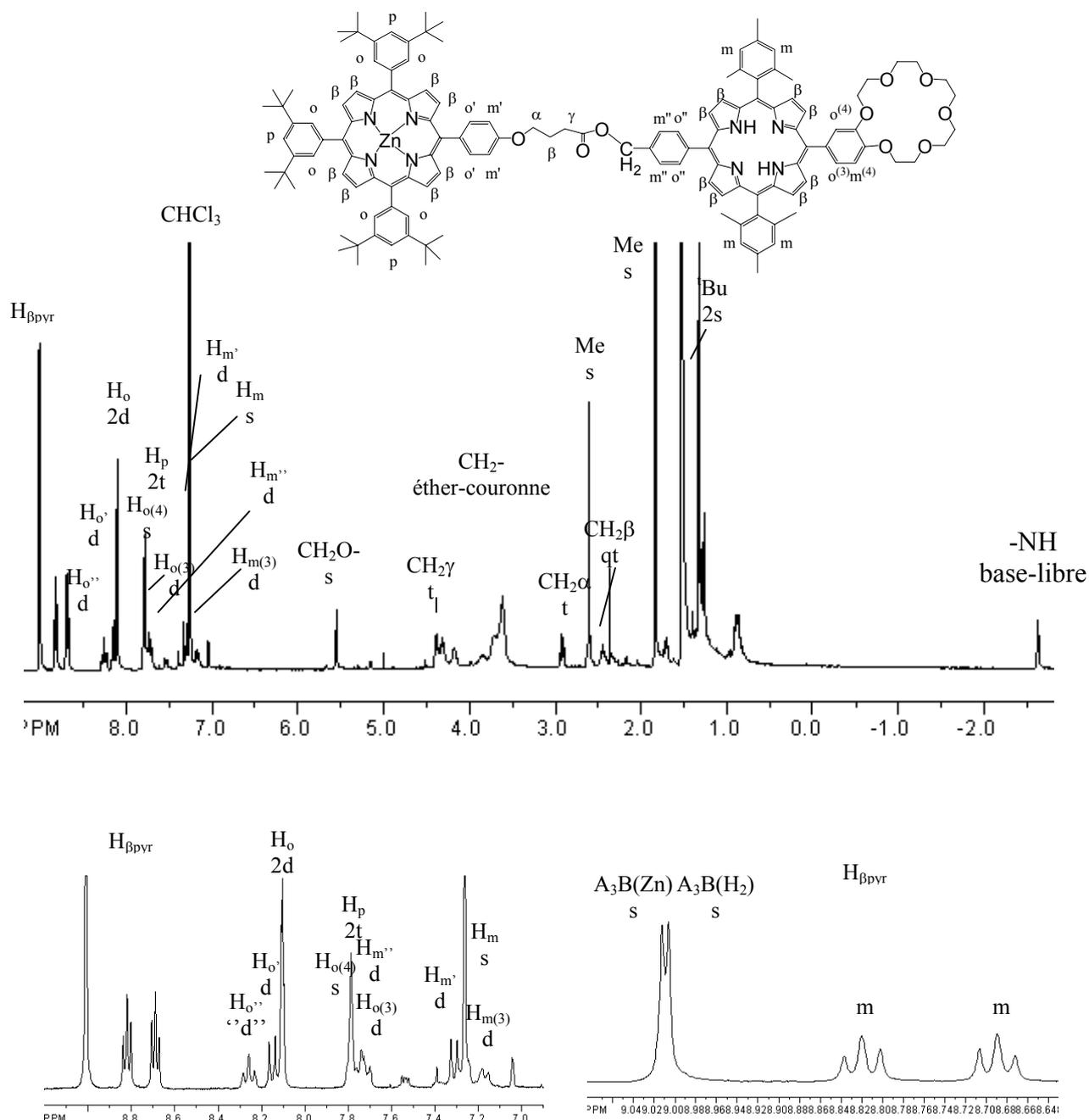


Figure III. 16. Spectre ¹H-RMN du dimère II **28** A₃B(Zn)-A₂BC(H₂) dans le CDCl₃.

Le signal du groupe CH₂O- permet de vérifier la pureté des dimères de façon aisée. Les signaux β-pyrroliques de la porphyrine A₂BC sont éclatés et ne présentent plus du tout le même profil que dans le cas de la porphyrine toute seule. Ceci aussi nous indique que le dimère a bien été synthétisé.

3) Caractérisation par spectroscopie UV-visible.

Afin d'enregistrer les spectres d'absorption UV-visible du dimère I, une solution de concentration $2,5 \times 10^{-6}$ M a été préparée pour déterminer les coefficients d'extinction molaire de la bande de Soret et une solution de concentration $3,4 \times 10^{-5}$ M a été réalisée pour déterminer ceux des bandes Q (Tableau III. 4). On constate bien la présence de quatre bandes Q caractéristiques des porphyrines base-libre (Figure III. 17). La variation du coefficient d'extinction molaire du dimère I en fonction de la longueur d'onde a été tracée, et comparée au spectre théorique résultant de la somme des spectres des deux porphyrines constituant le dimère I (Figure III. 18). Une excellente concordance est observée ainsi qu'aucun élargissement à mi-hauteur de la bande de Soret. Il n'existe donc aucun couplage électronique entre les deux porphyrines.

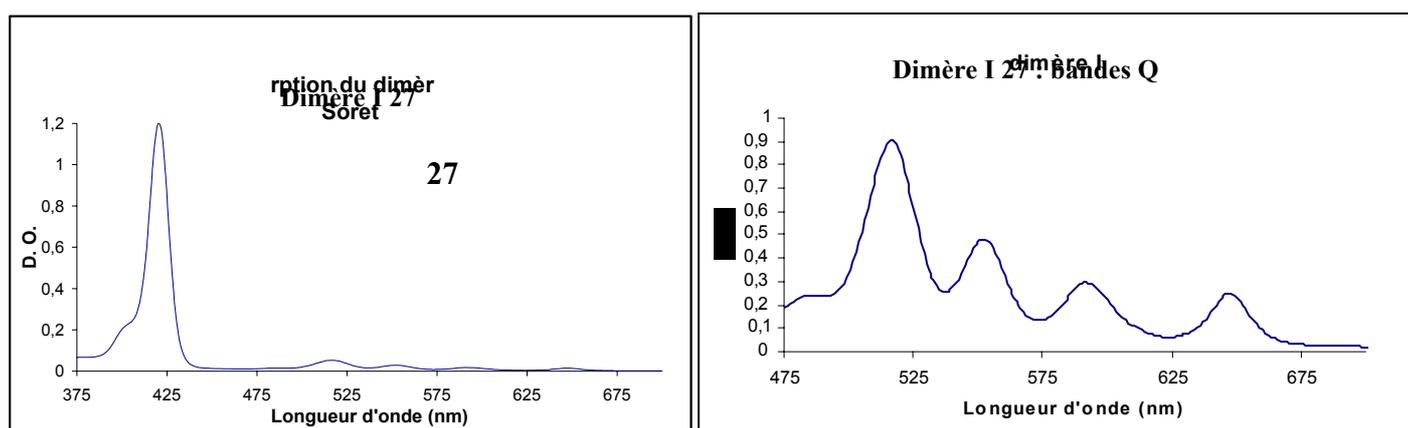


Figure III. 17. Spectre d'absorption UV-visible du dimère I 27.

λ max (nm)	ϵ (M^{-1}/cm)
420	479 300
516	21 200
552	11 400
590	7 000
648	5 900

Tableau III. 4. Coefficients d'extinction molaire du dimère I 27.

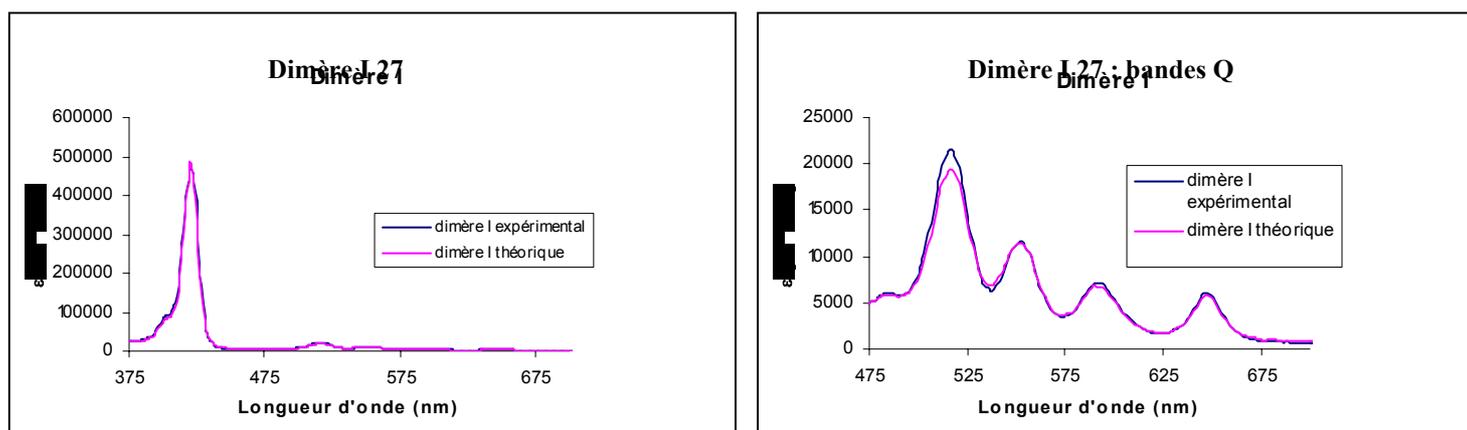


Figure III. 18. Spectres d'absorption du dimère I **27** : $\epsilon = f(\lambda)$ expérimental et théorique.

Pour le dimère II **28**, possédant une porphyrine base-libre et une porphyrine métallée au Zn(II), on a réalisé des solutions de concentrations $1,7 \times 10^{-6}$ M. et $6,0 \times 10^{-5}$ M pour enregistrer les spectres d'absorption UV-visible et déterminer les coefficients d'extinction molaire de la bande de Soret et des bandes Q (Tableau III. 5). Le profil des bandes Q est différent de celui caractéristique d'une porphyrine base-libre, même s'il y a également la présence de quatre bandes (Figure III. 19).

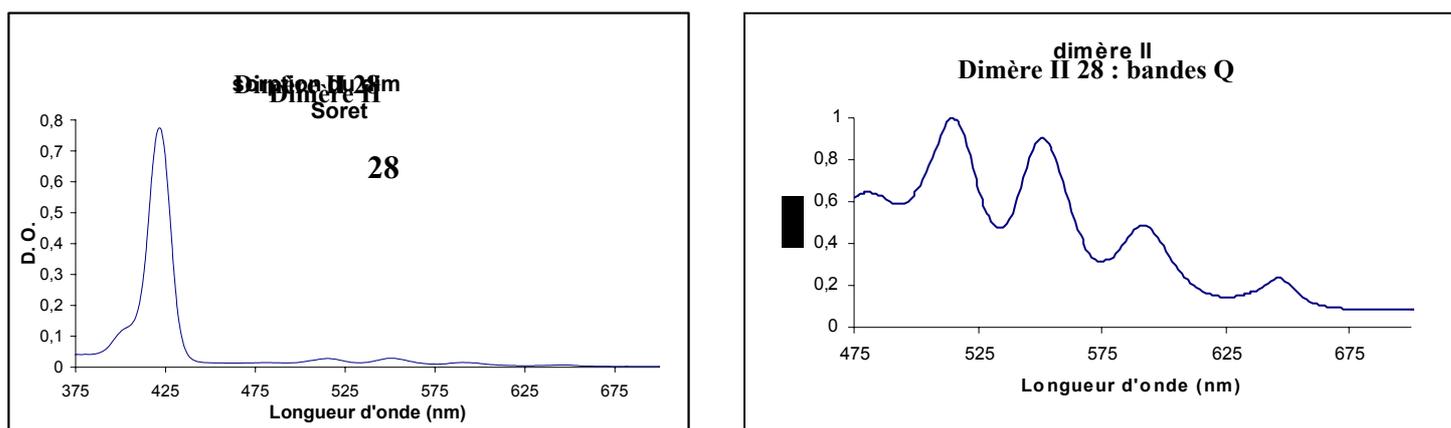


Figure III. 19. Spectre d'absorption UV-visible du dimère II **28**.

λ max (nm)	ϵ (M ⁻¹ /cm)
421	463 000
515	16 700
551	17 300
590	9 300
646	4 400

Tableau III. 5. Coefficients d'extinction molaire du dimère II **28**.

La variation du coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde a également été tracée afin de la comparer au spectre théorique, somme de la porphyrine base-libre et de la porphyrine métallée au Zn(II) (Figure III. 20). Comme précédemment, les spectres expérimentaux et théoriques coïncident assez bien ce qui veut dire qu'il n'y a pas d'interactions électroniques entre les deux porphyrines.

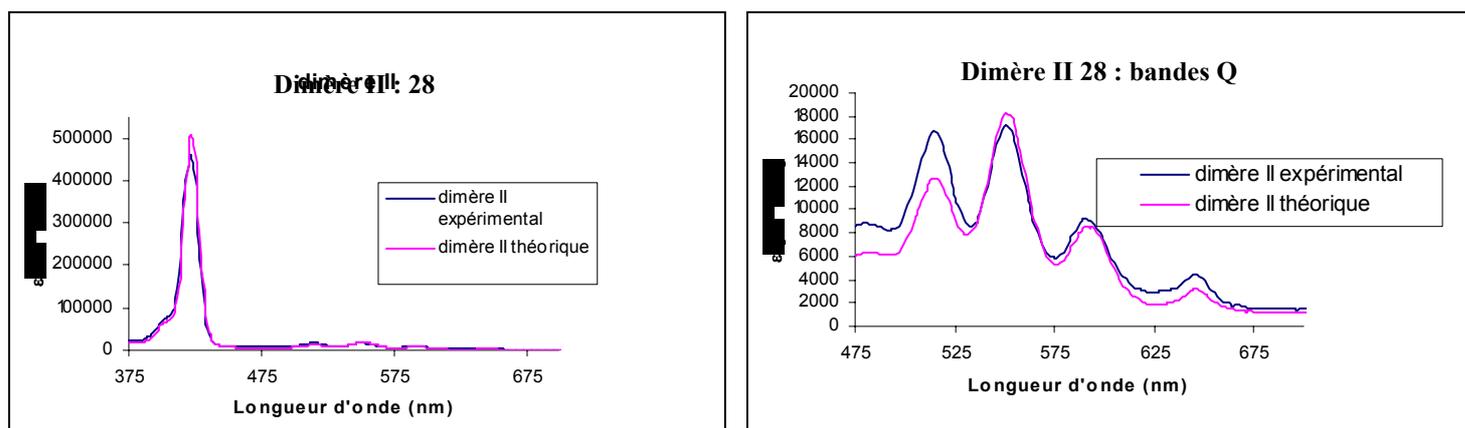


Figure III. 20. Spectres d'absorption du dimère II **28** : $\epsilon = f(\lambda)$ expérimental et théorique.

4) Caractérisation par spectroscopie de fluorescence.

Nous avons enregistré les spectres d'émission des deux dimères, par spectroscopie de fluorescence de l'état stationnaire. Ceci a été fait pour des densités optiques de 1, dans du dichlorométhane, à température ambiante. On excite au niveau de la bande de Soret, soit à une longueur d'onde de 424 nm (Figure III. 21).

Pour le dimère I **27** le spectre d'émission montre le profil caractéristique d'une porphyrine base-libre. Il y a deux bandes, une de très faible intensité à 713 nm, tandis et une bande à 651 nm, très intense.

Pour le dimère II **28** l'enregistrement du spectre d'émission montre trois bandes d'émission, une d'intensité moyenne à 600 nm relative à la porphyrine de Zn(II), une bande intense à 651 nm commune à la porphyrine base-libre et à la porphyrine de Zn(II) et enfin une bande de faible intensité située à 713 nm caractéristique de la porphyrine base-libre (Figure III. 21).

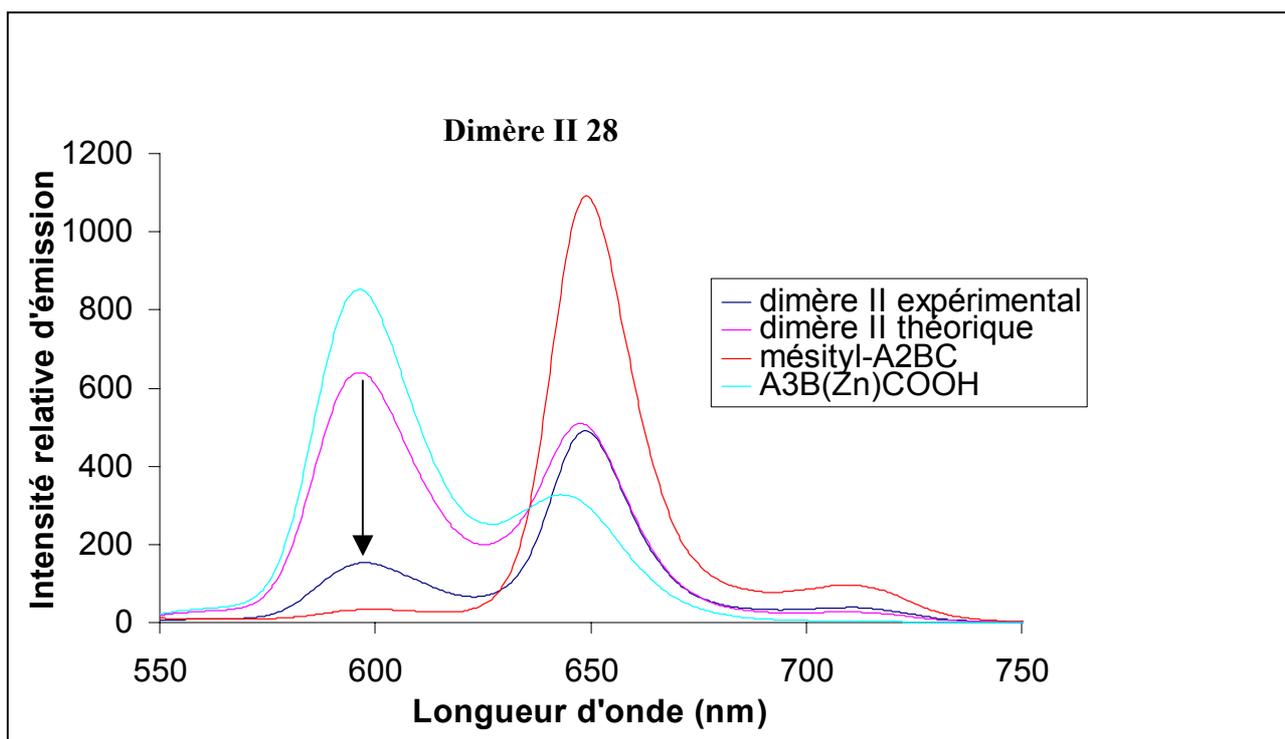


Figure III. 21. Spectres d'émission du dimère II : spectre expérimental et théorique à $\lambda_{exc.} = 424$ nm. et spectres d'émission du dimère II expérimental, théoriques et des précurseurs.

Le spectre d'émission théorique du dimère II **28** a été tracé en additionnant le spectre d'émission correspondant à la porphyrine base-libre **25** et le spectre d'émission correspondant à la porphyrine de Zn(II) **9** à la même densité optique (Figure III. 21). Toutefois, les porphyrines base-libre et de Zn(II) n'ayant pas des coefficients d'extinction molaire identiques, la proportion des photons absorbés par la porphyrine base-libre dans le dimère II n'est pas de 1/2 mais de $\epsilon_{H2} / (\epsilon_{H2} + \epsilon_{Zn})$. De même la proportion de lumière absorbée par la porphyrine de Zn(II) n'est pas de 1/2 mais de $\epsilon_{Zn} / (\epsilon_{H2} + \epsilon_{Zn})$. Ainsi le spectre d'émission théorique a été obtenu en ajoutant le spectre d'émission de la porphyrine base-libre **25** multiplié par le coefficient $\epsilon_{H2} / (\epsilon_{H2} + \epsilon_{Zn})$ au spectre d'émission de la porphyrine métallée au Zn(II) **9** de même DO multiplié par le coefficient $\epsilon_{Zn} / (\epsilon_{H2} + \epsilon_{Zn})$.

Lorsque l'on compare ce spectre calculé à celui obtenu expérimentalement pour le dimère II, on constate que l'émission de la porphyrine de Zn(II) dans le dimère II est piégée, probablement par transfert d'énergie vers la porphyrine base-libre.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons enregistré un spectre d'excitation (Figure III. 22). La longueur d'onde d'observation est $\lambda = 713$ nm, longueur d'onde où seule la porphyrine base-libre émet. S'il n'y a aucun transfert d'énergie de la porphyrine métallée au Zn(II) vers la porphyrine base-libre, alors le spectre d'excitation observé à 713 nm ne présentera que les bandes d'absorption de la porphyrine base-libre. Par contre, s'il y a bien transfert d'énergie des porphyrines de Zn(II) vers la porphyrine base-libre, alors le spectre d'excitation présentera une superposition des bandes d'absorption de la porphyrine base-libre et de la porphyrine métallée au Zn(II), et correspondra alors au spectre d'absorption du dimère II (Figure III. 23).

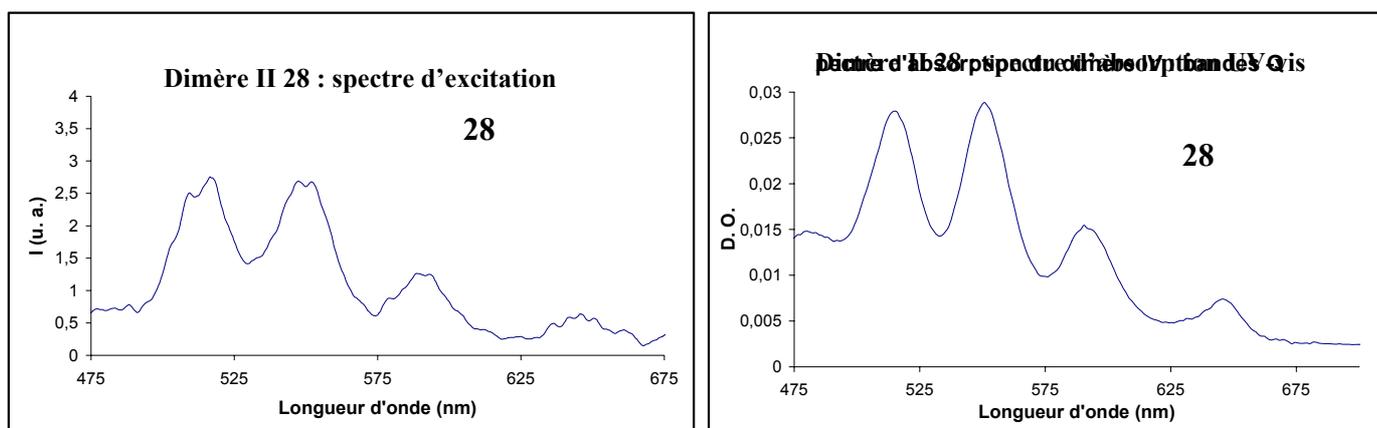


Figure III. 22. Spectre d'excitation du dimère II **28** à $\lambda_{obs.} = 713$ nm et spectre d'absorption UV-visible.

Pour le second dimère **28**, mixte, le profil des bandes Q obtenues pour le spectre d'excitation est semblable à celui correspondant aux bandes Q du spectre d'absorption UV-visible. On observe une contribution de la porphyrine de Zn(II) à l'émission de la porphyrine base-libre. Il y a donc bien transfert d'énergie de la porphyrine métallée au Zn(II) vers la base-libre.

Ces systèmes obtenus, il est alors possible de complexer un dérivé de C₆₀ grâce à l'établissement de liaisons hydrogène entre le [18,6]-éther-couronne de la porphyrine et l'ammonium du C₆₀ (Figure III. 23). L'édifice supramoléculaire ainsi réalisé devrait alors être capable, après excitation sélective des porphyrines, d'établir un système à séparation de charges par transfert d'électron vers le C₆₀.

V. Etudes de complexation entre les dimères et le dérivé de C₆₀-ammonium.

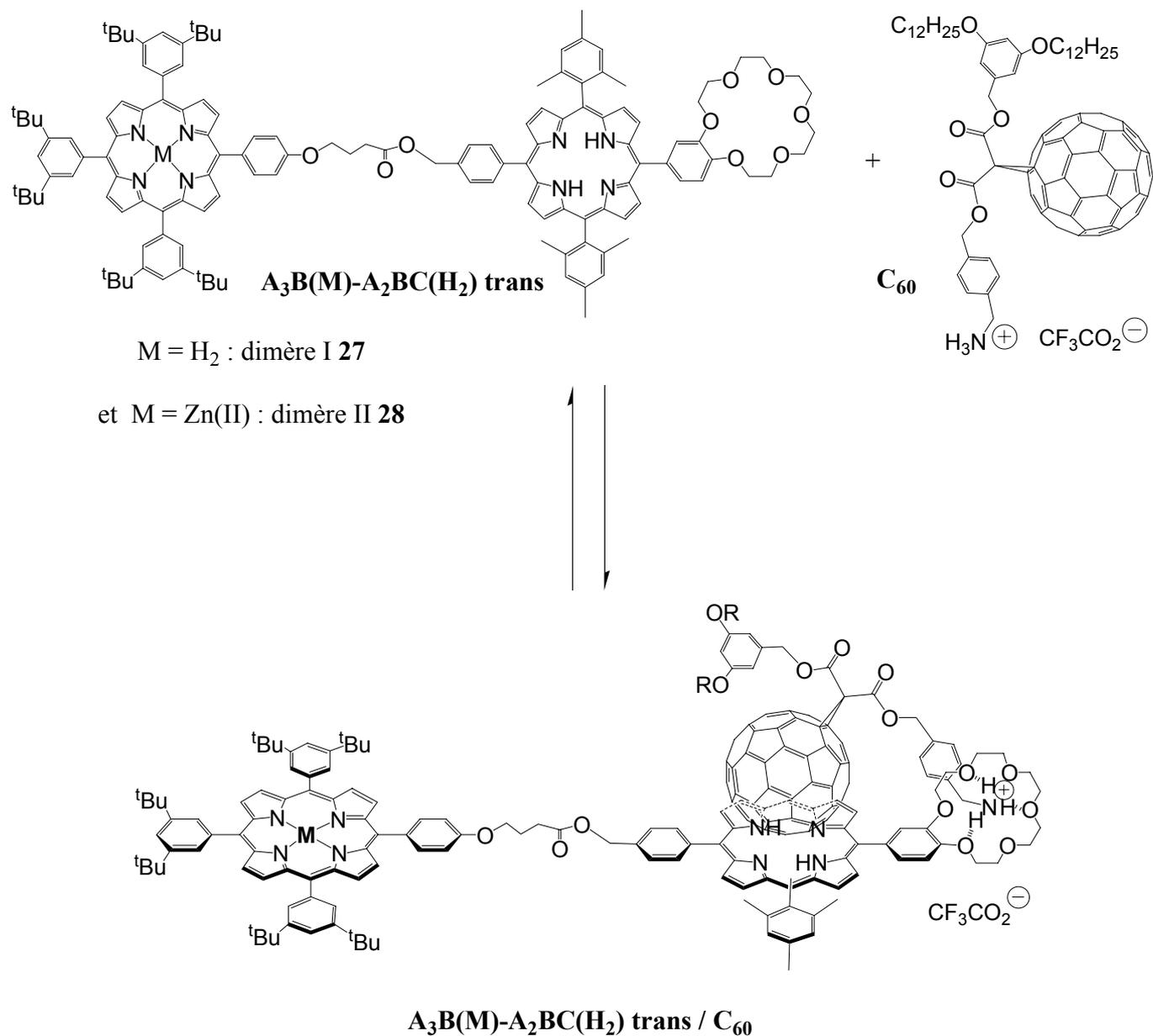


Figure III. 23. Complexe 1/1 dimère de porphyrine / C₆₀.

1. Etudes de complexation.

Les constantes d'association des dimères I (**27**) et II (**28**) avec le dérivé du C₆₀ ont été déterminées par le Dr. Anne-Marie Albrecht-Gary et le Dr. Mourad Elhabiri. Ceci a été fait par dosage des dimères de porphyrines par le C₆₀, en spectroscopie d'absorption UV-visible et par spectroscopie d'émission de fluorescence de l'état stationnaire.

Etant donné que la porphyrine de type A₂BC, porteuse du [18,6]-éther-couronne, a comme groupes solubilisants des substituants mésityles et non *tertio*-butyles contrairement à la porphyrine A₃B, les porphyrines de référence seront la porphyrine de type mésityl-A₂BC avec la fonction hydroxyle protégée par un acétyle (la porphyrine mésityl-A₂BC(H₂)CH₂OAc **26**) et la porphyrine mésityl-A₂C₂ trans **25''**, obtenue lors de la synthèse de la porphyrine mésityl-A₂BC(H₂)CH₂OH **25** et déjà étudiée au chapitre II.

Comme références pour le dérivé ammonium de C₆₀ ont également été utilisées le dérivé de C₆₀ avec l'amine protégée par une fonction Boc et le benzyl-ammonium primaire. Le dérivé NHBoc de C₆₀ a été utilisé en spectroscopie de fluorescence de l'état stationnaire pour démontrer qu'il n'y a pas de contribution intermoléculaire au piégeage de l'émission de la porphyrine par le C₆₀.

Dans les deux méthodes de dosage employées, le solvant utilisé est le dichlorométhane et la température de 25°C. En spectroscopie de fluorescence de l'état stationnaire, la longueur d'onde d'excitation est $\lambda = 426$ nm.

Pour la porphyrine mésityl- $A_2BC(H_2)CH_2OAc$ **26** ne pouvant complexer qu'un seul dérivé de C_{60} , les constantes d'association déterminées sont :

- avec le benzyle-ammonium : $\log K = 4,1$
- avec le dérivé de C_{60} : par UV-visible : $\log K = 6,9$ et par fluorescence : $\log K = 6,8$

Pour le dimère I (**27**), les constantes d'association trouvées sont :

- avec le benzyle-ammonium : $\log K = 3,5$
- avec le dérivé de C_{60} : par UV-visible : $\log K = 6,7$ et par fluorescence : $\log K = 6,8$

- Pour le dimère II (**28**), on a :

- avec le benzyle-ammonium : $\log K = 3,9$
- avec le dérivé de C_{60} : par UV-visible : $\log K = 6,7$ et par fluorescence : $\log K = 6,4$

Dans le cas des deux dimères I **27** et II **28**, on constate un gain de trois ordres pour la constante d'association avec le dérivé ammonium- C_{60} par comparaison avec la constante d'association de ces mêmes dimères avec un benzyl-ammonium de référence. Comme dans le cas de l'association entre la porphyrine A_3B **12** et le C_{60} d'écrite au chapitre I, cet accroissement de stabilité des complexes formés est attribué à des interactions π fortes entre le C_{60} et le macrocycle porphyrinique, venant s'ajouter aux liaisons hydrogène. De plus, un ordre de grandeur est également gagné par rapport au $\log K_{\text{ass}} = 5,7$ déterminée pour la formation du complexe A_3B **12** / C_{60} . Il semble donc que la présence de la deuxième porphyrine stabilise encore plus les complexes formés, probablement par ajout d'interactions π supplémentaires.

VI. Conclusion.

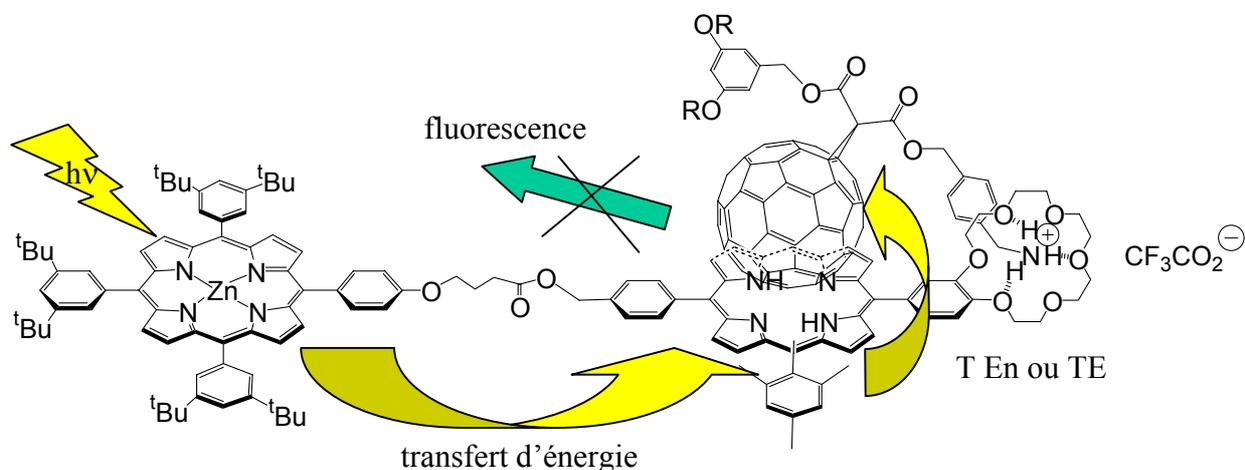


Figure III. 24. Piégeage de l'énergie des porphyrines par le C₆₀ dans le complexe 1/1 dimère **28** / C₆₀.

Nous avons réalisé des édifices supramoléculaires à base de dimères de porphyrines et d'un dérivé de C₆₀, où nous avons pu observer un transfert d'énergie de la porphyrine métallée vers la porphyrine base-libre (Figure III. 24). Un piégeage de l'émission de la porphyrine par le C₆₀ a également été mis en évidence mais des études photophysiques approfondies sont toujours en cours. Au sein du complexe 1/1 dimère de porphyrines / C₆₀ une importante constante d'association, supérieure d'un ordre de grandeur à celle du complexe A₃B **12** / C₆₀, a été mesurée. Ceci peut être expliqué par la présence d'interactions π supplémentaires provenant de la seconde porphyrine, qu'elle soit base-libre ou métallée au Zn(II).

Maintenant, pour pouvoir augmenter l'effet d'antenne, nous allons accroître le nombre de porphyrines périphériques, métallées ou non, associées à la porphyrine base-libre portant l'éther-couronne permettant la complexation du dérivé de C₆₀.

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COMPLEXES A BASE DE TRIMERES DE PORPHYRINES MONO-[18,6]-ETHER-COURONNE ET DE DERIVE DE C₆₀.

I. Stratégie de synthèse.

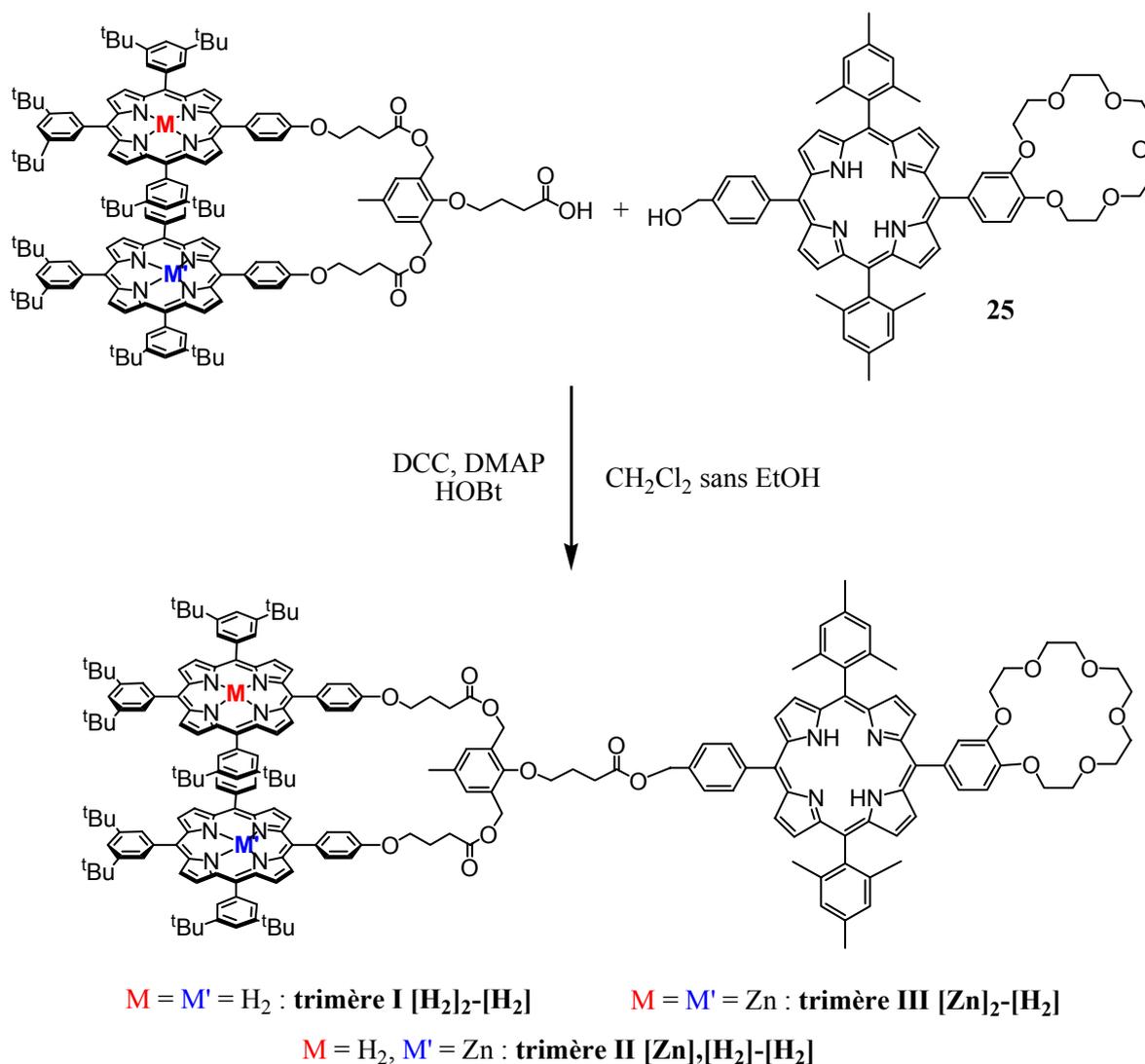


Figure IV. 1. Synthèse des 3 trimères.

Les trimères résultent de l'assemblage de la porphyrine mésityl- $A_2BC(H_2)CH_2OH$ trans **25** utilisée pour les dimères, avec une nouvelle entité composée d'un squelette de *p*-crésol disubstitué par la porphyrine $A_3B(M)COOH$ (Figure IV. 1).

Pour ces études, nous allons réaliser trois trimères différents, en conservant la porphyrine $A_2BC(H_2)$ base-libre. Le premier comprendra deux porphyrines périphériques base-libre, le deuxième aura deux porphyrines métallées au Zn(II) et finalement le troisième système sera intermédiaire, avec une porphyrine base-libre et une porphyrine métallée au Zn(II).

Pour simplifier ultérieurement la notation, les systèmes seront simplement désignés par leur nature, base-libre ou métallée au Zn(II), en indiquant d'abord celle des deux porphyrines périphériques. Ainsi, le premier système sera noté $[H_2]_2-[H_2]$, car possédant trois porphyrines base-libre, on distingue les porphyrines périphériques de la porphyrine A_2BC , par l'utilisation de "-" indiquant le lien entre les deux différents types de porphyrines. Le deuxième système sera noté $[Zn]_2-[H_2]$ et le troisième $[Zn],[H_2]-[H_2]$. L'utilisation de "," indique que les deux porphyrines sont placées à la périphérie.

Les complexes de trimères avec le C_{60} seront désignés de la sorte : $[Zn],[H_2]-[H_2]/C_{60}$, s'il s'agit du troisième trimère par exemple.

Pour synthétiser ces trimères, il s'agit tout d'abord de construire le squelette à partir de 2,6-bis-(hydroxy-méthyl)-*p*-crésol, puis d'y greffer par couplage deux porphyrines $A_3B(M)COOH$, avec $M = H_2$ ou Zn(II). Ensuite, cette molécule sera couplée avec la porphyrine mésityl- $A_2BC(H_2)CH_2OH$ trans **25**.

II. Synthèse du dérivé du *p*-crésol.

Le 2,6-bis-(hydroxy-méthyl)-*p*-crésol possède déjà les deux fonctions hydroxyles nécessaires au couplage des deux porphyrines $A_3B(M)COOH$ mais avant de réaliser ceci, il faut protéger la fonction phénol de *p*-crésol. Afin de permettre le couplage ultérieur avec la porphyrine mésityl- $A_2BC(H_2)CH_2OH$ et donner une grande flexibilité à la molécule, on rajoute un bras, protégé, à la molécule.

1. Préparation du 4-bromobutyrate de 2-triméthylsilyl-éthyle **29**.^[125]

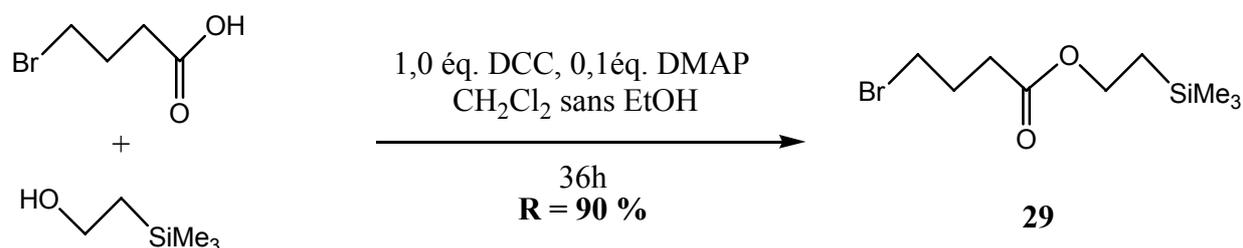


Figure IV. 2. Synthèse de la molécule **29**.

Cette synthèse se fait par estérification entre un équivalent d'acide 4-bromo-butérique et un équivalent de triméthylsilyl-éthanol, dans du dichlorométhane sans EtOH, en présence de un équivalent de DCC et de 0,1 équivalent de DMAP. Après 36 heures, l'estérification est arrêtée et après filtration, puis évaporation du solvant, l'ester **29** est purifié par chromatographie sur colonne de silice. Le produit **29** est alors obtenu avec un rendement de 90% (Figure IV. 2).

2. Préparation du "*p*-crésol" protégé.^[120]

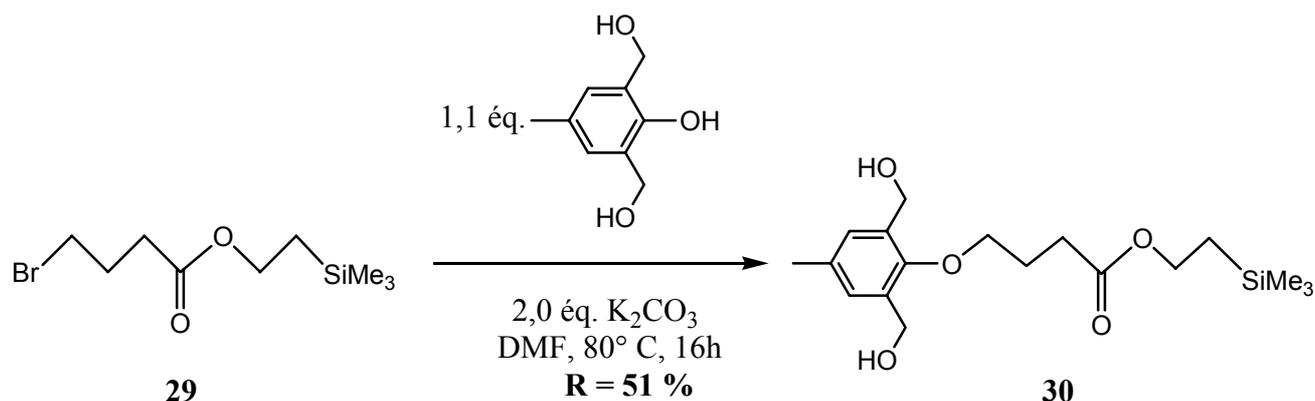


Figure IV. 3. Synthèse du "*p*-crésol" protégé.

Cette synthèse se fait par substitution nucléophile entre 1,1 équivalent de 2,6-bis-(hydroxy-méthyl)-*p*-crésol avec 1,0 équivalent de l'ester **29**, en présence de K₂CO₃, dans de la DMF à 80°C (Figure IV. 3). Le carbonate de potassium déprotonne la fonction phénol du *p*-

crésol sans réagir avec les deux fonctions hydroxyles primaires. Le phénolate ainsi obtenu va attaquer le carbone électrophile portant le brome et l'on a alors substitution.

Cette réaction se fait pendant 16 heures. Après filtration, divers lavages et diverses purifications par chromatographie sur colonne de silice, on obtient la molécule **30** avec 51% de rendement.

Cette molécule possède les deux sites nécessaires pour le couplage des porphyrines $A_3B(M)COOH$ mais également le bras protégé pour y attacher ultérieurement la porphyrine mésityl- $A_2BC(H_2)CH_2OH$ **25**.

III. Synthèse et caractérisation du *p*-crésol homo-disubstitué 31.

1. Synthèse du *p*-crésol substitué par une ou deux porphyrine(s) A₃B base-libre.

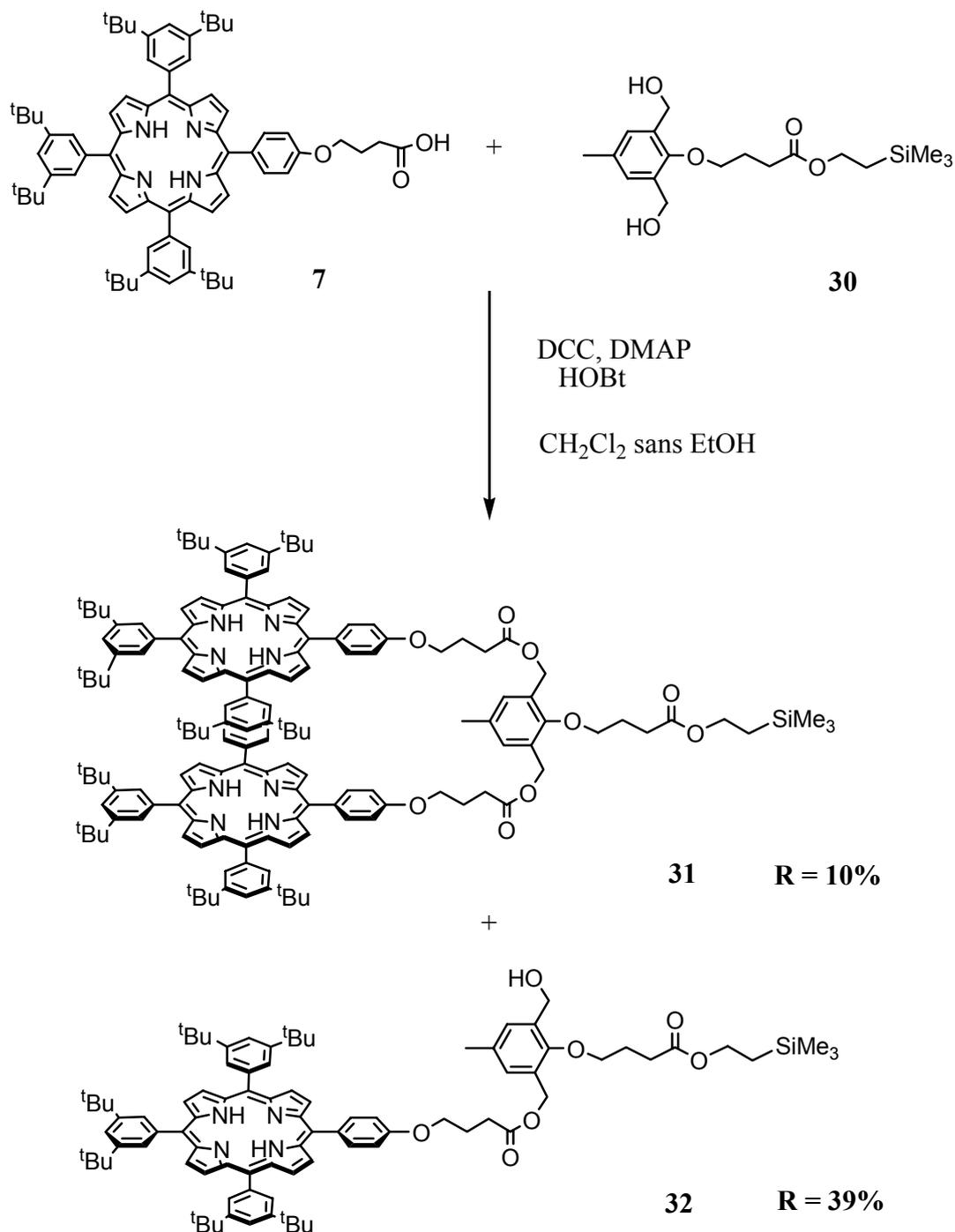


Figure IV. 4. Synthèse du "*p*-crésol"-disubstitué 31 du "*p*-crésol"-monosubstitué 32 par une porphyrine base-libre

Pour obtenir ces molécules, il faut coupler une ou deux porphyrines $A_3B(H_2)COOH$ **7** avec une molécule **30** en réalisant une réaction d'estérification dans du CH_2Cl_2 sans EtOH, en présence de DCC, de DMAP et HOBt (Figure IV. 4).^[126]

Un équivalent de porphyrine acide **7** a été mis en réaction avec un équivalent du diol **30**, ceci en présence de 4,2 équivalents de DCC, 0,6 équivalent de DMAP et 0,4 équivalent de HOBt. L'estérification est arrêtée après 60 heures. Ensuite, après de nombreuses et difficiles purifications, deux produits sont isolés, le bon produit, le "*p*-crésol" disubstitué **31** avec un rendement de 10% et le "*p*-crésol" monosubstitué **32** avec un rendement de 39%.

On observe un seul signal pour les protons H₃, ce qui prouve que nous avons bien obtenu un produit unique, le produit disubstitué **31**.

IV. Synthèse et caractérisation du *p*-crésol hétéro-disubstitué **35**.

1. Synthèse du *p*-crésol hétéro-disubstitué par la porphyrine A₃B base-libre et la porphyrine A₃B métallée au Zn(II).

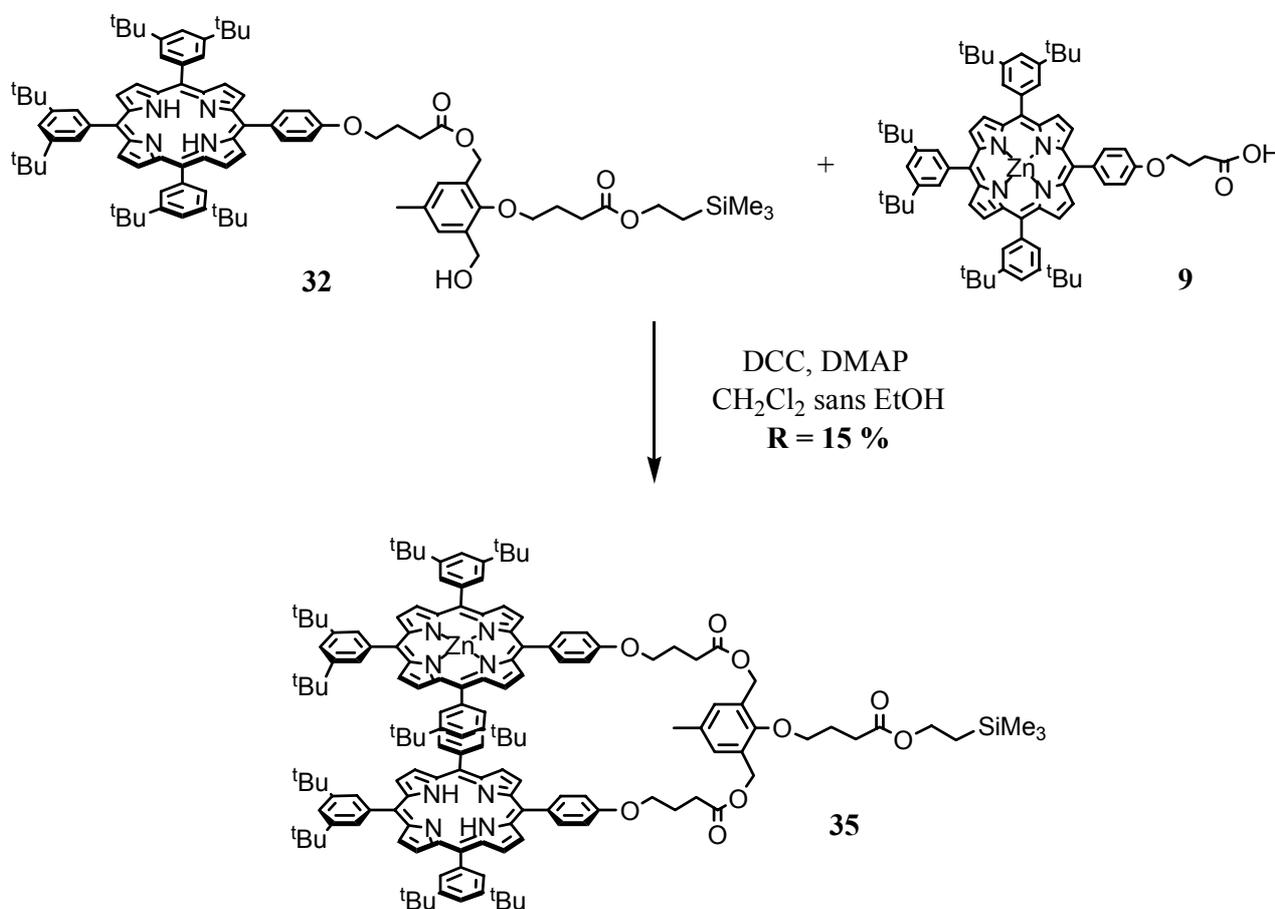


Figure IV. 6. Synthèse du "*p*-crésol"-hétéro-disubstitué **35** à partir du "*p*-crésol"-mono-substitué **32**.

Cette molécule est obtenue par couplage entre un équivalent de la molécule **32**, monosubstituée par la porphyrine base-libre et portant une fonction hydroxyle, et un équivalent de la porphyrine acide **9**, métallée au Zn(II), dans du CH₂Cl₂ sans EtOH (Figure IV. 6). Le couplage se fait en présence de 1,8 équivalents de DCC, 1,1 de DMAP. Après 24 heures de réaction, le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice puis par chromatographie par exclusion de taille (GPC). La molécule **35**, disubstituée par une porphyrine base-libre et une porphyrine métallée au Zn(II) est alors obtenue avec un rendement de 15%.

2. Caractérisation par spectroscopie ^1H -RMN du produit **35**.

Le *p*-crésol hétéro-disubstitué par la porphyrine $\text{A}_3\text{B}(\text{H}_2)$ et la porphyrine $\text{A}_3\text{B}(\text{Zn})$ **35** est caractérisé par spectroscopie ^1H -RMN dans le CDCl_3 (Figure IV. 7).

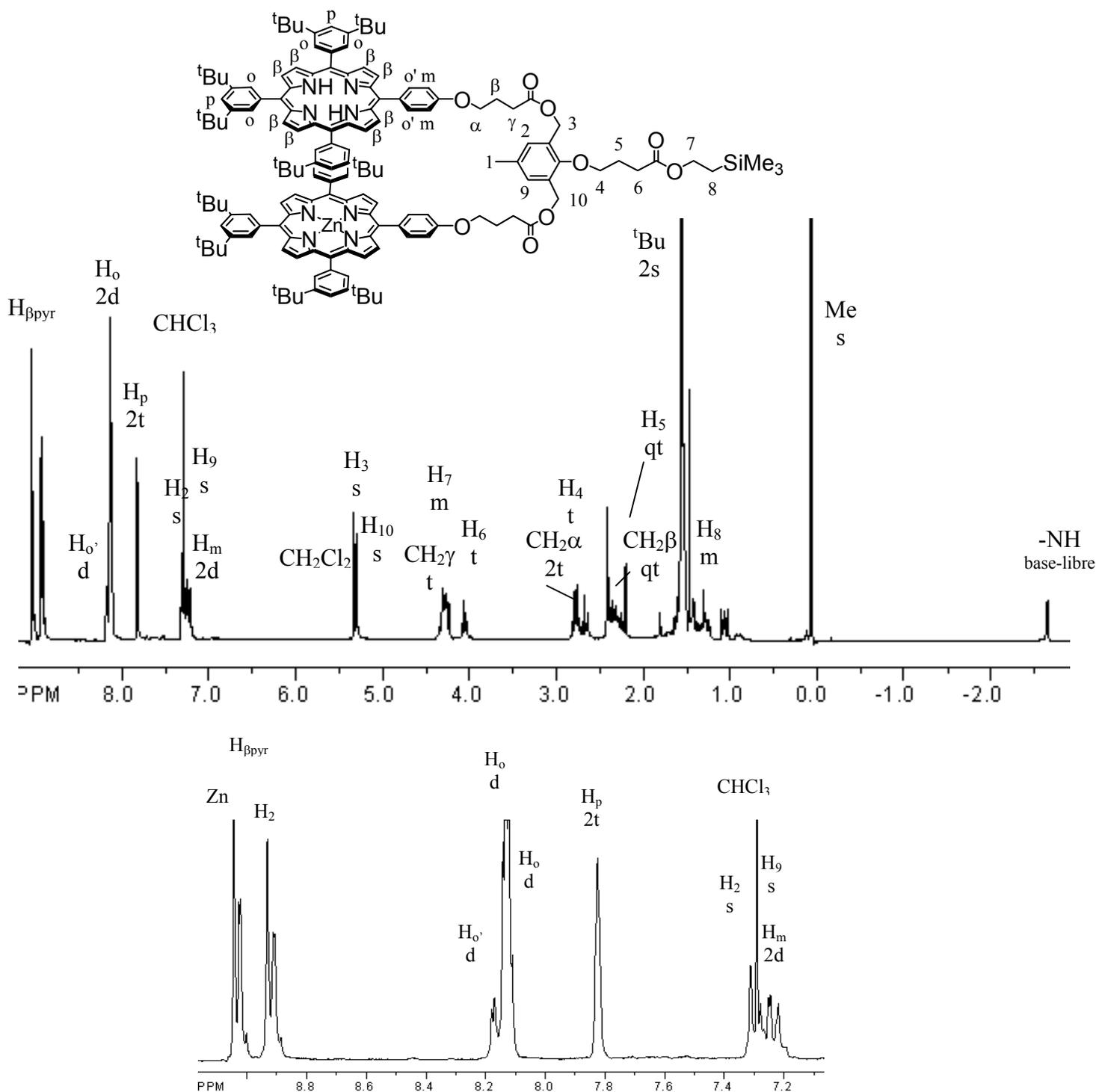


Figure IV. 7. Spectre ^1H -RMN du "*p*-crésol"-hétéro-disubstitué **35** dans le CDCl_3 .

Ce spectre est semblable à celui obtenu pour le composé **31**. Les protons β -pyrroliques correspondant à la porphyrine métallée au Zn(II) sont néanmoins ici déblindés par rapport à ceux correspondant à la porphyrine base-libre. Ils sont parfaitement distincts les uns des autres, il n'y a pas de recouvrement. Leurs intégrations sont identiques.

D'autre part, la présence de deux singulets pour les protons H₃ et H₁₀ témoigne de la substitution du dérivé de *p*-crésol par deux porphyrines différentes.

V. Synthèse et caractérisation du *p*-crésol homo-disubstitué par la porphyrine A₃B(Zn).

1. Synthèse du *p*-crésol disubstitué 38

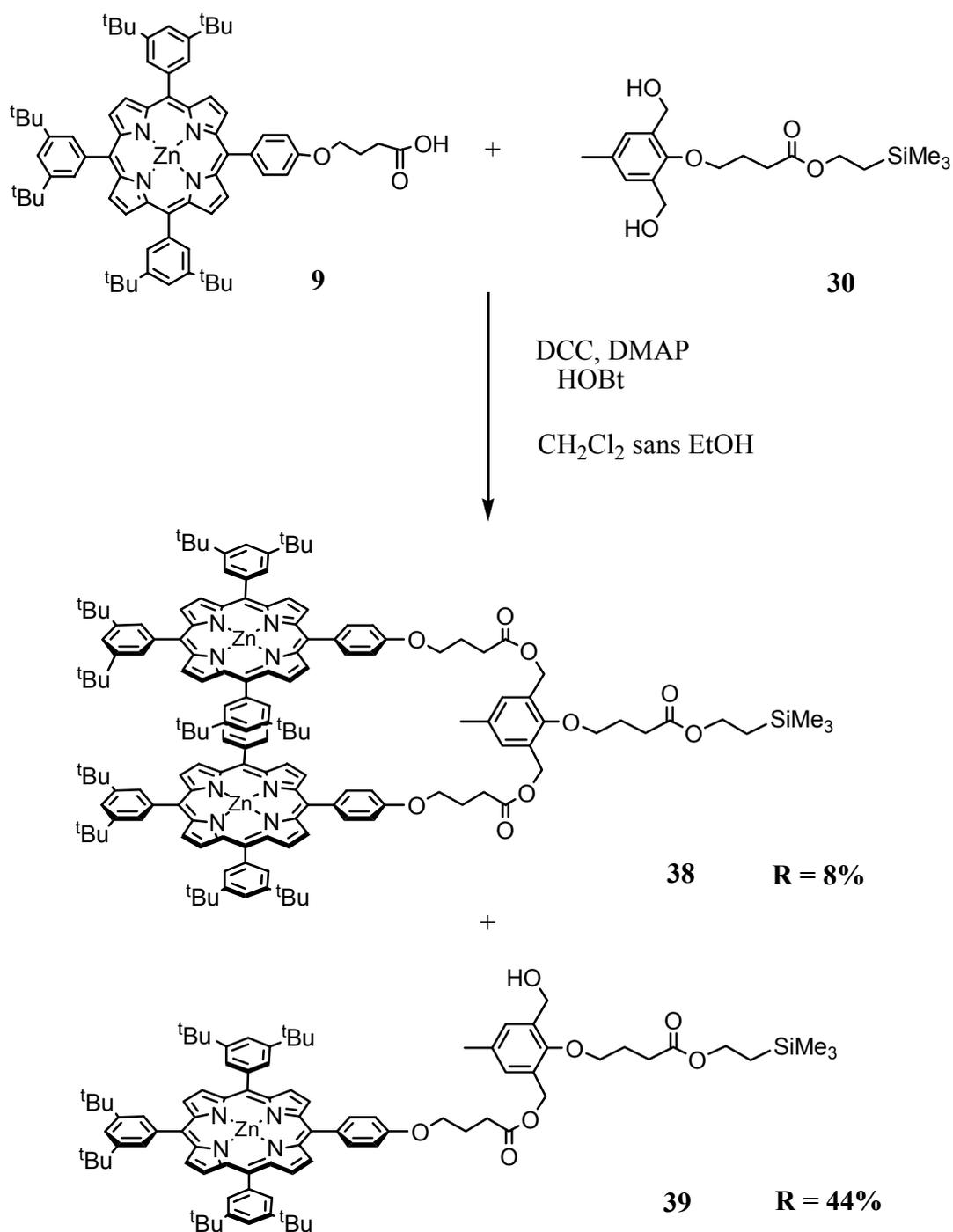


Figure IV. 8. Synthèse du "*p*-crésol"-disubstitué 38 et du "*p*-crésol"-monosubstitué 39 par une porphyrine A₃B(Zn).

Cette synthèse se fait par estérification entre 2,0 équivalents de porphyrine $A_3B(Zn)COOH$ **9** avec 1,0 équivalent du squelette "*p*-crésol" **30**, dans du CH_2Cl_2 sans EtOH, en présence de 1,4 équivalents de DCC, 1,7 équivalents de DMAP et 0,4 équivalent de HOBT (Figure IV. 8). Après 12 jours d'agitation, évaporation du solvant et purification par chromatographie sur colonne de silice et chromatographie par exclusion de taille, la molécule disubstituée **38** est obtenue avec 8% de rendement. La molécule monosubstituée par $A_3B(Zn)$ **39** est également obtenue avec un rendement de 44%. Elles sont caractérisées par spectroscopie 1H -RMN.

VI. Synthèse et caractérisation des trois trimères.

1. Synthèse des trois trimères.

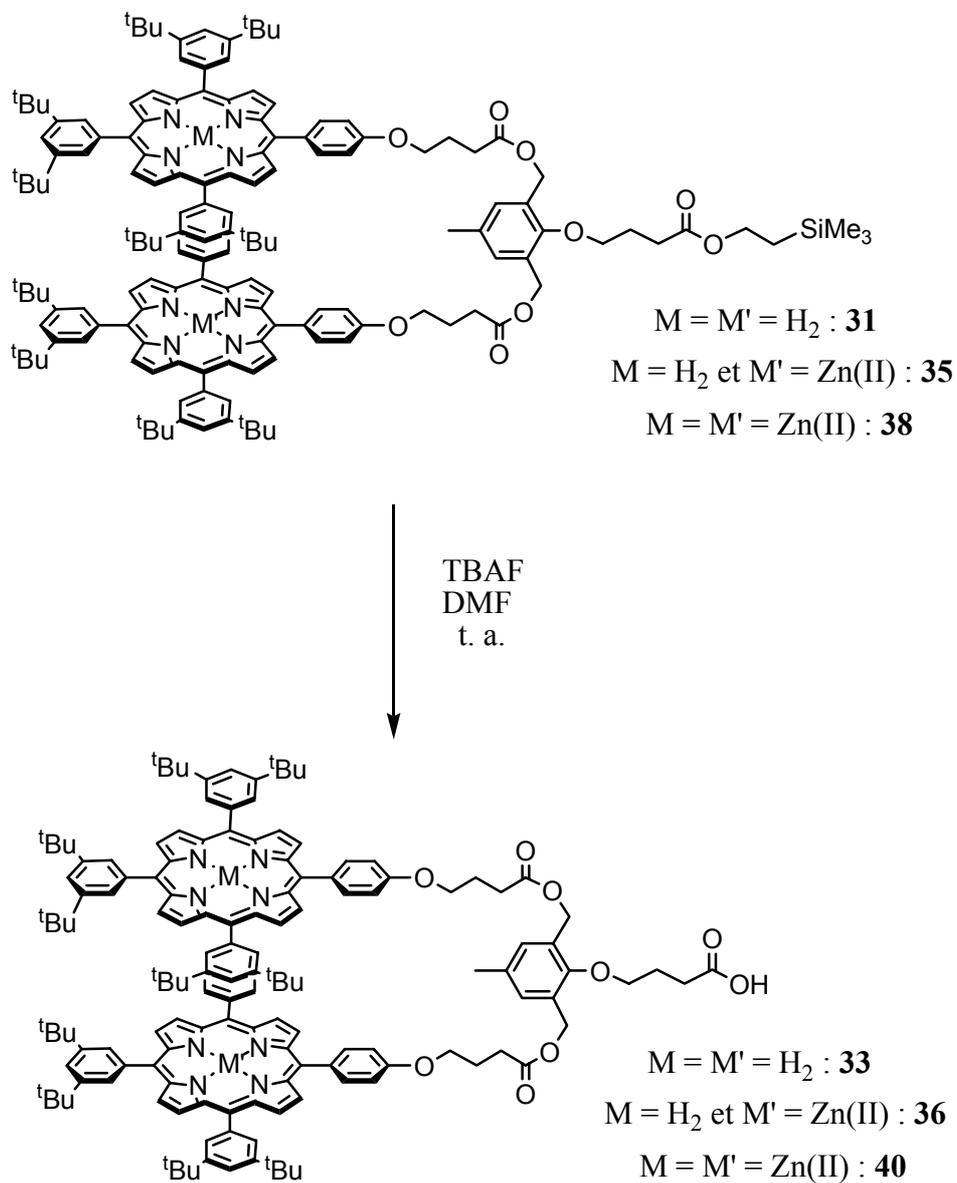


Figure IV. 9. Synthèse des "*p*-crésol" homo-disubstitués **33** et **40** et hétéro-disubstitué

36.

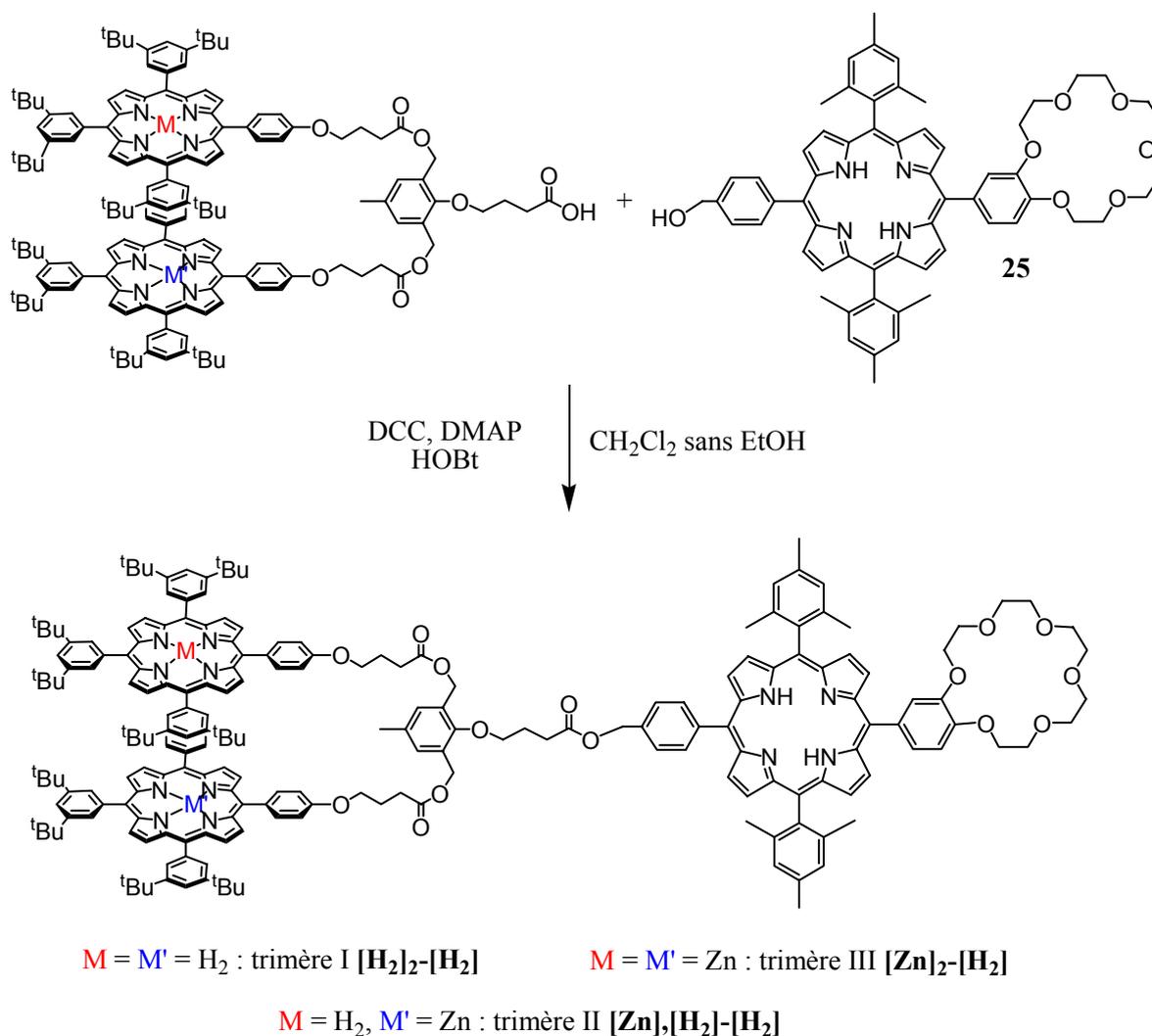


Figure IV. 10. Synthèse des 3 trimères

La synthèse des trimères se fait en deux étapes. Premièrement, le "*p*-crésol" disubstitué est déprotégé, puis l'acide carboxylique obtenu est couplé par estérification avec la porphyrine mésityl-A₂BC(H₂) hydroxyle **25** (Figures IV. 9 et IV. 10).

- Trimère I : $[\text{H}_2]_2\text{-}[\text{H}_2]$ **34** :

On réalise d'abord la déprotection de la molécule **31**. Cette réaction se fait dans du THF en présence de fluorure de *tert*-butyle ammonium (TBAF) (Figure IV. 9).

La réaction est laissée pendant 24 heures. Puis le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice. Le produit **33** est obtenu avec un rendement de 74%.

L'estérification entre 1,0 équivalent de la molécule **33**, porteuse d'une fonction acide carboxylique, et 1,3 équivalents de la porphyrine hydroxyle mésityl- $\text{A}_2\text{BC}(\text{H}_2)$ **25** se fait dans du CH_2Cl_2 sans EtOH, en présence de 2,5 équivalents de DCC, 1,3 équivalents de DMAP et 1,2 équivalents de HOBt, pendant 21 jours (Figure IV. 10). Après évaporation du solvant et purification par chromatographie sur colonne de silice et chromatographie par exclusion de taille, le trimère $[\text{H}_2]_2\text{-}[\text{H}_2]$ **34**, ne comportant que des porphyrines base-libre, est obtenu avec un rendement de 18%.

- Trimère II : $[\text{H}_2],[\text{Zn}]\text{-}[\text{H}_2]$ **37** :

La déprotection de la molécule **35** est effectuée dans du THF en présence de TBAF, pendant une journée (Figure IV. 9). Après évaporation du solvant et purification par chromatographie sur colonne de silice, l'acide carboxylique **36**, substitué par une porphyrine base-libre et une porphyrine métallée au Zn(II), est obtenue avec un rendement de 68%. Elle est prête à réagir avec la porphyrine hydroxyle mésityl- $\text{A}_2\text{BC}(\text{H}_2)$ **25** pour former le trimère.

Pour obtenir le trimère **37**, 1,0 équivalent de la molécule acide **36** est couplé avec 1,2 équivalents de la porphyrine mésityl- $\text{A}_2\text{BC}(\text{H}_2)$ **25**, dans du CH_2Cl_2 sans EtOH (Figure IV. 10). Cette estérification se fait pendant 11 jours, en présence de 1,4 équivalents de DCC, 2,2 équivalents de DMAP et 1,5 équivalents de HOBt. Après évaporation du solvant et purification par chromatographie sur colonne de silice et par chromatographie par exclusion de taille (GPC), le trimère $[\text{Zn}],[\text{H}_2]\text{-}[\text{H}_2]$ **37**, comportant une porphyrine métallée au Zn(II) à sa périphérie pour deux porphyrines base-libre, est obtenu avec un rendement de 32%.

- Trimère III : $[Zn]_2-[H_2]$ **41** :

La molécule **40** portant la fonction acide carboxylique nécessaire au couplage avec la porphyrine hydroxyle **25** (mésityl- $A_2BC(H_2)CH_2OH$), est obtenue par déprotection de la molécule **38** dans du THF en présence de TBAF (Figure IV. 9). Après 24h de réaction, le produit **40** disubstitué et déprotégé est purifié par chromatographie sur colonne de silice et est obtenu avec un rendement de 97%.

Le trimère $[Zn]_2-[H_2]$ est finalement obtenu par couplage entre 1,0 équivalent de la molécule acide **40** avec 1,3 équivalents de la porphyrine hydroxyle mésityl- $A_2BC(H_2)$ **25** dans du CH_2Cl_2 sans EtOH (Figure IV. 10). Cette estérification se fait en présence de 1,8 équivalents de DCC, 2,3 équivalents de DMAP et 2,8 équivalents de HOBt, pendant 19 jours. Après purification par chromatographie sur colonne de silice et chromatographie par exclusion de taille, le trimère $[Zn]_2-[H_2]$ **41** est isolé avec un rendement de 11%.

Ces trois trimères ont été caractérisés par spectroscopie 1H -RMN et UV-visible. A titre d'exemple, le spectre du trimère II **37** est représenté Figure IV. 11.

2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.

- Trimère I : [H₂]₂-[H₂] **34** :

Des solutions du trimère I **34** de concentration $1,5 \times 10^{-6}$ M et $2,6 \times 10^{-5}$ M ont été préparées afin d'enregistrer leur spectre d'absorption et de calculer leurs coefficients d'extinction molaire pour la bande de Soret et les bandes Q (Tableau IV. 1). Pour les bandes Q, on observe le profil-type des porphyrines base-libre (Figure IV. 12).

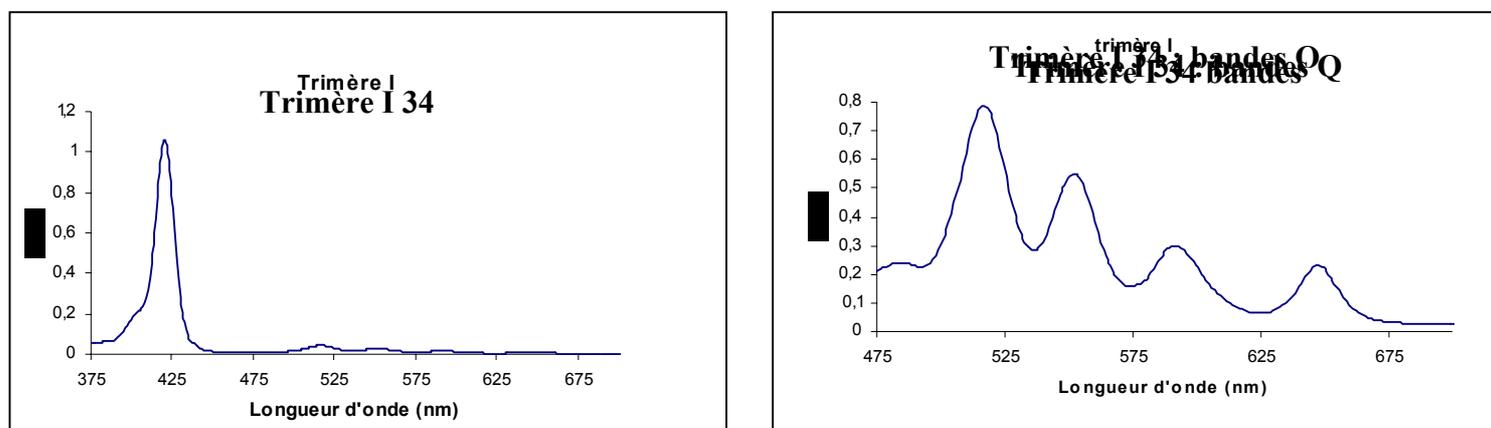


Figure IV. 12. Spectre d'absorption UV-visible du trimère I **34**, dans le dichlorométhane.

λ max (nm)	ϵ (M ⁻¹ /cm)
421	750 300
517	30 600
552	21 000
590	11 800
648	9 200

Tableau IV. 1. Coefficients d'extinction molaire du trimère I **34**.

La variation du coefficient d'extinction molaire du trimère I **34** en fonction de la longueur d'onde a été tracée, et comparée au spectre théorique résultant de la somme des spectres des trois porphyrines constituant le trimère I (Figure IV. 13). Les précurseurs de ce trimère **34** sont une porphyrine mésityl- A_2BC **25** et deux porphyrines $A_3B(H_2)COOH$ **7**. Une excellente concordance est observée ainsi qu'aucun élargissement à mi-hauteur de la bande de Soret. Il n'existe donc aucun couplage électronique entre les trois porphyrines.

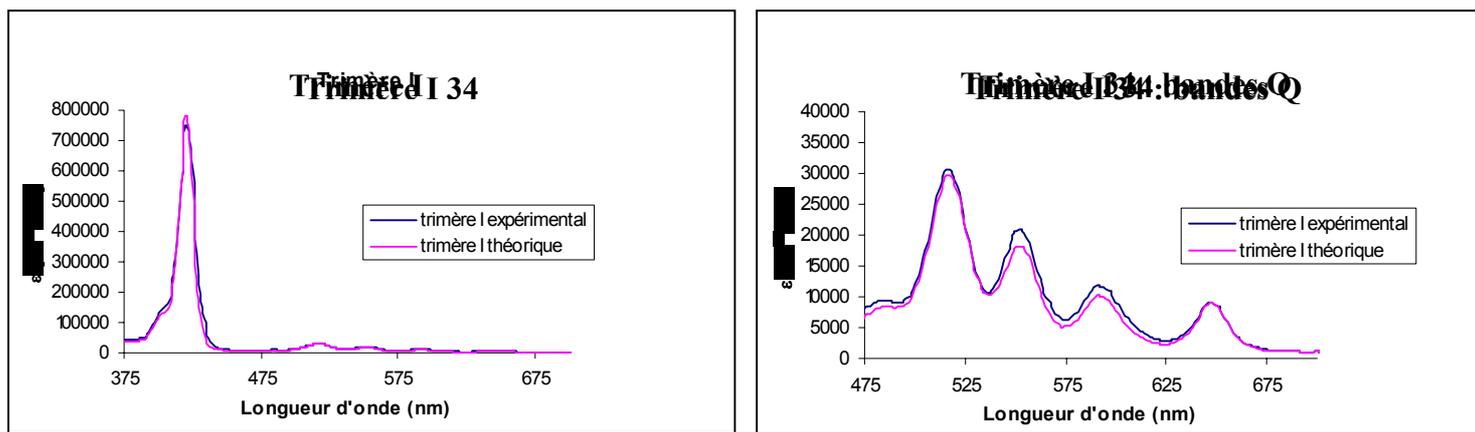


Figure IV. 13. Spectres d'absorption théorique et expérimental du trimère I **34** ($\epsilon = f(\lambda)$).

- Trimère II : $[Zn],[H_2]-[H_2]$ **37** :

Des solutions du trimère II **37** de concentration $1,4 \times 10^{-6}$ M et $4,4 \times 10^{-5}$ M ont été préparées afin d'enregistrer leur spectre d'absorption et de calculer leurs coefficients d'extinction molaire pour la bande de Soret et les bandes Q (Tableau IV. 2). Pour les bandes Q, on observe la superposition des bandes correspondant aux deux porphyrines base-libre et celles correspondant à la porphyrine métallée au Zn(II) (Figure IV. 14).

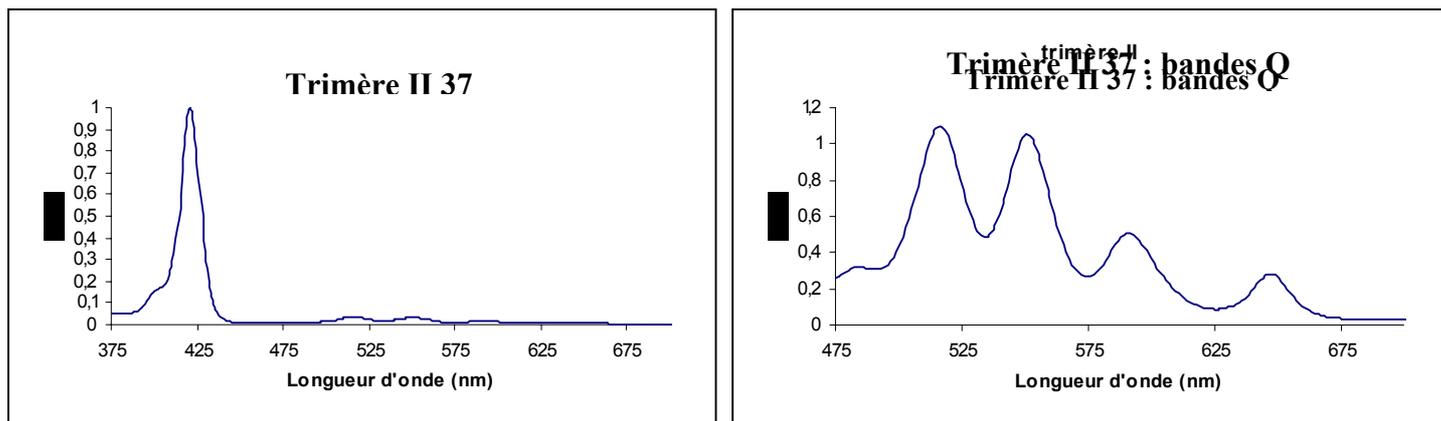


Figure IV. 14. Spectre d'absorption UV-visible du trimère II **37**, dans le dichlorométhane.

λ max (nm)	ε (M^{-1}/cm)
421	720 700
516	25 100
551	24 100
590	12 450
648	7 700

Tableau IV. 2. Coefficients d'extinction molaire du trimère II **37**.

La variation du coefficient d'extinction molaire du trimère II **37** en fonction de la longueur d'onde a été tracée, et comparée au spectre théorique résultant de la somme des spectres des trois porphyrines constituant le trimère II, c'est-à-dire la porphyrine mésityl- A_2BC **25**, la porphyrine $A_3B(H_2)COOH$ **7** et la porphyrine $A_3B(Zn)COOH$ **9** (Figure IV. 15). Ici aussi, une relative bonne concordance est observée ainsi qu'aucun élargissement à mi-hauteur de la bande de Soret. Il n'existe donc aucun couplage électronique entre les trois porphyrines.

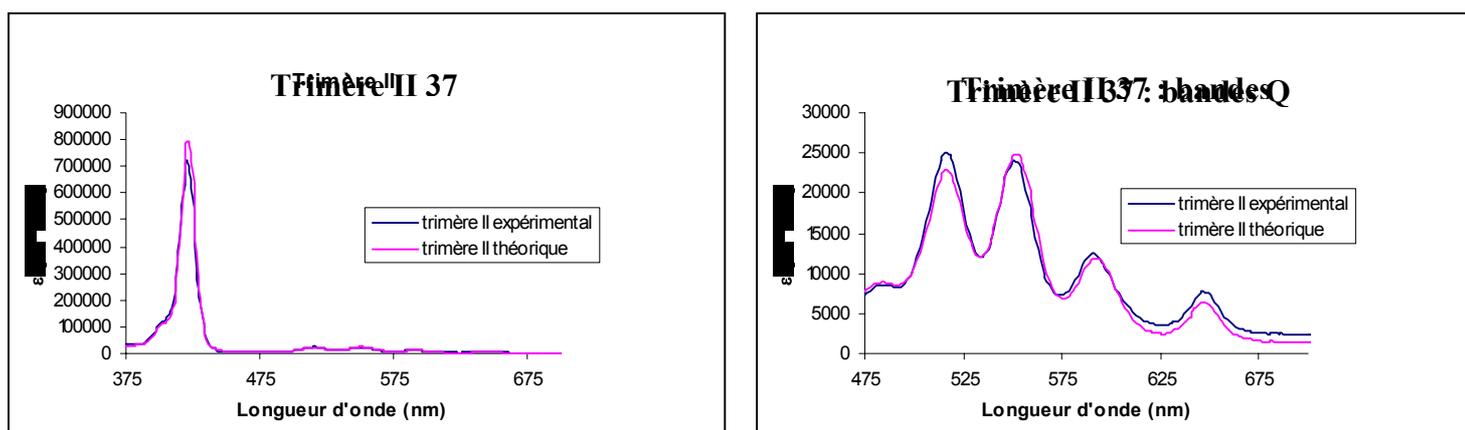


Figure IV. 15. Spectres d'absorption théorique et expérimental du trimère II **37** ($\epsilon = f(\lambda)$).

- Trimère III : $[\text{Zn}]_2\text{-}[\text{H}_2]$ **41** :

Des solutions du trimère III **41** de concentration $1,2 \times 10^{-6}$ M et $4,5 \times 10^{-5}$ M ont été préparées afin d'enregistrer leur spectre d'absorption (Figure IV. 16) et de calculer leurs coefficients d'extinction molaire pour la bande de Soret et les bandes Q (Tableau IV. 3). Les bandes Q présentent majoritairement un caractère de porphyrine métallée, en effet, il y a deux porphyrines métallées au Zn(II) pour une seule porphyrine base-libre dans le trimère III **41**.

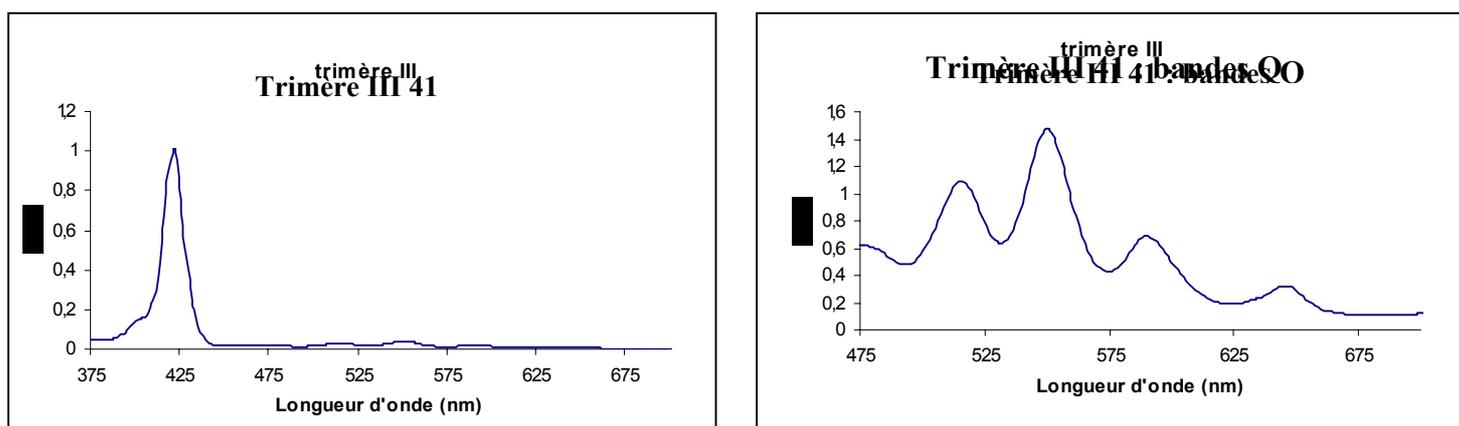


Figure IV. 16. Spectre d'absorption UV-visible du trimère III **41**, dans le dichlorométhane.

λ max (nm)	ϵ (M^{-1}/cm)
422	840 700
516	24 400
551	32 100
590	15 700
646	7 800

Tableau IV. 3. Coefficients d'extinction molaire du trimère III 41.

La variation du coefficient d'extinction molaire du trimère III en fonction de la longueur d'onde a été tracée, et comparée au spectre théorique résultant de la somme des spectres des trois porphyrines constituant le trimère III (Figure IV. 17). Ici aussi, une bonne concordance est observée ainsi qu'aucun élargissement à mi-hauteur de la bande de Soret. Il n'existe donc aucun couplage électronique entre les trois porphyrines.

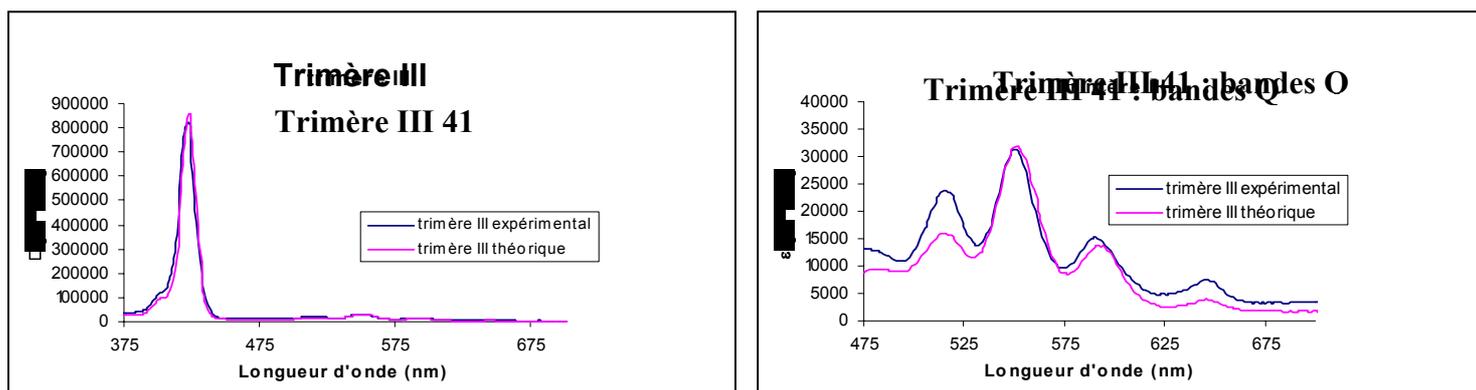


Figure IV. 17. Spectres d'absorption théorique et expérimental du trimère III 41 ($\epsilon = f(\lambda)$).

3. Caractérisation par spectroscopie de fluorescence.

Nous avons enregistré les spectres d'émission des deux trimères possédant au moins une porphyrine métallée au Zn(II), par spectroscopie de fluorescence de l'état stationnaire. Ceci a été fait pour des densités optiques de 1, dans du dichlorométhane, à température ambiante. On excite au niveau de la bande de Soret, soit à une longueur d'onde de 424 nm.

Pour le trimère II (**37**) [H₂],[Zn]-[H₂], possédant une porphyrine métallée au Zn(II) et une porphyrine base-libre périphérique attachées à une porphyrine base-libre, on observe trois bandes d'émission (Figure IV. 18). La première bande d'émission à $\lambda = 600$ nm correspond uniquement à la porphyrine métallée, la troisième à $\lambda = 717$ nm uniquement aux porphyrines base-libre et celle du milieu à $\lambda = 651$ nm correspond aux porphyrines base-libre et métallée.

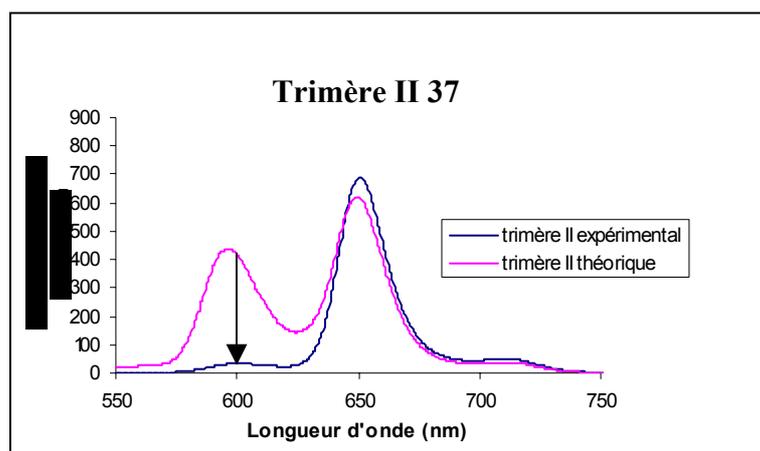


Figure IV. 18. Spectre d'émission du trimère II **37** : spectre expérimental et théorique à $\lambda_{exc.} = 424$ nm.

Pour le trimère III (**41**) [Zn]₂-[H₂], possédant deux porphyrines périphériques métallées au Zn(II) et une porphyrine base-libre, on observe trois bandes d'émission (Figure IV. 19). La première bande à $\lambda = 600$ nm, correspondant à la porphyrine métallée augmente par rapport au trimère mixte précédent, tandis que la troisième à $\lambda = 713$ nm correspondant à la porphyrine base-libre diminue.

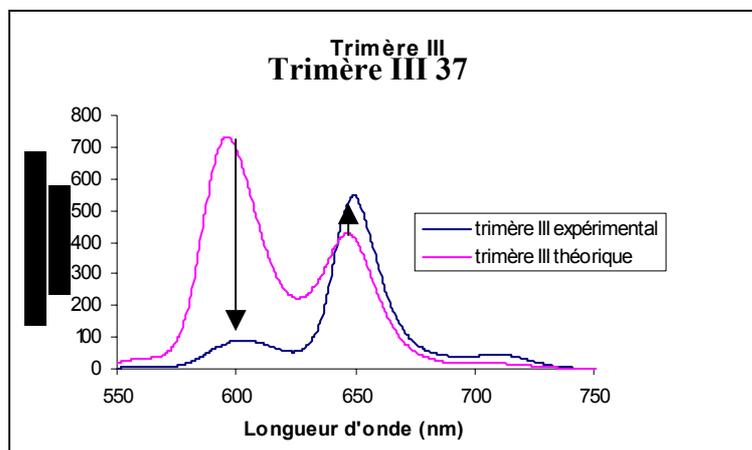


Figure IV. 19. Spectre d'émission du trimère III **41** : spectre expérimental et théorique à $\lambda_{exc.} = 424$ nm.

Pour ce deux trimères, on compare leurs spectres d'émission avec leurs spectres théoriques. Le spectre d'émission théorique du trimère II a été tracé en additionnant le spectre d'émission correspondant à la porphyrine base-libre **25** (ϵ_{H2}), avec le spectre d'émission correspondant à la porphyrine de Zn(II) **9** (ϵ_{A3BZn}) et avec le spectre d'émission correspondant à la porphyrine base-libre **7** (ϵ_{A3BH2}), à la même densité optique. Toutefois, les porphyrines base-libre et de Zn(II) n'ayant pas des coefficients d'extinction molaires identiques, la proportion des photons absorbés par la porphyrine mésityl base-libre (avec ϵ_{H2}) dans le trimère II n'est pas de 1/3 mais de $\epsilon_{H2} / (\epsilon_{H2} + \epsilon_{A3BH2} + \epsilon_{A3BZn})$.

De même la proportion de lumière absorbée par la porphyrine de Zn(II) n'est pas de 1/3 mais de $\epsilon_{A3BZn} / (\epsilon_{H2} + \epsilon_{A3BH2} + \epsilon_{A3BZn})$ et pour la porphyrine A₃B base-libre, nous avons alors $\epsilon_{A3BH2} / (\epsilon_{H2} + \epsilon_{A3BH2} + \epsilon_{A3BZn})$.

Ainsi le spectre d'émission théorique a été obtenu en ajoutant le spectre d'émission de la porphyrine base-libre **25** multiplié par le coefficient $\epsilon_{H2} / (\epsilon_{H2} + \epsilon_{A3BH2} + \epsilon_{A3BZn})$ au spectre d'émission de la porphyrine métallée au Zn(II) **9** de même DO multiplié par le coefficient $\epsilon_{A3BZn} / (\epsilon_{H2} + \epsilon_{A3BH2} + \epsilon_{A3BZn})$ et au spectre d'émission de la porphyrine A₃B base-libre **7** de même DO multiplié par le coefficient $\epsilon_{A3BH2} / (\epsilon_{H2} + \epsilon_{A3BH2} + \epsilon_{A3BZn})$.

Lorsque l'on compare ce spectre calculé à celui obtenu expérimentalement pour le trimère II **37**, on observe une diminution de la bande correspondant à la porphyrine métallée au Zn(II) et une légère augmentation de celle correspondant à la porphyrine base-libre. L'émission de la porphyrine de Zn(II) dans le trimère II est piégée, probablement par transfert d'énergie vers la porphyrine base-libre. Cette hypothèse est corroborée par l'enregistrement d'un spectre d'excitation.

De façon semblable, le spectre d'émission théorique du trimère III **41** est calculée. Dans ce cas aussi, la comparaison des spectres de fluorescence théorique et expérimental permet d'observer une diminution de l'émission des porphyrines de Zn(II) et une augmentation de l'émission de la porphyrine base-libre. La fluorescence des porphyrines de Zn(II) semble être piégée par transfert d'énergie vers la porphyrine base-libre.

Ici aussi, afin de vérifier cela, nous avons enregistré un spectre d'excitation, en observant à la longueur d'onde où seule la porphyrine base-libre émet, à $\lambda = 717$ nm (Figure IV. 20). Ce spectre d'excitation est alors comparé au spectre d'absorption UV-visible du trimère III (Figure IV. 20).

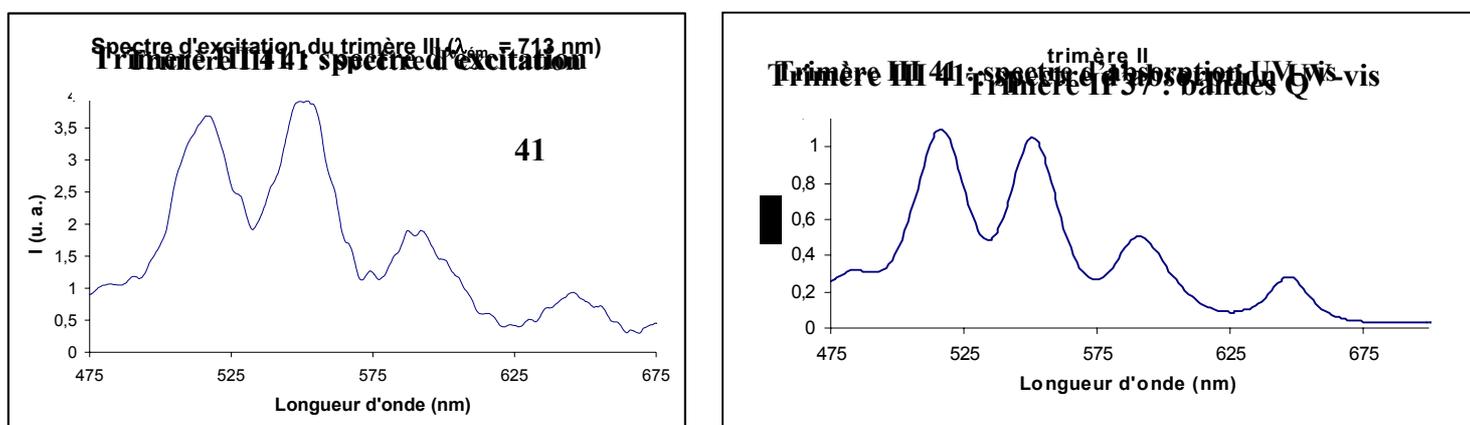


Figure IV. 20. Spectre d'excitation du trimère III **41** à $\lambda_{\text{obs.}} = 713$ nm et spectre d'absorption UV-visible.

Pour ce troisième trimère, possédant deux porphyrines métallées au Zn(II) , on observe une contribution des porphyrines de Zn(II) à l'émission de la porphyrine base-libre. Il y a donc bien un transfert d'énergie des porphyrines métallées au Zn(II) vers la porphyrine base-libre, augmentant ainsi l'émission de la base-libre. Ceci est possible car le premier état excité singulet de la porphyrine métallée au Zn(II) est supérieur à celui de la porphyrine base-libre.

Nous avons donc réalisé un système avec trois porphyrines, deux porphyrines périphériques métallées ou non, connectées à une porphyrine base-libre mono-[18,6]-éther-couronne. En excitant, les deux hétéro-trimères, on observe un transfert d'énergie de la (des) porphyrine(s) métallée(s) au Zn(II) vers la porphyrine base-libre. La multiplication du nombre de porphyrines de Zn(II) dans le troisième trimère ($[Zn]_2-[H_2]$) permet d'introduire un *effet d'antenne* augmentant la probabilité d'observer un transfert d'énergie vers la porphyrine base-libre (Figure IV. 21).

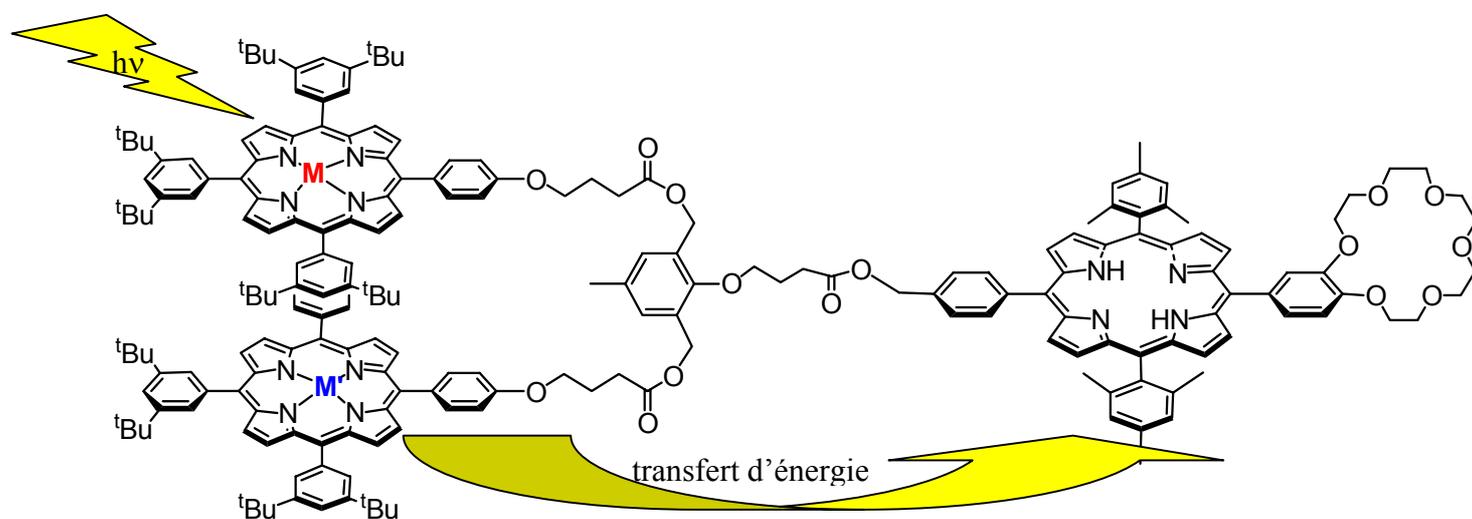


Figure IV. 21. Transfert d'énergie de porphyrine(s) métallée(s) au Zn(II) vers la porphyrine terminale base libre dans les trimère II **37** et III **41**.

Maintenant que nous avons des systèmes capables de modéliser l'effet d'antenne, nous allons pouvoir complexer un dérivé de C_{60} par liaisons hydrogène entre l'éther-couronne et l'ammonium ainsi que grâce aux interactions π - π entre la porphyrine terminale et la sphère de C_{60} . Après excitation sélective des porphyrines, leur émission devrait être piégée par le C_{60} , soit par transfert d'énergie soit par transfert d'électron.

CONCLUSION

Dans le but de modéliser l'effet d'antenne et le transfert de charges qui ont lieu dans le système photosynthétique naturel, nous avons associé porphyrines et dérivés du C₆₀. La porphyrine peut en effet être considérée comme un modèle de la chlorophylle, du fait de sa structure et des ses propriétés chimiques et électroniques. Après excitation, elle est capable de transmettre l'énergie photonique collectée à un accepteur, soit par transfert d'énergie, soit par transfert d'électron. Le fullerène, quant à lui, est un très bon accepteur d'électrons.

Nous avons ici associé diverses multi-porphyrines portant un éther-couronne, avec un ou plusieurs dérivés du C₆₀ fonctionnalisés par un ammonium.

Une simple porphyrine substituée par un éther-couronne à tout d'abord été synthétisée, et son complexe avec un dérivé de fullerène fonctionnalisé par un ammonium a été étudié. Un piégeage de la fluorescence de la porphyrine par le C₆₀ a été observé par fluorimétrie, et la constante d'association entre la porphyrine éther-couronne et le fullerène porteur d'une fonction ammonium a été déterminée par dosages RMN et de fluorimétrie. C'est ainsi qu'a pu être mis en évidence un complexe "bilboquet" possédant une très forte constante d'association, supérieure de 2 ordres de grandeur à celle existant entre le même dérivé du C₆₀ et un benzo-éther-couronne. Ceci est dû aux interactions π - π existant entre le cœur de la porphyrine et la surface concave du C₆₀, lorsque ce dernier se place au-dessus de la porphyrine. Ces interactions, associées aux liaisons-H de l'éther-couronne / ammonium, permettent l'obtention d'une forte constante de stabilité, et donc d'observer un fort piégeage de la fluorescence de la porphyrine au sein de l'édifice supramoléculaire, même aux très faibles concentrations nécessaires pour les études de fluorimétrie (Figure 1).

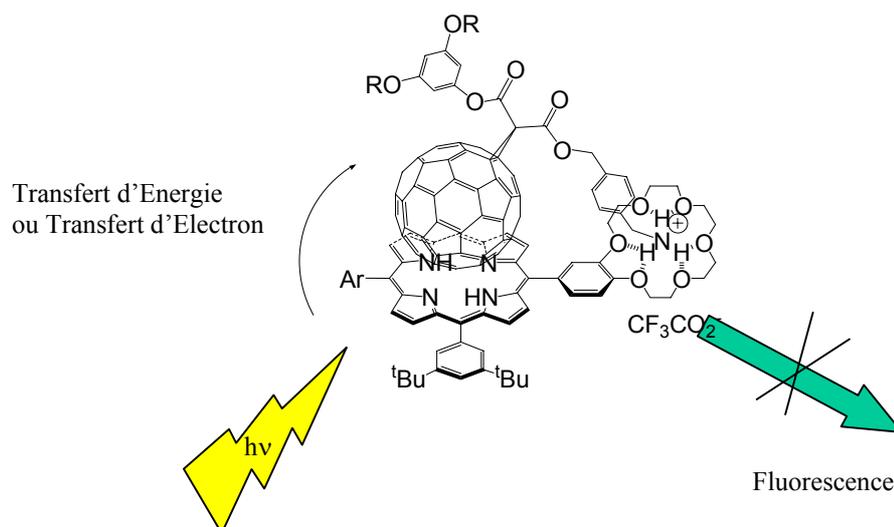


Figure 1. Piégeage de l'énergie lumineuse dans le complexe supramoléculaire porphyrine- C_{60} replié.

Le nombre d'éther-couronnes portés par la porphyrine a ensuite été augmenté afin d'accroître le nombre de fullerènes complexés et d'étudier l'augmentation éventuelle du piégeage de la fluorescence de la porphyrine.

Dans un second temps, le nombre de porphyrines métallées ou non par du Zn(II) et associées de façon covalente à la porphyrine terminale a été augmenté (Figures 2 et 3). Cette dernière reste base-libre et fonctionnalisée par l'éther-couronne nécessaire à la complexation du C_{60} . En excitant les porphyrines périphériques, on observe un transfert d'énergie de la (les) porphyrine(s) métallée(s) vers la base libre, plus basse en énergie. Lors de l'association avec le dérivé du C_{60} , un piégeage de l'émission de la porphyrine base-libre a été observé, dû soit à un transfert d'énergie soit à un transfert d'électron vers le C_{60} .

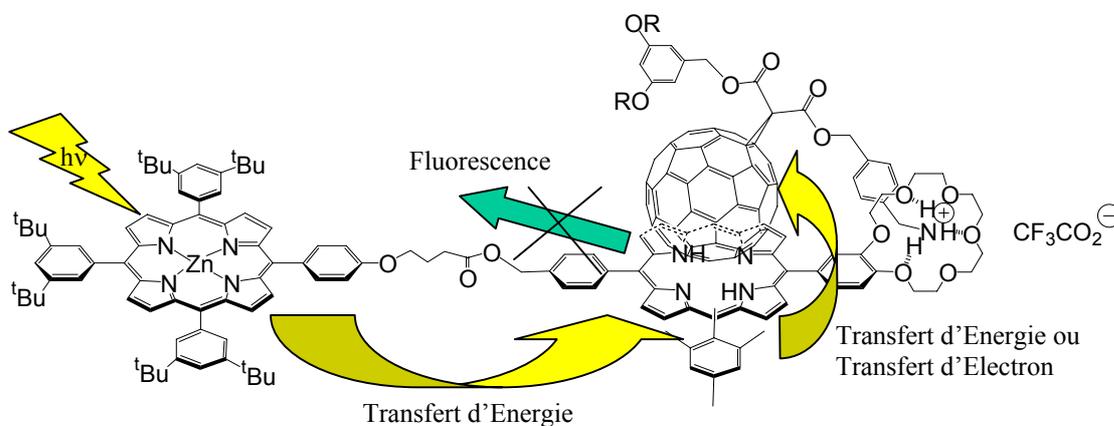


Figure 2. Piégeage de l'énergie lumineuse dans le système dimère de porphyrines / C_{60} .

En augmentant le nombre de porphyrines périphériques, on observe un *effet d'antenne*, c'est à dire que l'énergie lumineuse susceptible d'être captée par un plus grand nombre de récepteurs nous offre statistiquement plus de chance d'observer un transfert d'énergie vers la porphyrine terminale.

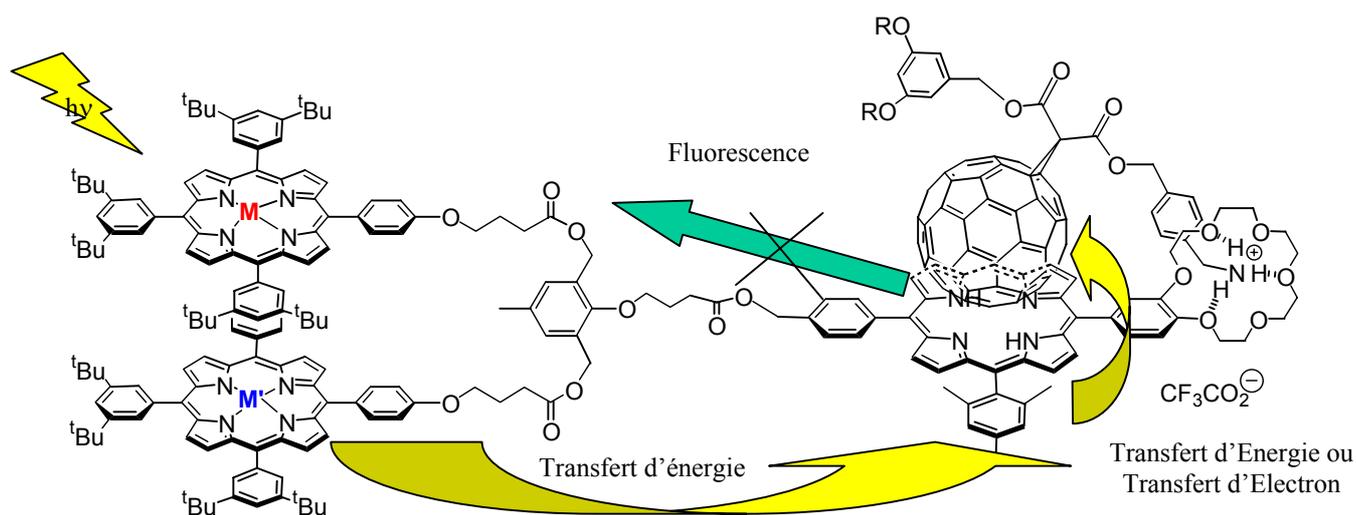


Figure 3. Piégeage attendu de l'énergie lumineuse de la porphyrine par le C₆₀ dans le complexe supramoléculaire trimère de porphyrines / C₆₀, précédé d'un *effet d'antenne*.

Des études photo-physiques sont actuellement en cours afin de caractériser les phénomènes de piégeage de l'émission des porphyrines par le C₆₀ qui ont lieu au sein de ces complexes supramoléculaires.

Partie expérimentale

I. GENERALITES.

1) Appareils.

Les spectres ^1H -RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 MHz console Avance à Strasbourg et sur un spectromètre Bruker 250 MHz console Avance à Toulouse. La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré CDCl_3 $\delta = 7,26$ ppm par rapport au TMS. Les attributions des signaux sont données de la façon suivante : déplacement chimique en ppm, puis entre parenthèse :

1. multiplicité du signal (s : singulet, d : doublet, dd : doublet dédoublé, t : triplet, q : quadruplet, qt : quintuplet et m : multiplet)
2. nombre de proton(s) impliqué(s)
3. type de proton(s) impliqué(s)
4. constante de couplage J, ^3J ou ^4J en Hz

Les spectres de spectroscopie d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-vis Perkin Elmer Lambda 25.

Les spectres d'émission et d'excitation de spectroscopie de fluorescence ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Fluo Perkin Elmer LS 55.

2) Supports chromatographiques.

Chromatographie préparative sur colonne de gel :

- gel de silice 60 (40-63 μm) Merck 1.11567.1000
- oxyde d'aluminium 90 (0,063 - 0,200 nm) Merck 1.01097.1000
- gel de microbilles de polystyrènes Bio-Beads S-X1, BIO-RAD 152-2150 pour les colonnes de chromatographie par exclusion de taille

Chromatographie analytique (CCM) :

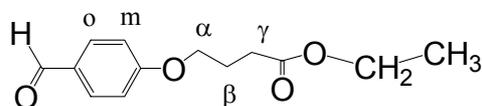
- gel de silice 60 F₂₅₄ 1.05715.0001 sur plaques de verre
- les plaques de CCM sont révélées à la lampe UV avec $\lambda = 254 \text{ nm}$ et $\lambda = 365 \text{ nm}$.

3) Solvants et réactifs.

Tous les solvants et réactifs ont été utilisés tels quels sauf le pyrrole préalablement filtré sur colonne d'alumine pour enlever les polymères.

II. SYNTHÈSE DES PRODUITS.

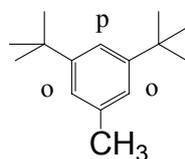
4-(4-formylphénoxy)-butyrate d'éthyle : 1



5,99 g de 4-hydroxybenzaldéhyde (49,1 mmol, 1,0 éq.) et 7 ml de 4-bromobutyrate d'éthyle (9,54 g, 48,9 mmol, 1,0 éq.) sont mis en solution dans 40 ml de DMF, préalablement séchée sur tamis moléculaire. Puis, 13,58 g de K_2CO_3 sont ajoutés (98,2 mmol, 2,0 éq.). Le mélange est chauffé à 80°C pendant toute la nuit, sous Ar. Le suivi de la réaction est fait par CCM (Hex/AcOEt 70/30). Le brut est filtré sur fritté et lavé avec CH_2Cl_2 . Puis l'huile brune obtenue est mise à évaporer. L'huile brune-orange ainsi obtenue est mise en solution dans CH_2Cl_2 puis lavée avec une solution saturée en NH_4Cl et ensuite avec de l'eau distillée. Après évaporation, un liquide jaune clair est obtenu. Le brut est purifié sur une colonne de SiO_2 ($\varnothing = 5$ cm, $h = 15$ cm), éluant Hex/AcOEt 80/20 à 60/40. 11,26 g (47,6 mmol) de l'aldéhyde **1** sont obtenus avec un rendement de 97%.

1 : huile jaune. RMN- 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) : $\delta = 9,84$ ppm (s, 1H, CHO) ; 7,79 (d, 2H, H_o , $^3J = 9$ Hz) ; 6,96 (d, 2H, H_m , $^3J = 9$ Hz) ; 4,12 (q, 2H, $^3J = 7$ Hz) ; 4,07 (t, 2H, $CH_2\alpha$, $^3J = 6$ Hz) ; 2,49 (t, 2H, $CH_2\alpha$, $^3J = 7$ Hz) ; 2,11 (qt, 2H, $CH_2\beta$, $^3J = 6$ et 7 Hz) ; 1,22 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 7$ Hz).

3,5-di-tert-butyltoluène : 2



120 ml de 2-chloro-2-méthylpropane ($tBuCl$) (102,00 g, 1,1 mol, 2,0 éq.) sont ajoutés, sous Ar, à 60 ml de toluène (51,60 g, 0,6 mol, 1,0 éq.). Puis, 3,06g de $AlCl_3$ (22,9 mmol, 0,04 éq.) sont ajoutés par petites fractions durant la réaction, pour éviter un emballement de la réaction. Le catalyseur est maintenu sous Ar, en attendant d'être utilisé, pour éviter toute

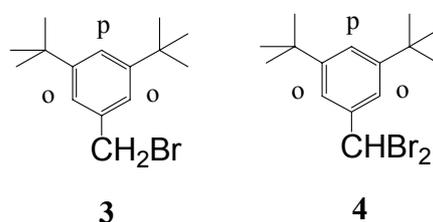
réaction avec l'humidité de l'air. Le mélange réactionnel, initialement incolore, devient jaune puis fonce de plus en plus, pour devenir rouge vif. On laisse la réaction pendant 24h sous Ar. Son suivi se fait par CCM (Hex 100%). Le mélange jaune-brun est lavé 2 fois avec 100 ml d'une solution d'HCl 0,5 M (avec un peu de glace). La phase aqueuse est extraite avec de l'hexane et les phases organiques sont alors lavées avec une solution saturée en NaHCO₃ puis deux fois avec de l'eau distillée. On évapore l'hexane puis le liquide incolore obtenu est distillé sous vide.

Par distillation, on isole 86,28 g de 3,5-di-*tert*-butyltoluène (0,4 mol), soit un rendement de 38%.

2 : liquide incolore. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : $\delta = 7,47$ ppm (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,26 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 2,57 (s, 3H, Me) ; 1,54 (s, 18H, ^tBu).

1-bromométhyl-3,5-di-*tert*-butylbenzène : 3

1-dibromométhyl-3,5-di-*tert*-butylbenzène : 4



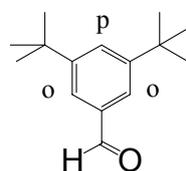
La bromation du 3,5-di-*tert*-butyltoluène **2** se fait par la N-bomosuccinimide (NBS), solide jaune clair, dans du benzène, par irradiation du mélange réactionnel avec un projecteur puissant. La réaction se fait en 3 fois, dans un bicol de 250 ml, avec un condenseur. Le ballon est placé dans un bain d'eau mais n'est pas chauffé. Lors de la 1^{ère} réaction, 29,45 g de 3,5-di-*tert*-butyltoluène (144,0 mmol, 1,0 éq.) et 35,72 g de NBS (201,0 mmol, 1,4 éq.) sont mis en solution dans 60 ml de benzène. L'on irradie le mélange avec un projecteur. La solution initialement jaune clair devient orange au bout de 30 minutes-1h, puis s'éclaircit après approximativement 1h. On observe un léger reflux. La réaction radicalaire est finie. La solution est filtrée sur fritté et lavée avec du CH₂Cl₂, un solide blanc est obtenu, le NHS, dérivé de la NBS. Le liquide orange est évaporé et l'on obtient une huile orange. La 2^{ème}

réaction est faite avec 29,13 g de **2** (142,0 mmol) et 34,93 g de NBS (196,0 mmol, 1,4 éq.) dans 60 ml de benzène. La 3^{ème} réaction est faite avec 27,70 g de **2** (136,0 mmol) et 35,51 g de NBS (200,0 mmol, 1,5 éq.) dans 60 ml de benzène. Au total, la réaction a été faite avec 86,28 g de 3,5-di-*tert*-butyltoluène (422,0 mmol, 1,0 éq.) et 106,16 g de NBS (597,0 mmol, 1,4 éq.) dans 180 ml de benzène. On regroupe les 3 fractions obtenues et pour la suite de la synthèse, on considère que l'on a 100% de rendement, vu que les 2 produits obtenus seront mis en réaction pour obtenir l'aldéhyde. Mais d'après le spectre ¹H-RMN, à partir des intégrations des pics, on peut en déduire un rendement de 60% pour le produit monobromé **3** et de 40% pour le produit dibromé **4**.

3: huile jaune. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 7,38 ppm (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,25 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 4,53 (s, 2H, CH₂Br) ; 1,34 (s, 18H, ^tBu).

4 : huile jaune. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 7,41 ppm (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,26 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 6,68 (s, 1H, CHBr₂) ; 1,36 (s, 18H, ^tBu).

3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde : 5

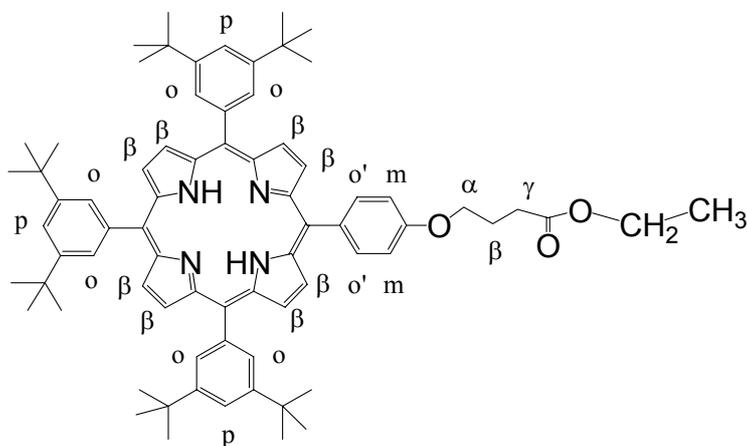


Dans un bicol de 1 l, avec un condenseur et une ampoule à addition, sont mis en solution, dans un mélange eau/éthanol 127/127 ml, 86,28 g des 2 dérivés bromés **2** et **3** (42,0 mmol, 1,0 éq.) et 165,08 g d'hexaméthylènetétramine (HMTA) (1180,0 mmol, 2,8 éq.). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 heures, il passe d'une couleur jaune poussin à une couleur rouge-orange. Puis, 77,4 ml d'HCl concentré, 36%, sont ajoutés goutte à goutte, grâce à l'ampoule à addition. Une fois l'ajout terminé, on laisse encore le chauffage pendant 30 minutes. A l'arrêt de l'agitation, on observe 2 phases, la phase organique en haut, brun foncé et en bas, la phase aqueuse, jaune-brun. Après décantation, la solution est extraite avec du CH₂Cl₂. Puis le volume de solvant est réduit par évaporation. La phase organique est alors lavée avec une solution saturée en NaHCO₃ puis avec de l'eau distillée. Après évaporation, on obtient un solide jaune-orange. Le brut est purifié, par dépôt solide (CH₂Cl₂),

sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 16,5 cm), éluant Cyclohex/AcOEt 100/0. Les cristaux obtenus non purs, de couleur orange plutôt que jaune, sont purifiés par recristallisation. Ils sont dissous dans l'hexane, à froid, puis filtrés sur fritté 4 et rincés avec le minimum d'hexane. 38 g de 3,5-di-*tert*butylbenzaldéhyde **5** (170,0 mmol) sont obtenus, avec un rendement de 41%.

5 : cristaux blancs. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 10,02 ppm (s, 1H, CHO) ; 7,74(d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,72 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 1,37 (s, 18H, ^tBu).

A₃B ester base libre : 6

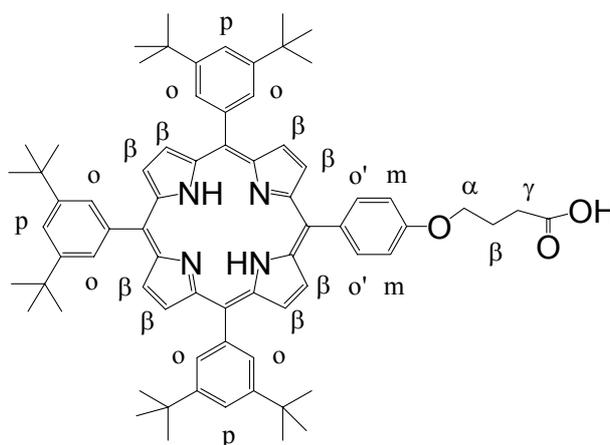


Dans un bicol de 2 l, sous Ar, avec un montage sous reflux, dans 1,5 l de CHCl₃ sec, sont dissous les aldéhydes : 2,77 g de **2** (12,7 mmol, 3,0 éq.) et 1,00 g de **1** (4,2 mmol, 1,0 éq.) et 1,2 ml de pyrrole, préalablement filtré sur Al₂O₃ (1,16 g, 17,3 mmol, 4,1 éq.). 1,6 ml de BF₃.OEt₂ à 3,2 M sont ajoutés, la solution incolore devient alors rouge puis de plus en plus foncé durant la réaction. La réaction est suivie par CCM (éluant CH₂Cl₂/Hex 70/30). Après une heure, sont ajoutés 3,13 g de l'oxydant tétrachlorobenzoquinone (12,7 mmol, 3,0 éq.) puis on chauffe à reflux pendant 1h30. La solution rouge foncé devient alors noire. A l'arrêt de la réaction, on neutralise l'acide avec 1 ml de NEt₃ et l'on évapore. La réaction est refaite 2 fois, avec les mêmes quantités de réactifs, soit au total, 5,55 g d'aldéhyde **2** (25,4 mmol) avec 2,12 g de l'aldéhyde **1** (9,0 mmol) et 2,4 ml de pyrrole (34,6 mmol). Y sont ajoutés, 3,2 ml de BF₃.OEt₂ (3,2 M) puis dans l'étape suivante, 6,29 g de l'oxydant p-chloranil (25,6 mmol). Après évaporation, les 3 bruts, poudre noir, sont purifiés, ensemble, sur colonne de SiO₂ (Ø = 7 cm, h = 20 cm), éluant CH₂Cl₂/Hex 70/30. Le mélange ainsi obtenu, après évaporation est

alors purifié sur une deuxième colonne de SiO₂ (Ø = 7 cm, h = 18 cm), éluant CH₂Cl₂/Hex 40/60. La porphyrine ainsi obtenue nécessite d'être purifiée encore une fois, sur une troisième colonne de SiO₂ (Ø = 5 cm, h = 16 cm), éluant CH₂Cl₂/Hex 40/60. 2,66 g de porphyrine A₃B ester base libre **6** (2,5 mmol) sont alors obtenus, soit un rendement moyen, par réaction, de 19%.

6 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,90 ppm (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 8,89 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 8,88 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 8,14 (d, 2H, H_{o'}, ³J=9 Hz) ; 8,09 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,09 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,79 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,28 (d, 2H, H_m, ³J=8 Hz) ; 4,32 (t, 2H, CH₂γ, ³J=6 Hz) ; 4,25 (q, 2H, CH₂(Et), ³J=7 Hz) ; 2,71 (t, 2H, CH₂α, ³J=7 Hz) ; 2,33 (5-, 2H, CH₂β, ³J= 6Hz) ; 1,53 (s, 36H, ^tBu) ; 1,53 (s, 18H, ^tBu) ; 1,35 (t, 3H, CH₃(Et), ³J=7 Hz) ; -2,70 (s, 2H, HN de base libre).

A₃B acide base libre : 7

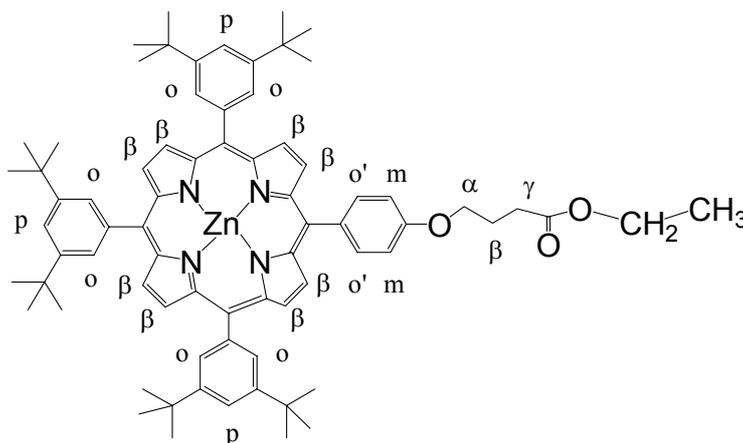


Dans un bicol de 2 l, avec un condenseur, 4,66 g de la porphyrine ester **6** (4,3 mmol, 1,0 éq.) et 4,79 g de Na₂CO₃, poudre blanche, (45,2 mmol, 10,5 éq.) sont dissous dans un mélange THF/H₂O 620/260 ml, puis la solution violette est chauffée à 80°C pendant 3,5 jours. La réaction est suivie par CCM (CH₂Cl₂/Hex 70/30). A l'arrêt de la réaction, il y a 2 phases, la phase aqueuse incolore et la phase organique violette-rouge mûre. Après évaporation de la majeure partie du solvant, on lave la solution avec une solution saturée de NH₄Cl et l'on extrait avec du CH₂Cl₂ avant de faire un lavage à l'eau distillée. Puis, après évaporation, la poudre violette est purifiée sur colonne de SiO₂ (Ø = 7 cm, h = 13 cm), éluant CH₂Cl₂/MeOH

100/0. On dépose simplement la poudre sur la colonne. La porphyrine acide sort à 100/0, vérifiée par CCM (CH₂Cl₂/MeOH 70/30). On fini la colonne à 80/20. Une 2^{ème} colonne est nécessaire (Ø = 5 cm, h = 19 cm), éluant CH₂Cl₂/Cyclohex 50/50, on réalise un dépôt liquide, la dissolution est difficile. La porphyrine sort de 100/0 à 90/10 CH₂Cl₂/MeOH. 2,18 g de **7** (2,1 mmol) sont obtenus avec un rendement de 47%.

7 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,90 ppm (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 8,89 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 8,88 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 8,15 (d, 2H, H_{o'}, ³J=9 Hz) ; 8,10 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,09 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,28 (d, 2H, H_m, ³J=9 Hz) ; 4,34 (t, 2H, CH₂γ, ³J=6 Hz) ; 2,80 (t, 2H, CH₂α, ³J=7 Hz) ; 2,35 (s, 2H, CH₂β, ³J= 6Hz) ; 1,53 (s, 36H, ^tBu) ; 1,53 (s, 18H, ^tBu) ; -2,67 (s, 2H, HN de base libre).

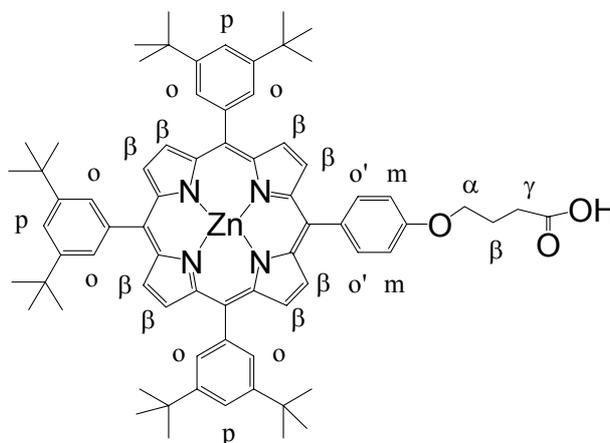
A₃B ester, métallée au Zn : **8**



Dans un bicol de 1 l, sous Ar, avec un condenseur, 2,66 g de la porphyrine **6** (2,5 mmol, 1,0 éq.), sont dissous dans 650 ml de CHCl₃ sec. Puis, 68 ml d'une solution de Zn(OAc)₂·2 H₂O dans du MeOH sont ajoutés (1,09 g, 5,0 mmol, 2,0 éq.) et le mélange est alors chauffé à reflux pendant 2h. Le suivi de la métallation se fait par spectroscopie UV-visible et CCM (CH₂Cl₂/Hex 70/30). Une fois le solvant évaporé, le brut est purifié, par dépôt solide, sur colonne de SiO₂ (Ø = 5 cm, h = 18 cm), éluant CH₂Cl₂/Hex 30/70. La porphyrine métallée, rouge, sort à 50/50. 2,47 g de **8** (2,2 mmol) sont obtenus avec un rendement de 88%.

8 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 9,05 ppm (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 9,03 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 9,02 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 8,15 (d, 2H, H_o’, ³J=9 Hz) ; 8,10 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,09 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,28 (d, 2H, H_m, ³J=9 Hz) ; 4,32 (t, 2H, CH₂γ, ³J=6 Hz) ; 4,24 (q, 2H, CH₂(Et), ³J=7 Hz) ; 2,71 (t, 2H, CH₂α, ³J=7 Hz) ; 2,32 (qt, 2H, CH₂β, ³J= 6Hz) ; 1,52 (s, 36H, ^tBu) ; 1,51 (s, 18H, ^tBu) ; 1,35 (t, 3H, CH₃(Et), ³J=7 Hz).

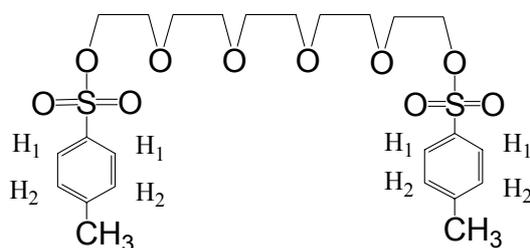
A₃B acide Zn (II) : 9



Dans un bicol de 750 ml, avec un condenseur, 2,47 g de la porphyrine ester **8** (2,2 mmol, 1,0 éq.) et 2,71 g de Na₂CO₃ (25,5 mmol, 11,8 éq.) sont dissous dans un mélange THF/H₂O 330/140 ml, puis la solution violette est chauffée à 80°C pendant 3 jours. La réaction est suivie par CCM (CH₂Cl₂/Hex 70/30). A l’arrêt de la réaction, il y a 2 phases, la phase aqueuse incolore et la phase organique rouge. Après évaporation de la majeure partie du solvant, on lave la solution avec une solution saturée de NH₄Cl et l’on extrait avec du CH₂Cl₂. Puis, après évaporation, la poudre violette est purifiée sur colonne de SiO₂ (Ø = 5 cm, h = 15 cm), éluant CH₂Cl₂/MeOH 100/0. La porphyrine acide sort à 90/10, vérifiée par CCM (AcOEt/Hex 70/30). 2,20 g de **9** (2,0 mmol) sont obtenus avec un rendement de 91%.

9 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 9,05 ppm (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 9,03 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 9,02 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 8,17 (d, 2H, H_o, ³J=8 Hz) ; 8,14 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,13 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,83 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,83 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,27 (d, 2H, H_m, ³J=8 Hz) ; 4,32 (t, 2H, CH₂γ, ³J=6 Hz) ; 2,77 (t, 2H, CH₂α, ³J=7 Hz) ; 2,32 (qt, 2H, CH₂β, ³J= 6 et 7 Hz) ; 1,56 (s, 36H, ^tBu) ; 1,56 (s, 18H, ^tBu).

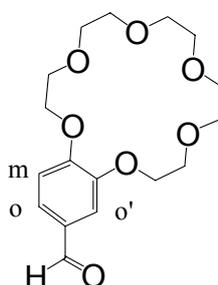
Pentaéthylèneglycol-ditosylé : 10



Dans un bicol de 50 ml, placé dans un bain de glace, 10,0 g de pentaéthylèneglycol (42,0 mmol, 1,0 éq.), liquide jaune clair sont ajoutés à 7,1 ml de pyridine. La solution jaune claire est agitée à froid pendant 1h. Sont alors ajoutés, en 4 fois, durant 20 minutes, 17,05 g de 4-chlorosulfonyltoluène (89,0 mmol, 2,1 éq.), solide blanc. La solution blanchit et devient laiteuse. Après 18h d'agitation, la solution est blanche-rosée opaque. On la dissout dans un grand volume de CH₂Cl₂, le liquide rose clair-pêche est alors lavé 3 fois à l'eau distillée et extrait avec du CH₂Cl₂. La phase aqueuse, rosé, est au-dessus. La phase organique, initialement jaune-brune, est jaune clair après lavage. Après évaporation de cette dernière, on obtient une huile brune. Celle-ci est purifiée sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 23,5 cm), éluant CH₂Cl₂/Cyclohex 40/60. Le produit sort de 40/60 à 50/50 et est vérifié par CCM (CH₂Cl₂/MeOH 80/20) avec pour la lampe UV, λ = 254 nm. 18,58 g (34,0 mmol) de pentaéthylèneglycol ditosylé **10** sont obtenus, avec un rendement de 81%.

10 : huile jaune. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 7,75 ppm (d, 4H, H₂ (Ts), ³J=8Hz) ; 7,33 (d, 4H, H₁ (Ts), ³J=8Hz) ; 4,12 (t, 4H, CH₂) ; 3,71 (t, 4H, CH₂) ; 3,62 (t, 4H, CH₂) ; 3,59 (t, 4H, CH₂) ; 3,53 (s, 4H, CH₂) ; 2,41 (s, 6H, CH₃ (Ts)).

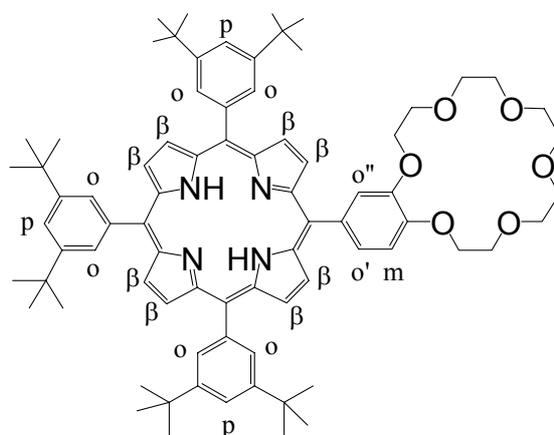
3,4-[18,6]-éther-couronne-benzaldéhyde : 11



Dans un tricol de 2 l, avec un condenseur, sous Ar, 18,58 g de pentaéthylèneglycol ditosylé **10** (34,0 mmol, 1,0 éq.) sont dissous dans 1,4 l d'acétonitrile. 4,70 g de 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, solide beige, (34,0 mmol, 1,0 éq.) et 20,49 g de CsF, solide blanc, (135,0 mmol, 4,0 éq.) y sont ajoutés. La solution trouble est jaune. Elle est chauffée pendant 150h. Elle passe d'un gris sale à un brun foncé. La réaction est suivie par CCM (CH₂Cl₂/MeOH 98/2), avec pour la lampe UV, $\lambda = 254$ nm. Le mélange est alors filtré sur fritté. Le solide est brun-gris, comme du caoutchouc et le liquide brun-noir. Après évaporation, on obtient un solide brun. Celui-ci est alors dissous dans du CH₂Cl₂ et lavé 2 fois à l'eau distillé, l'extraction se fait au CH₂Cl₂. Après évaporation, on obtient un solide visqueux brun, purifié sur colonne de SiO₂ ($\varnothing = 3$ cm, h = 19 cm), éluant CH₂Cl₂/MeOH 100/0 et 96/4 pour la CCM, et pour la lampe UV, $\lambda = 254$ nm. L'huile jaune brune est alors placée au congélateur et l'on obtient alors un solide blanc. 10,44 g de l'éther-couronne-benzaldéhyde **11** (30,6 mmol) sont obtenus avec un rendement de 89%.

11 : poudre blanche. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : $\delta = 9,78$ ppm (s, 1H, CHO) ; 7,40 (dd, 1H, H_o, ³J=8 Hz et ⁴J=2 Hz) ; 7,33 (d, 1H, H_{o'}, ⁴J=2 Hz) ; 6,92 (d, 1H, H_m, ³J=8 Hz) ; 4,17 (m, 4H, CH₂) ; 3,88 (m, 4H, CH₂) ; 3,72 (m, 4H, CH₂) ; 3,66 (m, 4H, CH₂) ; 3,63 (s, 4H, CH₂).

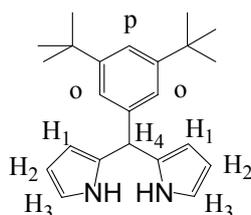
Porphyrine A₃B mono-éther-couronne : 12



Dans un bicol de 250 ml, sous Ar, 330,8 mg. de di-^tBu-benzaldéhyde **5** (1,5 mmol., 3,0 équ.) et 170,3 mg. de benzaldéhyde éther-couronne **11** (0,5 mmol., 1,0 équ.), sont dissous dans 200 ml. de CHCl₃ séché sur tamis moléculaire. 140 μl. de pyrrole (2,0 mmol., 4,0 équ.) préalablement filtré sur Al₂O₃, sous Ar, ainsi que 200 μl d'une solution de BF₃.OEt₂ dans du CHCl₃ (3,2 M.) y sont ajoutés. La solution incolore devient alors rouge cerise et est agitée pendant une heure. La réaction est suivie par CCM, CH₂Cl₂/MeOH 90/10. 382,6 mg. de p-chloranil (1,6 mmol., 1,6 équ.) sont alors additionnés et la solution est chauffée à reflux pendant 1 heure. La solution noire est évaporée, et un solide noir est obtenu. Le brut est purifié sur colonne de SiO₂ (Ø=5 cm., h=16 cm.), éluant CH₂Cl₂-MeOH 95/5, après dépôt solide. Le produit est vérifié par CCM, CH₂Cl₂/MeOH 90/10). Cette 1^{ère} colonne sert à séparer l'A₃B des polymères, entre autres. Une 2^{ème} colonne est réalisée (Ø=5 cm., h=18 cm.). 2 fractions d'A₃B sont obtenus avec comme éluant, respectivement pour B1 et B2, CH₂Cl₂/MeOH 95/5 et 93/7. Les 2 fractions B1 et B2 sont rechromatographiées. B1 sur une colonne de SiO₂ (Ø=2 cm., h=16 cm.) donne également 2 fractions, avec comme éluant CH₂Cl₂/MeOH 97/3 et 90/10. B2 est quant à elle passée sur une colonne de SiO₂ (Ø = 1 cm., h = 6 cm.), avec comme éluant CH₂Cl₂/MeOH 95/5, solvants analytiques. Après évaporation, 51,1 mg. (43,1 μmol) de B2 purifiée sont obtenus, avec un rendement de 9%. B1 conduisant à 24,4 mg. d'A₃B (20,6 μmol), soit un rendement de 4%, mais le spectre RMN est moins bien défini en ce qui concerne les signaux de l'éther-couronne, tandis que l'on y observe les signaux des β-pyrroliques bien définis (1 s + 2 d).

12 : pour B2 : solide violet foncé, RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,90 ppm (d ou 2 s, 8H, H_β-pyrroliques) ; 8,09 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,08 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J= 2 Hz) ; 7,79 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,76 (s, 1H, H_{o''}) ; 7,74 (d, 1H, H_{o'}, ³J=8 Hz) ; 7,24 (d, 1H, H_m, ³J=8 Hz) ; 4,47 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 4,30 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 4,13 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,97 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,93 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,84 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,83 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,81 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,78 (s, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 1,54 (s, 36H, ^tBu) ; 1,53 (s, 18H, ^tBu) ; -2,70 (s, 2H, HN de base libre).

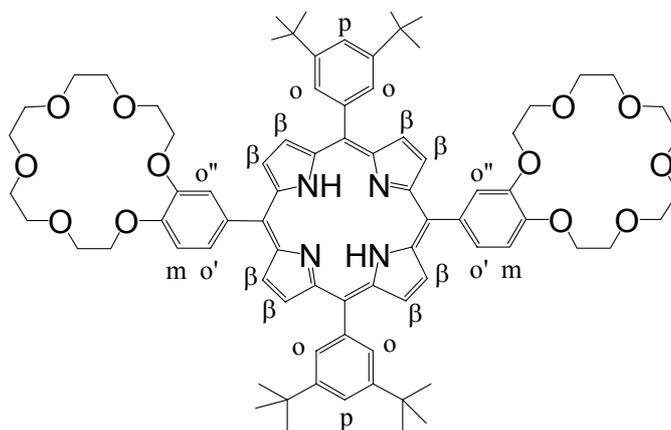
Dipyrrométhane substitué par di-*tert*-butylphényle : 13



Dans un bicol de 250 ml., sous Ar, 5,0 g. de di-^tBu-benzaldéhyde **5** (23,0 mmol, 1,0 éq.) sont dissous dans 40 ml. de pyrrole (576,0 mmol., 25 éq.), préalablement filtré sur Al₂O₃, sous Ar. La solution jaune clair est alors dégazée pendant une 30 minutes, par bullage d'Ar. 1,8 ml de BF₃.OEt₂ 8 M (14,0 mmol, 0,6 éq.) sont alors ajoutés. La condensation commence. La solution rougit de plus en plus. Après deux heures, on évapore la solution brune foncée, sans chauffage, le dipyrrométhane formé étant sensible, on obtient alors une huile vert-clair. Celle-ci est lavée avec une solution de NaOH aqueuse à 0,1 M. La solution vert-bleu a un pH de 10, après deux lavages à l'eau distillée, le pH est de 7,5. La phase organique est alors extraite deux fois, avec du CH₂Cl₂, après évaporation, une solution brune est obtenue. On la place sous le vide de la rampe, un liquide brun foncé est alors obtenu. Cette huile est purifiée sur colonne de SiO₂, par dépôt liquide, (Ø = 3 cm., h = 20 cm.), éluant cyclohex/CH₂Cl₂ 100/0. Le produit sort de 100/0 à 90/10, vérifié par CCM AcOEt/Cyclohex 15/85. 5,71 g de dipyrrométhane substitué **13** (17,7 mmol) sont obtenus, avec un rendement de 77%.

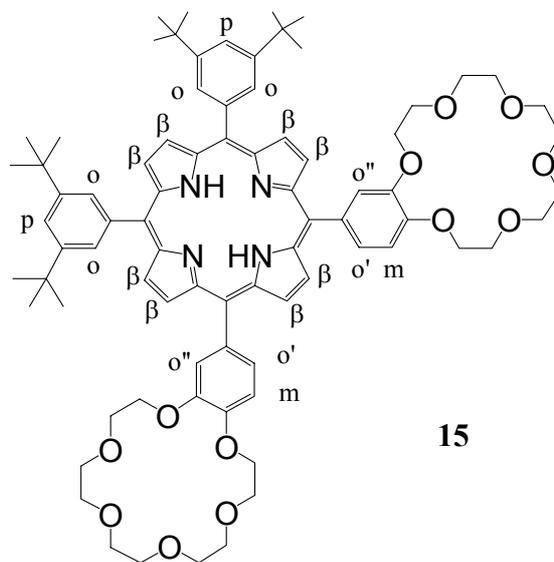
13 : Huile brune, caramel. RMN-1H (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 7,92 ppm (s large, 2H, NH) ; 7,32 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,06 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 6,69 (m, 2H, H₁, ³J=4 Hz et ⁴J=2 Hz) ; 6,16 (dd, 2H, H₃, ³J=6 Hz et ⁴J=3 Hz) ; 5,94 (m, 2H, H₂) ; 5,45 (s, 1H, H₄) ; 1,29 (s, 18H, ^tBu).

Porphyrine A₂B₂ trans di-éther-couronne : 14



Dans un bicol de 250 ml., sous Ar, 334,5 mg. du dipyrrométhane substitué **13**, (1,0 mmol., 2,0 éq.) et 340,4 mg. de l'éther-couronne-benzaldéhyde **11** (1,0 mmol., 2,0 éq.) sont dissous dans 200 ml. de CHCl₃ séché sur tamis moléculaire. 200 μ l. d'une solution de BF₃.OEt₂ dans du CHCl₃ (3,2 M.) sont ajoutés à la solution brun vert-doré. Après une heure de condensation, 367,1 mg. de p-chloranil (1,5 mmol., 3,0 éq.) sont mis dans la solution rouge foncé. L'oxydation se fait par chauffage à reflux, pendant une heure. 0,1 ml. de NEt₃ est ajouté, avant évaporation. Un solide noir est obtenu. Celui-ci est purifié par chromatographie sur colonne de SiO₂ (\varnothing = 3 cm., h = 18 cm.), avec comme éluant CH₂Cl₂/MeOH/NEt₃ 100/0/1 pour la A₄ et le mélange d'A₃B et d'A₂B₂, vérifié par CCM CH₂Cl₂/MeOH 90/10. Une seconde colonne est nécessaire pour séparer cette dernière fraction (\varnothing = 3 cm., h = 16 cm.). La porphyrine A₂B₂ trans **14**, désirée est obtenue, mais également la A₃B **12'** et la A₂B₂ cis **15**. L'éluant est CH₂Cl₂/MeOH 90/10 pour l'A₃B avec 53,9 mg. (41,2 μ mol), 88/12 pour une première fraction d'A₂B₂ trans avec 34,4 mg. (26,3 μ mol), 90/10 pour une seconde avec 38,9 mg. (29,7 μ mol) et 85/15 pour l'A₂B₂ cis avec environ 80 mg (61,2 μ mol), vérifiés par CCM CH₂Cl₂/MeOH 90/10 puis 80/20. Le rendement total en A₂B₂ trans di-éther-couronne **14** est de 11%, de 12% pour la porphyrine A₂B₂ cis **15** et de 14% pour la porphyrine A₃B **12'**.

14 : A₂B₂ trans (1^{ère} fraction), solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,88 ppm (s, 8H, H_β-pyrroliques) ; 8,07 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,77 (s, 2H, H_{o''}) ; 7,74 (d, 2H, H_{o'}, ³J=8 Hz) ; 7,23 (d, 2H, H_m, ³J=8 Hz) ; 4,46 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 4,29 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 4,13 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,97 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,93 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,84 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,83 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,81 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,78 (s, 8H, CH₂ éther-couronne) ; 1,53 (s, 36H, ^tBu) ; -2,74 (s, 2H, HN de base libre, majoritaire) ; -2,77 (s, 2H, HN de base libre, minoritaire).

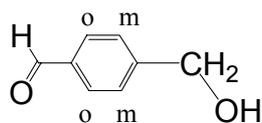


15 : A₂B₂ cis, solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,88 ppm (2s ou s + d, 8H, H_β-pyrroliques) ; 8,08 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,07 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,81 (t, 2H, H_p, ⁴J= 2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,78 (s, 2H, H_{o''}) ; 7,74 (d, 2H, H_{o'}, ³J=10 Hz) ; 7,23 (d, 2H, H_m, ³J=8,0 Hz) ; 4,46 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 4,29 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 4,12 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,97 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,90 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,83 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,82 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,81 (t, 4H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,78 (s, 8H, CH₂ éther-couronne) ; 1,54 (s, 18H, ^tBu) ; 1,53 (s, 18H, ^tBu) ; -2,73 (s, 2H, HN de base libre).

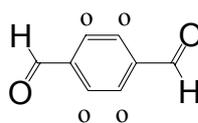
12' : A₃B, solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,90 ppm (d ou 2 s, 8H, H_β-pyrroliques) ; 8,09 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,08 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,79 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,78 (s, 1H, H_{o''}) ; 7,76 (d, 1H, H_{o'}, ³J=8 Hz) ; 7,24 (d, 1H, H_m, ³J=8 Hz) ; 4,47

(t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 4,30 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 4,14 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,98 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,93 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,85 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,84 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,82 (t, 2H, CH₂ éther-couronne, ³J=4 Hz) ; 3,79 (s, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 1,54 (s, 36H, ^tBu) ; 1,53 (s, 18H, ^tBu) ; -2,69 (s, 2H, HN de base libre).

4-hydroxyméthyl-benzaldéhyde : 17



17



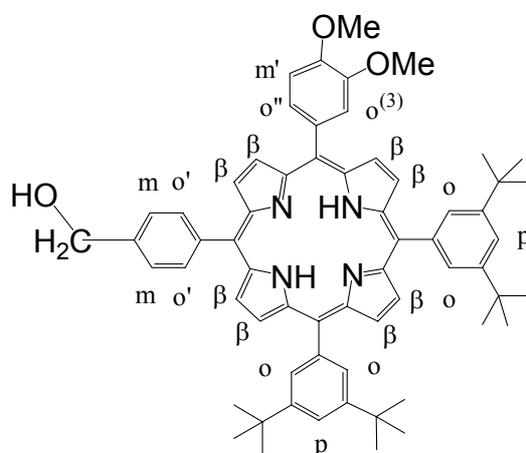
18

Dans un bicol de 250 ml, sous Ar, 5,04 g de benzène-diméthanol (36,5 mmol, 1,0 éq.) sont dissous dans 200 ml de THF. 19,93 g de MnO₂ (229,2 mmol, 6,0 éq.) sont ajoutés. Des grains noirs restent en suspension dès l'arrêt de l'agitation. On laisse agiter pendant 1h20, puis on filtre sur fritté. On obtient de la poudre noire et un liquide jaune clair-incolore. Après évaporation, une huile brune sale est obtenue, elle est placée au congélateur, où elle cristallise rapidement. Des cristaux blancs se forment. Le solide est alors purifié sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 19,5 cm), éluant AcOEt/Cyclohex 10/90. La dissolution est difficile, la solution est jaune. Un 1^{er} produit sort, l'aldéhyde-benzaldéhyde **18**, de 10/90 à 50/50. Puis, le monoaldéhyde désiré **17** sort à 50/50, vérifié par CCM 100% CH₂Cl₂, avec pour la lampe UV, λ = 254 nm. Il s'agit d'une huile quasiment incolore, qui après évaporation laisse apparaître des cristaux blancs. Après congélation, on obtient 3,15 g d'une poudre blanche (23,1 mmol), avec un rendement de 63%.

17 : mono-aldéhyde : poudre blanche. RMN-1H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 9,93 ppm (s, 1H, CHO) ; 7,81 (d, 2H, H_p, ³J=8 Hz) ; 7,48 (d, 2H, H_o, ³J=8 Hz) ; 4,74 (s, 2H, CH₂) ; 2,82 (s large, 1H, OH).

18 : di-aldéhyde : poudre blanche. RMN-1H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 10,14 ppm (s, 2H, CHO) ; 8,05 (s, 4H, H_o).

Porphyrine A₂BC cis-test : 19



Dans un bicol de 250 ml, sous Ar, avec un condenseur, 342,6 mg de dipyrrométhane substitué **13** (1,0 mmol, 2,0 éq.), 68,9 mg de 4-hydroxyméthyl-benzaldéhyde **17** (0,5 mmol, 1,0 éq.) et 83,2 mg de 3,4-méthoxy-benzaldéhyde (0,5 mmol, 1,0 éq.) sont mis en solution dans 200 ml de CHCl₃ sec. Puis, 200 µl de BF₃.OEt₂ sont ajoutés à la solution jaune clair, elle rougit. La réaction est suivie par CCM CH₂Cl₂ 95/5. Après 1h15, 368,7 mg de p-chloranil (1,5 mmol, 3,0 éq.) sont rajoutés. La solution est alors rouge-bordeaux. On laisse le reflux pendant 1h, puis la solution est évaporée. Le brut brun-noir est purifié sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 20 cm), éluant CH₂Cl₂/MeOH 100/0. A cette polarité, on obtient 84,0 mg d'A₃B. Une deuxième colonne est effectuée sur la suite de l'A₃B, (Ø = 3 cm, h = 24 ;5 cm), éluant CH₂Cl₂/Cyclohex 50/50. On obtient l'A₃C et la A₂B₂ à 75/25 et 38,2 mg d'A₂BC cis **19** (41,1 µmol) à 100/0. Une 3 ème colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 16,5 cm), éluant CH₂Cl₂/Cyclohex 50/50 est réalisée sur la fin de la 1^{ère} colonne et 28,1 mg d'A₂BC cis **19** (30,2 µmol) sont alors obtenus, à 100/0. Ainsi, 66,3 mg de la porphyrine **19** (71,3 µmol l) sont obtenus, avec un rendement total de 14%.

19 : A₂BC cis, solide rouge. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,90 ppm (s, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,89 (d, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,88 (d, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,84 (d, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,23 (d, 2H, H_o) ; 8,09 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,07 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (s, 1H, H_{o(3)}) ; 7,79 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,78 (d, 1H, H_{o''}, ³J=8 Hz) ; 7,76 (d, 2H, H_m, ³J= 7 Hz) ; 7,26 (d, 1H, H_{m'}, ³J=8

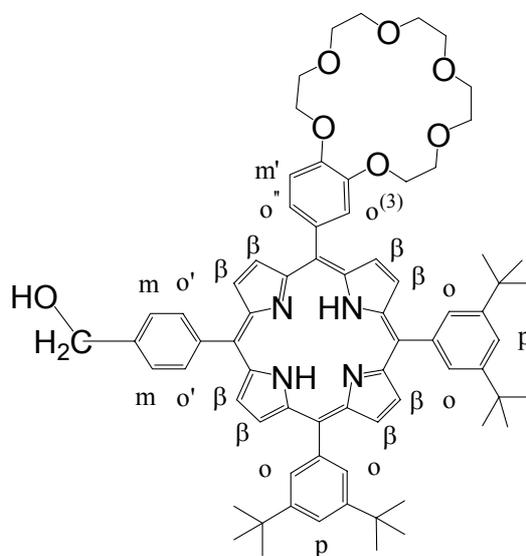
Hz) ; 5,07 (s, 2H, CH₂) ; 4,18 (s, 3H, OMe) ; 3,99 (s, 3H, OMe) ; 1,53 (s, 18H, ^tBu) ; 1,52 (s, 18H, ^tBu) ; -2,71 (s, 2H, HN de base libre).

19' : A₃B, solide rouge. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,92 ppm (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,91 (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 8,90 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=6 Hz) ; 8,11 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,10 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (s, 1H, H_{o(3)}) ; 7,82 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,81 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (d, 1H, H_{o''}, ³J=8 Hz) ; 7,26 (d, 1H, H_{m'}, ³J=8 Hz) ; 4,18 (s, 3H, OMe) ; 4,01 (s, 3H, OMe) ; 1,54 (s, 36H, ^tBu) ; 1,54 (s, 18H, ^tBu) ; -2,70 (s, 2H, HN de base libre).

19'' : A₃C, solide rouge. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,92 ppm (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 8,90 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J= 5 Hz) ; 8,85 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,25 (d, 2H, H_{o'}, ³J=8 Hz) ; 8,11 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,10 (d, 2H, H_o, ³J=2 Hz) ; 7,81 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,75 (d, 2H, H_m, ³J=8 Hz) ; 5,06 (s, 2H, CH₂) ; 1,54 (s, 36H, ^tBu) ; 1,54 (s, 18H, ^tBu) ; -2,65 (s, 2H, HN de base libre).

19⁽³⁾ : A₂B₂ cis, solide rouge. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,91 ppm (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,91 (s, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,91 (s, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,90 (d, 2H, ³J=5 Hz) ; 8,11 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,82 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,79 (d, 2H, H_{o''}, ³J=8 Hz) ; 7,77 (s, 2H, H_{o(3)}) ; 7,26 (d, 2H, H_{m'}, ³J=8 Hz) ; 4,18 (s, 6H, OMe) ; 4,00 (s, 6H, OMe) ; 1,55 (s, 36H, ^tBu) ; -2,63 (s, 2H, HN de base libre).

Porphyrine A₂BC cis-éther-couronne : 20



Dans un bicol de 250 ml, sous Ar, avec un condenseur, 335,1 mg de dipyrrométhane substitué **13** (1,0 mmol, 2,0 éq.), 68,0 mg de 4-hydroxyméthyl-benzaldéhyde **17** (0,5 mmol, 1,0 éq.) et 173,6 mg de 3,4-éther-couronne-benzaldéhyde (0,5 mmol, 1,0 éq.) sont mis en solution dans 200 ml de CHCl₃ sec. Puis, 200 µl d'une solution de BF₃.OEt₂ à 3,2 M dans du CHCl₃, sont ajoutés à la solution jaune, elle devient rouge-orange. La réaction est suivie par CCM CH₂Cl₂/MeOH 90/10. Après 1h10, 369,1 mg de p-chloranil (1,5 mmol, 3,0 éq.) sont ajoutés. La solution devient plus foncée. On laisse le reflux pendant 1h30, puis la solution brune-noire est évaporée. Le brut, noir est purifié sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 25 cm), éluant CH₂Cl₂/MeOH 100/0. A 100/0, on obtient la A₄ et l'A₃B. La porphyrine A₂BC cis **20** est obtenue à 98/2. 236 mg (21,4 µmol) du produit désiré sont obtenus, avec un rendement de 43%

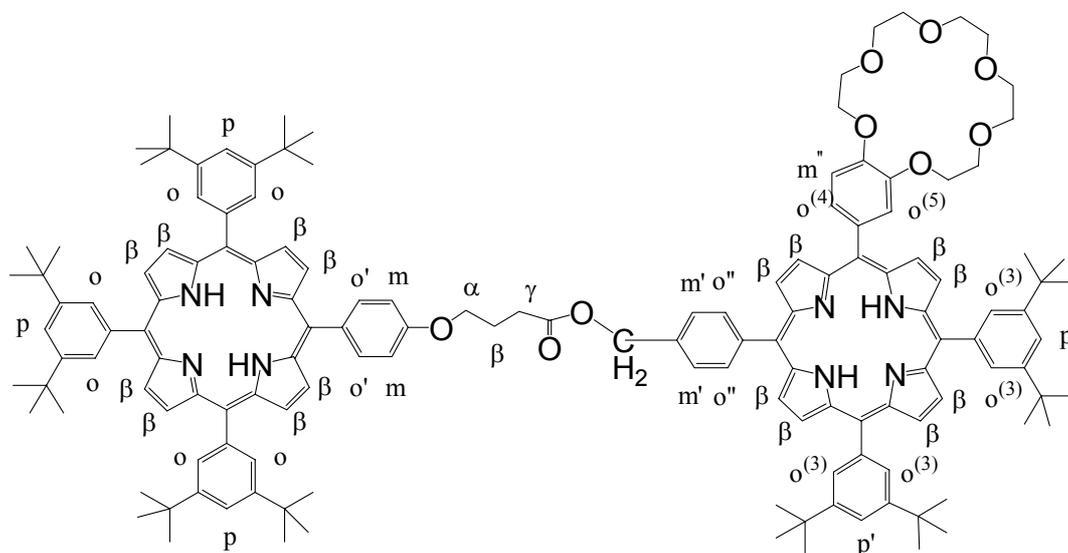
20 : A₂BC cis , solide rouge. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,91 ppm (d, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,89 (d, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,85 (d, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,84 (d, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,23 (d, 2H, H_{o'}) ; 8,10 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,82 (s, 1H, H_{o(3)}) ; 7,82 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,79 (d, 1H, H_{o''}, ³J=8 Hz) ; 7,75 (d, 2H, H_m, ³J= 7 Hz) ; 7,24 (d, 1H, H_{m'}, ³J=8 Hz) ; 5,05 (s, 2H, CH₂) ; 4,47 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 4,31 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 4,13 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,98 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,93 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,84 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,83 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,82 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ;

3,79 (s, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 1,54 (s, 18H, ^tBu) ; 1,54 (s, 18H, ^tBu) ; -2,71 (s, 2H, HN de base libre).

20' : A₃B, solide rouge. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,90 ppm (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 8,89 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=6 Hz) ; 8,84 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,24 (d, 2H, H_{o'}, ³J= 8 Hz) ; 8,09 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,08 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,79 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,75 (d, 2H, H_m, ³J=8 Hz) ; 5,07 (s, 2H, CH₂) ; 1,53 (s, 36H, ^tBu) ; 1,52 (s, 18H, ^tBu) ; -2,69 (s, 2H, HN de base libre).

20'' : A₂B₂ trans, solide rouge. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,89 ppm (d, 4H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,84 (d, 4H, ³J=5 Hz) ; 8,23 (d, 4H, H_{o'}, ³J=8 Hz) ; 8,09 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,76 (d, 4H, H_m, ³J=8 Hz) ; 1,53(s, 36H, ^tBu) ; -2,6 (s, 2H, HN de base libre).

Dimère A₃B(H₂)-^tBu-A₂BC(H₂)-cis : 21

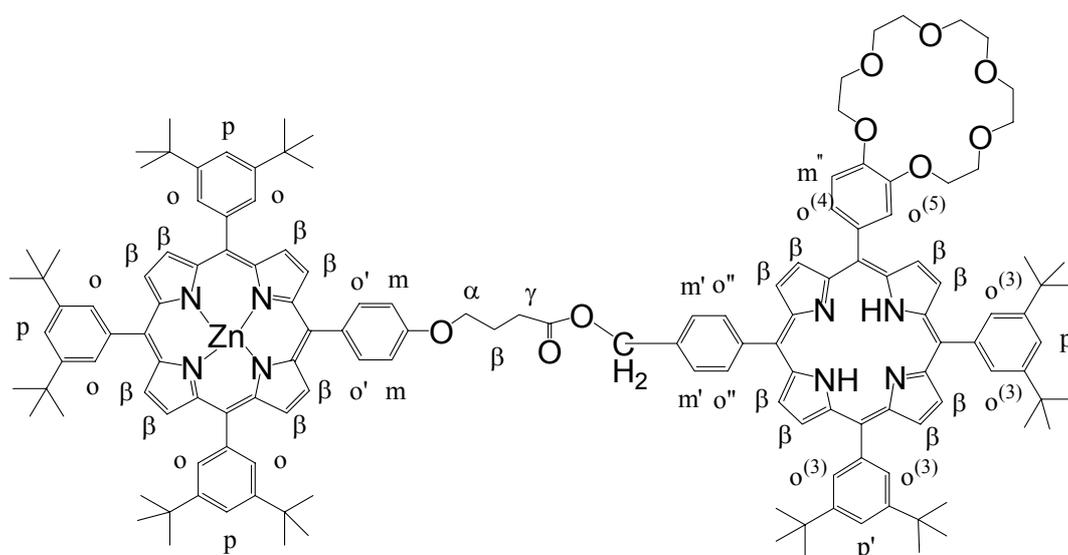


Dans un bicol de 50 ml, sous Ar, placé dans un bain de glace, 23,6 mg de porphyrine A₃B(H₂)COOH **7** (22,4 μmol, 1,0 éq.) et 24,0 mg de la porphyrine A₂BC cis **20** (21,7 μmol, 1,0 éq.) sont dissous dans 20 ml de CH₂Cl₂ sans EtOH, puis sont ajoutés, avec 7 ml de solvant, 2,9 mg de DCC (14,1 μmol, 0,6 éq.), 5,1 mg de DMAP (41,7 μmol, 1,9 éq.) et 0,6 mg de HOBt (4,4 μmol, 0,2 éq.). La réaction est laissée 3 jours et est suivie par CCM (CH₂Cl₂/MeOH 9,6/0,4). Après évaporation, le brut, violet, est purifié sur une 1^{ère} colonne de

SiO₂ (Ø = 2 cm, h = 20 cm), éluant Cyclohex/CH₂Cl₂ 50/50, le produit sort avec CH₂Cl₂/MeOH 95/5. Puis, le mélange est purifié sur une 2^{nde} colonne de SiO₂ (Ø = 7 cm, h = 13 cm), éluant CH₂Cl₂/MeOH 100/0, la porphyrine sort à 95/5. Après purification sur plusieurs colonnes de SiO₂ puis GPC, on obtient 14,9 mg du dimère A₃B(H₂)-^tBu-A₂BC(H₂)-cis **21** (7,0 µmol), soit un rendement de 32%.

21 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,90 ppm (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 8,89 (d, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,86 (d, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,27 (d, 2H, H_{o''}, ³J=8 Hz) ; 8,16 (d, 2H, H_{o'}, ³J=9 Hz) ; 8,09 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,08 (d, 4H, H_{o(3)}, ⁴J=2 Hz) ; 8,07 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,09 (d, 1H, H_{o(4)}, ³J=8 Hz) ; 7,82 (s, 1H, H_{o(5)}) ; 7,80 (t, 1H, H_p, ⁴J= 2 Hz) ; 7,78 (t, 2H, H_p, ⁴J= 2 Hz) ; 7,78 (2t, 1H, H_p, ⁴J= 2 Hz) ; 7,75 (d, 2H, H_m, ³J=8 Hz) ; 7,33 (d, 2H, H_m, ³J=9 Hz) ; 7,24 (d, 1H, H_{m''}, ³J=8 Hz) ; 5,59 (s, 2H, CH₂) ; 4,47 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 4,43 (t, 2H, CH₂γ, ³J=6 Hz) ; 4,29 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 4,14 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,98 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,93 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,86 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,84 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,82 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,79 (s, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 2,96 (t, 2H, CH₂α, ³J=7 Hz) ; 2,49 (qt, 2H, CH₂β, ³J= 6 Hz) ; 1,53 (s, 36H, ^tBu) ; 1,52 (s, 18H, ^tBu) ; 1,52 (s, 36H, ^tBu) ; -2,69 (s, 2H, HN de base libre) ; -2,72 (s, 2H, HN de base libre).

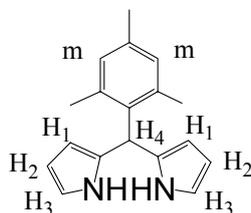
Dimère A₃B(Zn)-^tBu-A₂BC(H₂)-cis : **22**



Dans un bicol de 50 ml, sous Ar, 24,8 mg de porphyrine A₃B(Zn)COOH **9** (22,2 μ mol, 1,0 eq.) et 24,5 mg de la porphyrine A₂BC cis **20** (22,2 μ mol, 1,0 eq.) sont dissous dans 20 ml de CH₂Cl₂ sans EtOH, puis sont ajoutés, 3,6 mg de DCC (17,4 μ mol, 0,8 eq.), 6,6 mg de DMAP (54,3 μ mol, 2,4 eq.) et 0,6 mg de HOBt (4,4 μ mol, 0,2 eq.). La solution est rouge-violette. Après ajout de la DMAP, elle est violette, avec des reflets verts. La réaction est laissée 12 jours et est suivie par CCM (CH₂Cl₂/MeOH 9,6/0,4). Après évaporation, le brut, violet, est purifié sur colonne de SiO₂ (\emptyset = 3 cm, h = 16 cm), éluant CH₂Cl₂/MeOH 100/0, le produit sort à 97/3-96/4. Après purification sur plusieurs colonnes de SiO₂ puis GPC, on obtient 3,4 mg du dimère **22** (1,5 μ mol), soit un rendement de 7%.

22 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 9,00 ppm (s, 4H, H $_{\beta}$ -pyrroliques) ; 8,98 (d, 2H, H $_{\beta}$ -pyrroliques) ; 8,96 (d, 2H, H $_{\beta}$ -pyrroliques) ; 8,89 (s, 4H, H $_{\beta}$ -pyrroliques) ; 8,87 (d, ?H, H $_{\beta}$ -pyrroliques) ; 8,84 (d, 2H, H $_{\beta}$ -pyrroliques) ; 8,27 (d, 2H, H $_{\alpha}$, ³J=7 Hz) ; 8,16 (d, 2H, H $_{\alpha}$, ³J=9 Hz) ; 8,09 (d, 4H, H $_{\alpha}$, ⁴J=2 Hz) ; 8,08 (d, 4H, H $_{\alpha(3)}$, ⁴J=2 Hz) ; 8,07 (d, 2H, H $_{\alpha}$, ⁴J=2 Hz) ; 8,05 (d, 1H, H $_{\alpha(4)}$, ³J=8 Hz) ; 7,80 (s, 1H, H $_{\alpha(5)}$) ; 7,79 (t, 1H, H $_p$, ⁴J=2 Hz) ; 7,78 (t, 2H, H $_p$, ⁴J=2 Hz) ; 7,78 (2t, 1H, H $_p$) ; 7,77 (d, 2H, H $_m$, ³J=8 Hz) ; 7,32 (d, 2H, H $_m$, ³J=9 Hz) ; 7,21 (d, 1H, H $_m$, ³J=8 Hz) ; 5,58 (s, 2H, CH₂) ; 4,47 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 4,42 (t, 2H, CH₂ $_{\gamma}$, ³J=6 Hz) ; 4,29 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 4,12 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,96 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,90 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,82 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,81 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,80 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,77 (s, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 2,98 (t, 2H, CH₂ $_{\alpha}$, ³J=7 Hz) ; 2,48 (qt, 2H, CH₂ $_{\beta}$, ³J=6 Hz) ; 1,52 (s, 36H, ^tBu) ; 1,52 (s, 18H, ^tBu) ; 1,51 (s, 36H, ^tBu) ; -2,72 (s, 2H, HN de base libre).

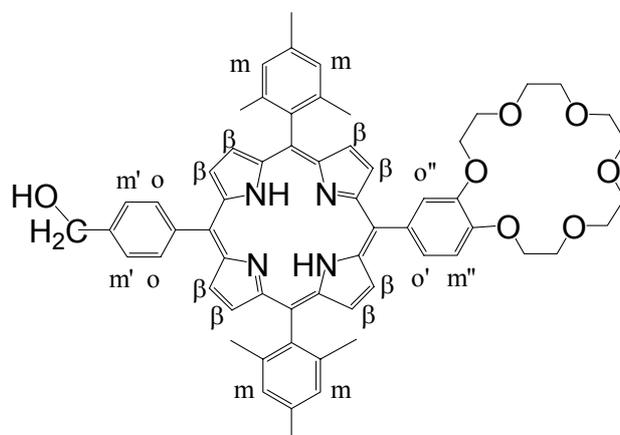
Mésityldipyrrométhane : 24



Dans un ballon de 100 ml, sous Ar, 1,61 g de mésitylbenzaldéhyde (10,9 mmol, 1,0 éq.) sont dissous dans 23 ml de pyrrole (331,0 mmol, 30 éq.), préalablement filtré sur une colonne d'Al₂O₃. Puis, la solution est dégazée, par bullage d'Ar, pendant 30 minutes. Puis, 400 µl de BF₃.OEt₂ 8 M (3,1 mmol, 0,28 éq.) sont ajoutés à la solution, légèrement jaunâtre, elle devient alors brune clair. On laisse 30 minutes, la solution est brune. Elle est reprise avec 50 ml de CH₂Cl₂, puis lavée avec 50 ml d'une solution de NaOH à 0,1 M et avec de l'eau distillée. Elle est de couleur brune-rouge bordeaux. Après évaporation, sans chauffage, une huile brune est obtenue, puis placée toute la nuit sous le vide de la rampe. Le caramel devient alors un solide noir. Celui-ci est filtré sur fritté, avec du cyclohexane et lavé avec de l'hexane. On obtient une poudre blanche-grise sur le fritté et un liquide noir, contenant les polymères de pyrrole. 265 mg de mésityl-dipyrrométhane **24** sont ainsi obtenus, ainsi que 748 mg après purification sur colonne de SiO₂, soit au total 1,01g de mésityl-dipyrrométhane **24** (3,8 mmol) avec un rendement de 35%

24 : solide gris-noir : RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,04 ppm (s large, 2H, HN) ; 6,95 (s, 2H, H_m), 6,70 (s, 2H, H ?) ; 6,24 (s, 2H, H ?) ; 6,07 (s, 1H ?, H ?) ; 2,66 (s, 3H, Me) ; 2,18 (s, 6H, Me).

Porphyrine mésityl-A₂BC trans-éther-couronne : 25



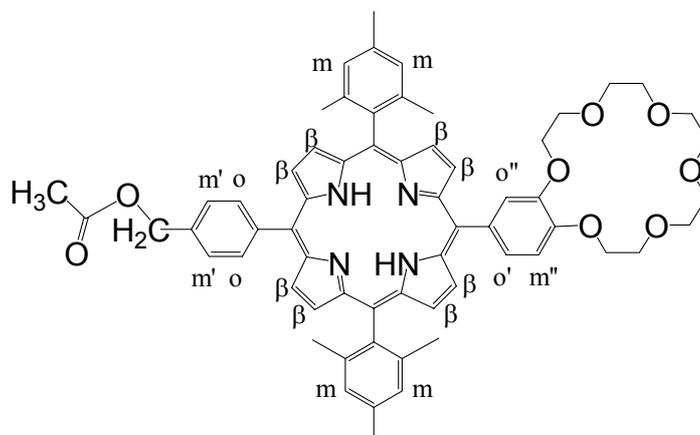
Dans un bicol de 250 ml, sous Ar, avec un condenseur, 307,0 mg de dipyrrométhane substitué **24** (1,2 mmol, 2,0 éq.), 81,1 mg de 4-hydroxyméthyl-benzaldéhyde **17** (0,6 mmol, 1,0 éq.) et 199,1 mg de 3,4-éther-couronne-benzaldéhyde **11** (0,6 mmol, 1,0 éq.) sont mis en solution dans 232 ml de CHCl₃ sec. Puis, 250 µl d'une solution de BF₃.OEt₂ 3,2 M dans du CHCl₃ sont ajoutés à la solution jaune-dorée, elle devient alors rouge. La réaction est suivie par CCM CH₂Cl₂/MeOH 6/1. Après 1h30 de condensation, 427,8 mg de p-chloranil (1,7 mmol, 2,9 éq.) sont rajoutés. La solution devient plus foncée. On chauffe à reflux pendant 1h30, puis la solution noire est évaporée. Le brut noir est purifié sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 21,5 cm), éluant CH₂Cl₂/Cyclohex 50/50. A 99/1 CH₂Cl₂/MeOH, on obtient la A₂B₂ trans, à 98/2 l'A₂BC trans **25** et à 95/5 l'A₂C₂ trans. 182,3 mg (0,2 mmol) de la porphyrine **25** sont obtenus, avec un rendement de 33%

25 : A₂BC trans, solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 8,83 ppm (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,79 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,69 (2d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,21 (dd, 2H, H_o, ³J=8 Hz) ; 7,79 (d, 1H, H_{o''}, ⁴J=2 Hz) ; 7,75 (d, 2H, H_{m'}, ³J=8 Hz) ; 7,75 (d, 1H, H_{o'}, ³J=8 Hz) ; 7,29 (s, 4H, H_m) ; 7,21 (d, 1H, H_{m''}, ³J=8 Hz) ; 5,06 (s, 2H, CH₂) ; 4,47 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 4,31 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 4,13 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,98 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,90 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,82 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,81 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,80 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,77 (s, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 2,64 (s, 6H, Me) ; 1,85 (s, 12H, Me) ; -2,63 (s, 2H, HN de base libre).

25' : A₂B₂ trans, solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,79 ppm (d, 4H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,68 (d, 4H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,22 (d, 4H, H_o, ³J=8 Hz) ; 7,75 (d, 4H, H_m, ⁴J=8 Hz) ; 7,28 (s, 4H, H_m) ; 5,07 (s, 2H, CH₂) ; 2,63 (s, 6H, Me) ; 1,84 (s, 12H, Me) ; -2,61 (s, 2H, HN de base libre).

25'' : A₂C₂ trans, solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,82 ppm (d, 4H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,69 (d, 4H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 7,78 (s, 2H, H_{o''}) ; 7,78 (d, 2H, H_{o'}, ³J=8 Hz) ; 7,28 (s, 4H, H_m) ; 7,21 (d, 4H, H_{m''}, ³J=8 Hz) ; 4,47 (t, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 4,30 (t, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 4,15 (t, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 3,99 (t, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 3,91 (t, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 3,82 (t, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 3,80 (t, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 3,79 (t, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 3,77 (s, 8H, CH₂ éther-couronne) ; 2,63 (s, 6H, Me) ; 1,83 (s, 12H, Me) ; -2,64 (s, 2H, HN de base libre).

Porphyrine mésityl-A₂BC trans-éther-couronne protégée : 26

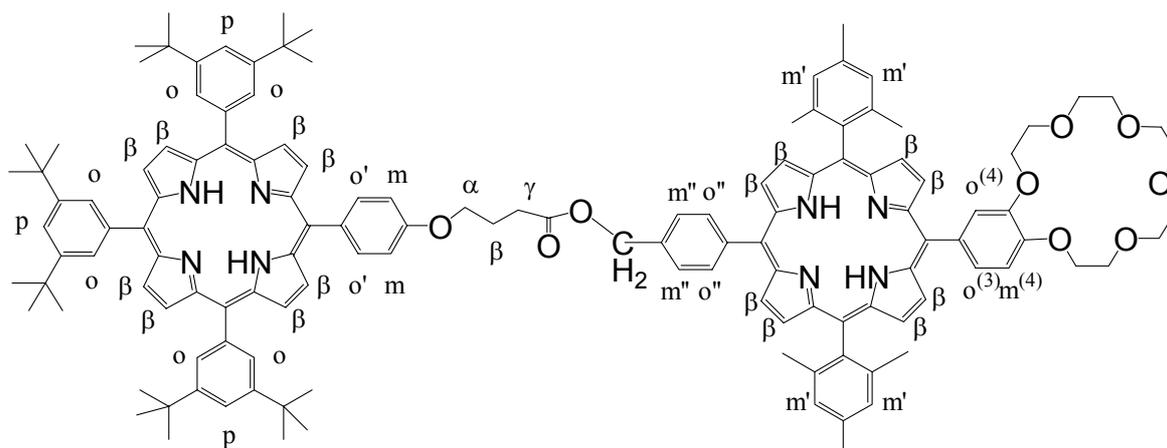


Dans un bicol de 25 ml, sous Ar, 85,0 mg de porphyrine mésityl-A₂BC(H₂) trans **25** (88,2 μmol, 1,0 éq.) sont dissous dans 10 ml de pyridine. Puis, 0,5 ml d'anhydride acétique sont ajoutés à la solution violette qui devient alors marron. Après 24h, la solution est évaporée et le solide repris dans du CH₂Cl₂. La solution est alors lavée avec une solution saturée en NH₄Cl, puis avec une solution saturée en NaHCO₃ et enfin avec de l'eau distillée. L'extraction se fait à chaque fois avec du CH₂Cl₂. La solution est violette. Après évaporation, le solide violet est filtré sur colonne de SiO₂ (Ø = 2 cm, h = 9,5 cm) éluant CH₂Cl₂/MeOH

100/0. La porphyrine protégée **26** sort à 98/2. 30,4 mg de mésityl-A₂BC(H₂)CH₂Oac (30,2 μmol) sont obtenus, avec un rendement de 34%.

26 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,84 ppm (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,79 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,69 (2d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,23 (dd, 2H, H_o, ³J=8 Hz) ; 7,78 (d, 1H, H_{o'}, ⁴J=2 Hz) ; 7,73 (d, 2H, H_{m'}, ³J=8 Hz) ; 7,73 (d, 1H, H_{o'}, ³J=8 Hz) ; 7,29 (s, 4H, H_m) ; 7,22 (d, 1H, H_{m''}, ³J=8 Hz) ; 5,47 (s, 2H, CH₂) ; 4,46 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 4,30 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 4,12 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,97 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,92 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,83 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,82 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,80 (t, 2H, CH₂ éther-couronne) ; 3,77 (s, 4H, CH₂ éther-couronne) ; 2,64 (s, 6H, Me) ; 2,28 (s, 3H, OAc) ; 1,84 (s, 12H, Me) ; -2,62 (s, 2H, HN de base libre).

Dimère A₃B(H₂)-mésityl-A₂BC(H₂)-trans : 27

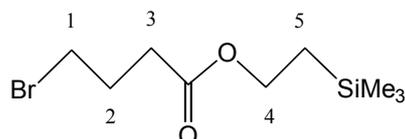


Dans un bicol de 25 ml, sous Ar, placé dans un bain de glace, 131,9 mg de porphyrine A₃B(H₂)COOH **7** (125,2 μmol, 1,0 éq.) et 120,5 mg de la porphyrine mésityl-A₂BC trans **25** (125,1 μmol, 1,0 éq.) sont dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂ sans EtOH, puis sont ajoutés, 16,0 mg de DCC (77,5 μmol, 0,6 éq.), 32,0 mg de DMAP (261,9 μmol, 2,1 éq.) et 5,6 mg de HOBt (41,4 μmol, 0,3 éq.). La solution est violette. La réaction est laissée 8 jours et est suivie par CCM (CH₂Cl₂/MeOH 9,6/0,4). Après évaporation, le brut, violet, est purifié sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 27 cm), éluant CH₂Cl₂/MeOH 100/0, le produit sort à 98/2. Puis est purifié sur une colonne de GPC. On obtient 46,6 mg du dimère **27** (23,3 μmol), soit un rendement de 19%.

colonne de GPC, avec du toluène. On obtient 42,5 mg du dimère **28** (20,6 μmol), soit un rendement de 15%.

28 : solide violet. RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : δ = 9,01 ppm (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 9,00 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 9,00 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 8,83 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$, $^3\text{J}=5$ Hz) ; 8,81 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$, $^3\text{J}=5$ Hz) ; 8,70 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$, $^3\text{J}=5$ Hz) ; 8,68 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$, $^3\text{J}=5$ Hz) ; 8,26 (t, 2H, H_o , $^3\text{J}=8$ Hz) ; 8,15 (d, 2H, H_o , $^3\text{J}=9$ Hz) ; 8,11 (d, 4H, H_o , $^4\text{J}=2$ Hz) ; 8,10 (d, 2H, H_o , $^4\text{J}=2$ Hz) ; 7,79 (s, 1H, $\text{H}_{o(4)}$) ; 7,79 (t, 2H, H_p , $^4\text{J}=2$ Hz) ; 7,78 (t, 1H, H_p , $^4\text{J}=2$ Hz) ; 7,75 (d, 2H, H_m , $^3\text{J}=8$ Hz) ; 7,71 (d, 1H, $\text{H}_{o(3)}$, $^3\text{J}=8$ Hz) ; 7,31 (d, 2H, H_m , $^3\text{J}=9$ Hz) ; 7,26 (s, 4H, H_m) ; 7,17 (d, 1H, $\text{H}_{m(3)}$, $^3\text{J}=7$ Hz) ; 5,55 (s, 2H, CH_2) ; 4,39 (m, 2H, CH_2 éther-couronne) ; 4,39 (t, 2H, $\text{CH}_2\gamma$, $^3\text{J}=6$ Hz) ; 4,32 (m, 2H, CH_2 éther-couronne) ; 4,18 (m, 2H, CH_2 éther-couronne) ; 3,87 (m, 2H, CH_2 éther-couronne) ; 3,85 (m, 2H, CH_2 éther-couronne) ; 3,70 (m, 2H, CH_2 éther-couronne) ; 3,69 (m, 2H, CH_2 éther-couronne) ; 3,68 (m, 2H, CH_2 éther-couronne) ; 3,61 (m, 4H, CH_2 éther-couronne) ; 2,92 (t, 2H, $\text{CH}_2\alpha$, $^3\text{J}=7$ Hz) ; 2,61 (s, 6H, Me) ; 2,48 (qt, 2H, $\text{CH}_2\beta$, $^3\text{J}=6$ et 7 Hz) ; 1,83 (s, 12H, Me) ; 1,53 (s, 18H, ^tBu) ; 1,52 (s, 36H, ^tBu) ; -2,62 (s, 2H, HN de base libre).

Bromobutyrate de triméthylsilyléthanol : 29

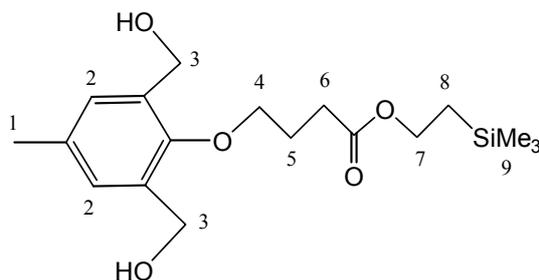


Dans un bicol de 100 ml, sous Ar, 3,02 g d'acide 4-bromobutyrique (18,1 mmol, 1,0 équ.) sont dissous dans 60 ml de CH_2Cl_2 sans EtOH. La solution est de couleur brun-caramel. 3,72 g de DCC (18,0 mmol, 1,0 équ.) y sont ajoutés, un précipité blanc laiteux se forme. Après 5 minutes, 2,13 g de triméthylsilyléthanol (18,0 mmol, 1,0 équ.), liquide incolore et 0,22 g de DMAP (1,8 mmol, 0,1 équ.) sont rajoutés. Il n'y a pas de changement. Après 36h, de réaction, le mélange est filtré sur fritté, on obtient un solide blanc, la DCU et un liquide doré. Après évaporation, sans chauffage, à cause de l'extrême volatilité du produit, une huile brune, avec des cristaux blancs, est obtenue. Celle-ci est alors purifiée sur colonne de SiO_2 ($\varnothing = 3$ cm, h = 18 cm), éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohex}$ 20/80. On dépose l'huile telle quelle. L'ester **29** sort de

20/80 à 50/50. Sa présence est vérifiée par CCM, révélée aux vapeurs d'I₂. Après évaporation, 4,36 g (16,3 mmol) de **29**, huile jaune-dorée, sont obtenus avec un rendement de 90%.

29 : huile jaune. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 4,17 ppm (m, 2H, H₄, ³J = 7 Hz) ; 3,44 (t, 2H, H₁, ³J = 6 Hz) ; 2,46 (t, 2H, H₃, ³J = 7 Hz) ; 2,15 (qt, 2H, H₂, ³J = 6 Hz) ; 0,98 (m, 2H, H₅, ³J = 7 Hz) ; 0,04 (s, 9H, Me).

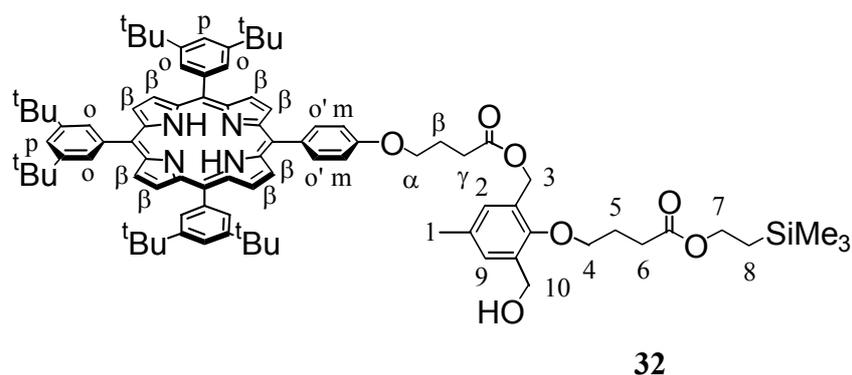
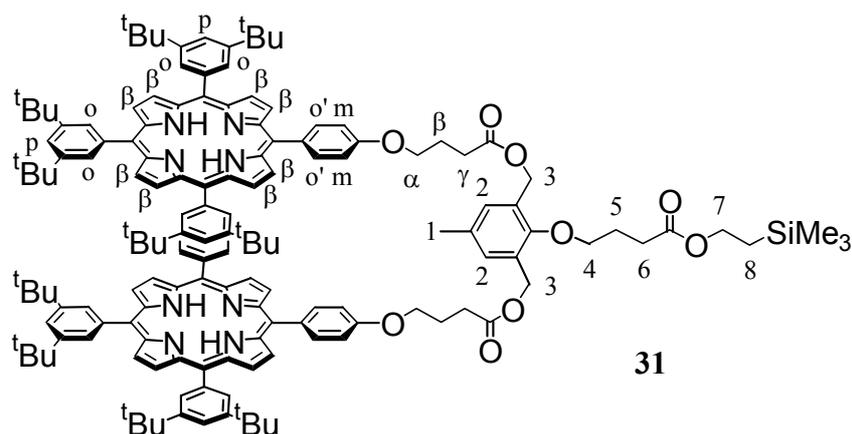
2,6-bis(hydroxyméthyl)-*p*-crésol substitué par butyrate de triméthylsilyléthanol : **30**



Dans un bicol de 250 ml, sous Ar, avec un condenseur, 4,36 g de l'huile dorée **29** (16,3 mmol, 1,0 éq.) sont dissous dans 100 ml de DMF sèche. Puis, 3,05 g de 2,6-bis(hydroxyméthyl)-*p*-crésol, (18,0 mmol, 1,1 éq.), poudre brune, également dissous dans 100 ml de DMF sèche sont ajoutés. La solution devient marron foncé et est visqueuse. 4,51 g de K₂CO₃ (32,6 mmol, 2,0 éq.) sont mis, la solution forme alors un magma opaque, de couleur marron clair. Le mélange réactionnel est alors chauffé à 80°C pendant 16h. Il est alors filtré sur fritté, on a alors un solide gris et une solution brune. Le solide gris, rincé avec du CH₂Cl₂, blanchit. La solution est évaporée sur évaporateur rotatif, avec le vide de la rampe. L'huile brune obtenue est alors reprise dans du CH₂Cl₂ puis lavée avec une solution saturée en NH₄Cl et extraite avec du CH₂Cl₂. La phase organique, en bas, est brune opaque. La phase aqueuse est jaune citron. La phase organique est ensuite lavée avec de l'eau distillée, la solution est alors de couleur brun caramel. Après évaporation, une huile brune est obtenue, puis purifiée sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 12 cm) éluant AcOEt/Cyclohex 0/100. Le caramel est dissous puis déposé. Le mélange contenant le bon produit sort de 0/100 à 50/50. Une 2^{ème} colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 7,5 cm) éluant AcOEt/Cyclohex 10/90 est réalisée sur ce mélange et le bon produit sort de 10/90 à 20/80. Après évaporation, 2,93 g (8,3 mmol) de **30**, huile jaune sont obtenus, avec un rendement de 51%.

30 : huile jaune. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 7,13 ppm (s, 2H, H₂) ; 4, 67 (s, 4H, H₃) : 4,19 (m, 2H, H₇) ; 3,94 (t, 2H, H₄, ³J= 6 Hz) ; 2,55 (t, 2H, H₆, ³J= 7 Hz) ; 2,31 (s, 3H, H₁) ; 2,13 (qt, 2H, H₅, ³J= 7 Hz) ; 1,00 (m, 2H, H₈) ; 0,04 (s, 9H, H₉).

***p*-crésol disubstitué par la porphyrine A₃B(H₂) : 31 et monosubstitué : 32**



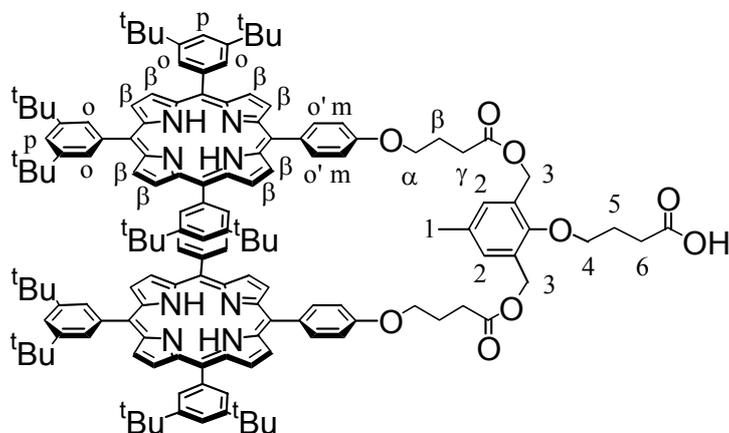
Dans un bicol de 100 ml, sous Ar, 961,0 mg de porphyrine A₃B(H₂)COOH **7** (0,9 mmol, 1,0 éq.) sont dissous dans du CH₂Cl₂ sans EtOH, puis 327,3 mg du *p*-crésol ester **30** (0,9 mmol, 1,0 éq.) également dissous dans CH₂Cl₂ sont ajoutés, ainsi que 52,6 mg d'HOBt (0,4 mmol, 0,4 éq.), 462,1 mg de DCC (2,2 mmol, 2,4 éq.) et 111,0 mg de DMAP (0,9 mmol, 1,0 éq.). Le volume total de CH₂Cl₂ sans EtOH est de 80 ml. La solution violette est laissée 2,5 jours puis évaporée. Le brut est purifié sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 24 cm) éluant AcOEt/Cyclohex 5/95. Le produit disubstitué **31** sort de 5/95 à 10/90 puis est à nouveau purifié. Le produit monosubstitué **32** sort de 20/80 à 100/0. La 2^{ème} colonne sur **31** est (Ø = 3 cm, h = 18 cm) éluant CH₂Cl₂/Cyclohex 50/50, le produit pur sort à cette polarité. 110,4 mg (45,5 µmol) de *p*-crésol disubstitué par l'A₃B(H₂) **31** sont obtenus, avec un rendement de 10%. Le produit monosubstitué **32** est purifié sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 14 cm)

éluant CH₂Cl₂/Cyclohex 20/80 et il sort à 35/65. 499,3 mg de **32** (359,2 μmol) sont obtenus, avec un rendement de 39%.

31 : *p*-crésol-disubstitué : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,92 ppm (s, 8H, H_β-pyrroliques) ; 8,91 (d, 4H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,89 (d, 4H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,15 (d, 4H, H_o, ³J=9 Hz) ; 8,11 (d, 8H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,10 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,81 (t, 4H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,30 (s, 2H, H₂) ; 7,25 (d, 4H, H_m, ³J=9 Hz) ; 5,29 (s, 4H, H₃) ; 4,29 (t, 4H, CH₂γ, ³J= 6 Hz) ; 4,25 (m, 2H, H₇) ; 4,05 (t, 2H, H₄, ³J=7 Hz) ; 2,77 (t, 4H, CH₂α, ³J=7 Hz) ; 2,66 (t, 2H, H₆, ³J= 7 Hz) ; 2,40 (s, 3H, H₁) ; 2,33 (qt, 4H, CH₂β, ³J= 6 et 7 Hz) ; 2,25 (qt, 2H, H₅, ³J= 7 Hz) ; 1,54 (s, 72H, ^tBu) ; 1,54 (s, 36H, ^tBu) ; 1,04 (m, 2H, H₈) ; 0,05 (s, 9H, Me), -2,66 (s large, 4H, HN base libre).

32 : *p*-crésol-monosubstitué : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 8,91 ppm (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 8,90 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,87 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,13 (d, 2H, H_o, ³J=9 Hz) ; 8,10 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,09 (d, 2H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 1H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,26 (d, 2H, H_m, ³J=9 Hz) ; 7,21 (s, 1H, H₂) ; 7,14 (s, 1H, H₉) ; 5,25 (s, 2H, H₃) ; 4,66 (s, 2H, H₁₀) ; 4,32 (t, 2H, CH₂γ, ³J= 6 Hz) ; 4,20 (m, 2H, H₇) ; 4,16 (t, 2H, H₄, ³J=7 Hz) ; 2,77 (t, 2H, CH₂α, ³J=7 Hz) ; 2,60 (t, 2H, H₆, ³J= 7 Hz) ; 2,30 (s, 3H, H₁) ; 2,33 (qt, 2H, CH₂β, ³J= 6 et 7 Hz) ; 2,25 (qt, 2H, H₅, ³J= 7 Hz) ; 1,54 (s, 36H, ^tBu) ; 1,53 (s, 18H, ^tBu) ; 1,04 (m, 2H, H₅) ; 0,05 (s, 9H, Me), -2,69 (s large, 2H, HN base libre).

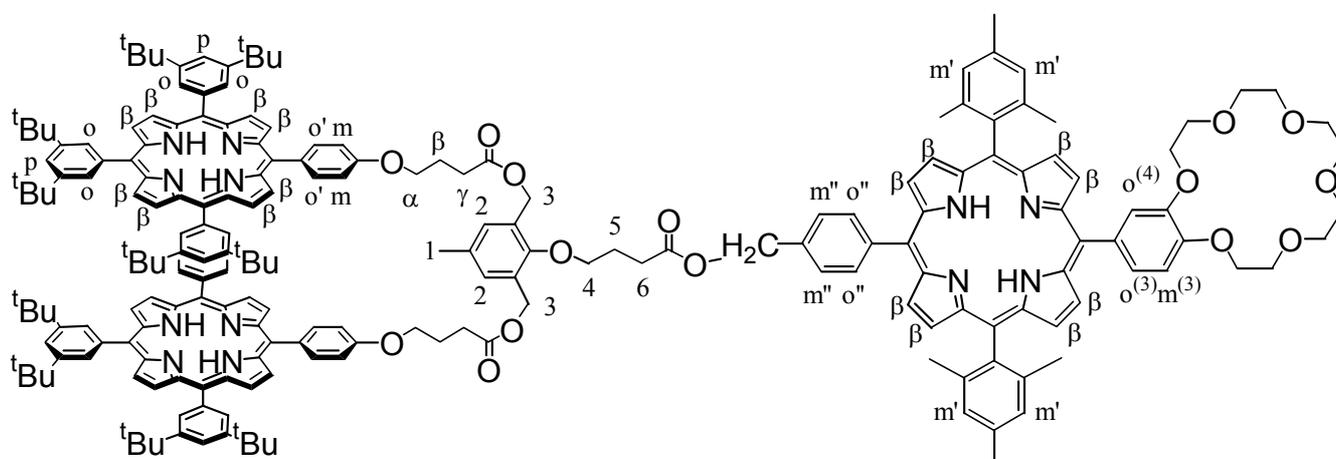
Déprotection du *p*-crésol disubstitué par A₃B(H₂) : 33



Dans un ballon de 10 ml, sous Ar, 110,4 mg de l'ester de *p*-crésol-disubstitué **31** (45,5 μmol , 1,0 eq.) sont dissous dans 5 ml de DMF. La solution est de couleur violet foncé. 250 μl d'une solution de TBAF, 1M, dans le THF, sont alors ajoutés. Il existe des traces vertes sur les parois du ballon. La solution est laissée 24h, les traces vertes ont disparues. La solution est évaporée à l'évaporateur rotatif, sous vide de la pompe à palettes. Le solide est repris avec du CH_2Cl_2 puis la solution violette est lavée 2 fois avec de l'eau distillée et extraite avec du CH_2Cl_2 . Après évaporation, le solide est purifié sur colonne de SiO_2 ($\varnothing = 3 \text{ cm}$, $h = 10 \text{ cm}$) éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohex}$ 0/100. La solution est violette. Le produit sort avec $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 99,9/0,1. 78,5 mg (33,8 μmol) de l'acide *p*-crésol disubstitué par A₃B(H₂) **33** sont obtenus avec un rendement de 74%.

33 : solide violet. RMN-¹H (CDCl_3 , 300 MHz) : $\delta = 8,90 \text{ ppm}$ (s, 8H, H _{β} -pyrroliques) ; 8,89 (d, 4H, H _{β} -pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,87 (d, 4H, H _{β} -pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,13 (d, 4H, H_{o'}, ³J=9 Hz) ; 8,10 (d, 8H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 8,08 (d, 4H, H_o, ⁴J=2 Hz) ; 7,79 (t, 4H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,79 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,28 (s, 2H, H₂) ; 7,24 (d, 4H, H_m, ³J=9 Hz) ; 5,27 (s, 4H, H₃) ; 4,28 (t, 4H, CH₂ γ , ³J= 6 Hz) ; 4,06 (t, 2H, H₄, ³J=6 Hz) ; 2,74 (t, 4H, CH₂ α , ³J=7 Hz) ; 2,74 (t, 2H, H₆, ³J= 7 Hz) ; 2,38 (s, 3H, H₁) ; 2,30 (qt, 4H, CH₂ β , ³J= 6 et 7 Hz) ; 2,25 (qt, 2H, H₅, ³J= 7 Hz) ; 1,53 (s, 72H, ^tBu) ; 1,52 (s, 36H, ^tBu) ; -2,68 (s large, 4H, HN base libre).

Trimère [A₃B(H₂)₂]-Mésityl-A₂BC(H₂) trans : 34

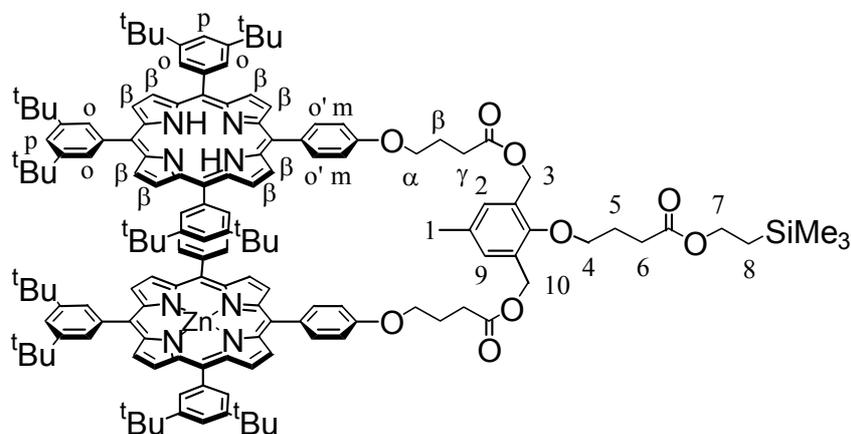


Dans un bicol de 25 ml, sous Ar, placé dans un bain de glace, 78,5 mg de l'acide *p*-crésol-disubstitué **33** (33,7 μmol , 1,0 éq.) et 43,2 mg de l'alcool mésityl-A₂BC(H₂) trans **25** (44,9 μmol , 1,3 éq.) sont dissous dans 12 ml de CH₂Cl₂ sans EtOH. 10,4 mg de DCC (50,4 μmol , 1,5 éq.), 9,2 mg de DMAP (75,3 μmol , 2,2 éq.) et 2,9 mg de HOBT (21,5 μmol , 0,6 éq.) sont ajoutés. La réaction est laissée pendant 21 jours puis le solvant est évaporé. Le brut est purifié sur une 1^{ère} colonne de SiO₂ ($\varnothing = 3$ cm, h = 18,5 cm) éluant CH₂Cl₂/Pentane 0/100. Tout ce qui sort à la polarité 60/40 CH₂Cl₂/Pentane jusqu'à 90/10 CH₂Cl₂/EtOH est regroupé puis, une 2^{nde} colonne de SiO₂ ($\varnothing = 3$ cm, h = 14 cm) éluant CH₂Cl₂/Pentane 50/50. Les produits sortant de la polarité 98/2 à 95/5 CH₂Cl₂/EtOH sont regroupés puis une colonne de GPC, avec du toluène, est effectuée dessus. 20,4 mg (6,2 μmol) du trimère [H₂]₂-[H₂] **34** sont alors obtenus, avec un rendement de 18%.

34 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 250 MHz) : $\delta =$ 8,92 ppm (s, 8H, H _{β} -pyrroliques) ; 8,89 (d, 4H, H _{β} -pyrroliques, ³J=7 Hz) ; 8,87 (d, 4H, H _{β} -pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,8 (m, 4H, H _{β} -pyrroliques) ; 8,7 (m, 4H, H _{β} -pyrroliques) ; 8,25 ("d", 2H, H_{o''}) ; 8,11 (d, 8H, H_o) ; 8,10 (d, 4H, H_o) ; 8,0 (d, 4H, H_{o'}) ; 7,81 (t, 4H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,80 (t, 2H, H_p, ⁴J=2 Hz) ; 7,78 (s, 1H, H_o⁽⁴⁾) ; 7,75 (d, 2H, H_{m''}) ; 7,60 (d, 1H, H_o⁽³⁾) ; 7,32 (s, 2H, H₂) ; 7,24 (s, 4H, H_{m'}) ; 7,24 (d, 4H, H_m, ³J=10 Hz) ; 7,09 (d, 1H, H_m⁽³⁾) ; 5,57 (s, 2H, CH₂O) ; 5,36 (s, 4H, H₃) ; 4,23 (t, 4H, CH₂ γ , ³J= 6 Hz) ; 4,16 (t, 2H, H₄) ; 3,78 (m, 20H, CH₂ éther-couronne) ; 2,94 (t, 2H, H₆) ; 2,77 (t, 4H, CH₂ α , ³J=7 Hz) ; 2,58 (s, 6H, Me) ; 2,39 (s, 3H, H₁) ; 2,34 (qt, 4H, CH₂ β) ; 2,08 (qt, 2H, H₅) ; 1,83 (s, 12H,

Me) ; 1,54 (s, 36H, ^tBu) ; 1,53 (s, 72H, ^tBu) ; -2,60 (s large, 4H, HN base libre) ; -2,66 (s large, 2H, HN base libre).

***p*-crésol disubstitué par A₃B(H₂) et A₃B(Zn) : 35**

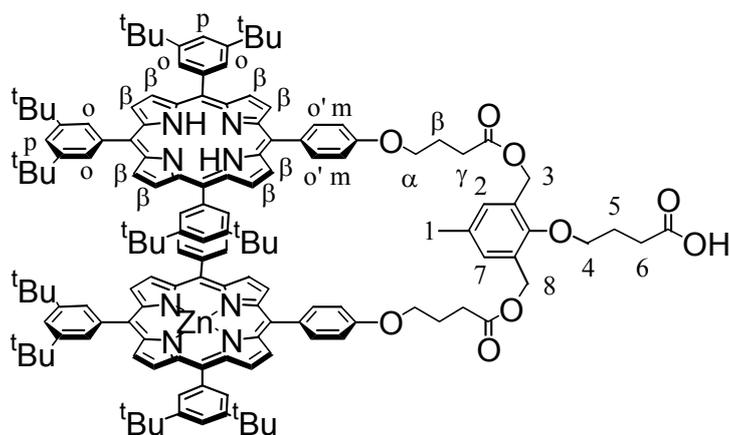


Dans un bicol de 100 ml, sous Ar, placé dans un bain de glace, 499,3 mg du *p*-crésol monosubstitué **32** (360,2 μmol , 1,0 eq.) et 402,3 mg de la porphyrine A₃B(Zn)COOH **9** (359,2 μmol , 1,0 eq.) sont dissous dans 69 ml de CH₂Cl₂ sans EtOH. La solution est violette avec des reflets bleutés. 135,1 mg de DCC (654,8 μmol , 1,8 eq.) et 49,4 mg de DMAP (404,3 μmol , 1,1 eq.) sont ajoutés et la réaction est laissée 24h, avant évaporation. Le brut est purifié sur une 1^{ère} colonne de SiO₂ ($\varnothing = 3$ cm, h = 17,5 cm), éluant CH₂Cl₂/Cyclohex 0/100. La poudre est déposée telle quelle. Le mélange avec le bon produit sort à 40/60 et est purifié sur une 2^{nde} colonne de SiO₂ ($\varnothing = 3$ cm, h = 21 cm), éluant CH₂Cl₂/Cyclohex 0/100, par dépôt liquide, cette fois-ci. Le produit sort à 35/65. Une 3^{ème} colonne de SiO₂ est réalisée ($\varnothing = 3$ cm, h = 13 cm), éluant CH₂Cl₂/Cyclohex 30/70, le produit sort à la polarité 35/65. Mais n'étant toujours pas pur, il est alors purifié sur plusieurs colonnes de GPC, avec du toluène. 133,8 mg (53,8 μmol) du *p*-crésol-hétéro-disubstitué **35** sont alors obtenus, soit un rendement de 15%

35 : *p*-crésol-disubstitué : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : $\delta = 9,04$ ppm (s, 4H, H _{β} -pyrroliques) ; 9,03 (d, 2H, H _{β} -pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 9,01 (d, 2H, H _{β} -pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,93 ppm (s, 4H, H _{β} -pyrroliques) ; 8,92 (d, 2H, H _{β} -pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,90 (d, 2H, H _{β} -pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,16 (d, 2H, H_{o'}) ; 8,15 (d, 2H, H_{o'}) ; 8,13 (d, 8H, H_o) ; 8,12 (d, 4H, H_o) ; 7,83 (t, 4H, H_p) ; 7,82 (t, 2H, H_p) ; 7,31 (s, 2H, H₂ et H₉) ; 7,27 (d, 2H, H_m, ³J=7 Hz) ; 7,23 (d, 2H, H_m, ³J=7 Hz) ; 5,30

(s, 2H, H₃) ; 5,30 (s, 2H, H₃) ; 4,31 (t, 2H, CH₂γ) ; 4,30 (t, 2H, CH₂γ) ; 4,26 (m, 2H, H₇) ; 4,06 (t, 2H, H₄, ³J=6 Hz) ; 2,79 (t, 2H, CH₂α, ³J=7 Hz) ; 2,76 (t, 2H, CH₂α, ³J=7 Hz) ; 2,67 (t, 2H, H₆, ³J= 7 Hz) ; 2,42 (s, 3H, H₁) ; 2,35 (qt, 2H, CH₂β) ; ; 2,33 (qt, 2H, CH₂β) ; 2,26 (qt, 2H, H₅) ; 1,56 (s, 72H, ^tBu) ; 1,54 (s, 36H, ^tBu) ; 1,07 (m, 2H, H₈) ; 0,07 (s, 9H, Me), -2,65 (s large, 2H, HN base libre).

Déprotection du *p*-crésol disubstitué par A₃B(Zn) et A₃B(H₂) : 36

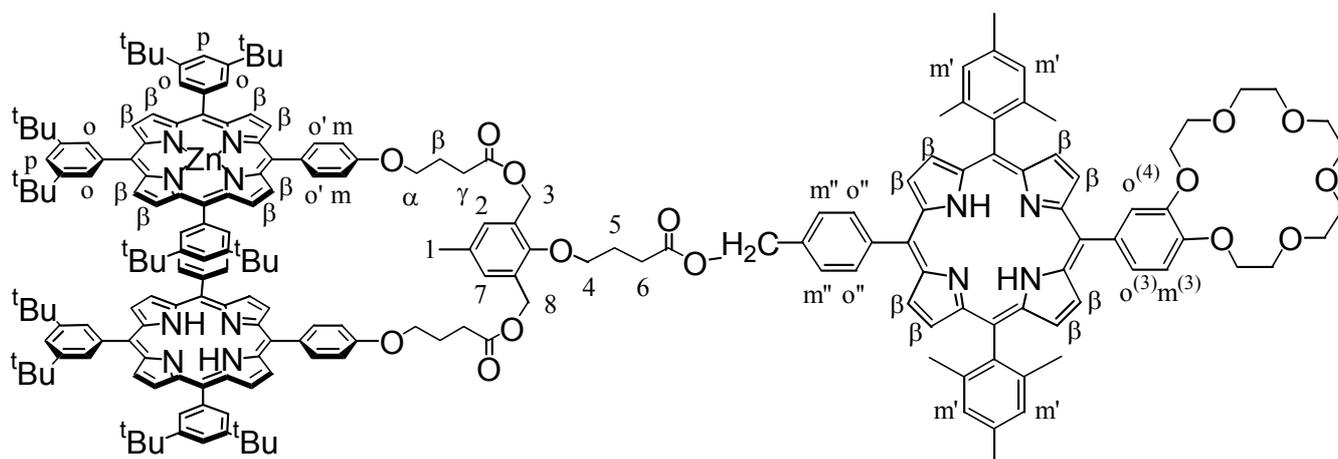


Dans un ballon de 10 ml, sous Ar, 133,8 mg de l'ester de *p*-crésol-disubstitué **35** (53,8 μmol, 1,0 éq.) sont dissous dans 8 ml de DMF. La solution est de couleur brune-rouge bordeaux. 0,30 ml de TBAF sont alors ajoutés. La solution vire un peu au vert. La solution est laissée 24h, il existe toujours des reflets verts. La solution est évaporée à l'évaporateur rotatif, avec le vide de la rampe. Le solide est repris avec du CH₂Cl₂ puis la solution violette est lavée 2 fois avec de l'eau distillée et extraite avec du CH₂Cl₂. Après évaporation, le solide est purifié sur colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 13 cm) éluant CH₂Cl₂/Pentane 0/100. La solution est violette. Le produit sort avec CH₂Cl₂/MeOH 99/1. 83,0 mg (34,7 μmol) de l'acide *p*-crésol hétéro-disubstitué par A₃B(H₂) et A₃B(Zn) **36** sont obtenus avec un rendement de 64%.

36 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) : δ= 9,03 ppm (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 9,03 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 9,00 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,94 ppm (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 8,93 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,91 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,16 (d, 4H, H_{o'}, ³J=7 Hz) ; 8,14 (d, 8H, H_o) ; 8,13 (d, 4H, H_o) ; 7,83 (t, 4H, H_p) ; 7,82 (t, 2H, H_p) ; 7,26 (s, 2H, H₂) ; 7,24 (d, 4H, H_m, ³J=7 Hz) ; 5,26 (s, 4H, H₃) ; 4,30 (t, 2H, CH₂γ, ³J= 6 Hz) ; 4,27 (t, 2H,

CH₂γ) ; 4,06 (t, 2H, H₄) ; 2,74 (t, 4H, CH₂α) ; 2,71 (t, 2H, H₆) ; 2,40 (s, 3H, H₁) ; 2,32 (qt, 4H, CH₂β) ; 2,26 (qt, 2H, H₅) ; 1,56 (s, 108H, ^tBu) ; -2,64 (s large, 2H, HN base libre).

Trimère [A₃B(Zn)-A₃B(H₂)]-Mésityl-A₂BC(H₂) trans : 37



Dans un bicol de 10 ml, placé dans un bain de glace, 83,0 mg de l'acide *p*-crésol-disubstitué **36** (34,7 μmol, 1,0 éq.) et 43,7 mg de l'alcool mésityl-A₂BC(H₂) trans **25** (45,4 μmol, 1,3 éq.) sont dissous dans 8 ml de CH₂Cl₂ sans EtOH. 10,3 mg de DCC (49,9 μmol, 1,4 éq.), 9,3 mg de DMAP (76,1 μmol, 2,2 éq.) et 7,0 mg de HOBt (51,8 μmol, 1,5 éq.) sont ajoutés, avec 2 ml de CH₂Cl₂. La réaction est laissée pendant 11 jours puis le solvant est évaporé. Le brut est purifié sur une colonne de SiO₂ (Ø = 3 cm, h = 13 cm) éluant CH₂Cl₂/n-hex 0/100. Le dépôt liquide se fait difficilement, donc on ajoute un peu de CH₂Cl₂. La solution est violette « Zn ». Le produit sort à 98/2 CH₂Cl₂/EtOH. 36,6 mg du trimère hétéro-disubstitué [Zn]₃[H₂]-[H₂] **37** (11,0 μmol) sont ainsi obtenus, soit un rendement de 32%.

37 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 250 MHz) : δ= 9,02 (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 9,01 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=6 Hz) ; 8,96 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,92 (s, 4H, H_β-pyrroliques) ; 8,92 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=7 Hz) ; 8,90 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=6 Hz) ; 8,86 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=6 Hz) ; 8,81 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=6 Hz) ; 8,73 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=4 Hz) ; 8,68 (d, 2H, H_β-pyrroliques, ³J=6 Hz) ; 8,26 ("d", 2H, H_{o''}) ; 8,11 (d, 8H, H_o) ; 8,10 (d, 4H, H_o) ; 8,06 (d, 4H, H_o) ; 7,81 (t, 4H, H_p) ; 7,80 (t, 2H, H_p) ; 7,79 (s, 1H, H_o⁽⁴⁾) ; 7,77 (d, 2H, H_{m''}) ; 7,60 (d, 1H, H_o⁽³⁾) ; 7,35 (s, 4H, H_{m'}) ; 7,32 (s, 2H, H₂) ; 7,30 (d, 4H, H_m, ³J=7 Hz) ; 7,14 (d, 1H, H_m⁽³⁾, ³J=8 Hz) ; 5,56 (s, 2H, CH₂O) ; 5,35 (s, 4H, H₃) ; 4,16 (t, 4H, CH₂γ, ³J= 6 Hz) ; 4,13 (t, 2H, H₄, ³J=6 Hz) ; 3,75 (m, 20H, CH₂ éther-couronne) ; 2,93 (t, 2H, H₆) ; 2,75 (t, 4H, CH₂α) ; 2,58 (s, 6H,

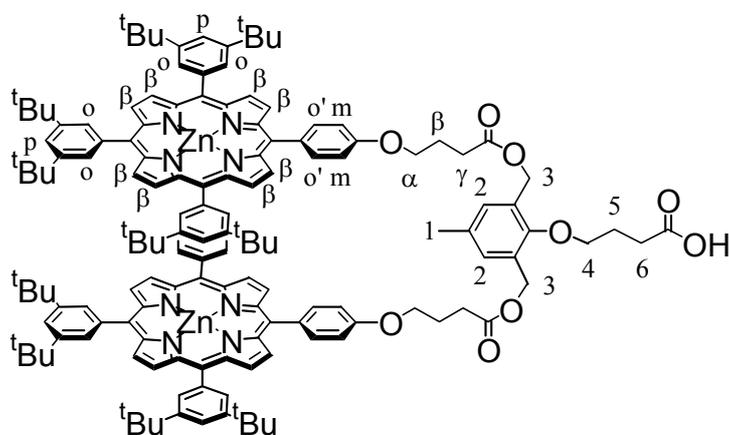
50/50. Le produit disubstitué **38** est obtenu avec 92,1 mg (36,1 μmol) soit un rendement de 8%.

Le produit monosubstitué **39** sort à une polarité de 70/30 CH_2Cl_2 /Pentane jusqu'à 90/10 CH_2Cl_2 /EtOH. Mais, il nécessite de plus amples purifications. On en obtient alors 284,4 mg (195,7 μmol), soit un rendement de 44%.

38 : *p*-crésol-disubstitué : solide violet. RMN- ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) : δ = 9,04 ppm (s, 8H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 9,03 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$, $^3\text{J}=5$ Hz) ; 9,00 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$, $^3\text{J}=5$ Hz) ; 8,15 (d, 4H, H_{O} , $^3\text{J}=9$ Hz) ; 8,13 (d, 8H, H_{O} , $^4\text{J}=2$ Hz) ; 8,12 (d, 4H, H_{O} , $^4\text{J}=2$ Hz) ; 7,82 (t, 4H, H_{p}) ; 7,81 (t, 2H, H_{p}) ; 7,31 (s, 2H, H_2) ; 7,22 (d, 4H, H_{m} , $^3\text{J}=9$ Hz) ; 5,29 (s, 4H, H_3) ; 4,28 (t, 4H, $\text{CH}_2\gamma$, $^3\text{J}=6$ Hz) ; 4,25 (m, 2H, H_7) ; 4,05 (t, 2H, H_4 , $^3\text{J}=6$ Hz) ; 2,76 (t, 4H, $\text{CH}_2\alpha$, $^3\text{J}=7$ Hz) ; 2,66 (t, 2H, H_6 , $^3\text{J}=7$ Hz) ; 2,42 (s, 3H, H_1) ; 2,32 (qt, 4H, $\text{CH}_2\beta$, $^3\text{J}=7$ Hz) ; 2,25 (qt, 2H, H_5) ; 1,56 (s, 108H, ^tBu) ; 1,06 (m, 2H, H_8) ; 0,07 (s, 9H, Me).

39 : *p*-crésol-monosubstitué : solide violet. RMN- ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) : δ = 9,06 ppm (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 9,04 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$, $^3\text{J}=6$ Hz) ; 9,02 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$, $^3\text{J}=5$ Hz) ; 8,18 (d, 2H, H_{O} , $^3\text{J}=10$ Hz) ; 8,15 (d, 4H, H_{O} , $^4\text{J}=2$ Hz) ; 8,14 (d, 2H, H_{O} , $^4\text{J}=2$ Hz) ; 7,84 (t, 2H, H_{p} , $^4\text{J}=2$ Hz) ; 7,84 (t, 1H, H_{p} , $^4\text{J}=2$ Hz) ; 7,29 (s, 1H, H_2) ; 7,28 (d, 2H, H_{m} , $^3\text{J}=9$ Hz) ; 7,10 (s, 1H, H_{10}) ; 5,23 (s, 2H, H_3) ; 4,53 (s, 2H, H_{10}) ; 4,35 (t, 2H, $\text{CH}_2\gamma$, $^3\text{J}=6$ Hz) ; 4,23 (m, 2H, H_7) ; 3,94 (t, 2H, H_4 , $^3\text{J}=6$ Hz) ; 2,78 (t, 2H, $\text{CH}_2\alpha$, $^3\text{J}=7$ Hz) ; 2,59 (t, 2H, H_6 , $^3\text{J}=7$ Hz) ; 2,36 (s, 3H, H_1) ; 2,20 (qt, 2H, $\text{CH}_2\beta$) ; 2,15 (qt, 2H, H_5) ; 1,58 (s, 18H, ^tBu) ; 1,57 (s, 36H, ^tBu) ; 1,04 (m, 2H, H_8) ; 0,08 (s, 9H, Me).

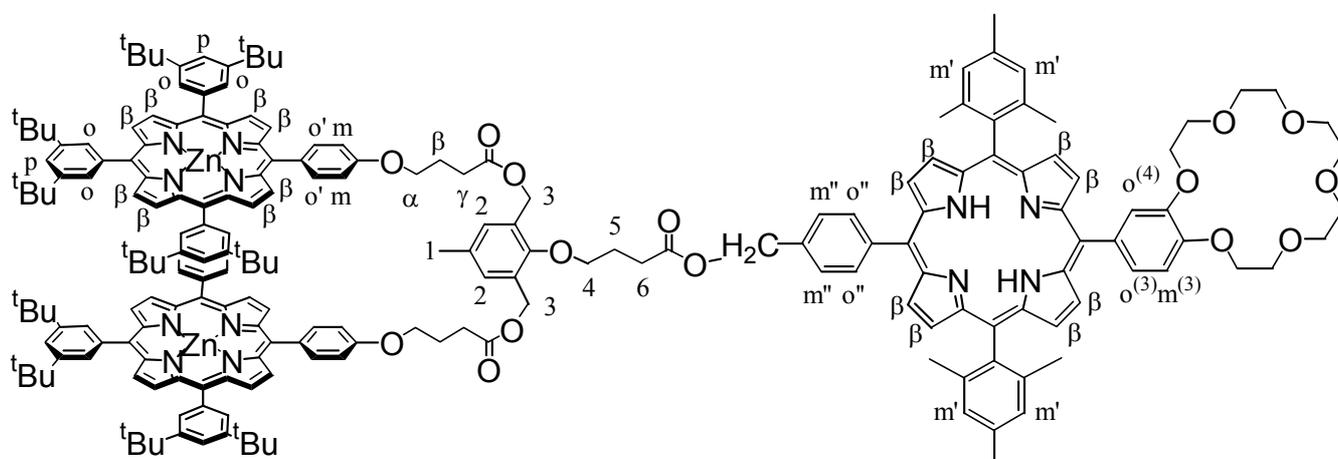
Déprotection de *p*-crésol disubstitué par la porphyrine A₃B(Zn) : 40



Dans un ballon de 10 ml, sous Ar, 92,1 mg de l'ester de *p*-crésol-disubstitué **38** (36,1 μmol , 1,0 éq.) sont dissous dans 10 ml de DMF. La solution est violette bleutée. 300 μl de TBAF sont alors ajoutés. Il existe des traces vertes sur les parois du ballon. La solution est laissée 17h, les traces vertes ont disparues. La solution est évaporée à l'évaporateur rotatif, avec le vide de la rampe. Le solide bleu-violet est repris avec du CH_2Cl_2 puis la solution violette est lavée 2 fois avec de l'eau distillée et extraite avec du CH_2Cl_2 . Après évaporation, le solide est purifié sur colonne de SiO_2 ($\varnothing = 3 \text{ cm}$, $h = 12,5 \text{ cm}$) éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hex}$ 50/50. La solution est rouge-violette. Le produit sort avec $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 95/5. 85,6 mg (34,9 μmol) de l'acide *p*-crésol disubstitué par A₃B(Zn) **40** sont obtenus avec un rendement de 97 %.

40 : solide violet. RMN-¹H (CDCl_3 , 250 MHz) : $\delta = 9,02 \text{ ppm}$ (s, 8H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 9,00 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 8,98 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 8,13 (d, 4H, $\text{H}_{\text{o}'}$, $^3\text{J}=9 \text{ Hz}$) ; 8,12 (d, 8H, H_{o}) ; 8,11 (d, 4H, H_{o}) ; 7,81 (t, 4H, H_{p}) ; 7,80 (t, 2H, H_{p}) ; 7,26 (s, 2H, H_2) ; 7,22 (d, 4H, H_{m} , $^3\text{J}=9 \text{ Hz}$) ; 5,26 (s, 4H, H_3) ; 4,34 (t, 4H, $\text{CH}_2\gamma$) ; 4,05 (t, 2H, H_4 , $^3\text{J}=6 \text{ Hz}$) ; 2,74 (t, 4H, $\text{CH}_2\alpha$) ; 2,71 (t, 2H, H_6) ; 2,39 (s, 3H, H_1) ; 2,34 (qt, 4H, $\text{CH}_2\beta$) ; 2,31 (qt, 2H, H_5) ; 1,55 (s, 72H, tBu) ; 1,54 (s, 36H, tBu).

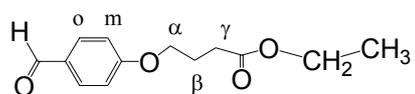
Trimère [A₃B(Zn)]₂-Mésityl-A₂BC(H₂) trans : 41



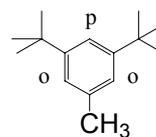
Dans un bicol de 10 ml, placé dans un bain de glace, 85,6 mg de l'acide *p*-crésol-disubstitué **40** (34,9 μmol , 1,0 éq.) et 45,2 mg de l'alcool mésityl-A₂BC(H₂) trans **25** (46,9 μmol , 1,3 éq.) sont dissous dans 8 ml de CH₂Cl₂ sans EtOH. 12,7 mg de DCC (61,5 μmol , 1,8 éq.), 9,7 mg de DMAP (79,4 μmol , 2,3 éq.) et 13,3 mg de HOBt (98,4 μmol , 2,8 éq.) sont ajoutés avec 3 ml de CH₂Cl₂. La réaction est laissée pendant 19 jours puis la solution est évaporée. Le brut est purifié sur colonne de SiO₂ ($\varnothing = 3$ cm, h = 19 cm) éluant AcOEt/n-Hex 50/50. On réalise alors une colonne de GPC sur le mélange sortant avec 90/10 CH₂Cl₂/EtOH. Une nouvelle colonne de SiO₂ est alors réalisée ($\varnothing = 3$ cm, h = 8 cm) éluant CH₂Cl₂/MeOH, le trimère sort à la polarité de 95/5. 12,6 mg (3,7 μmol) du trimère [Zn]₂-[H₂] **41** sont alors obtenus, avec un rendement de 11%.

41 : solide violet. RMN-¹H (CDCl₃, 250 MHz) : $\delta = 9,02$ (s, 8H, H _{β} -pyrroliques) ; 8,98 (d, 4H, H _{β} -pyrroliques, ³J=6 Hz) ; 8,96 (d, 4H, H _{β} -pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,82 (m, 4H, H _{β} -pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,70 (d, 2H, H _{β} -pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,68 (d, 2H, H _{β} -pyrroliques, ³J=5 Hz) ; 8,25 ("d", 2H, H_{o''}) ; 8,11 (d, 8H, H_o) ; 8,10 (d, 4H, H_o) ; 8,06 (d, 4H, H_{o'}) ; 7,80 (t, 4H, H_p) ; 7,79 (t, 2H, H_p) ; 7,77 (d, 2H, H_{m''}) ; 7,71 (s, 1H, H_o⁽⁴⁾) ; 7,65 (d, 1H, H_o⁽³⁾) ; 7,29 (s, 4H, H_{m'}) ; 7,27 (s, 2H, H₂) ; 7,26 (d, 4H, H_m) ; 7,07 (d, 1H, H_m⁽³⁾) ; 5,56 (s, 2H, CH₂O) ; 5,33 (s, 4H, H₃) ; 4,14 (t, 4H, CH₂ γ , ³J= 6 Hz) ; 4,05 (t, 2H, H₄) ; 3,70 (m, 20H, CH₂ éther-couronne) ; 2,91 (t, 2H, H₆) ; 2,70 (t, 4H, CH₂ α) ; 2,58 (s, 6H, Me) ; 2,38 (s, 3H, H₁) ; 2,35 (qt, 4H, CH₂ β) ; 2,07 (qt, 2H, H₅) ; 1,83 (s, 12H, Me) ; 1,54 (s, 36H, ^tBu) ; 1,53 (s, 72H, ^tBu) ; -2,60 (s large, 2H, HN base libre).

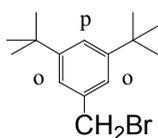
4-(4-formylphénoxy)-butyrate d'éthyle **1**



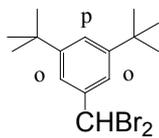
3,5-di-tert-butyltoluène **2**



1-bromométhyl-3,5-di-tert-butylbenzène **3**
1-dibromométhyl-3,5-di-tert-butylbenzène **4**

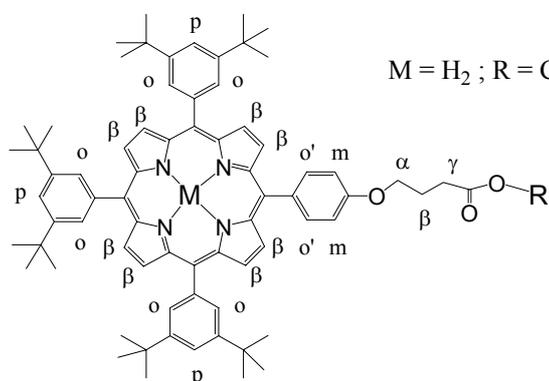
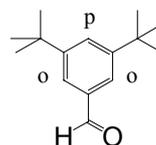


3



4

3,5-di-tert-butylbenzaldéhyde **5**



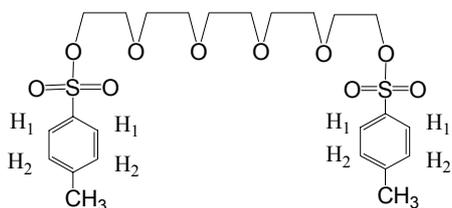
M = H₂ ; R = C₂H₅ : A₃B ester base libre **6**

M = H₂ ; R = H : A₃B acide base libre **7**

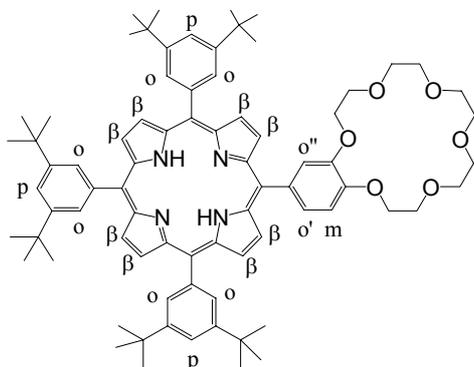
M = Zn ; R = C₂H₅ : A₃B ester Zn (II) **8**

M = Zn ; R = H : A₃B acide Zn (II) **9**

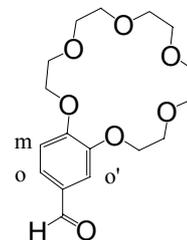
pentaéthylèneglycol-ditosylé **10**



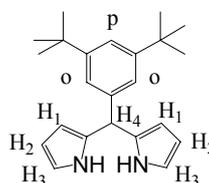
A₃B mono-éther-couronne **12**



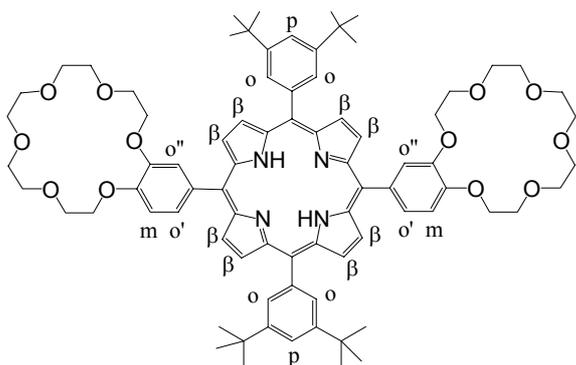
3,4-[18,6]-éther-couronne-benzaldéhyde **11**



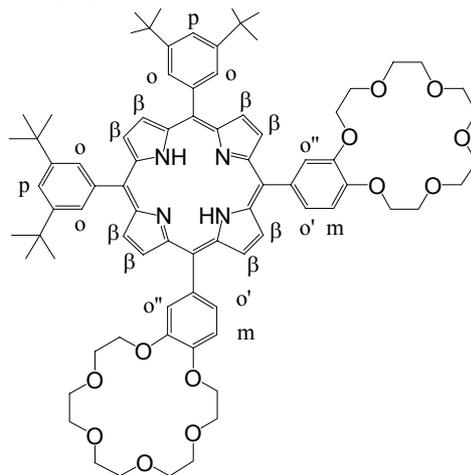
dipyrrométhane substitué par di-tert-butylphényle **13**



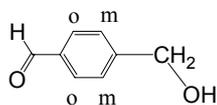
A₂B₂ trans di-éther-couronne **14**



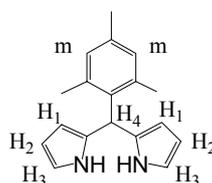
A₂B₂ cis di-éther-couronne **15**



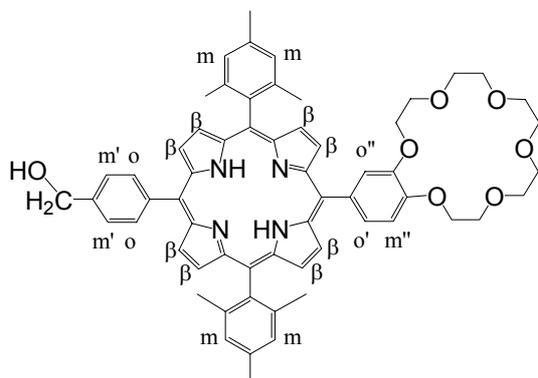
4-hydroxyméthyl-benzaldéhyde **17**



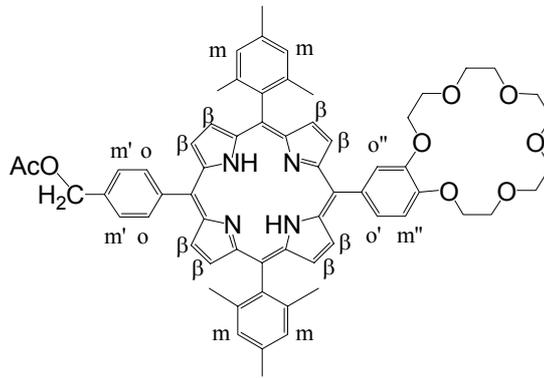
mésityldipyrrométhane **24**



mésityl-A₂BC trans-éther-couronne **25**

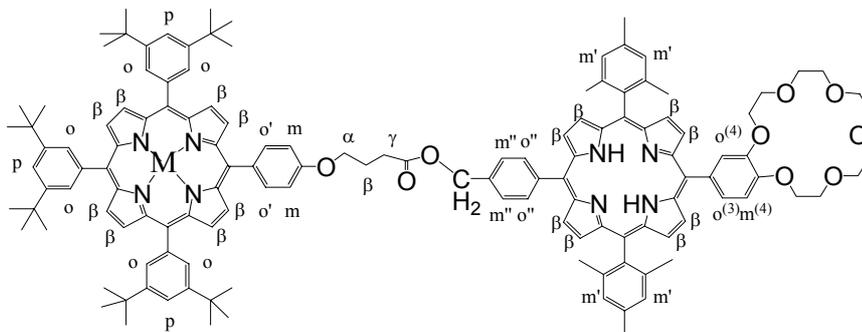


mésityl-A₂BC trans-éther-couronne protégée **26**

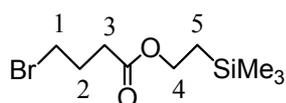


Dimère I : M = H₂ : A₃B(H₂)-A₂BC(H₂)-trans **27**

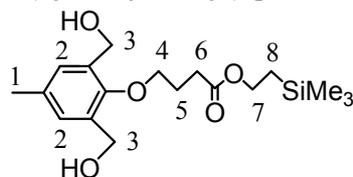
Dimère II : M = Zn : A₃B(H₂)-A₂BC(H₂)-trans **28**



bromobutyrate de triméthylsilyléthanol **29**



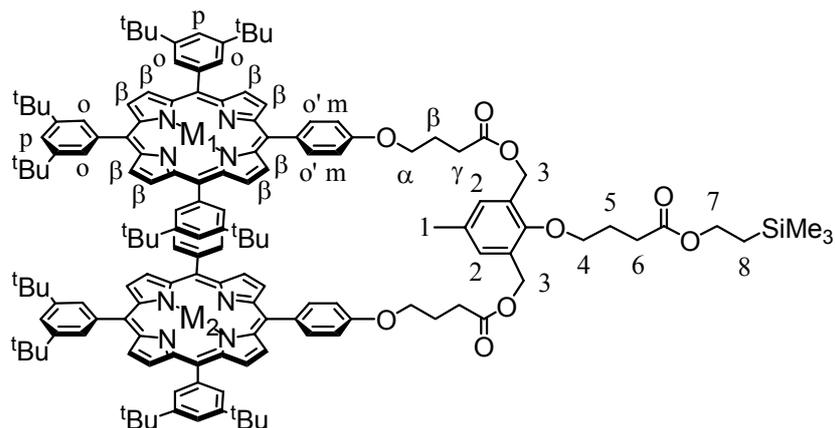
2,6-bis(hydroxyméthyl)-p-crésol substitué **30**



$M_1 = M_2 = H_2$: p-crésol disubstitué par $A_3B(H_2)$ **31**

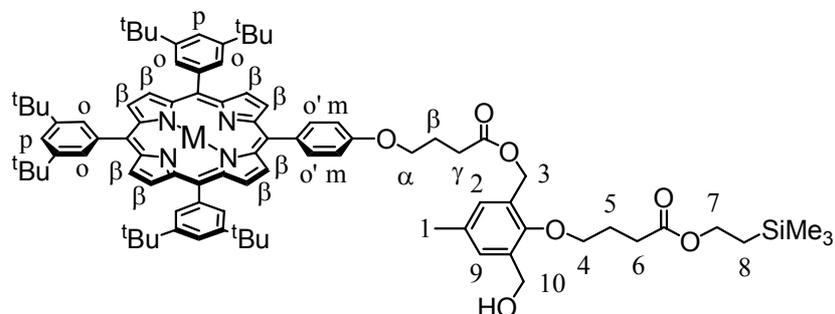
$M_1 = H_2, M_2 = Zn$: p-crésol disubstitué par $A_3B(H_2)$ et $A_3B(Zn)$ **35**

$M_1 = M_2 = Zn$: p-crésol disubstitué par $A_3B(Zn)$ **38**



$M = H_2$: p-crésol monosubstitué par $A_3B(H_2)$ **32**

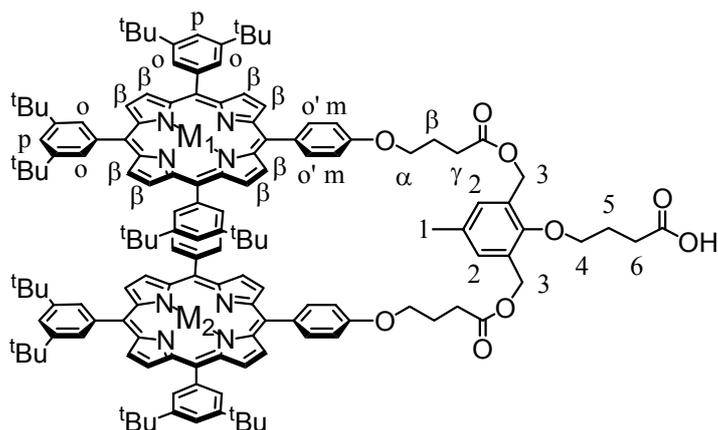
$M = Zn$: p-crésol monosubstitué par $A_3B(Zn)$ **39**



$M_1 = M_2 = H_2$: p-crésol disubstitué par $A_3B(H_2)$ déprotégé **33**

$M_1 = H_2, M_2 = Zn$: p-crésol disubstitué par $A_3B(H_2)$ et $A_3B(Zn)$ déprotégé **36**

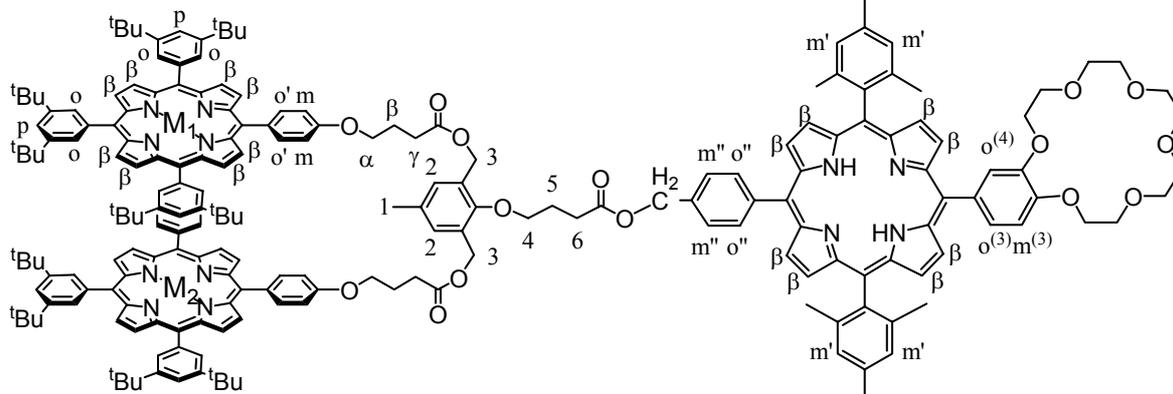
$M_1 = M_2 = Zn$: p-crésol disubstitué par $A_3B(Zn)$ déprotégé **40**



Trimère I : $M_1 = M_2 = H_2$: $[H_2]_2-[H_2]$ **34**

Trimère II : $M_1 = H_2, M_2 = Zn$: $[H_2]_2-[H_2]$ **37**

Trimère III : $M_1 = M_2 = Zn$: $[Zn]_2-[H_2]$ **41**



BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) Photosynthetic light-harvesting pigment-protein complexes : toward understanding how and why : Tonu Pullerits & Villy Sundstrom, *Accounts of Chemical Research* , **1996**, Vol. 29, 8, 381-389
- b) Photosynthetic light-harvesting : reconciling dynamics and structure of purple bacteria LH2 reveals function of photosynthetic unit : V. Sundström, T. Pullerits & R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 2327-2346
- [2] a) Light-induced structural changes in photosynthetic reaction center : implications for mechanism of electron-proton transfer : M. H. B. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch & G. Feher, *Science*, **1997**, 276, 812-816
- b) R. Heller, *Physiologie Végétale*, **1981**, p. 153, Ed. MASSON, ISBN 2-225 68387-5
- c) Light-induced structural changes in photosynthetic reaction center : implications for mechanism of electron-proton transfer : M. H. B. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch & G. Feher, *Science*, **1997**, 276, 812-816
- [3] R. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 848
- [4] The photosynthetic reaction center from the purple bacteria *Rhodospseudomonas Viridis* : J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 829
- [5] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.*, **1984**, 180, 385.
- [6] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature*, **1985**, 318, 618.
- [7] Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature*, **1995**, 374, 517-521.
- [8] Many wheels make light work : W. Kuhlbrandt, *Nature*, **1995**, 374, 497-498.
- [9] H. Zuber, *Trends Biochem. Sci.*, **1986**, 11, 414.
- [10] S. Karrasch, P. Bullough, R. Ghosh, *EMBOJ.*, **1995**, 14, 631.
- [11] Distance dependence of electron-transfer reactions in organized systems : the role of superexchange and non-Condon effects in photosynthetic reaction centers : S. Franzen, R. F. Goldstein, S. G. Boxer, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3040.
- [12] Characterization of the strongly coupled, low-frequency vibrational modes of the special pair of photosynthetic reaction centers via isotopic labeling of the cofactors : K. Czarnecki, J. R. Diers, V. Chynwat, J. P. Erickson, H. A. Frank, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 415.
- [13] J.-C. Chambron, S. Chardon-Noblat, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Molecular Engineering for Advanced Materials*, **1995**, 215.
- [14] Photo-induced electron and energy transfer in non-covalently bonded supramolecular assemblies : M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 365.
- [15] Light-harvesting dendrimers : A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.*, **2000**, 1701.
- [16] T. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, 2, 55.
- [17] a) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836.

- b) Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis, M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 435-461
- c) Effect of exothermicity on electron transfer rates in photosynthetic molecular models : A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield & P. B. Dervan, *Nature*, 327, 508-511
- d) Photoinduced electron transfer in the solid state : rate vs free energy dependence in fixed-distance porphyrin-acceptor molecules : G. L. Gaines III, M. P. O'Neil, W. A. Svec, M. P. Niemczyk & M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 113, 719-721
- e) Photoinduced energy and electron transfer in pyrene-porphyrin, porphyrin-benzoquinone binary systems and the pyrene-porphyrin-benzoquinone ternary systems : Z.-M. Lin, W.-Z. Feng & H.-K. Leung, *Chem. Commun.*, **1991**, 209-211
- f) Electron transfer over two porphyrins in linear porphyrin arrays : A. Osuka, S. Marumo, S. Taniguchi, T. Okada & N. Mataga, *Chem. Phys. Letters*, **1994**, 144-148
- [18] A synthetic strategy for the construction of a novel series of buckminsterfullerene (C₆₀) ball - and - chain molecules containing the porphyrin chromophore : M. G. Ranasinghe, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, A. Salek & M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Letters*, **1996**, 37, 27, 4797-4800
- [19] π -electronic charge-transfer interactions in inclusion complexes of fullerenes with cyclic dimers of metalloporphyrins : K. Tashiro & T. Aida, *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, **2001**, 41, 215-217
- [20] Cyclic dimers of metalloporphyrins as tunable hosts for fullerenes : a remarkable effect of Rh(III) : J.-Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi, K. Kinbara, K. Saigo, T. Aida, S. Sakamoto & K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1858-1861
- [21] A cyclic dimer of metalloporphyrin forms a highly stable inclusion complex with C₆₀: K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto & K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9477-9478
- [22] Extending supramolecular fullerene-porphyrin chemistry to pillared metal-organic frameworks : D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed & P. D. W. Boyd, *PNAS*, **2002**, 99, 5088-5092
- [23] Porphyrin-fullerene host-guest chemistry : D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, L. Chaker, M. Burgess & P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10704-10705
- [24] Selective supramolecular porphyrin-fullerene interactions : P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham & C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10487-10495
- [25] Supramolecular fullerene-porphyrin chemistry. Fullerene complexation by metalated "jaws porphyrin" hosts : D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, L. Chaker & P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6604-6612
- [26] A fullerene porphyrin conjugate : T. Drovetskaya, C. A. Reed & P. Boyd, *Tetrahedron Letters*, **1995**, 36, 44, 7971-7974
- [27] A macrocyclic [60]fullerene-porphyrin dyad involving π - π stacking interactions : E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth & B. Röder, *Chem. Commun.*, **1998**, 1981-1982
- [28] A cyclic dimer of metalloporphyrin forms a highly stable inclusion complex with C₆₀: K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto & K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9477-9478

- [29] Photoinduced electron transfer in multicomponent arrays of a π -stacked fullerene porphyrin dyad and diazabicyclooctane or a fulleropyrrolidine ligand : D. M. Guldi, C. Luo, T. Da Ros, M. Prato & M. Hirsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 375-376
- [30] A tetraphenylporphyrin with four fullerene substituents : J.-F. Nierengarten, C. Shall & J.-F. Nicoud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1934-1936
- [31] Synthesis and optical and electrochemical properties of cyclophane-type molecular dyads containing a porphyrin in close, tangential orientation relative to the surface of *trans*-1 functionalized C₆₀ : J.-P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen & J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta*, **1998**, 81, 1835-1844
- [32] Synthesis and electronic properties of donor-linked fullerenes towards photochemical molecular devices : J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, D. Felder, J.-F. Nicoud, N. Armaroli, G. Marconi, V. Vicinelli, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Hadziioannou, V. Krasnikov, L. Ouali, L. Echegoyen & S.-G. Liu, *Carbon*, **2000**, 38, 1587-1598
- [33] Charge-transfer interactions in face-to-face porphyrin - fullerene systems : solvent-dependent luminescence in the infrared spectral region : N. Armaroli, G. Marroni, L. Echegoyen, J. -P. Bourgeois & F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 9, 1629-1645
- [34] A new pyridyl-substituted methanofullerene derivative. Photophysics, electrochemistry and self-assembly with Zn(II) *meso*-tetraphenylporphyrin (ZnTPP) : N. Armaroli, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, L. Flamigni, G. Marconi & J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.*, **1999**, 77-83
- [35] Cooperative C₆₀ binding to a porphyrin tetramer arranged around a p-terphenyl axis in 1:2 host-guest stoichiometry : Y. Kubo, A. Sugasaki, M. Ikeda, K. Sugiyasu, K. Sonoda, A. Ikeda, M. Takeuchi & S. Shinkai, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 6, 925-928
- [36] Molecular modelling of fullerene-porphyrin dyads : D. I. Schuster, P. D. Jarowski, A. N. Kirschner & S. R. Wilson, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2041-2047
- [37] Synthetic approaches to a variety of covalently linked porphyrin-fullerene hybrids : S. McMahon, R. Fong II, P. S. Baran, I. Safanov, S. R. Wilson & D. I. Schuster, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 5449-5455
- [38] Synthesis and photophysics of a linear non-covalently linked porphyrin-fullerene dyad : S. R. Wilson, S. McMahon, F. T. Tat, P. D. Jarowski & D. I. Schuster, *Chem. Commun.*, **2003**, 226-227
- [39] A novel parachute-shaped C₆₀-porphyrin dyad : P. Cheng, S. R. Wilson & D. I. Schuster, *Chem. Commun.*, **1999**, 89-90
- [40] A noncovalently linked, dynamic fullerene porphyrin dyad. Efficient formation of long-lived charge separated states through complex dissociation : T. Da Ros, M. Prato, D. Guldi, E. Alesio, M. Ruzzi & L. Pasimeni, *Chem. Commun.*, **1999**, 635-636
- [41] Parallel (face-to-face) versus perpendicular (edge-to-face) alignment of electron donors and acceptors in fullerene porphyrin dyads - the importance of orientation in electron transfer : D. M. Guldi, C. Luo, M. Prato, A. Troisi, F. Zerbetto, M. Scheloske, E. Dietel, W. Bauer & A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9166-9167
- [42] C₆₀ in the box. A supramolecular C₆₀-porphyrin assembly : D. M. Guldi, T. Da Ros, P. Braiuca, M. Prato & E. Alessio, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2001-2008
- [43] Efficient charge separation in porphyrin-fullerene-ligand complexes : T. Da Ros, M. Prato, D. M. Guldi, M. Ruzzi & L. Pasimeni, *Chem; Eur. J.*, **2001**, 7, 816-827 Photoinduced charge separation and charge

recombination to a triplet state in carotene-porphyrin-fullerene triad : P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore & D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1400-1045

[44] Photoinduced charge separation and charge recombination to a triplet state in a carotene-porphyrin-fullerene triad : P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore & D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1400-1405

[45] An artificial photosynthetic antenna-reaction center complex : D. Kuciauskas, P. A. Liddell, S. Lin, T. E. Johnson, S. J. Weghorn, J. S. Lindsey, A. L. Moore, T. A. Moore & D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8604-8614

[46] Probing the donor - acceptor proximity on the physicochemical properties of porphyrin - fullerene dyads : "tail-on" and "tail-off" binding approach : F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka & O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5277-5284

[47] Self-assembled porphyrin - C₆₀ and porphycene - C₆₀ complexes via metal axial coordination : F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. S. Rahman & J. -P. Choi, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2157-2160

[48] Long-lived charge-separated state produced by photoinduced electron transfer in a zinc imidazoporphyrin-C₆₀ dyad : Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J. A. McDonald, I. M. Blake, M. J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, H. Imahori & S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 2719-2721

[48'] The small reorganization energy of C₆₀ in electron transfer : H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Aoki, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa & Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 263, 545-550

[49] Sequential energy and electron transfer in an artificial reaction center : formation of a long-lived charge-separated state : C. Luo, D. M. Guldi, K. Tamaki & Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6535-6551

[50] Stepwise charge separation and charge recombination in ferrocene-meso,meso-linked dimer porphyrin dimer-fullerene triad : H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5165-5174

[51] a) Modulating charge separation and charge recombination dynamics in porphyrin-fullerene linked dyads and triads : Marcus-normal versus inverted region : H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2607-2617

b) H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada & Y. Sakata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2626

[52] Charge separation in a novel artificial photosynthetic reaction center lives 380 ms : H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6617-6628

[53] [60] fullerene chemistry for materials science applications : M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 7, 1097-1109

[54] a) Fullerene-porphyrin architectures ; photosynthetic antenna and reaction center models : D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 22-36

b) Photochemistry of supramolecular systems containing C₆₀ : D. Gust, T. A. Moore & A. L. Moore, *Photochem. Photobiol. B*, **2000**, 58, 63-71

[55] Supramolecular fullerene chemistry : F. Diederich & M. Gomez-Lopez, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 263-277

[56] P. W. Atkins, *Les concepts de chimie physique*. p. 163, Ed. Dunod

- [57] A photoactive nona-porphyrin with nucleosidic linkers : N. Solladié, C. Sooambar, H. Herschbach, J.-M. Strub, E. Leize, A. Van Dorselaer, A. M. Talarico, B. Ventura & L. Flamigni, *New J. Chem.*, **2005**, 29, 1504-1507
- [58] Pentaporphyrin with flexible, chiral nucleosidic linkers : unexpected duality of the physico-chemical properties of its core : N. Solladié, M. Gross, J.-P. Gisselbrecht & C. Sooambar, *Chem. Commun.*, **2001**, 2206-2207
- [59] A strategy for the assembly of multiple porphyrin arrays based on the coordination chemistry of Ru-centered porphyrin pentamers : C. C. Mak, N. Bampos, S. L. Darling, M. Montalti, L. Prodi & J. K. M. Sanders, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 4476-4486
- [60] Metalloporphyrin dendrimer with folding arms : C. C. Mak, N. Bampos & J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 21, 3020-3023
- [61] A versatile synthetic strategy for construction of large oligomers : binding and photophysical properties of a nine-porphyrin array : C. Ching Mak, D. Pomeranc, M. Montalti, L. Prodi & J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.*, **1999**, 1083-1084
- [62] Soluble synthetic multiporphyrin arrays. 1. Modular design and synthesis : R. W. Wagner, T. E. Johnson & J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11166-11180
- [63] Synthesis and properties of star-shaped multiporphyrin-phtalocyanine light-harvesting arrays : J. Li, J. R. Diers, J. Seth, S. I. Yang, D. F. Bocian, D. Holten & J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 9090-9100
- [64] Energy-transfer modeling for the rational design of multiporphyrin light-harvesting arrays : P. G. Van Patten, A. P. Shreve, J. S. Lindsey & R. J. Donohoe, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 4209-4216
- [65] Investigation of electronic communication in multi-porphyrin light-harvesting arrays : J. Seth, V. Palaniappan, T. E. Johnson, S. Prathapan, J. S. Lindsey & D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10578-10592
- [66] Building-block synthesis of porphyrin light-harvesting arrays : S. Prathapan, T. E. Johnson & J. S. Lindsey, **1993**, 115, 7519-7520
- [67] Efficient synthesis of light-harvesting arrays composed of 8 porphyrins and one phtalocyanine : J. Li & J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 9101-9108
Synthesis and properties of weakly coupled dendrimeric multiporphyrin light-harvesting arrays and hole-storage reservoirs : M. del Rosario Benites, T. E. Johnson, S. Waghorn, L. Yu, P. Dharma Rao, J. R. Diers, S. Ik Yang, C. Kirmaier, D. F. Bocian, D. Holten & J. S. Lindsey, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 65-80
- [68] Synthesis and properties of weakly coupled dendrimeric multiporphyrin light-harvesting arrays and hole-storage reservoirs : M. del Rosario Benites, T. E. Johnson, S. Waghorn, L. Yu, P. Dharma Rao, J. R. Diers, S. Ik Yang, C. Kirmaier, D. F. Bocian, D. Holten & J. S. Lindsey, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 65-80
- [69] Dendritic multiporphyrin arrays as light-harvesting antennae : effects of generation number and morphology on intramolecular energy transfer : M.-S. Choi, T. Aida, T. Yamazaki & I. Yamazaki, *Chem. Eur. J.*, **2002**, Vol. 8, 12, 2667-2678
- [70] A large dendritic multiporphyrin array as a mimic of the bacterial light-harvesting antenna complex : molecular design of a efficient energy funnel for visible photons : M.-S. Choi, T. Aida, T. Yamazaki & I. Yamazaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 17, 3194-3198

- [71] Modular synthesis of benzene-centered porphyrin trimers and a dendritic porphyrin hexamer : O. Mongin, C. Papamicaël & A. Gossauer, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 5568-5580
- [72] Diporphyrinyl derivatives of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridyl : P. Kus, G. Kerr & L. Czuchajowski, *J. Heterocyclic Chem.*, **1991**, 28, 7-11
- [73] Design and synthesis of light-harvesting rods for intrinsic rectification of the migration of excited-state energy and ground-state holes : R. S. Loewe, R. K. Lammi, J. R. Diers, C. Kirmaier, D. F. Bocian, D. Holten & J. S. Lindsey, *J. Mat. Chem.*, **2002**, 12, 1530-1552
- [74] A molecular photonic wire : R. W. Wagner & J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9759-9760
- [75] Synthesis of some new tetra-arylporphyrins for studies in solar energy conversion : L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, **1983**, 2535-2539
- [76] A light-harvesting array of synthetic porphyrins : J. Davila, A. Harriman & L. R. Milgrom, *Chem. Phys. Letters*, **1987**, 136, 5, 427-430
- [77] Efficient synthesis of benzene centered cyclic porphyrin hexamers : M. Takase, R. Ismael, R. Murakami, M. Ikeda, D. Kim, H. Shinmori, H. Furuta & A. Osuka, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 5157-5159
- [78] Windmill-like porphyrin arrays as potent light-harvesting antenna complexes : A. Nakano, A. Osuka, I. Yamazaki, T. Yamazaki & Y. Nishimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 21, 3023-3027
- [79] Synthesis and excited-state photodynamics of a molecular square containing four mutually coplanar porphyrins : R. W. Wagner, J. Seth, S. I. Yang, D. Kim, D. F. Bocian, D. Holten & J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 5042-5049
- [80] Rational synthesis of cyclic hexameric porphyrin arrays for studies of self-assembling light-harvesting systems : L. Yu & J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 7402-7419
- [81] Synthesis and properties of diads based on tetra-aryl porphyrins and Ru bis-terpyridine-type complexes : I. M. Dixon & J.-P. Collin, *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2001**, 600-607
- [82] A [2]-catenane whose rings incorporate two differently metallated porphyrins : M. Linke, N. Fujita, J.-C. Chambron, V. Heitz & J.-P. Sauvage, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 790-796
- [83] Supramolecular complexation of porphyrin and quinone with two coordination bonds and intramolecular electron transfer : H. Imahori, K. Yamada, E. Yoshizama, K. Hagiwara, T. Okada & Y. Sakata, *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **1997**, 1, 55-66
- [84] Diarylurea-linked Zn porphyrin dimer as a dual-mode artificial receptor : supramolecular control of complexation-facilitated photoinduced electron transfer : S. Yagi, M. Ezoe, I. Yonekura, T. Takagishi & H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4068-4069
- [85] Synthesis of porphyrin dyads with potential use in solar energy conversion : F. Fungo, L. A. Otero, L. Sereno, J. J. Silber & E. N. Durantini, *J. Mat. Chem.*, **200**, 10, 645-650
- [86] Design, synthesis and photodynamics of light-harvesting arrays comprised of a porphyrin and 1, 2, or 8 B-dipyrrin accessory pigments : F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin III, D. L. Singh, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten & J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10001-10017
- [87] Nonameric porphyrin assembly : antenna effect on energy transfer : Y. Kuroda, K. Sugou & K. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7833-7834
- [88] Self-assembly of pentameric porphyrin light-harvesting antennae complexes : R. A. Haycock, A. Yartsev, U. Michelsen, V. Sundström & C. A. Hunter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 20, 3616-3619

- [89] A self-assembled light-harvesting array of 7 porphyrins in a wheel and spoke architecture : A. Ambroise, J. Li, L. Yu & J. S. Lindsey, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 17, 2563-2566
- [90] a) Marcus R. A., *Anna. Rev. Phys. Chem.*, **1964**, 15, 155
 b) Intramolecular long-distance electron transfer in organic molecules : G. L. Closs & J. R. Miller, *Science*, **240**, 440-447
- [91] Marcus R. A. & Sutin N., *Biochim. Biophys. Acta*, **1985**, 811, 265
- [92] Marcus R. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1111
- [93] Host-guest complexation. 1. Concept and illustration : E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore & D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2564-2571
- [94] Structural parameters that control association constants between polyether host and alkylammonium guest compounds : J. M. Timko, R. C. Helgeson, M. Newcomb, G. W. Gokel & D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7097-7099
- [95] Host-guest complexation. 3. Organization of pyridyl binding sites : M. Newcomb, J. M. Timko, D. M. Walba & D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6392-6398
- [96] Host-guest complexation. 2. Structural units that control association constants between polyethers and *tert*-butylammonium salts : J. M. Timko, S. S. Moore, D. M. Walba, P. C. Hilbert & D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4207-4219
- [97] Porphyrins with multiple crown ether voids : novel systems for cation complexation studies : V. Thanabal & V. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3643-3650
- [98] Electrochemical redox properties and spectral features of supermolecular porphyrins : G. Bhaskar Maiya & V. Krishnan, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 3253-3257
- [99] Extended molecular assembly of crown ether appended *meso-meso* coupled diporphyrin : H. Shinmori & A. Osuka, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 8527-8531
- [100] Control of *face-to-face* and extended aggregations of crown ether-appended metalloporphyrins : H. Shinmori, Y. Yasuda & A. Osuka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 1197-1205
- [101] Effective *face-to-face* dimerization of a crown ether appended N-confused porphyrin : H. Shinmori, H. Furuta & A. Osuka, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 4881-4884
- [102] Spectral-luminescent effects in heterometallic complexes of crown-porphyrins : Y. Korovin, Z. Zhilina, N. Rusakova, V. Kuz'min, S. Vodzinsky & Y. Ishkov, *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2001**, 5, 481-485
- [103] Conformation of 18-crown-5 and its influence on complexation with alkali and ammonium cations : why 18-crown-5 binds more than 1000 times weaker than 18C6 ? : O. A. Raevsky, V. P. Solov'ev, A. F. Solotnov, H.-J. Schneider & V. Rüdiger, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 8113-8116
- [104] Solvent effects on crown ether complexations : V. P. Solov'ev, N. N. Strakhova, O. A. Raevsky, V. Rüdiger & H.-J. Schneider, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5221-5226
- [105] Porphyrin derivatives as water-soluble receptors for peptides : M. Sirish & H.-J. Schneider, *Chem. Commun.*, **1999**, 907-908
- [106] Interfacial hydrogen bonding. Self-assembly of a monolayer of a fullerene-crown ether derivative on gold surfaces derivatized with an ammonium-terminated alkanethiolate : F. Arias, L. A. Godinez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer & L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6086-6087

- [107] A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphyrin : A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour & L. Korsakoff : *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 476
- [108] Synthesis of tetraphenylporphyrins under mild conditions : S. Lindsey, H. C. Hsu & I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4969-4970
- [109] Rothmund and Adler-Longo reactions revisited : synthesis of tetraphenyl-porphyrins under equilibrium conditions : J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. S. Hsu, P. C. Kearney & A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 827-836
- [110] Investigation of the synthesis of ortho-substituted tetraphenylporphyrins : J. S. Lindsey & R. W. Wagner, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 828-836
- [111] Porphyrin building blocks for modular construction of bioorganic model systems : J. S. Lindsey, S. Prathapan, T. E. Johnson, R. W. Wagner, *Tetrahedron*, **1994**, 50, 8941
- [112] J. Geuze, C. Ruinard, J. Soeterbroek, P. E. Verkade, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1956**, 75, 301
- [113] M. S. Newman, L. F. Lee, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 4468
- [114] The Sommelet reaction : S. J. Angyal, *ORGANIC REACTIONS*, **1954**, 3, 197-217
- [115] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook, NMR and EPR*, **2000**, 5, 3
- [116] J. R. Platt, *J. Opt. Soc. Amer.*, **1953**, 43, 252
- [117] One-flask synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks : C.-H. Lee & J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **1994**, Vol. 50, 39, 11427-11440
- [118] Investigation of porphyrin-forming reactions. Part 3. The origin of scrambling in dipyrromethane + aldehyde condensations yielding *trans*-A₂B₂-tetraarylporphyrins : G. R. Geier III, B. J. Littler & J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 701-711
- [119] Investigation of conditions giving minimal scrambling in the synthesis of trans-porphyrins from dipyrromethanes and aldehydes : B. J. Littler, Y. Ciringh & J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 2864-2872
- [120] D. Felder, M. Gutiérrez Nava, M. Del Pilar Carreon, J.-F. Eckert, M. Luccisano, C. Shall, P. Masson, J.-L. Gallani, B. Heinrich, D. Guillon & J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta*, **2002**, 85, 288
- [121] Dendritic porphyrins : modulating redox potentials of electroactive chromophores with pendant multifunctionality : P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sandford, *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1994**, 33, 1739-1742
- [122] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 788
- [123] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 2024
- [124] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 2034
- [125] P. Sieber, *Helv. Chim. Acta*, **1977**, 60, 2711
- [126] J.-F. Nierengarten, A. Herman, R. R. Tykwinski, M. Rüttiman, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht & M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, 80, 293

Concernant les divers travaux publiés depuis le début de cette thèse, voici quelques revues :

I. Pour les porphyrines et les C₆₀ :

- a) Artificial light-harvesting systems by use of metal coordination : Y. Kobuke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2333-2351
- b) Fullerene-porphyrin constructs : P. D. W. Boyd & C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 235-242
- c) Supramolecular design of photocurrent-generating devices using fullerenes aimed at modelling artificial photosynthesis, T. Konishi, A. Ikeda & S. Shinkai, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 4881-4899
- d) Intermolecular and supramolecular photoinduced electron transfer processes of fullerene - porphyrin/phtalocyanine systems : M. E. El-Khouly, O. Ito, P. M. Smith & F. D'Souza, *J. Photochem. Photobiol.*, **2004**, 5, 79-104
- e) Porphyrin-fullerene photosynthetic model systems with rotaxane and catenane architectures : D. I. Schuster, K. Li & D. M. Guldi, *C. R. Chimie*, **2006**
- f) Supramolecular assemblies for electron transfer : D. M. Guldi & H. Imahori, *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2004**, 8, 976-983
- g) Hydrogen-bonding motifs in fullerene chemistry : L. Sanchez, N. Martin & D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2-10
- h) Multifunctional molecular carbon materials - from fullerenes to carbon nanotubes : D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba & C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 471-487
- i) Dynamic supramolecular porphyrin systems : A. Satake & Y. Kobuke, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 13-41
- j) C₆₀-based dumbbells : connecting C₆₀ cages through electroactive bridges : L. Sanchez, M. A. Herranz & N. Martin, *J. Mat. Chem.*, **2005**, 15, 1409-1421
- k) Fullerenes as novel acceptors in photosynthetic electron transfer : H. Imahori & Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445-2457

II. Pour les bactéries photosynthétiques :

- a) How purple photosynthetic bacteria harvest solar energy : R. J. Codgell, J. Southall, A. T. Gardiner, C. J. Law, A. Gall, A. W. Roszak & N. W. Isaacs, *C. R. Chimie*, **2006**, 9, 201-206
- b) Structure of photosystems I and II : P. Fromme, HQ Yu, Y. S. DeRuyter, C. Jolley, D. K. Chauhan, A. Melkozernov & I. Grotjohann, *C. R. Chimie*, **2006**, 9, 188-200

III. Pour les éther-couronnes :

- a) Crown ethers : sensor for ions and molecular scaffolds for materials and biological models : G. W. Gokel, W. M. Leevy & M. E. Weber, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 2723-2750

RESUME

Dans le but de modéliser l'effet d'antenne et le transfert de charges qui ont lieu dans le système photosynthétique naturel, nous avons associé porphyrines et dérivés du C₆₀. La porphyrine peut en effet être considérée comme un modèle de la chlorophylle, du fait de sa structure et des ses propriétés chimiques et électroniques. Après excitation, elle est capable de transmettre l'énergie photonique collectée à un accepteur, soit par transfert d'énergie, soit par transfert d'électron. Le fullerène, quant à lui, est un très bon accepteur d'électrons.

Dans un premier temps, notre objectif a donc été d'associer une porphyrine portant un bras éther-couronne, avec un dérivé du C₆₀ fonctionnalisé par un ammonium. Nous nous sommes intéressés au piégeage de la fluorescence de la porphyrine par le C₆₀, et la constante d'association entre la porphyrine éther-couronne et le fullerène porteur d'une fonction ammonium a été déterminée par dosages ¹H-RMN et de fluorimétrie. Nous avons notamment évalué l'influence sur la stabilité des complexes d'interactions π-π pouvant exister entre le cœur de la porphyrine et la surface concave du C₆₀, lorsque ce dernier se place au-dessus de la porphyrine.

Le nombre d'éther-couronnes portés par la porphyrine a ensuite été augmenté afin d'accroître le nombre de fullerènes complexés et d'étudier l'augmentation éventuelle du piégeage de la fluorescence de la porphyrine. Dans un second temps, le nombre de porphyrines métallées ou non par du Zn(II) et associées de façon covalente à la porphyrine terminale a été augmenté. Cette dernière reste base-libre et fonctionnalisée par l'éther-couronne nécessaire à la complexation du C₆₀. Nous nous sommes intéressés au transfert d'énergie de la (des) porphyrine(s) métallée(s) vers la porphyrine base-libre, plus basse en énergie, lors de l'excitation des porphyrines périphériques. Lors de l'association avec le dérivé du C₆₀, un piégeage de l'émission de la porphyrine base-libre devrait être observé, dû soit à un transfert d'énergie soit à un transfert d'électron vers le C₆₀. Augmenter le nombre de porphyrines périphériques devrait permettre d'observer un *effet d'antenne*, c'est-à-dire que l'énergie lumineuse susceptible d'être captée par un plus grand nombre de récepteurs nous offre statistiquement plus de chance d'observer un transfert d'énergie vers la porphyrine terminale.

Mots-clés

Porphyrine – Fullerène-C₆₀ – Ether-couronne – Chimie Supramoléculaire – Fluorescence – Constantes d'association