

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Laboratoire de chimie des ligands à Architecture Contrôlée

THÈSE

présentée par

Vivien RAUCH

soutenue le : **23 novembre 2012**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : Chimie

Synthèse et étude d'architectures porphyriniques auto-assemblées

THÈSE dirigée par :

M. WEISS Jean

Mme WYTKO Jennifer

Directeur de recherches, Université de Strasbourg

Chargée de recherches, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. BUCHER Christophe

M. LEVILLAIN Eric

Chargé de recherches, Ecole Normale Supérieure de Lyon

Directeur de recherches, Université d'Angers

MEMBRES DU JURY :

M. BELEY Marc

M. BUCHER Christophe

M. CHARBONNIERE Loïc

Professeur, Université de Lorraine

Chargé de recherches, Ecole Normale Supérieure de Lyon

Directeur de recherches, Ecole de Chimie Polymères
et Matériaux de Strasbourg

M. LEVILLAIN Eric

M. WEISS Jean

Mme WYTKO Jennifer

Directeur de recherches, Université d'Angers

Directeur de recherches, Université de Strasbourg

Chargée de recherches, Université de Strasbourg

SYNTHÈSE ET ÉTUDE
D'ARCHITECTURES PORPHYRINIQUES
AUTO-ASSEMBLÉES

REMERCIEMENTS

Il est de mise de garder le meilleur pour la fin, mais compte tenu du soutien sans pareil auquel j'ai eu droit pendant ces trois ans, je tenais tout particulièrement à remercier Elise en premier. Si je suis arrivé au bout de ce projet c'est d'abord parce que j'ai pu compter sur elle au quotidien, profiter des bons moments quand tout allait bien, mais également me faire remettre les idées en place quand j'en avais besoin. Donc Elise, Merci, et merci de m'avoir supporté!

Mes prochains remerciements s'adressent à Jean, mon directeur de thèse. Je me suis toujours senti soutenu depuis que j'ai intégré l'équipe CLAC il y a cinq ans, et c'est en grande partie grâce à toi. Peu de chefs de labo peuvent se targuer d'avoir un aussi bon sens de l'humour (même si tes vannes touchent parfois le fond...), et grâce à ça il a toujours fait bon travailler au labo, même si c'était dans la Tour avec 10 °C en hiver, ou 40 °C en été (enfin en tout cas, ça a aidé). Merci également pour la chimie, tout ce que j'ai appris pendant mon séjour au labo, et la motivation que tu as su me redonner quand le moral était au plus bas. Tu n'étais pas toujours au courant de mon baromètre psychologique, mais tu as quand même toujours su me dire ce que j'avais besoin d'entendre pour me faire repartir de plus belle.

Je tenais ensuite à remercier les Drs Christophe Bucher, Eric Levillain, Loïc Charbonnière et le Pr Marc Beley pour avoir accepté de jouer le jeu et de juger mon travail. J'espère que la lecture de ce manuscrit vous sera (ou a été) agréable !

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer pendant cette thèse. Mourad pour m'avoir accueilli afin de réaliser les études UV-visible sur mes composés. Cette collaboration a été déterminante pour l'avancement du projet donc un grand merci à toi, surtout dans ces derniers mois de rédaction où tu as été mis à grande contribution du brainstorming. Merci également à Jonas pour la fabrication des DSC et encore pardon pour ma mauvaise maîtrise de l'allemand. Merci au Dr Stéphane Campidelli et à Ismaël pour les études de dépôt sur les nanotubes. Enfin, un immense merci au Dr Yoshihiro Kikkawa et à Mayuko Takahashi pour les études AFM. La validation de mon travail passait par l'obtention de belles images AFM et vous avez fait preuve de beaucoup d'implication dans ce projet et obtenus de super résultats. Hontô ni arigatô !

Merci également à tout le service commun de RMN et en particulier à Bruno Vincent pour les heures passées à analyser mes tubes. Malgré des requêtes plus farfelues les unes que les autres, on a toujours trouvé un terrain d'entente, et au final, beaucoup de résultats obtenus dans ce manuscrit sont le fruit de cette entente. Merci également aux autres services communs de l'université, celui de

microanalyse et celui de spectrométrie de masse. Malheureusement, je n'ai pas à remercier le service de cristallographie car les composés organiques à chaînes grasses, ça ne cristallise pas !

Un grand merci à Jen, ma co-directrice de thèse, pour son encadrement mais surtout pour sa gentillesse pendant ces cinq ans. Je persiste, certaines « patates » étaient totalement injustifiées ! Je n'ai jamais pu égaler les conversations « tupperware » que vous avez pu avoir avec Pauline, en tout cas j'ai toujours apprécié nos discussions, surtout quand il ne s'agissait pas de chimie. Merci également aux autres encadrants du labo, les gens du Nord (personne n'est parfait), Romain et Christophe, pour leurs conseils avisés et leurs questions perverses lors des préparations orales...

Merci beaucoup à Agnès pour toute la paperasse et mes requêtes administratives toujours réalisées dans la bonne humeur.

Je ne peux évidemment pas oublier toutes les personnes que j'ai croisé dans ces allées de carrelage rose (ou blanc avant le déménagement) au quotidien, mes collègues de paillasse. Merci d'abord à Pauline, qui au départ m'avait accueilli sur un bout de sa hotte. Même si parfois tu as su m'énerver comme personne d'autre, j'ai passé quatre super années en « votre compagnie mon colonel ». Merci aussi à Juju pour ta disponibilité. J'ai toujours pu compter sur toi. Par contre, je me vengerais un jour des photos que tu as affiché sur ma hotte, prends-en note ! Merci également aux personnes que j'ai côtoyé moins longtemps, le Dr Mamadou Lo, Kern, David, Mafalda, Noélia, Jérémy, Joséphine et Yasu !

Merci à tous mes potes, chimistes ou non. Vous avez finalement peu entendu parlé de ce projet (sûrement parce qu'au bout de deux phrases je vous avait déjà perdu) mais j'ai toujours pu compter sur vous pour me détendre et me changer les idées.

Un grand merci à mes parents et toute ma famille pour m'avoir aidé à affronter les moments difficile de cette épreuve. Votre soutien m'a toujours été primordial, surtout le tien, Maman. Merci !

Je finirais par remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour avoir financé ce projet à travers une allocation MENRT et m'avoir permis de réaliser ce projet.

TABLES DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
INTRODUCTION	2
1/ Généralités sur les fils moléculaires	4
2/ Construction d'édifices multi-porphyriniques	7
2.1/ Méthode covalente :	7
2.2/ Méthode non-covalente :	12
2.2.1/ Utilisation de liaisons hydrogène :	14
2.2.2/ Utilisation de la liaison de coordination :	15
2.3/ Utilisation de combinaisons d'interactions faibles :	19
2.3.1/ Empilement π de type H et J :	19
2.3.2/ Empilement π modulé par des interactions lipophiles :	20
2.3.3/ Interactions électrostatiques modulées par empilement π :	21
2.3.4/ Empilement π , liaisons H et chiralité :	22
3/ Contrôle de la morphologie des assemblages	23
3.1/ Objets de petites tailles et objets discrets :	24
3.2/ Contrôle de la morphologie des polymères :	26
4/ Porphyrine superstructurée à anse phénanthroline et état de l'art du laboratoire	31
5/ Objectifs :	32
 SYNTHÈSE	 34
1/ Introduction	35
1.1/ Ajustement des interactions secondaires : modification des chaînes latérales	35
1.2/ Ajustement de l'interaction principale : longueur, nombre, et orientation	37
2/ Synthèse des plateformes porphyrines à anse phénanthroline	40
2.1/ Synthèse de la Porphén	40
2.2/ Introduction des chaînes latérales et bromation	41
2.2.2/ Bromation	42
2.2.3/ Introduction des chaînes polaires	42
3/ Synthèse des porphyrines à espaceur court	44
3.1/ Molécules cibles	44
3.2/ Synthèse du 2-éthynylimidazole : choix de la méthode de Bestmann	44
3.3/ Synthèse des monomères à espaceur éthynyle	46

4/ Synthèse des porphyrines à espaceur long	47
4.1/ Molécules cibles	47
4.2/ Synthèse du bras imidazole phényléthyne	47
4.3/ Couplage de Suzuki et métallation	50
4.4/ Double couplage de Suzuki pour la bisfonctionnalisation	51
5/ Synthèse de la porphyrine à espaceur coudé	52
6/ Conclusion	53

ÉTUDES EN SOLUTION 54

1/ Propriétés spectroscopiques générales des porphyrines	55
1.1/ Spectroscopie RMN du proton	55
1.2/ Propriétés spectrophotométriques	56
2/ Études des porphyrines à espaceur courts	58
2.1/ Études RMN de 22Zn , 23Zn , 24Zn et 25Zn	58
2.1.1/ Caractérisation par RMN ^1H de la base libre 22 et de son complexe de zinc 22Zn	59
2.1.2/ Études RMN ^1H à température variable sur le complexe de zinc 24Zn	60
2.1.3/ Suivi RMN ^1H de la formation du complexe d'inclusion entre 22Zn et le 2-méthyle imidazole	62
2.1.4/ Études RMN ^1H avec de la pyridine	64
2.1.5/ RMN DOSY des complexes de zinc 22Zn et 25Zn dans la pyridine	65
2.2/ Études UV-visible de 22 et 22Zn	67
2.2.1/ Spectres d'absorption de la base libre 22 dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	68
2.2.2/ Spectres d'absorption de 22Zn dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	69
2.2.3/ Titration de solutions de 22Zn par des solutions d'imidazole et de <i>N</i> -méthyle imidazole	72
2.2.4/ Étude d'une solution de 22Zn dans la pyridine	74
2.2.5/ Conclusions	74
3/ Étude de la porphyrine à espaceur coudé 36Zn	76
3.1/ Études RMN de 36 et 36Zn	76
3.1.1/ RMN ^1H de la base libre 36	76
3.1.2/ RMN ^1H du complexe de zinc 36Zn	77
3.1.3/ Études RMN DOSY du complexe de zinc 36Zn	80
3.2/ Études UV-visibles sur 36Zn	81
3.2.1/ Dosage en concentration de 36Zn	81
3.2.2/ Dosage de 36Zn par l'imidazole et le 2-Melm	82
3.2.3/ Conclusion	84

ÉTUDES SUR SURFACE ET APPLICATIONS 85

1/ La microscopie en champ proche	86
1.1/ Principe de l'AFM	87
1.2/ Modes d'imagerie	88
1.3/ Choix de la méthode	89

1.4/ Préparation des échantillons	90
2/ Caractérisation des assemblages par AFM	91
2.1/ Dimension des espèces linéaires	92
2.2/ Caractérisation de 24Zn : Influence de la concentration	92
2.3/ Caractérisation de 22Zn, 23Zn et 24Zn par spincasting	94
2.4/ Caractérisation de 22Zn, 23Zn et 24Zn par dropcasting	95
2.4.1/ Dropcast avec des solutions dans CHCl ₃	95
2.4.2/ Dropcast avec des solutions dans le THF	96
2.4.3/ Dropcast à partir de solutions préchauffées dans la pyridine	98
2.5/ Caractérisation de 25Zn sur mica et HOPG	101
2.5.1/ Dropcast sur HOPG	101
2.5.2/ Dropcast sur du mica	103
2.6/ Conclusions des études AFM	105
3/ Développements exploratoires et applications	107
3.1/ Cellules solaires photovoltaïques à colorant	107
3.2/ Dépôt sur des nanotubes de carbone	110
 CONCLUSION GÉNÉRALE	 114
 PARTIE EXPÉRIMENTALE	 118
 BIBLIOGRAPHIE	 149
 ANNEXES	 156
<i>Liste des figures</i>	156
<i>Liste des schémas</i>	160
<i>Spectres RMN ¹H de produits références</i>	161
 ONGLET RÉCAPITULATIF DES COMPOSÉS	 167

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La course à la miniaturisation des dispositifs électroniques a toujours été un des moteurs principaux de la recherche dans le domaine des nouvelles technologies. Le plus bel exemple de cette recherche est l'évolution des processeurs d'ordinateurs utilisés dans la vie courante. Le premier micro processeur (1971) contenait 4004 transistors pour une surface de 12 mm^2 , alors que les processeurs actuels ne dépassent pas le cm^2 pour un nombre de transistors dépassant plusieurs milliards, soit des millions de fois plus sur des surfaces seulement dix fois plus grandes. Cependant, l'approche actuelle de fabrication des dispositifs électroniques à partir de silicium monocristallin, appelée approche « *top-down* », trouve maintenant ses limites.

Parallèlement à l'évolution de plus en plus délicate de l'approche *top-down*, une autre approche s'est développée utilisant les molécules à l'échelle de l'angström pour « construire » des dispositifs à l'échelle du nanomètre ou du micromètre. Cette approche est appelée approche « *bottom-up* » et la chimie est, par essence, au cœur de ces travaux. Pouvant interagir avec des stimuli optiques ou électroniques, les molécules permettent d'entrevoir leur utilisation au sein de dispositifs fonctionnels. C'est ainsi que s'est développé le domaine de l'électronique moléculaire, visant le remplacement de certains composants électroniques par des édifices moléculaires remplissant les mêmes fonctions. Les fils ou fibres moléculaires font partie d'une des catégories d'objets moléculaires à l'étude, et sont tout particulièrement ceux sur lesquels les travaux décrits dans ce manuscrit se sont portés.

Le réel défi dans cette discipline est le contrôle des propriétés des objets étudiés, souvent en relation avec leur morphologie. La synthèse covalente permet la conception précise des molécules, et souvent un très bon contrôle de leurs propriétés, mais en rend l'accès délicat. Par opposition à la chimie covalente, le développement de la chimie supramoléculaire permet d'entrevoir une alternative intéressante : l'auto-assemblage. L'utilisation d'interactions faibles pour gérer l'assemblage de « blocs » à la manière de jeux de construction permet un accès plus aisé à des édifices parfois fonctionnels, mais représente un réel défi en termes de contrôle morphologique.

L'objectif des travaux présentés dans les pages qui suivent est l'élaboration de fils moléculaires par auto-assemblage à partir de porphyrines superstructurées. L'introduction présentera les différents moyens utilisés pour l'élaboration de fils moléculaires et effectuera une brève comparaison des approches covalentes et non-covalentes. Un état des lieux des travaux du laboratoire au commencement du projet sera ensuite présenté afin de pouvoir mieux présenter les objectifs de ce dernier. Les chapitres suivants décriront la synthèse, la caractérisation, ainsi que les analyses (en solution et sur support solide) de chaque série de porphyrines synthétisée afin d'en démontrer l'intérêt.

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

LES FILS MOLÉCULAIRES

1/ Généralités sur les fils moléculaires	4
2/ Construction d'édifices multi-porphyriniques	7
2.1/ Méthode covalente :	7
2.2/ Méthode non-covalente :	12
2.2.1/ Utilisation de liaisons hydrogène :	14
2.2.2/ Utilisation de la liaison de coordination :	15
2.3/ Utilisation de combinaisons d'interactions faibles :	19
2.3.1/ Empilement π de type H et J :	19
2.3.2/ Empilement π modulé par des interactions lipophiles :	20
2.3.3/ Interactions électrostatiques modulées par empilement π :	21
2.3.4/ Empilement π , liaisons H et chiralité :	22
3/ Contrôle de la morphologie des assemblages	23
3.1/ Objets de petites tailles et objets discrets :	24
3.2/ Contrôle de la morphologie des polymères :	26
4/ Porphyrine superstructurée à anse phénanthroline et état de l'art du laboratoire	31
5/ Objectifs :	32

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

LES FILS MOLÉCULAIRES

1/ Généralités sur les fils moléculaires

Dans le cadre du développement des nanotechnologies, l'élaboration de matériaux dont les propriétés sont contrôlées par la conception des constituants s'est établie comme une voie complémentaire de celle consistant à façonner à l'échelle nanométrique des matériaux bruts, amorphes ou cristallins. Ces deux approches respectivement dénommées « bottom-up » et « top-down » ont longtemps été considérées comme des approches antagonistes. Elles apparaissent néanmoins de plus en plus comme complémentaires, en particulier pour la mise en œuvre des matériaux dits « moléculaires ».

Le développement de composants électroniques variés de type « molécule unique » pose la question de la communication entre les composants, notamment de la propagation de flux électroniques ou photoniques. Comme à l'échelle macroscopique, l'énergie doit pouvoir être acheminée d'un point A vers un point B de manière à alimenter les composants. Ces dernières années ont ainsi vu une activité de recherche renforcée dans le domaine des fils moléculaires. Leur définition a peu évolué depuis la notion introduite très tôt par Aviram et Ratner lors de la description détaillée d'une diode moléculaire.¹ Le fil proprement dit est l'ensemble des molécules entre un donneur et un accepteur d'électrons et sert à acheminer l'énergie de manière passive (fig. 1.1).

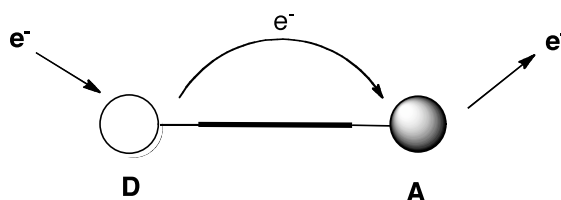


Figure 1.1 : Représentation schématique d'une diode moléculaire ; D : donneur d'électron, A : accepteur d'électron.¹

¹ Aviram, A.; Ratner, M. *Chem. Phys Lett.* **1974**, 19, 277.

Dans ces systèmes, les électrons peuvent se déplacer selon deux mécanismes :²

- Le superéchange (dit « tunneling ») où les électrons se déplacent au sein du fil comme dans une bande de conductance.
- Le mécanisme par « hopping » où les électrons se déplacent par sauts successifs entre les molécules.

Deux approches synthétiques complémentaires ont alors été développées :

- La première approche synthétique est covalente. Elle permet de déterminer précisément la structure, la taille et la géométrie des fils moléculaires. On peut ainsi en étudier de nombreux paramètres fondamentaux comme la conductivité (σ) et les facteurs d'atténuation des molécules (β) qui régissent la communication électronique et photonique au sein de molécules uniques sophistiquées. De récents travaux présentent des mesures de courant entre des paires d'électrodes à travers des monocouches organiques, ou à travers des jonctions cassées (*break junctions*) pontées par des molécules uniques.^{3,4,5} Pour une famille de molécules donnée, une décroissance exponentielle de la conductivité est généralement observée en fonction de la distance entre les électrodes. Elle est proportionnelle à un facteur $e^{-\beta R}$ où R est la distance entre les électrodes et β le facteur d'atténuation. Pour une distance fixe, plus β est petit, meilleure sera la conductivité.

- La seconde approche synthétique est non covalente. Elle s'appuie sur le développement de motifs moléculaires relativement simples capables de s'assembler de façon organisée en intégrant le mieux possible les prérequis identifiés dans les édifices covalents.

Conceptuellement, la conduction électronique ou photonique nécessite soit la mobilité de densité électronique le long d'une chaîne d'atomes ou de molécules soit la transmission de transitions énergétiques le long d'une chaîne de chromophores dont les niveaux énergétiques sont correctement positionnés. Les chromophores aromatiques répondent à ces deux critères ce qui explique leur utilisation fréquente en électronique moléculaire.^{6,7,8,9,10} Par ailleurs, les

² Lambert, C.; Nöll, G.; Schelter, J. *Nature Materials* **2002**, *1*, 69.

³ Rampi, M.; Whitesides, G. *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 373.

⁴ Cui, X.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O.; Moore, A.; Moore, T.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. *Science* **2001**, *294*, 571.

⁵ Tao, N. J. *Nature Nanotechn.* **2006**, *1*, 173.

⁶ Jung, B. J.; Tremblay, N.; Yeh, M. L.; Katz, H. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 568.

mécanismes de transport impliquent des interactions entre les molécules donnant une grande importance à leur positionnement relatif. Dans des édifices polyaromatiques, les interactions électroniques vont être dépendantes de recouvrements orbitaux alors que les interactions photoniques peuvent être liées à l'orientation respective des moments de transition dans les chromophores. Il en découle une importance considérable de l'organisation des motifs constitutifs d'un fil moléculaire. L'optimisation de transport d'énergie ou de charges implique un bon contrôle géométrique du positionnement relatif des chromophores.^{11,12}

Afin d'assurer ces fonctions de manière efficace, la Nature a choisi des dérivés de porphyrines généralement organisés dans des structures protéiques. Dans les plantes ou les bactéries, des systèmes photosynthétiques permettent la collection d'énergie ainsi que son adressage en un point bien précis (fig. 1.2).^{13,14,15,16,17}

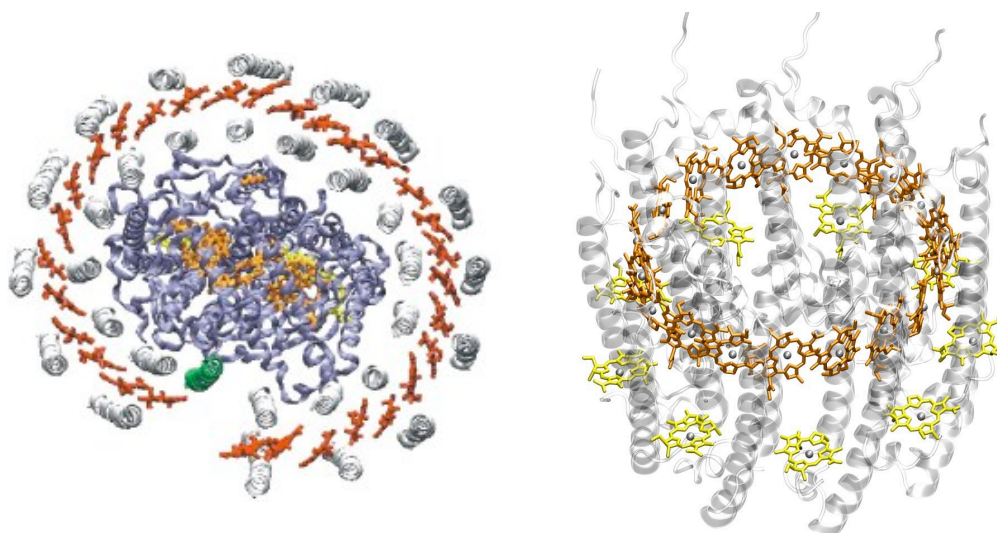


Figure 1.2 : Structure cristallographique des complexes antennes LH-1 (à gauche) et LH-2 (à droite) des cyanobactéries mettant en avant le degré de précision dans l'arrangement des chromophores (orange).^{16,17}

⁷ Lucas, B.; Trigaud, T.; Vidolot-Ackermann, C. *Polym. Int.* **2012**, 6, 374.

⁸ Henze, O.; Feast, W. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1274.

⁹ Schenning, A. P. H. J.; Kilbinger, A.; Biscarini, F.; Cavallini, M.; Cooper, H.; Derrick, P.; Feast, W. J.; Lazzaroni, R.; Leclère, P.; McDonnell, L.; Meijer, E. W.; Meskers, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1269.

¹⁰ Surin, M.; Leclère, P.; De Feyter, S.; Abdel-Mottaleb, A.; De Schryver, F.; Henze, O.; Feast, W. J.; Lazzaroni, R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7898.

¹¹ Mischenko, A.; Volanthen, D.; Meded, V.; Bürkle, M.; Li, C.; Pobelov, I.; Bagrets, A.; Viljas, J.; Paly, F.; Evers, F.; Mayor, M.; Wandlowski, T. *Nano Lett.* **2011**, 10, 156.

¹² Ashwell, G.; Wierzchowiec, P.; Phillips, L.; Collins, C.; Gigon, J.; Robinson, B.; Finch, C.; Grace, I.; Lambert, C.; Buckle, P.; Ford, K.; Wood, B.; Gentle, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1859.

¹³ Walz, T.; Jamieson, S. J.; Bowers, C. M.; Bullough, P. A.; Hunter, C. N., *J. Mol. Biol.*, **1998**, 282, 833.

¹⁴ Conroy, M. J.; Westerhuis, W. H. J.; Parkes-Loach, P. S.; Loach, P.; Hunter, C. N.; Williamson, M. *J. Mol. Biol.* **2000**, 298, 83.

¹⁵ Loach, P., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2000**, 97, 5016.

¹⁶ McDermott, G.; Prince, S.; Freer, A.; Hawthornthwaite-Lawless, A.; Papiz, M.; Codgell, R. J.; Isaacs, N. *Nature* **1995**, 374, 517.

¹⁷ Richter, M. F.; Baier, J.; Southall, J.; Codgell, R. J.; Oelleriche, S.; Köehler, J. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 20280.

Le positionnement précis des chromophores les uns par rapport aux autres permet des transferts d'énergie efficaces de proche en proche. Le même fonctionnement peut être envisageable au sein d'espèces linéaires si les mêmes interactions entre chromophores peuvent être reproduites. Le développement de stratégies conduisant à des fils de porphyrines de manière contrôlée s'est ainsi rapidement imposé comme un domaine de recherche à haute valeur ajoutée.¹⁸

Le travail au cœur de ce manuscrit s'inscrit dans le cadre du développement de fils porphyriniques obtenus par auto-assemblage pour la conduction photonique ou électronique. Pour permettre d'évaluer l'apport des résultats obtenus, les pages suivantes contiennent un état de l'art des méthodes de synthèse de fils porphyriniques covalentes et non-covalentes. Pour plus de concision, cet état de l'art sera basé sur l'étude d'exemples sélectionnés et sera complété par la comparaison de l'efficacité des méthodes de synthèse mise en rapport avec la morphologie des objets lorsqu'ils sont observés et caractérisés sur des surfaces.

2/ Construction d'édifices multi-porphyriniques

2.1/ Méthode covalente :

Chronologiquement les premières investigations de fils moléculaires à base de porphyrines ont concerné des édifices obtenus par voie covalente. Au début des années 90, le plein essor des couplages croisés pour la formation de liaisons carbone-carbone a fortement contribué à l'élaboration de fils moléculaires. Pour ne citer que deux exemples, le couplage de Suzuki¹⁹ ou le couplage de Sonogashira²⁰ ont permis respectivement la formation de liaisons C-C sp² et C-C sp. Étant donné le caractère aromatique des molécules, l'utilisation de ces couplages a réellement permis la synthèse de fils difficilement envisageables auparavant.

Parmi les travaux les plus remarquables de cette époque, le groupe de Lindsey a démontré l'efficacité de plusieurs fils linéaires de porphyrines comportant entre quatre et cinq

¹⁸ Beletskaya, I.; Tyurin, V. S.; Tsivadze, A. S.; Guillard, R.; Stern, C. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1659.

¹⁹ Pour deux revues voir : a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457, b) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.

²⁰ Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.

unités chromophoriques (fig. 1.3).^{21,22} Dans ces exemples, le fil est constitué de trois unités porphyrine de zinc(II). L'utilisation d'un donneur (un pérylène ou un dipyrrométhène de bore (BODIPY)) et d'un accepteur (une porphyrine base libre) permet de diriger le transfert d'énergie grâce à un gradient déterminé par les niveaux d'énergie des états excités du donneur et de l'accepteur. Dans le système décrit Figure 1.3a, l'excitation sélective du BODIPY déclenche le transfert de l'énergie contenue dans son état excité vers la base libre terminale. Cette dernière réémet l'énergie sous forme de photon avec rendement global de transfert de 76%.

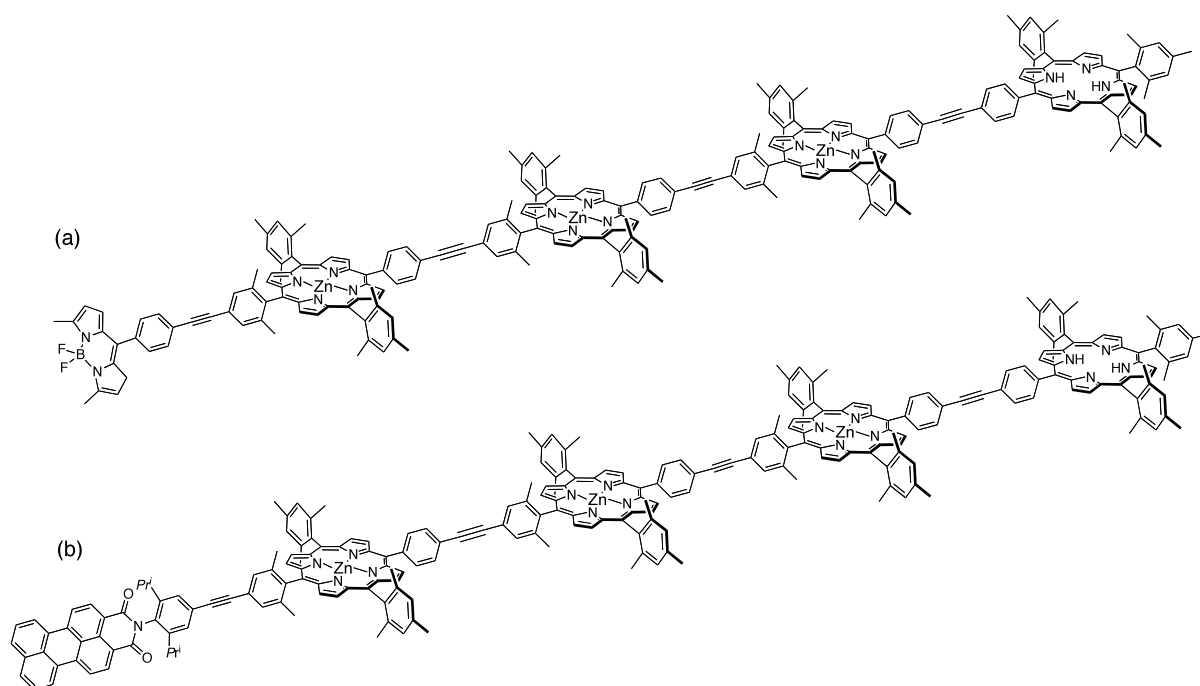


Figure 1.3 : Deux fils photoniques au sein desquels l'énergie est acheminée d'un donneur d'énergie ((a) BODIPY, (b) pérylène diimide) vers un accepteur d'énergie porphyrine base libre.^{21,22}

La synthèse de ces fils moléculaires demeure l'inconvénient majeur de cette approche. Pour atteindre une telle précision dans la structure de l'édifice final, les différents éléments constitutifs sont introduits par un procédé itératif ayant un impact forcément négatif sur les rendements finaux.

Afin de s'affranchir des synthèses compliquées, des travaux se sont orientés sur l'utilisation de monomères sujets à la polymérisation par couplages oxydants (fig.

²¹ Wagner, R.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759.

²² Ambroise, A.; Kirmaier, C.; Wagner, R.; Loewe, R.; Bocian, D.; Holten, D.; Lindsey, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3811.

1.4).^{23,24,25,26,27} Toutes ces stratégies sont fondées sur l'activation de la liaison C-X par un métal et/ou la température. Dans l'exemple d'Ogawa²⁴ des polymères de plus de 200 unités ont été isolés grâce à la chromatographie d'exclusion stérique. Malheureusement ce type de synthèse rend impossible le contrôle de la longueur des fils, conduisant à une grande dispersité de la taille des objets observés.

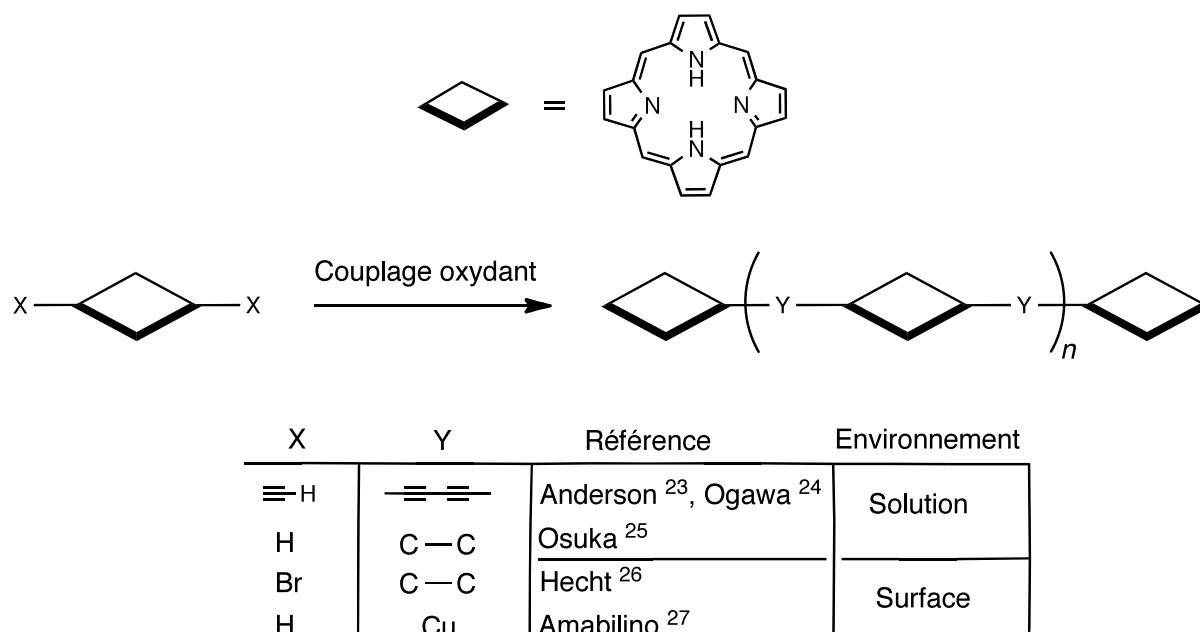


Figure 1.4 : Différentes stratégies de synthèses utilisant des couplages oxydants pour l'obtention d'oligomères de porphyrines en solution ou sur des surfaces.

Toujours en utilisant ces couplages oxydants mais dans le but d'obtenir des fils de taille contrôlée, le groupe d'Osuka a développé une stratégie alternative permettant de synthétiser des polymères de porphyrines d'un nombre de chromophores précis (fig. 1.5).²⁸ La purification des polymères est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique afin d'isoler les différents fragments de tailles différentes. En les réutilisant dans des réactions de couplage avec des sels d'argent, il est possible de précisément doubler leur taille. Ainsi, des oligomères discrets comportant 2^n porphyrines ont été isolés, celui comportant 1024 porphyrines étant à ce jour le fil moléculaire de porphyrine le plus long obtenu par voie covalente. À partir de ces fils moléculaires, le même groupe a mis au point des conditions de

²³ Anderson, H.; Martin, S.; Bradley, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 655.

²⁴ Kawao, M.; Ozawa, H.; Tanaka, H.; Ogawa, T. *Thin Solid Films* **2006**, 499, 23.

²⁵ Aratani, N.; Osuka, A. *The Chemical Record*, **2003** 3, 225.

²⁶ Grill, L.; Dyer, M.; Laffrentz, L.; Persson, M.; Peters, M.; Hecht, S. *Nature Nanotechn.* **2007**, 2, 687.

²⁷ Haq, S.; Hanke, F.; Dyer, M.; Persson, M.; Iavicoli, P.; Amabilino, D.; Raval, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12031.

²⁸ Aratani, N.; Takagi, A.; Yanagawa, Y.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Yoon, Z.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3389.

couplage au scandium(III) afin d'obtenir des rubans de porphyrines liées par deux carbones β et le carbone *meso* (fig. 1.5b).²⁹ Ils ont ainsi obtenu des oligomères complètement conjugués allant jusqu'à 12 unités porphyriniques montrant des propriétés spectrales très particulières. L'extension de la zone conjuguée lors du passage du fil au ruban entraîne un fort effet bathochrome, l'oligomère le plus long absorbant dans l'infrarouge.

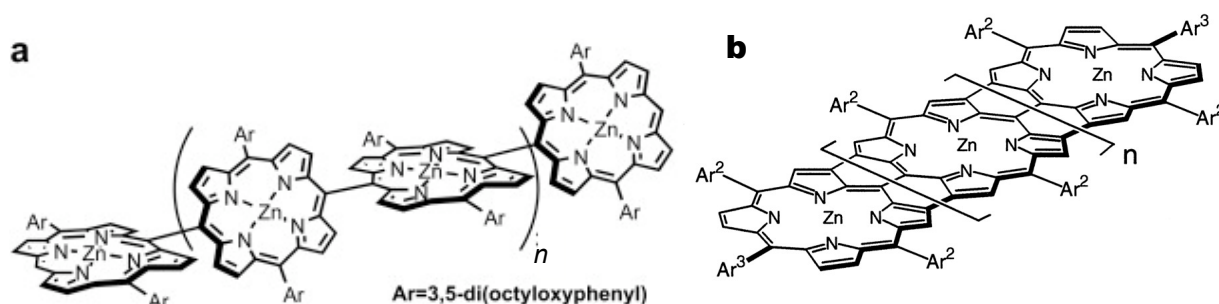


Figure 1.5: (a) Schéma des oligomères de porphyrines de zinc;²⁸ (b) ruban de porphyrine obtenu par oxydation au Sc(III) ; $n_{max} = 10$.²⁹

Ces exemples illustrent la précision permise par la synthèse covalente en termes de taille et de géométrie. La capacité de contrôle reste inversement proportionnelle aux rendements globaux, ceux-ci restant faibles en raison de la multiplication des étapes. Les essais de polymérisation par couplages oxydants attestent que toute limitation dans la maîtrise du processus itératif implique une perte partielle ou totale du contrôle sur la longueur des objets formés.²⁹

La possibilité d'isoler des objets discrets fait néanmoins de ces molécules des candidates idéales pour des études de conduction électronique. Leur géométrie étant maîtrisée, il est possible d'établir le lien entre la structure des fils et leurs propriétés. En utilisant des nanoélectrodes, le groupe d'Osuka a comparé des mesures de courant photoinduit sur des oligomères couplés en *meso* ($n = 23$) avec des mesures réalisées sur les rubans ($n = 8$) (cf. fig. 1.5). Le bilan de ces études met en évidence un comportement conducteur bien supérieur pour les rubans de porphyrines. Le courant mesuré à un voltage de 2,5 V est presque 20 fois supérieur pour le ruban de porphyrines que pour l'oligomère correspondant seulement couplé en *meso*. Les propriétés de conduction sont améliorées par l'extension de la conjugaison qui impose la planarité du système, et donc un degré de structuration plus élevé.

²⁹ Tsuda, A.; Osuka, A. *Science* **2001**, 293, 79.

Dans le même ordre d'idée, le groupe d'Anderson s'est intéressé au comportement électrique d'oligomères de porphyrines de zinc comprenant jusqu'à trois porphyrines (fig. 1.6).³⁰ Les mesures de conductance ont été effectuées entre une surface d'or et une pointe de

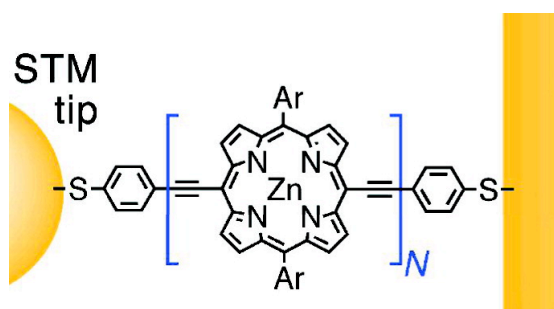


Figure 1.5 : Mesures de conductance sur un fil moléculaire unique entre des électrodes d'or.³⁰

microscopie à effet tunnel (STM) pontées par un fil moléculaire. Le facteur d'atténuation β ainsi mesuré est particulièrement faible pour ces systèmes : $\beta < 0,1 \text{ Å}^{-1}$ pour des valeurs généralement comprises entre 0,1 et 0,6 Å^{-1} pour des composés organiques π -conjugués.³¹ Ces études ont aussi permis de progresser dans l'étude des mécanismes de transport de charges dans ces

systèmes, concluant sur une coexistence des mécanismes de « tunneling » et de « hopping ».³²

Un dispositif similaire a par la suite permis de quantifier expérimentalement l'apport du contrôle structural au sein de ces fils moléculaires (fig. 1.7).³³ L'addition de 4,4'-bipyridine (BIPY) au polymère 1 (fig. 1.7) permet la formation d'échelles moléculaires comportant deux fils de porphyrines. Au sein de l'échelle, chaque fil est nécessairement coplanaire et par conséquent totalement conjugué. Des mesures comparatives de conductance

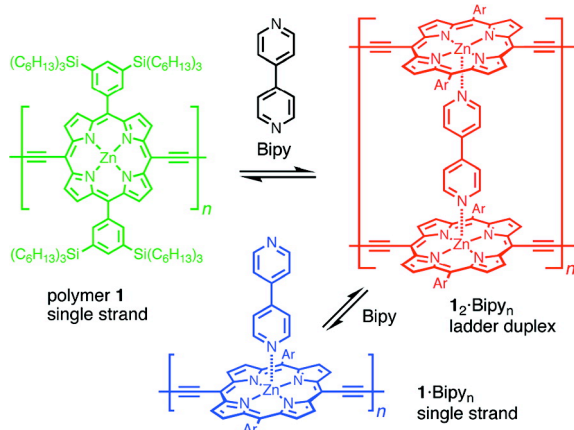


Figure 1.7 : Oligomères de porphyrines dont on augmente la structuration par ajout de BIPY.³²

entre le fil simple et l'échelle (*ladder* fig. 1.7 en rouge) ont démontré que l'augmentation de la structuration dans l'édifice supramoléculaire multiplie la conductivité par un facteur 10 (0,8 $\text{Sm}^{-1}\text{Gy}^{-1}$ pour un fil simple, 8 $\text{Sm}^{-1}\text{Gy}^{-1}$ pour l'échelle si les unités sont normalisées sur la dose d'irradiation). L'addition d'un excès de BIPY détruit l'échelle et fait redescendre à nouveau les valeurs de conductivité jusqu'aux valeurs du fil simple.

³⁰ Sedghi, G.; Sawada, K.; Esdaile, L.; Hoffman, M.; Anderson, H.; Bethell, D.; Wolfgang, H.; Higgins, S.; Nichols, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8582.

³¹ Eng, M.; Albinsson, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5626.

³² Kocherzhenko, A.; Patwardhan, S.; Grozema, F.; Anderson, H.; Siebbeles, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5522.

³³ Grozema, F.; Houarner-Rassin, C.; Prins, P.; Siebbeles, L.; Anderson, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13370.

Ces travaux des groupes d'Anderson et d'Osuka montrent bien l'importance de la géométrie dans l'efficacité des mécanismes de communication électronique. La structure électronique des édifices multiporphyriniques est directement liée au recouvrement électronique au sein du système π -conjugué.³⁴ Ces études permettent d'établir, au moins en partie, les critères à remplir pour élaborer des fils moléculaires performants. Néanmoins, les stratégies itératives utilisées pour concevoir certains fils covalents limitent leur utilisation à la seule étude de leurs propriétés, car ils rendent leur production de masse compliquée en raison de purifications répétitives. Afin de contourner les problèmes de synthèse, d'autres groupes se sont intéressés à la synthèse de briques moléculaires plus simples capables d'auto-assemblage sous contrôle thermodynamique.

2.2/ Méthode non-covalente :

Depuis l'essor de la chimie supramoléculaire, les chimistes se sont intéressés à l'utilisation de briques unitaires pour la construction d'édifices organisés, comme les fils moléculaires, par auto-assemblage. Contrairement à la synthèse covalente, cette voie permet une meilleure disponibilité des molécules d'intérêt puisque les synthèses des unités constitutives sont généralement courtes. En revanche, toute la complexité de cette approche vient de la capacité de contrôle de l'assemblage.

Le processus d'assemblage résulte d'un codage d'interactions faibles dont le développement peut être tributaire du milieu environnant. Malgré la nature faible des liaisons qui en sont responsables, si le nombre et la précision directionnelle sont suffisants, on peut obtenir des édifices de grande complexité.

On trouve dans la Nature de nombreux exemples d'édifices supramoléculaires élaborés à partir d'interactions faibles, le meilleur exemple étant l'ADN. L'association des sites accepteurs et donneurs de liaisons hydrogènes entre les deux paires de bases a une sélectivité numérique (deux interactions pour le couple adénine-thymine, et trois pour le couple cytosine-guanine) et géométrique, associée à des interactions π , le tout permettant à l'ensemble d'être en perpétuelle cohésion dans des conditions physiologiques. D'autres

³⁴ Anderson, H. *Chem. Commun.* **1999**, 2323.

exemples comme les micelles ou les bicouches lipidiques sont également formées à partir d'interactions faibles, identiques à celles observables à l'échelle macroscopique dans le cas des bulles de savon.

Une variété d'interactions représente le contenu de la boîte à outils à la disposition du chimiste pour la conception de molécules candidates à l'assemblage (fig. 1.8). Les liaisons de coordination, les liaisons hydrogène et l'empilement π sont généralement les interactions les plus utilisées car elles sont les plus simples à mettre en œuvre d'un point de vue synthétique. À partir de là, les possibilités d'utilisations des interactions faibles entrevues dans la conception de modèles de fils moléculaires semblent illimitées. Néanmoins, il est nécessaire de limiter la place du hasard lors de l'assemblage et de programmer l'auto-organisation des édifices grâce à la multiplication d'interactions complémentaires. Plus le programme contient d'informations pour l'assemblage, plus grande en sera la précision.

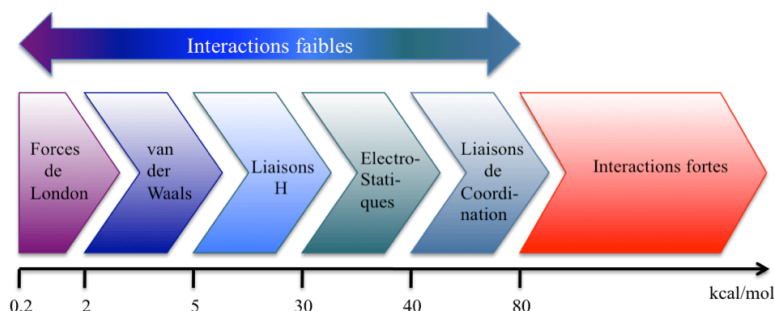


Figure 1.8 : Liste des interactions faibles ainsi qu'un ordre de grandeur de leur valeur respective.

Généralement, la structure primaire des édifices supramoléculaires est toujours définie par l'établissement de l'interaction la plus forte. Cette structure est ensuite modulée par le développement d'autres interactions plus faibles. La lecture du programme (processus d'assemblage) peut engendrer des erreurs et il est donc nécessaire de permettre la correction de l'assemblage, généralement par le biais d'un contrôle thermodynamique. Le caractère labile des interactions et leur dépendance du milieu dans lequel elles s'établissent autorisent la modification morphologique des assemblages en jouant sur des facteurs environnants comme le solvant, ou la température. En changeant le milieu extérieur, la lecture du programme est modifiée et cela peut conduire dans certains cas, à une expression différente du programme donc à un autre assemblage. Par exemple, l'augmentation de la température peut accélérer le processus d'échange dans un équilibre, ou encore un solvant polaire va empêcher ou défavoriser la formation de liaisons H, mais renforcer les interactions hydrophobes entre les molécules. L'utilisation d'un support solide pour l'observation d'un assemblage peut aussi

être un facteur influant sur l'organisation d'édifices supramoléculaires, ces derniers étant en interaction avec la surface au même titre que leurs constituants individuels.

Le développement des techniques des microscopies à champ proche, comme la microscopie à champ de force atomique (AFM) ou à effet tunnel (STM) a rendu possible l'observation d'objets déposés sur des surfaces. Il apparaît clairement à l'heure actuelle que les interactions molécule-surface doivent être intégrées dans le panel d'interactions faibles à la disposition du chimiste supramoléculaire ciblant le dépôt de nanoobjets sur des surfaces.^{35,36}

Les pages suivantes présentent une sélection d'exemples décrivant la construction d'édifices supramoléculaires multiporphyriniques à partir d'interactions faibles positionnées à la périphérie de macrocycles. Afin d'illustrer leur potentiel, des travaux basés sur l'utilisation d'un mode d'interaction unique seront discutés dans un premier temps avant d'évoquer des combinaisons d'interactions.

2.2.1/ Utilisation de liaisons hydrogène :

La liaison hydrogène est une des interactions faibles les plus utilisées dans la chimie supramoléculaire. En soi, sa formation n'est pas sélective car elle peut s'établir aléatoirement entre n'importe quel couple donneur-accepteur de liaison H. Elle est sensible à de légères modifications du milieu (polarité du solvant, pH) ce qui la rend très dynamique. Si l'association d'un couple de molécules requiert la formation de deux liaisons H, elle devient plus sélective en raison de l'ajout d'une contrainte géométrique telle que la distance entre les donneurs et accepteurs, ou leur orientation respective. A fortiori, la formation de trois liaisons H sera encore plus sélective, et ainsi de suite.

L'introduction de bases nucléiques sur un macrocycle tétrapyrrolique a été un des premiers outils utilisé pour la formation d'oligomères de porphyrines. En utilisant des motifs substitués par des groupements guanine (G) et cytosine (C), des trimères de porphyrines ont été obtenus (fig. 1.9).³⁷ L'association G-C dans le dichlorométhane est de l'ordre de 2.10^5 M^{-1} , largement suffisante pour stabiliser des édifices de ce type. Différents trimères ont été

³⁵ Mohnani, S.; Bonifazi, D. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2342.

³⁶ Koepf, M.; Chérioux, F.; Wytko, J. A.; Weiss, J. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, revue sous presse.

³⁷ Sessler, J. L.; Wang, B.; Harriman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 704.

synthétisés, et l'utilisation d'une base libre centrale dans une triade comportant deux porphyrines de zinc a permis de mettre l'association en évidence grâce à l'observation d'un transfert d'énergie des porphyrines de zinc vers la base libre.

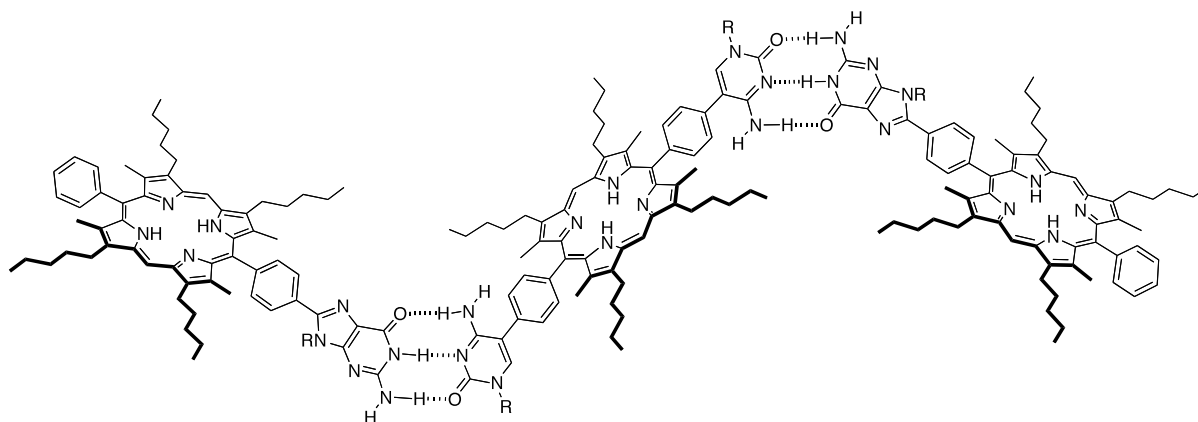


Figure 1.9 : Trimères de porphyrines obtenus par reconnaissance de liaisons hydrogènes.³⁷

2.2.2/ Utilisation de la liaison de coordination :

Étant l'interaction la plus forte parmi les interactions faibles, la liaison de coordination fut au centre de travaux pionniers sur les fils moléculaires auto-assemblés. Dans le principe, la conception d'oligomères de coordination est simple. Il faut un métal et un hétéroatome disponible pour la coordination.

Des porphyrines disubstituées ou tétrasubstituées par des pyridines en position *meso* se sont montrées efficaces pour la formation d'oligomères de coordination (fig. 1.10).³⁸ Dans le cas de la 5,15-di-(4-pyridyl)porphyrine, l'assemblage nécessite un équivalent de palladium(II) par porphyrine. Dans le cas de la 5,10,15,20-tétra-(4-pyridyl)porphyrine, deux équivalents sont nécessaires. La présence de quatre sites de coordination rend les édifices bien plus rigides qu'avec deux. Cependant, le contrôle de la taille des oligomères est difficile. Afin de pouvoir étudier des objets discrets, ce groupe a utilisé des unités terminales ne comportant qu'un seul site de coordination (ou deux du même côté pour les porphyrines tétrasubstituées). De cette manière, en ajustant précisément le ratio métal-ligand, il est possible de laisser la thermodynamique homogénéiser en taille les oligomères obtenus.

³⁸ Drain, C.; Nifiatis, F.; Vasenko, A.; Batteas, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2344.

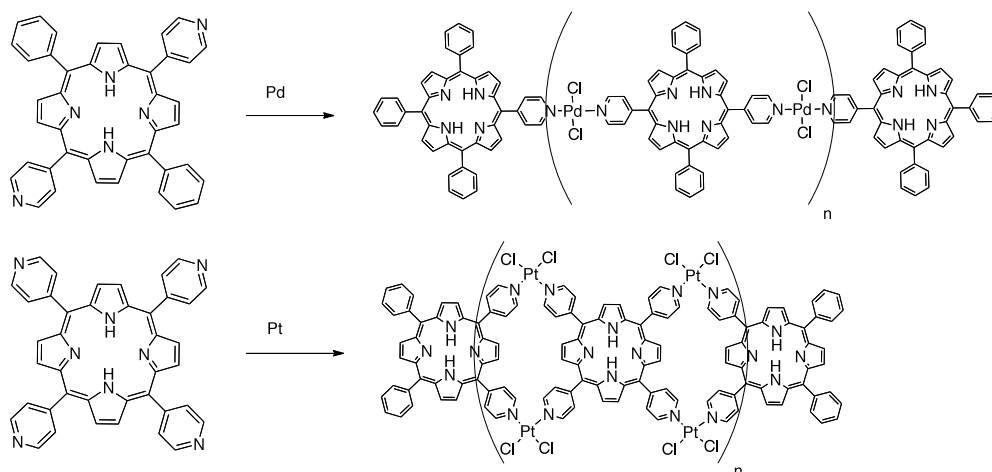


Figure 1.10 : Oligomères de porphyrines obtenus par coordination de porphyrines avec deux ou quatre sites de coordination avec respectivement du palladium et du platine.³⁸

La liaison de coordination peut aussi être envisagée à partir d'un métal endocyclique. Il est nécessaire pour ceci que le métal ait un nombre de valence supérieur à quatre afin de permettre au moins une coordination d'un ligand exogène (par exemple le zinc, le fer, le cobalt, l'étain, le gallium).

Les travaux les plus marquants dans l'élaboration de fils moléculaires par liaison de coordination sont à mettre au crédit du groupe de Kobuke. Ils s'appuient sur l'utilisation de bisporphyrines à motifs imidazole pour la coordination avec du zinc(II) (fig. 1.11).^{39,40} Chaque unité porphyrinique autorise une double coordination ce qui rend l'association des molécules très forte ($K > 10^9 \text{ M}^{-1}$ dans CH_2Cl_2). Ce principe permet la formation d'édifices auto-assemblés relativement polydisperses allant jusqu'à 400 unités, soit 800 chromophores. Par la suite, des monoimidazolyl porphyrines de manganèse ont été utilisées comme unités

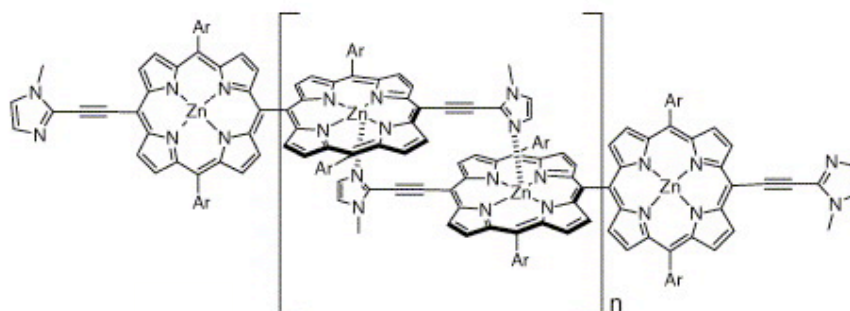


Figure 1.11 : Oligomères de bis-(éthynylimidazolporphyrine) de zinc.³⁹⁻⁴¹

³⁹ Ogawa, K.; Kobuke, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4070.

⁴⁰ Osama, S.; Satake, A.; Kobuke, Y. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 692, 635.

terminales des édifices. Le titrage d'une solution d'oligomère de porphyrines de zinc par une solution de l'accepteur terminal de porphyrine de manganèse montre le piégeage efficace (> 80%) de l'émission des porphyrines de zinc, même sur de longues distances.⁴¹

Des études sur l'association de porphyrines de cobalt(III) ou de gallium(III) comportant deux imidazoles en position *meso* métallées ont également été menées afin de mettre en œuvre cette stratégie d'assemblage avec des métaux hexacoordinés.^{42,43} Pour porphyrines de cobalt, des bâtonnets de taille comprise entre 50 et 300 nm ont été observés par AFM, ce qui correspond à des chaînes comprenant approximativement entre 90 et 500 unités de porphyrines. Pour les porphyrines de gallium, les objets observés sont moins longs (240 unités), en revanche, les oligomères s'associent pour former des îlots de porphyrines. Des valeurs de résistance ont été mesurées en utilisant ces composés entre deux électrodes d'or séparées de 100 μm ($1,5 \cdot 10^6 \text{ M}\Omega$ dans le noir et $1,8 \cdot 10^5 \text{ M}\Omega$ sous irradiation lumineuse). Même si l'irradiation lumineuse augmente la conductance de 800%, ces valeurs de résistance sont élevées. Elles ont été justifiées par des défauts structuraux des monocouches qui altèrent l'efficacité du transfert d'électrons.

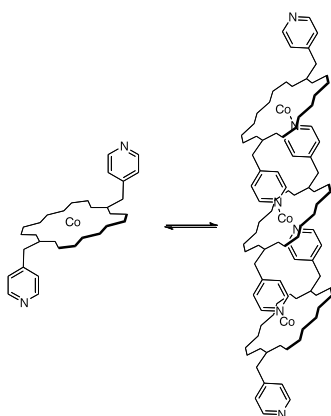


Figure 1.12 : Oligomères de coordination de porphyrines de cobalt (II) par le groupe d'Hunter.⁴⁴

Dans le même esprit, Hunter a décrit des oligomères de coordination obtenus à partir de porphyrines de cobalt (II).⁴⁴ Deux groupements amidopyridyl permettent eux aussi deux coordinations par porphyrine (fig. 1.12). La nature relativement flexible des liens entre la partie coordinante (pyridyl) et la porphyrine n'a permis que la caractérisation en solution des assemblages dont la longueur est fonction de la concentration des solutions. Des oligomères allant jusqu'à une centaine d'unités ont pu être isolés grâce à de la chromatographie d'exclusion stérique. Comme pour les travaux de Kobuke, la polydispersité des oligomères est très importante.

⁴¹ Furutsu, D.; Satake, A.; Kobuke, Y. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4460.

⁴² Ikeda, C.; Fujiwara, E.; Satake, A.; Kobuke, Y. *Chem. Commun.* **2003**, 616.

⁴³ Nagata, N.; Kugimiya, S.; Fujiwara, E.; Kobuke, A. *New J. Chem.* **2003**, 27, 743.

⁴⁴ Michelsen, U.; Hunter, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 764.

Une autre façon d'augmenter le contrôle géométrique de l'assemblage par coordination est d'utiliser la chélation. Comme pour les liaisons hydrogènes, la multiplication de liaisons de coordination augmente les contraintes géométriques, et donc augmente la précision du positionnement des molécules. L'utilisation d'une porphyrine fonctionnalisée avec des groupements énaminoacétone a permis l'obtention d'oligomères avec du palladium(II) (fig. 1.13).⁴⁵ Le site chélatant du groupement énaminoacétone ainsi que la géométrie carré plan du métal permettent au système d'être plan et conjugué. Ici, la géométrie de l'ensemble est bien contrôlée. Le remplacement du ligand acétylacétonate terminal par un autre dérivé d'acétate plus labile permet d'augmenter la réactivité des centres métalliques terminaux qui peuvent à nouveau réagir avec deux équivalents de porphyrines. Il est donc possible de contrôler la taille des oligomères par ajouts successifs des deux unités porphyriniques. L'apport fondamental quant au mode de communication entre les différents cycles et à la maîtrise structurale est considérable. Il n'en reste pas moins que la réalisation d'édifices longs nécessite la répétition d'étapes de synthèse et de purification de manière similaire aux approches covalentes.

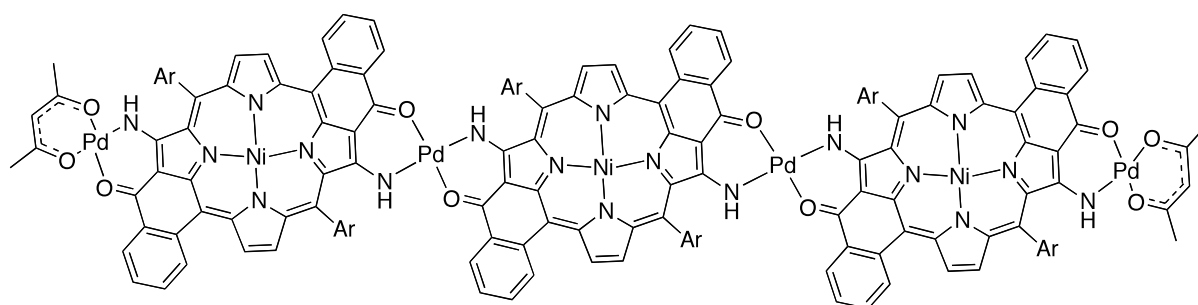


Figure 1.13 : Oligomères de porphyrines conjuguées à taille ajustable.⁴⁵

La liaison de coordination se révèle donc être un très bon outil dans l'optique de l'auto-assemblage de fils moléculaires. Elle est suffisamment forte pour conduire à l'assemblage d'espèces avec des constantes d'association pouvant être élevées ($>10^9 \text{ M}^{-1}$) quand l'association implique plusieurs liaisons métal-ligand. Dans le cas de coordination sur le métal central elle garde toutefois un caractère suffisamment réversible, intéressant pour un contrôle thermodynamique du mode d'assemblage. On notera que le contrôle géométrique offert par des liaisons de coordination multiples est le plus performant du panel des

⁴⁵ Richeter, S.; Jeandon, C.; Ruppert, R.; Callot, H. *Chem. Commun.* **2002**, 266.

interactions faibles, même si de nets progrès restent à accomplir pour contrôler la polydispersité des oligomères formés.

L'utilisation d'un type unique d'interaction faible permet la formation d'édifices supramoléculaires. Cependant, le contrôle morphologique de ces édifices reste approximatif. Il est possible de multiplier les interactions pour renforcer, entre autres, le contrôle directionnel. Soit on multiplie le nombre d'interactions de même type comme nous l'avons vu avec les liaisons H ou la chélation, soit on utilise plusieurs interactions de nature différente. Les pages qui suivent présentent quelques exemples choisis d'assemblages combinant plusieurs interactions faibles.

2.3/ Utilisation de combinaisons d'interactions faibles :

2.3.1/ Empilement π de type H et J :

L'empilement π est une interaction prépondérante dans le cas d'assemblage de chromophores aromatiques en raison de la disponibilité de densité électronique polarisable. Cette interaction est peu directionnelle et elle est, par conséquent, généralement utilisée en association avec d'autres interactions établies en périphérie du noyau aromatique. Les deux modes principaux d'empilement observés dans le cas des porphyrines sont les agrégats J et les agrégats H (fig. 1.14). L'empilement face à face des chromophores conduit à la formation des agrégats H. Si l'empilement π n'entraîne qu'un recouvrement partiel des chromophores, on parle d'agrégats J.

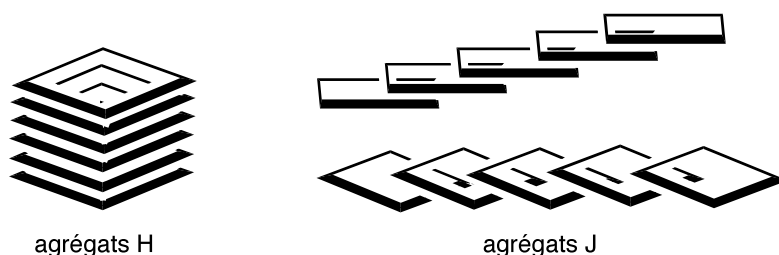


Figure 1.13 : Agrégats H et agrégats J.

Des porphyrines substituées par quatre unités pérylène se sont avérées efficaces pour la formation d'agrégats H (fig. 1.15).⁴⁶ L'interaction face à face entre les porphyrines est

⁴⁶ Ahrens, M.; Kelley, R.; Dance, Z.; Wasielewski, M. *Phys Chem.Chem. Phys.* **2007**, 9, 1469.

renforcée par l'empilement π de type J des quatre sous-unités pérylènes de la molécule ce qui homogénéise la taille moyenne des agrégats H observés (cinq unités cofaciales). L'utilisation des pérylènes, en plus d'augmenter l'effet d'empilement π , permet d'observer du transfert de charges entre les pérylènes (donneur) et les porphyrines de zinc (accepteur).

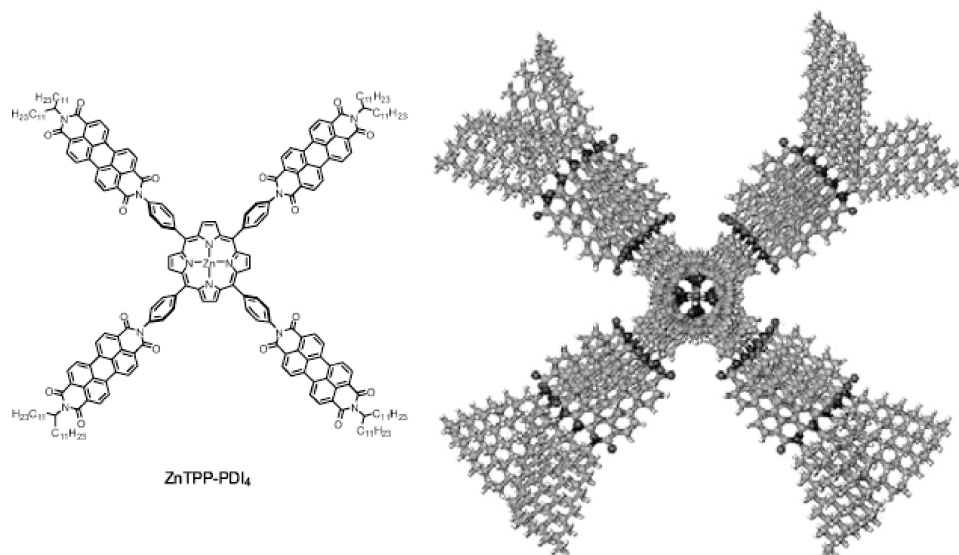


Figure 1.15 : Représentation d'agrégats H de porphyrines substituées par des pérylènes diimides formés par auto-assemblage par interaction π .⁴⁶

2.3.2/ Empilement π modulé par des interactions lipophiles :

L'utilisation de chaînes alkyles est généralement imposée pour contrôler la solubilité des porphyrines en milieu organique. Les interactions entre ces chaînes latérales peuvent être exploitées pour contrôler la formation d'édifices supramoléculaires à partir de porphyrines tétrasubstituées par des chaînes alkyles en position *meso* (fig. 1.16).

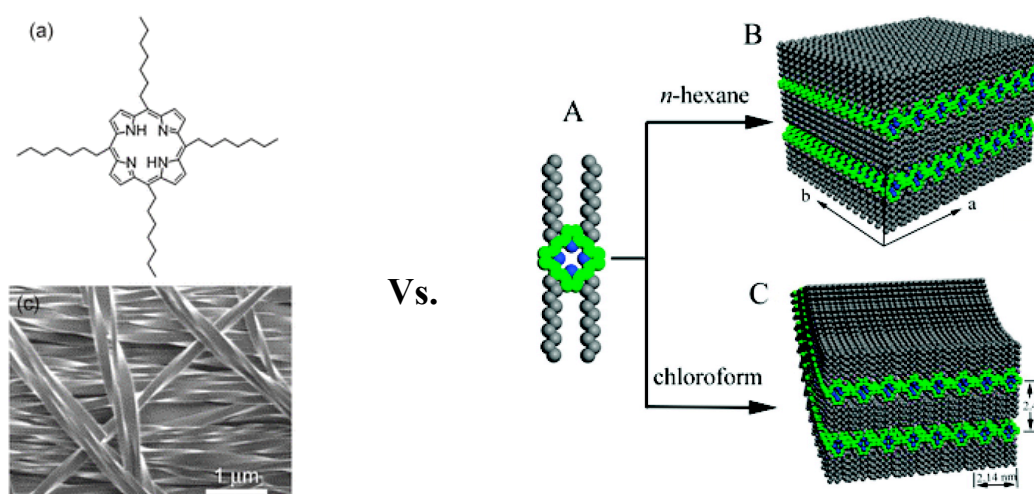


Figure 16 : Fibrilles et bicouches de porphyrines obtenues à partir de porphyrines quasiment identiques par modulation de la longueur des chaînes alkyles : C7 à gauche,⁴⁷ C10 à droite.⁴⁸

Avec des chaînes en C₇, le groupe de Kawao a démontré la formation de fibrilles torsadées.⁴⁷ La structure de l'édifice est d'abord gouvernée par l'empilement π qui impose une croissance orientée suivant un axe perpendiculaire au plan des porphyrins, de type agrégat H. Viennent ensuite s'ajouter les interactions lipophiles qui, pour minimiser la gêne stérique, induisent un angle lors de la superposition de deux porphyrines, donnant cette torsion à la fibrille. Avec des chaînes C₁₀ sur la même porphyrine, le groupe de Jiang met en évidence la formation de bicouches de porphyrines.⁴⁸ En fonction du solvant, les bicouches forment plutôt des tubes (chloroforme), ou des surfaces planes (*n*-hexane). L'auto-assemblage est maintenant gouverné par les interactions lipophiles et modulé par l'empilement π et non plus l'inverse. La modification de la longueur de chaînes change le rapport d'intensité entre les interactions faibles, ce qui conduit à des assemblages de morphologies très différentes. Ces exemples illustrent l'influence de variations fines sur la structuration de l'édifice final puisque de faibles modifications des monomères de départ peuvent conduire à des morphologies d'assemblages variées.

2.3.3/ Interactions électrostatiques modulées par empilement π :

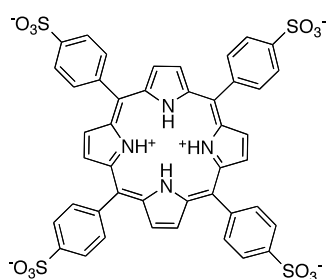


Figure 1.17 :

Tétrasulfonyleporphyrine utilisée pour la formation de bâtonnets.⁴⁹

Le groupe de W. Smith a utilisé l'acidification d'une solution de porphyrines bases libres tétra phényle sulfonates pour la formation de bâtonnets (fig. 1.17). La protonation du cœur entraîne des interactions électrostatiques intermoléculaires entre les sulfonates et le cœur cationique, renforcées par l'empilement π des porphyrines et générant des bâtonnets monocristallins.⁴⁹ Les dimensions de ces bâtonnets, obtenues par le biais d'études AFM, ont permis d'estimer statistiquement le nombre de porphyrines

dans le bâtonnet. Après insertion des objets entre des électrodes, des intensités de courant de l'ordre de 0,2 pA ont été mesurées dans le noir.⁵⁰ Sous illumination (488 nm), les intensités mesurées sont de l'ordre du nanoampère (plus de 1000 fois supérieure), mais dépendantes du temps d'exposition à la lumière.

⁴⁷ Ozawa, H.; Tanaka, H.; Kawao, M.; Uno, S.; Nakazato, K. *Chem. Commun.* **2009**, 45, 7411.

⁴⁸ Ma, P.; Chen, Y.; Bian, Y.; Yiang, J. *Langmuir* **2010**, 26, 3678.

⁴⁹ Schwab, A.; Smith, E.; Rich, C.; Young, E.; Smith, W.; De Paula, J. *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 11339.

⁵⁰ Schwab, A.; Smith, D.; Bond-Watts, B.; Johnston, D.; Hone, J.; Johnson, A.; De Paula, J.; Smith, W. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1261.

2.3.4/ Empilement π , liaisons H et chiralité :

Dans un autre registre, les travaux du groupe de Bert Meijer montrent une stratégie ingénieuse utilisant l'information chirale pour augmenter la structuration d'agrégats de porphyrines. L'insertion d'une porphyrine chirale de zinc à des agrégats de type H de porphyrines de cuivre achiraux permet la structuration des agrégats grâce à l'information chirale apportée (fig. 1.18).⁵¹ La structuration primaire en agrégat H se fait par reconnaissance de liaisons hydrogène. L'empilement π force ensuite le rapprochement des porphyrines induisant une torsion entre deux chromophores pour minimiser la gêne stérique. Sans induction, elle est anarchique, mais l'insertion des porphyrines de zinc chirales impose une hélicité préférentielle à tout l'agrégat. Le système atteint ainsi un puit d'énergie. L'utilisation d'une base de Lewis spécifique (quinuclidine) permet de retirer sélectivement le fragment chirale de l'assemblage. Même après son éviction, l'agrégat H garde son caractère chiral. L'apport de l'information chirale a permis d'ordonner le système dans un état stable, qui le reste même si on retire l'inducteur d'information.

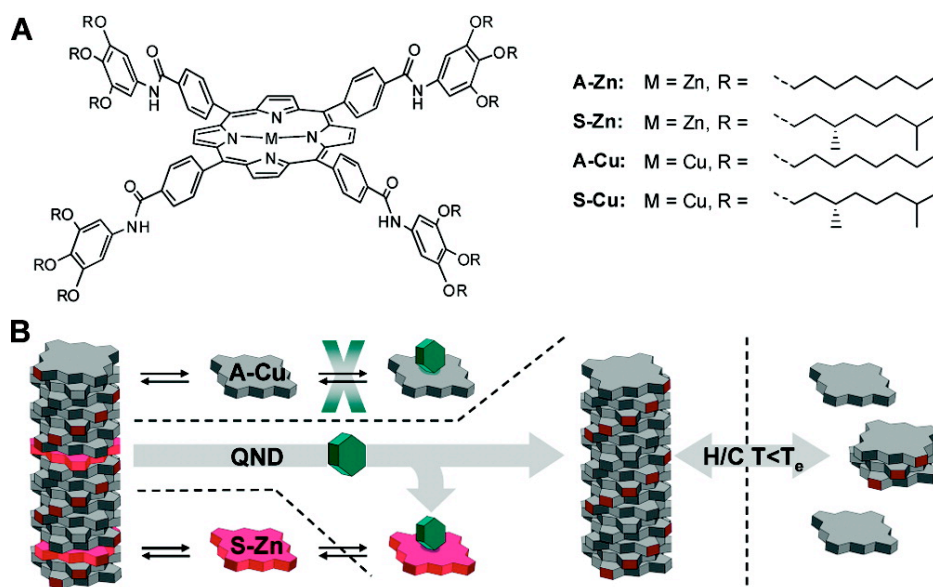


Figure 1.18 : Agrégats H hélicoïdaux de porphyrines capables de conserver une information chirale.⁵¹

⁵¹ Helmich, F.; Cameron, C.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16753.

Il existe de nombreux autres exemples d'assemblages utilisant plusieurs interactions faibles pour augmenter le contrôle géométrique. Beaucoup d'entre eux ne comportent pas de porphyrines, mais d'autres molécules aromatiques. Un inventaire assez complet en est fait dans des revues récentes.^{52,53}

Tous ces exemples font gage du fait que la combinaison d'interaction faibles, qu'elles soient de même nature ou non, offre un meilleur degré de contrôle géométrique et plus de précision lors de l'assemblage qu'une seule interaction isolée. Lorsqu'on utilise plusieurs interactions, il est intéressant d'utiliser une interaction prépondérante responsable de l'association primaire. Sa combinaison avec des interactions plus faibles permet de moduler la morphologie finale des assemblages par des modifications fines de structures. Le processus d'assemblage de chaque système est une combinaison de paramètres complexes. Chaque édifice se contrôle en utilisant des astuces qui lui sont spécifiques. Il est ainsi difficile de proposer des conclusions générales sur l'impact de certaines modifications structurales. Les exemples qui suivent montrent que seule la morphologie des édifices de petite taille est contrôlée

3/ Contrôle de la morphologie des assemblages

Le contrôle morphologique des édifices auto-assemblés destinés à l'électronique moléculaire est primordial. Il est notamment indispensable que les prérequis géométriques obtenus par l'étude des relations structure-propriétés dans des édifices covalents parfaitement définis soient intégrés dans l'édifice final. À l'heure actuelle, les seuls assemblages à l'échelle moléculaire dont la morphologie est contrôlée sont ceux de petite taille et plus généralement des objets discrets, donc sans polydispersité. Cette constatation ne s'applique évidemment pas aux faisceaux de fibres (*bundles*) provenant d'une structuration contrôlée à l'échelle mésoscopique par le développement d'interactions latérales entre assemblages. À partir du moment où les édifices dépassent les 20 nm (en moyenne), le contrôle morphologique devient difficile, et l'obtention de structures sans défauts devient alors un défi.

⁵² Weiss J. Koepf M. Wytko J. A. In *Supramolecular Chemistry: from Molecules to Nanomaterials*; Steed J. W.; Gale P. A.; Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, U.K.; **2012**, 5, 2115.

⁵³ Van Hameren, R.; Rowan, A. E.; Elemans, J. A. A. W.; Nolte, R. J. M. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1251.

3.1/ Objets de petites tailles et objets discrets :

La morphologie des objets de petite taille est généralement bien contrôlée car il s'agit le plus souvent d'édifices discrets, soit covalents soit supramoléculaires avec contrôle entropique. Deux exemples sont fournis respectivement par les travaux d'Osuka et de Kobuke ; l'approche de type couplage itératif détaillée précédemment ainsi que celle procédant par auto-assemblage de 5,15-bis(imidazolyl)porphyrines coudées conduisant à des objets de forme circulaire observables en STM.

Le groupe d'Osuka a notamment décrit la synthèse de macrocycles contenant 12 porphyrines (fig. 1.19).⁵⁴ Les édifices représentés sur la figure 20 sont obtenus par cyclisation de dodécamères coudés de porphyrines.

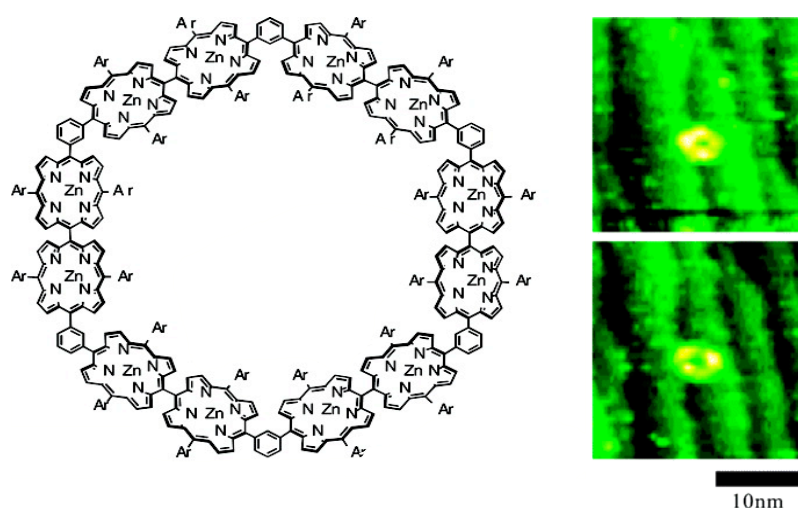


Figure 1.19 : Macrocycles de porphyrines par le groupe d'Osuka et images STM sur surface de Cu.⁵⁴

Les macrocycles de porphyrine assemblés par coordination (fig. 1.20) sont obtenus sous contrôle entropique à 45°C et verrouillés par une réaction de métathèse sur des terminaisons oléfiniques pour permettre leur purification par chromatographie d'exclusion stérique.⁵⁵ Dans les deux cas, les images STM montrent que la structure cyclique des édifices est parfaitement contrôlée quelque soit l'approche synthétique utilisée.

⁵⁴ Peng, X.; Aratani, N.; Takagi, A.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Hwang, I.-W.; Kyu, Ahn, T.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4468.

⁵⁵ a) Shoji, O.; Tanaka, H.; Kaway, T.; Kobuke, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8598, b) Raymond, J.; Bhaskar, A.; Goodson, T.; Makiuchi, N.; Ogawa, K.; Kobuke, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17212.

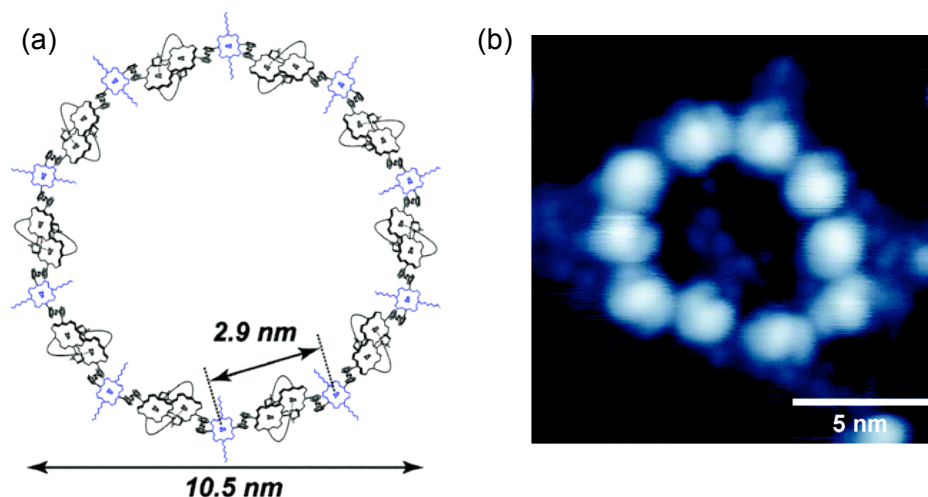


Figure 1.20 : Macrocycles de coordination obtenus par le groupe de Kobuke, a) structure du décimère, b) image STM du décimère sur surface d'or.⁵⁵

L'approche covalente par couplage itératif développée par Osuka se montre peu performante quant au contrôle morphologique d'objets linéaires de grande longueur (fig. 21).^{28,29} Tant que l'oligomère ne dépasse pas la dizaine d'unités porphyriniques, la linéarité du fil est approximativement conservée. Au-delà d'une dizaine de porphyrines, la géométrie devient aléatoire (fig. 1.21). Si la rigidité d'une ou plusieurs liaisons C-C entre les porphyrines ne peut être remise en cause, la flexibilité des oligomères peut s'expliquer par la déformation intrinsèque des porphyrines comme le montre la distorsion d'un dimère à l'état solide (fig. 1.21b).

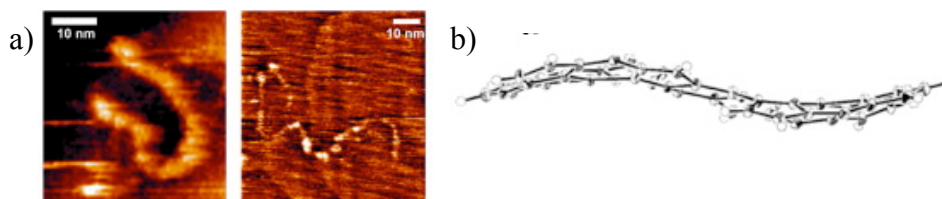


Figure 1.21 : a) Images STM des oligomères du groupe d'Osuka $n = 48$ (à gauche) ; $n = 128$ (à droite) b) : Structure radiocristallographique des rubans de porphyrines.^{28,29}

Il semble donc acquis que la liaison covalente n'est pas un moyen de contrôle morphologique. Toutefois, les molécules discrètes de petite taille demeurent des espèces idéales pour la rationalisation de leurs propriétés. De cette manière, elles contribuent à définir le cahier des charges de la conception d'édifices supramoléculaires, dont le contrôle morphologique reste un défi.

3.2/ Contrôle de la morphologie des polymères :

Les espèces formées à partir de liaisons non-covalentes sont en équilibre permanent. Les modifications du milieu dans lequel se trouve le système permettent de modifier les différents équilibres mis en jeu. Les exemples qui suivent présentent la difficulté de mise en œuvre de systèmes homogènes, ainsi que certaines façons ingénieuses de contrôler leur structure.

De récents travaux relatent de la formation de «suprapolymères» par empilement π d'un dérivé de fluorène avec une pince de porphyrines (fig. 1.22).⁵⁶ L'association est fondée sur la reconnaissance d'un substrat par un récepteur par empilement π . Les molécules portent à la fois le motif récepteur et le motif substrat, conduisant à la formation spontanée de suprapolymères en solution (fig. 1.22a). Les images AFM du dépôt d'une solution d'un analogue ne possédant pas la partie substrat n'ont révélé aucune forme d'assemblage. Les images du dépôt de suprapolymère mettent en évidence la formation d'un réseau, signe de l'apport de structuration dû à la reconnaissance. En revanche, elles témoignent également du caractère aléatoire du réseau formé et du faible contrôle sur la morphologie des édifices obtenus.

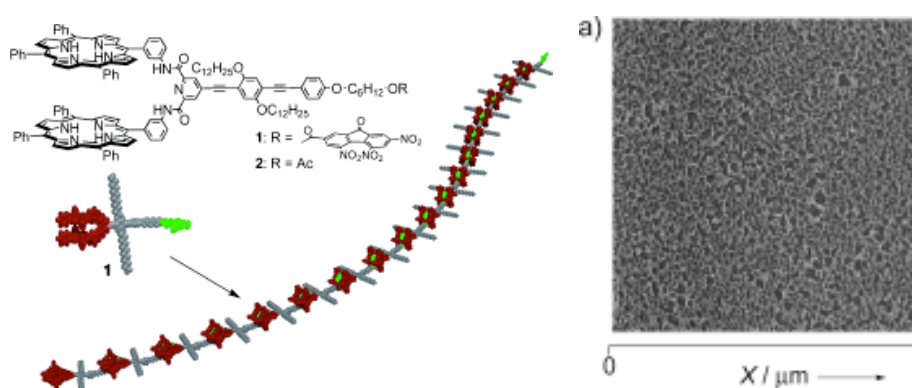


Figure 1.22 : Suprapolymères obtenus par reconnaissance via interactions π d'une fluorénone par une pince de porphyrines : a) image AFM de **1** (récepteur + substrat).⁵⁶

Il est nécessaire de pouvoir garder un contrôle externe sur l'assemblage d'un système. Le principe d'association ne suffit pas toujours à bien déterminer la morphologie des assemblages. Plusieurs manières d'emmener les assemblages là où on le désire sont envisageables :

⁵⁶ Haino, T.; Watanabe, A.; Hirao, T.; Ikeda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1473.

- Utilisation de sites d'ancrage :

Afin de diriger la croissance de fils moléculaires de bis(imidazolyl)porphyrines, le groupe de Kobuke a utilisé une surface de mica fonctionnalisée de nanoparticules d'or préalablement greffées avec des imidazolylporphyrines. Ces dernières servent de site d'ancrage pour les extrémités des oligomères et dirigent la croissance suivant le processus déjà évoqué figure 1.11 entre deux nanoparticules d'or (fig. 1.23).⁵⁷ La logique voudrait que deux points soient liés par une ligne droite. L'inflexion très nette entre les assemblages linéaires greffés sur deux nanoparticules proches montrent que, soit le principe des assemblages n'est pas assez précis pour que les fils soient linéaires entre deux nanoparticules, soit le système n'est pas en équilibre et la réparation de défauts est inefficace. Ces recherches restent intéressantes d'un point de vue application puisque les oligomères de porphyrines peuvent être de bons candidats pour la conduction d'électronique.^{47,58}

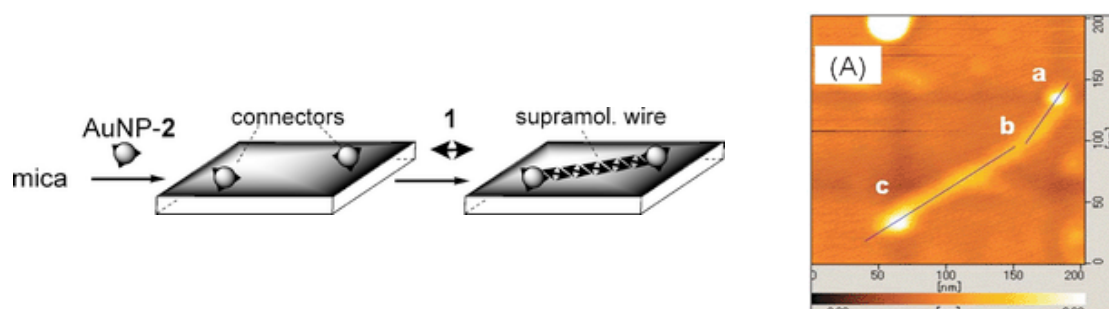


Figure 1.23 : Croissance d'oligomères (1) de coordination dirigée entre deux nanoparticules (AuNP-2) : principe et image AFM.⁵⁷

- Utilisation du caractère dynamique des espèces:

Pour obtenir des édifices rectilignes, il faut soit un assemblage très précis n'autorisant pas de défauts lors de l'assemblage, soit un système suffisamment dynamique pour permettre à la thermodynamique de corriger les erreurs. Un exemple déjà cité de Wasielewski (fig. 1.15) montre la possibilité de contrôler la taille des agrégats grâce à la multiplication des molécules impliquées dans l'empilement π . Cette multiplication permet d'augmenter le contrôle morphologique de l'édifice final conduisant à des édifices de tailles moyennes identiques.⁴⁶ Le caractère dynamique du système permet ici aux agrégats de s'homogénéiser en taille.

⁵⁷ Satake, A.; Fujita, M.; Kurimoto, Y.; Kobuke, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 1231.

⁵⁸ Yeats, A.; Schwab, A.; Massare, B.; Johnston, D.; Johnson, A.; De Paula, J.; Smith, W. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 2170.

Toujours en tirant profit du caractère dynamique des assemblages, cette fois avec de la coordination, le groupe de Nolte a synthétisé des molécules en forme de disque contenant six unités porphyriniques métallées liées à un cœur benzénique (fig. 1.24).⁵⁹ La structure des assemblages sans ligand intercalant est déterminée par empilement π des unités porphyriniques. En ajoutant un ligand, la structure de l'assemblage est améliorée en agrégats linéaires de porphyrines mis en évidence par imagerie STM (fig. 1.24 à gauche).

L'arrangement des édifices est dicté par l'intercalation de 1,4-diaza(2,2,2)bicyclooctane (DABCO). La coordination de ce dernier impose aux porphyrines de se positionner sur la tranche par rapport à la surface dans les assemblages. En utilisant de la 4,4'-bipyridine (BIPY), la morphologie des assemblages est différente. Les porphyrines se disposent face à la surface, de manière à former une monocouche (fig. 1.24 à droite).⁶⁰ On notera que la présence de la surface n'est pas anodine dans la morphologie finale des assemblages qui reste modulable au sein du dépôt, suggérant que la surface de dépôt est un paramètre à prendre en compte dans la programmation des assemblages.

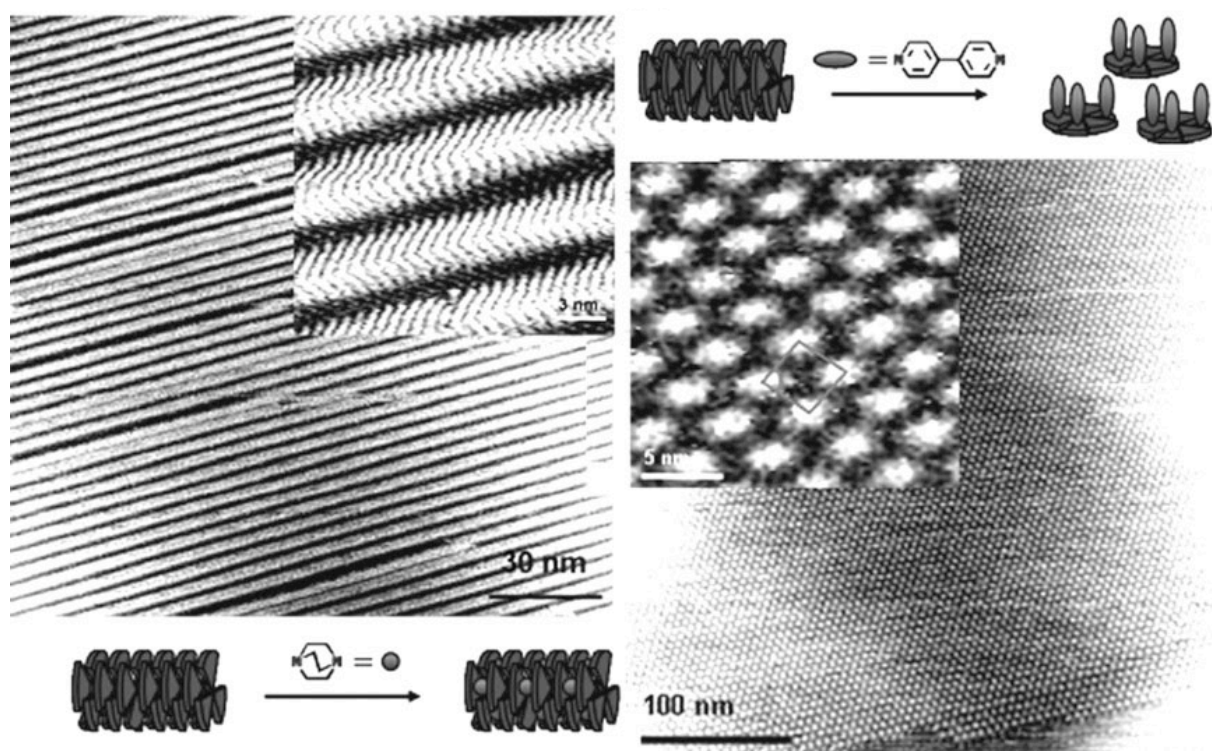


Figure 1.24 : Images STM des hexamères de porphyrines de zinc : à gauche, morphologie de l'assemblage avec du DABCO ; à droite, morphologie avec de la BIPY.⁶⁰

⁵⁹ Elemans, J. A. A. W.; Lensen, M. C.; Gerritsen, H. W, Van Kempen, H.; Speller, S.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 2070.

⁶⁰ Lensen, M. C.; Van Dingenen, S.; Elemans, J. A. A. W.; Dijkstra, H.; Van Klink, G.; Van Koten, G.; Gerritsen, H. W, Speller, S.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. *Chem. Commun.* **2004**, 762.

- *Dépôt par évaporation :*

L'utilisation de techniques physiques peut aussi servir à contrôler la croissance d'édifices supramoléculaires. Le groupe de Wan a obtenu des bâtonnets d'octaéthylporphyrine de zinc (ZnOEP) par évaporation (PVD : physical vapor deposition) (fig. 1.25 a et b).⁶¹ Cette méthode de croissance permet un très bon contrôle de la morphologie des bâtonnets, cette fois-ci très peu dépendante de la surface de dépôt. Des transistors à effet de champ ont été élaborés à partir d'un seul de ces bâtonnets (fig. 1.25c).

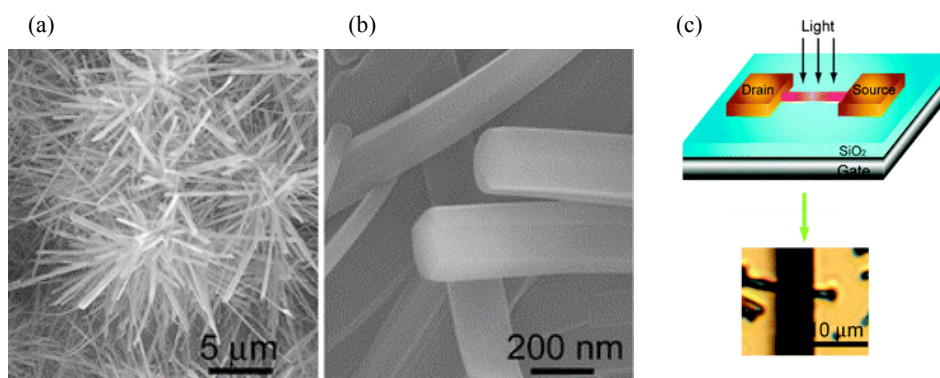


Figure 1.25 : a) et b) photographies des bâtonnets de ZnOEP observés par « scanning electron microscopy », c) schéma du transistor à effet de champ et image AFM de ce dernier.⁶¹

Comme dans le cas des nanobâtonnets de porphyrines tétraphényle sulfonate décrits par W. Smith, l'intensité lumineuse incidente permet de contrôler l'intensité du courant en sortie de dispositif car elle module la conductivité du bâtonnet. Elle donne ainsi sa fonction de transistor au dispositif.

- *Utilisation de la surface de dépôt :*

Les progrès accomplis ces dix dernières années dans le domaine des microscopies à champ proche permettant l'observation d'objets à l'échelle moléculaire sont un des moteurs de l'évolution des recherches dans le domaine des nanotechnologies. De nouvelles perspectives sont apparues où la surface passe du statut de spectateur à celui d'acteur.^{35,36} Parmi les supports les plus souvent utilisés, on trouve le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG, surface conductrice), le mica (surface polaire isolante), mais également des surfaces métalliques d'or ou de cuivre (conductrices), les surfaces conductrices étant

⁶¹ Ji, H. X.; Hu, J. S.; Wan, L. J. *Chem. Commun.* **2008**, 2653.

indispensables à l'obtention d'images STM. Chaque type de surface propose des caractéristiques différentes, et donc des interactions différentes avec les substrats déposés. Elles sont par conséquent susceptibles de jouer plusieurs rôles, comme illustré dans les quelques exemples suivants.

Sur une surface d'or(III), la préorganisation de tétraphénylporphyrines de mono à tétrabromées et l'activation par chauffage de la liaison C-Br conduisant à sa rupture homolytique permettent la construction de polymères de porphyrines. La formation de liaisons covalentes s'opère suite à la dimérisation de deux radicaux et la géométrie finale est dictée par la nature de la porphyrine déposée sur la surface. Une porphyrine monobromée conduit à un dimère, les porphyrines dibromées conduisent à des fils et les tétrabromées mènent à des réseaux (fig. 1.26).²⁶ La surface joue ici trois rôles. Elle permet la préorganisation du système, l'activation thermique des molécules en chauffant à des températures élevées (> 550 K), et enfin l'observation des molécules.

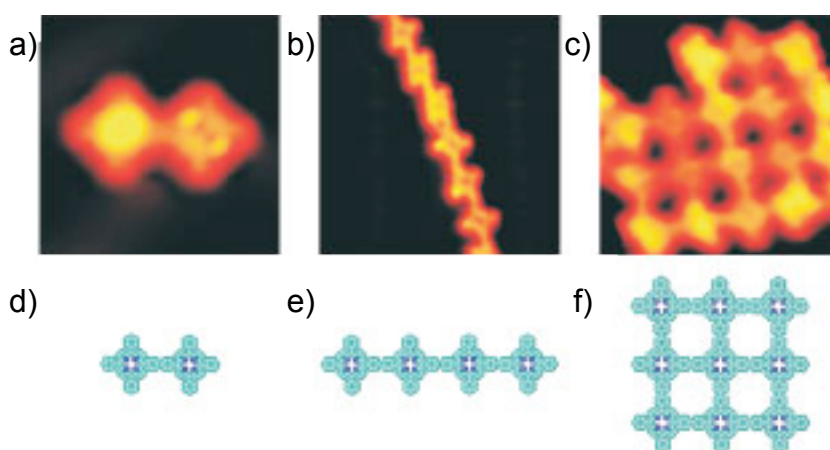


Figure 1.26 : Formation de polymères de porphyrines par activation de liaison C-Br par chauffage : a) et d), formation de dimères (1 Br) ; b) et e), formation de fils (2 Br) ; c) et f), formation de réseaux (4 Br).²⁶

Dans le même esprit, des surfaces de cuivre ont été utilisées pour former des oligomères de porphyrines et diphenylporphyrines, bases libres ou métallées, comme évoqué en début de chapitre.²⁶ La formation des oligomères le long des axes directionnels de la surface (fig. 1.27) montre que la surface joue à nouveau plusieurs rôles. Elle permet l'adsorption des porphyrines et l'activation des liaisons C-H par

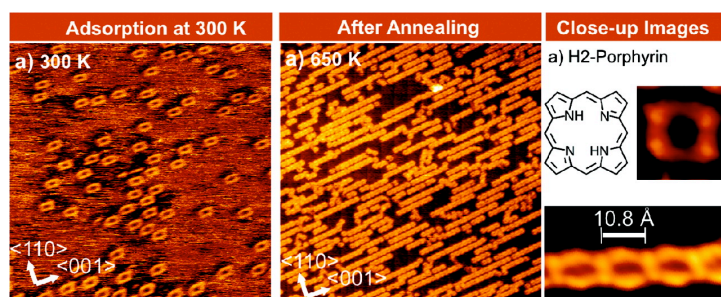


Figure 1.27 : Formation de polymères de coordination sur surface de cuivre par activation de liaisons C-H.²⁷

chauffage (650 K). Elle sert de source d'atomes de cuivre qui vont servir à la coordination et elle favorise l'orientation des polymères suivant des directions cristallines. Cette méthode permet néanmoins quelques défauts car le nombre et la localisation des liaisons C-H (*meso* ou β -pyrrolique) impliquées peut varier.

Plusieurs méthodes peuvent donc être utilisées pour diriger un assemblage supramoléculaire. Néanmoins, si la méthode utilisée n'est pas assez directive, ou que les interactions responsables de l'assemblage ne sont pas assez précises, la morphologie finale sera impactée. D'une manière générale, on peut tout de même constater que dans chacun des exemples ci-dessus, plus on multiplie les interactions mises en jeu pour l'assemblage, plus la géométrie finale de l'édifice est précise.

4/ Porphyrine superstructurée à anse phénanthroline et état de l'art du laboratoire

Dans la dernière décennie, une porphyrine à anse phénanthroline (Porphen) (fig. 1.28) s'est positionnée au centre des activités du laboratoire. Les rendements de cyclisation de cette porphyrine sont remarquablement bons pour ce type de réaction (de l'ordre de 70%), la rendant disponible à l'échelle du gramme.⁶² L'utilisation d'imidazoles non *N*-substitués comme ligand exogène du composé zingué a révélé une coordination spécifique au sein de la cavité entre la porphyrine et l'anse phénanthroline avec une constante d'association de l'ordre de 10^6 M^{-1} dans le dichlorométhane.^{63,64,65} Une liaison de coordination, une liaison hydrogène bifurquée et l'empilement π sont responsables de cette forte association géométriquement bien définie.

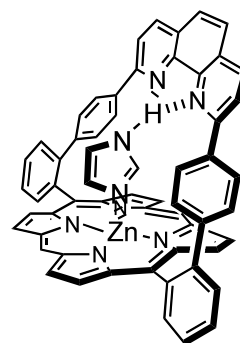


Figure 1.28 : Complexe d'inclusion Porphen + imidazole.⁶⁵

Cette reconnaissance très spécifique a motivé la synthèse de dyades donneur-accepteur associant un donneur, Porphen de zinc, et un accepteur, porphyrine base libre fonctionnalisée par un bras imidazole.⁶⁶ L'efficacité, tant en terme d'association qu'en terme de transfert

⁶² Wytko, J.; Graf, E.; Weiss, J. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1015.

⁶³ Mélin, F. *Thèse de doctorat* **2005**, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

⁶⁴ Lo, M. *Thèse de doctorat* **2009**, Université de Strasbourg, Strasbourg.

⁶⁵ Froidevaux, J.; Ochsenbein, P.; Bonin, M.; Schenk, K.; Maltese, P.; Gisselbrecht, J. P.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12362.

⁶⁶ Paul, D.; Wytko, J.; Koepf, M.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3699.

d'énergie de ces dyades a motivé la synthèse d'une série de Porphens auto-complémentaires fonctionnalisées par un bras imidazole (fig. 1.29).^{67,68} En solution, la formation de dimères est observée avec une constante de dimérisation de 10^9 M^{-1} ,⁶⁹ et l'observation AFM des assemblages sur une surface de mica confirme la nature des objets formés en solution.

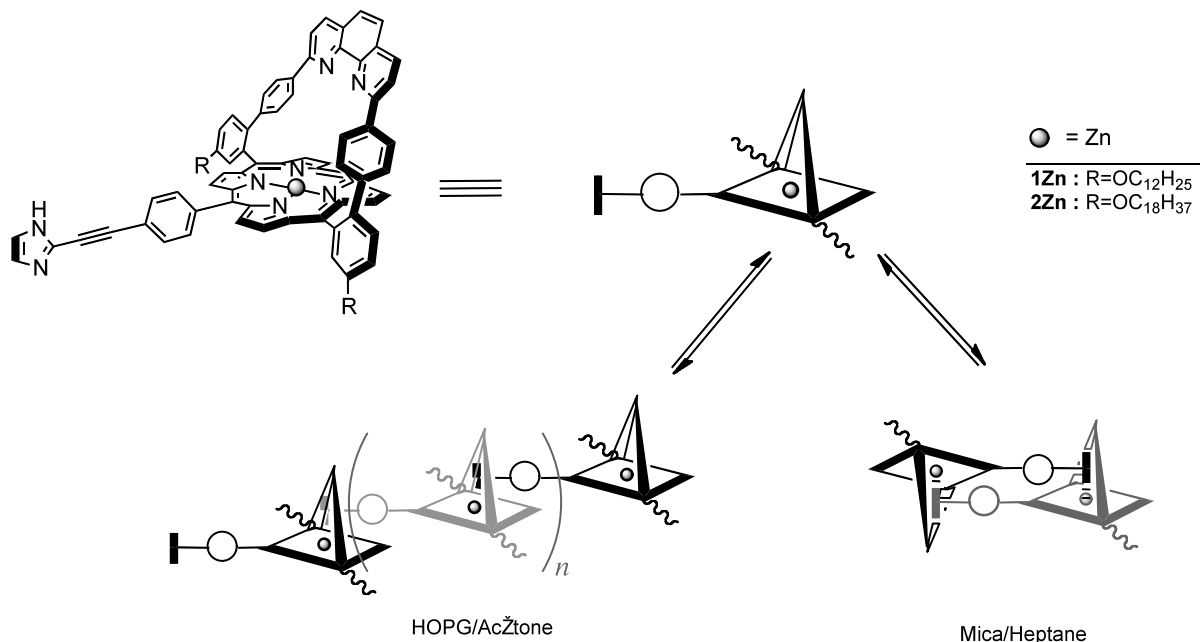


Figure 1.29 : Porphyrines pour l'auto-assemblage en fils moléculaires ainsi que le comportement du système en fonction de la surface dépôt et du solvant.⁶⁸

En raison de la présence de chaînes grasses latérales, des assemblages linéaires ont été observés par AFM lors de dépôts sur HOPG. Dans ce cas, les interactions apolaires développées entre les chaînes et la surface de HOPG permettent la croissance de fils moléculaires au sein d'un film de solvant après adsorption de monomères sur la surface.

5/ Objectifs :

Les travaux antérieurs du laboratoire ont confirmé le potentiel de la reconnaissance sélective d'imidazoles comme méthode d'assemblage. Ces études ont également mis en évidence le caractère dominant de l'association en dimères et l'influence des chaînes latérales sur le choix de la surface de dépôt. Les paramètres structuraux pouvant être variés de manière indépendante sont identifiés figure 1.30.

⁶⁷ Leray, I.; Valeur, B.; Regnier, E.; Boudon, C.; Paul, D.; Wytko, J.; Weiss, J. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 280.

⁶⁸ Koepf, M. *Thèse de doctorat* Université Louis Pasteur, Strasbourg.

⁶⁹ Koepf, M.; Wytko, J. A.; Bucher, J. P.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9994.

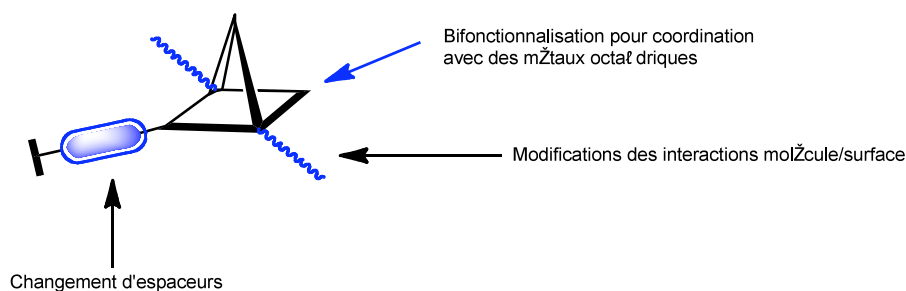


Figure 1.30 : Variations structurales envisagées sur un motif complémentaire.

- Les chaînes latérales : Responsables des interactions structurantes secondaires, un changement de leur taille ou de leur nature (hydrophile ou hydrophobe) doit permettre de conserver l'association en fils sur différents supports solides.

- Le bras imidazole : Il est responsable de l'interaction d'assemblage principale. Des modifications de sa longueur ou de son orientation introduisent un changement majeur d'au moins un paramètre et, par conséquent, la « programmation » de l'assemblage.

- L'architecture porphyrine à anse phénanthroline : Responsable de la reconnaissance d'imidazole au sein de la cavité entre la porphyrine et la phénanthroline, cette partie n'est pas modifiable.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence de modifications structurales fines des molécules sur le comportement en solution et la morphologie des objets formés sur des surfaces. Le chapitre 2 présentera la synthèse des différents composés obtenus pendant ce doctorat dans le but de répondre à ces objectifs. Le chapitre 3 concernera les études de ces molécules en solution. Enfin, le chapitre 4 présentera l'observation des fils moléculaires obtenus sur surface ainsi que les différentes exploitations envisagées pour valoriser l'intérêt de ces édifices supramoléculaires.

CHAPITRE 2 :

SYNTHÈSE

1/ Introduction	35
1.1/ Ajustement des interactions secondaires : modification des chaînes latérales	35
1.2/ Ajustement de l'interaction principale : longueur, nombre, et orientation	37
2/ Synthèse des plateformes porphyrines à anse phénanthroline	40
2.1/ Synthèse de la Porphén	40
2.2/ Introduction des chaînes latérales et bromation	41
2.2.2/ Bromation	42
2.2.3/ Introduction des chaînes polaires	43
3/ Synthèse des porphyrines à espaceur court	44
3.1/ Molécules cibles	44
3.2/ Synthèse du 2-éthynylimidazole : choix de la méthode de Bestmann	44
3.3/ Synthèse des monomères à espaceur éthynyle	46
4/ Synthèse des porphyrines à espaceur long	47
4.1/ Molécules cibles	47
4.2/ Synthèse du bras imidazole phényléthynyle	47
4.3/ Couplage de Suzuki et métallation	50
4.4/ Double couplage de Suzuki pour la bisfonctionnalisation	51
5/ Synthèse de la porphyrine à espaceur coudé	52
6/ Conclusion	53

CHAPITRE 2 :

SYNTHÈSE

1/ Introduction

Comme nous venons de le voir, deux paramètres déterminants dans la morphologie des assemblages observés sur surface ont été identifiés dans les travaux antérieurs du laboratoire. Les objectifs principaux de ce travail ont donc été les modifications permettant d'élargir le choix des surfaces de dépôt par la modification des chaînes latérales ainsi que la modification du bras imidazole afin de diminuer l'importance de la dimérisation. Ce travail a été complété par des modifications destinées à développer certaines extensions du concept même de l'assemblage via la reconnaissance d'imidazoles.

La modulation des interactions secondaires pour mieux contrôler l'adsorption et la mobilité des porphyrines à anse sur différentes surfaces de dépôt sera abordée en début de chapitre. Les choix de chaînes latérales polaires ou apolaires introduites sur les porphyrines à anse seront justifiés et leur mise en œuvre sera présentée. La modification de l'interaction principale responsable de l'assemblage (reconnaissance d'imidazole) sera ensuite détaillée au travers de la synthèse de porphyrines possédant un espaceur plus court. Enfin, en ayant pour cible une extension plus conceptuelle de l'assemblage, sans changer la nature de l'interaction principale mais en modifiant le nombre, une porphyrine portant deux bras imidazoles a été préparée, destinée à l'utilisation des deux sites de coordination d'un métal octaédrique au cœur de la porphyrine. Pour en terminer avec les variations autour de l'interaction principale, un espaceur coudé a été introduit pour diriger l'assemblage vers des objets discrets.

1.1/ Ajustement des interactions secondaires : modification des chaînes latérales

De manière peut-être contre-intuitive, le choix des chaînes latérales doit être effectué en amont du reste de la synthèse. Contrairement à un noyau imidazole ou à une fonction éthyne sensible, les chaînes latérales sont inertes vis-à-vis d'une majorité de conditions de réaction. Elles sont généralement introduites dans les premières étapes de synthèses,^{24,49,57,70} augmentant par la même occasion la solubilité des porphyrines dans les solvants organiques usuels, facilitant leur manipulation.

⁷⁰ Tsuda, A.; Hu, H. F.; Tanaka, R.; Aida, T. *Angew. Chem. Int.* **2005**, *44*, 4884.

La figure 2.1 illustre le principe de la formation des fils assistée par la surface ainsi que les couples chaînes latérales-surface développant des interactions stabilisantes utilisées.

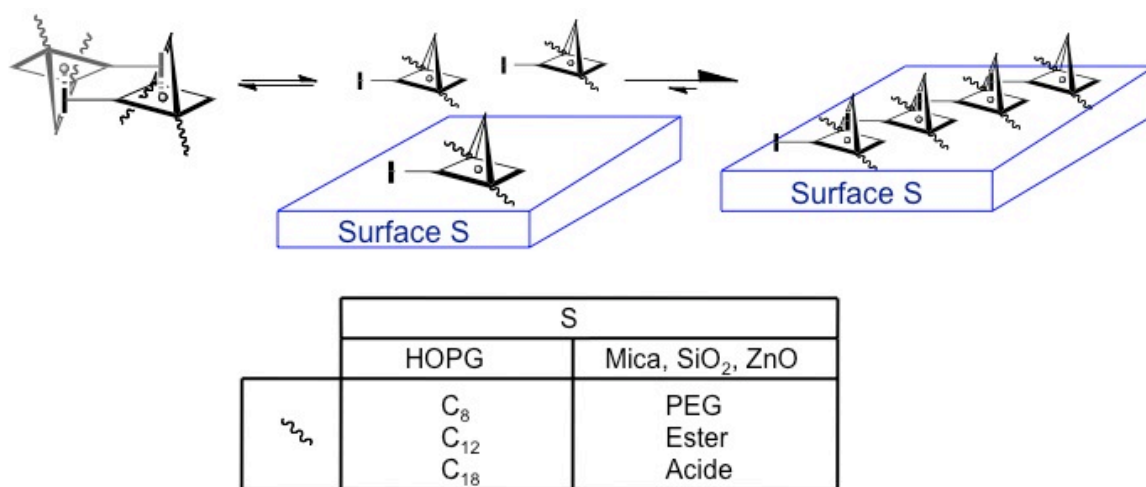


Figure 2.1 : Principe de formation de fils moléculaires assistée par la surface, et couples chaînes latérales-surface développant des interactions stabilisantes utilisées.

- Choix des chaînes apolaires

Les chaînes latérales C₁₂ et C₁₈ ont un rôle prépondérant dans la formation des fils de **1Zn** et **2Zn** sur HOPG. L'étude des images AFM de **1Zn** et de **2Zn** a en particulier révélé que la taille des chaînes latérales influençait la taille des oligomères sur la surface. Les chaînes C₁₂ permettent plus de mobilité sur la surface que les chaînes C₁₈ générant des oligomères plus longs. Afin d'être en mesure de rationaliser l'effet de la taille des chaînes sur la longueur des fils, la préparation de l'analogue en C₈ a été entreprise pour vérifier que la réduction supplémentaire de la taille de la chaîne continue de favoriser la croissance des fils. Par ailleurs, des travaux récents du groupe d'Anderson ont établi que les chaînes C₈ sont de taille optimale pour l'adsorption d'hexamères de porphyrine sur des nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT)⁷¹ car les chaînes alkyles plus longues peuvent introduire du désordre lors de l'appariement. La fonctionnalisation des Porphens par des chaînes C₈ pourrait donc avoir un double usage : l'augmentation de la longueur des fils formés et l'étude de l'enrobage de nanotubes de carbones par des fils de porphyrines.

⁷¹ Sprafke, J. K.; Stranks, S. D.; Warner, J. W.; Nicholas, R. J.; Anderson, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1.

- Choix de chaînes polaires

La formation, pour l'instant exclusive, des fils de porphyrines sur HOPG hypothèque toute mesure de conductivité. Afin d'explorer les propriétés électroniques des fils moléculaires, il est nécessaire de pouvoir les étudier sur des surfaces isolantes comme du mica ou SiO₂. Bien que semi-conducteurs, les bâtonnets de ZnO font également partie de la liste des supports ciblés en vue de l'étude l'adsorption de porphyrines à leur surface. Pour développer des interactions stabilisantes avec ces surfaces, des groupements polaires type polyéthylène glycol (PEG), esters, acides carboxyliques, ou espèces ioniques sont généralement utilisés.^{10,11,72} Les chaînes PEG ont été sélectionnées car, en plus de développer des interactions favorables avec le mica et ZnO, elles sont également compatibles avec le dépôt sur HOPG, et solubilisent les molécules dans les solvants organiques usuels. La fonctionnalisation de la Porphén par des fonctions acides carboxyliques a également été entreprise car cette fonction est idéale pour la fixation de porphyrines sur ZnO.

1.2/ Ajustement de l'interaction principale : longueur, nombre, et orientation

L'interaction principale de l'assemblage peut-être modulée par l'utilisation de bras imidazoles de nature différente. Les objectifs fixés incluent trois modifications ayant des motivations différentes : la longueur de l'espaceur, leur nombre, et son orientation.

- Longueur de l'espaceur

La contrainte majeure de **1Zn** et **2Zn** est leur tendance à la dimérisation. En solution faiblement diluées ($[C] > 10^{-5} \text{ M}$) dans le dichlorométhane, la constante d'association d'un noyau imidazole (simulant l'association d'une porphyrine avec un bras imidazole) dans l'anse phénanthroline est de l'ordre de 10^6 M^{-1} .⁶⁵ En comparaison, la constante de dimérisation des composés **1Zn** ou **2Zn** est de l'ordre de 10^9 M^{-1} ce qui entraîne la présence majoritaire du dimère dans le même domaine de concentration. Dans le cas de solutions très diluées ($[C] < 10^{-6} \text{ M}$) une proportion non négligeable de monomère reste présente. Les interactions stabilisantes des chaînes latérales des composants individuels avec la surface du HOPG sont

⁷² a) Saarenpää, H.; Sariola-Leikas, E.; Pyymäki Perros, A.; Kontio, J. M.; Efimov, A.; Hayashi, H.; Lipsanen, H.; Imahori, H.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. *J. Phys Chem.* **2012**, *116*, 2336, et b) Lai C.H.; Lee W. F.; Wu I. C.; Kang C. C.; Chen D. Y.; Chen L. J.; Chou P. T. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7284.

en mesure de modifier les paramètres thermodynamiques du processus d'assemblage et des équilibres impliqués.⁶⁹ Quelques monomères en solution vont s'adsorber sur la surface, disparaissant de l'équilibre en solution, déplaçant ainsi ce dernier vers la formation du monomère. La formation des fils dépend par la suite de la mobilité des espèces en surface comme décrit précédemment, mais la condition principale pour que l'assemblage désiré puisse avoir lieu reste la présence de monomère dans le milieu.

L'introduction d'un espaceur court a été motivée par la volonté de déstabiliser la forme dimérique au profit du monomère. D'après les précédentes études sur les dyades,⁶⁷ il est établi que la constante d'association entre une Porphén de zinc et une porphyrine base libre avec un bras court d'éthynylimidazole est moins forte qu'avec l'espaceur phényléthyne de **1Zn** et **2Zn** (respectivement 10^5 M^{-1} contre 10^6 M^{-1}). Des contacts entre les protons β -pyrroliques de la porphyrine "substrat" et les protons du phényle de l'anse phénanthroline "récepteur" ont été observés en RMN bidimensionnelle et suggèrent de la gêne stérique lors de la complexation.⁶⁶

L'hypothèse de travail est la multiplication de cette gêne stérique lors de la formation d'un dimère. À terme, la réduction de la tendance à la dimérisation devrait permettre de rendre la coexistence des différents assemblages plus dynamique, et augmenter la chance d'association en fils sur des surfaces via l'influence de cette dernière, voire déjà observer la formation de fils en solution (fig. 2.2). Les porphyrines préparées comportent par conséquent le connecteur le plus court possible, soit une fonction éthyne entre la porphyrine et l'imidazole.

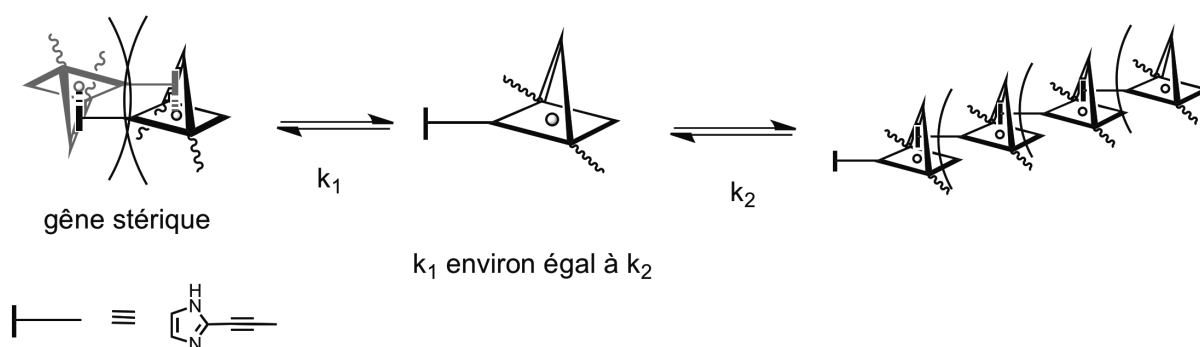


Figure 2.2 : Dynamique d'assemblage avec l'espaceur court.

L'utilisation de l'espaceur long s'est résumée principalement à compléter la série de composés préparés antérieurement au laboratoire en y introduisant une amélioration synthétique profitable à l'ensemble de l'activité fils de porphyrines.

-Nombre des substituants imidazole

Le principe d'association d'une porphyrine avec deux bras imidazoles et un métal à géométrie de coordination octaédrique est unique : chaque porphyrine possède deux imidazoles, et deux sites de coordination sur le métal. Comme pour la formation de dimères, deux coordinations interviennent lors de l'assemblage (fig. 2.3).^{39,44} En considérant qu'aucune autre solution n'est permise, l'espaceur long, phényléthynyle, offrant la meilleure constante d'association convient le mieux.

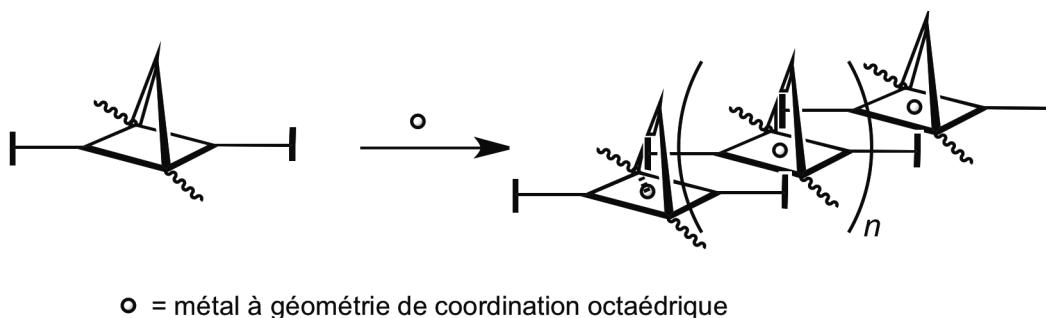


Figure 2.3 : Principe d'assemblage des Porphens doublement fonctionnalisées par un bras imidazole.

La formation de ces assemblages offre l'avantage de s'affranchir de l'assistance de la surface, les chaînes latérales contribuant simplement à améliorer la solubilité de l'ensemble. Les chaînes en C₈ ont été sélectionnées car elles permettent des purifications plus simples des intermédiaires réactionnels en évitant une polarité majoritairement gouvernée par les chaînes latérales.

-Orientation de l'espaceur

Comme évoquée dans le premier chapitre, la synthèse d'édifices cycliques covalents ou auto-organisés a déjà fait l'objet de travaux, notamment par les groupes d'Osuka et de Kobuke.^{54,55} Dans le cas d'édifices auto-assemblés, un angle est introduit au sein du motif itératif afin de donner la forme cyclique à l'édifice. Ce sont en général des phényles substitués en *meta*,^{54,73} ou des dérivés de fluorène⁷⁴ qui sont utilisés pour générer l'angle dans la séparation entre deux motifs auto-complémentaires. Le nombre de molécules impliquées dans

⁷³ Ambroise, A.; Li, J.; Yu, Y.; Lindsey, J. S. *Org. Lett.* **2000**, *17*, 2563.

⁷⁴ Raymond, J.; Bhaskar, A.; Goodson, T.; Makiuchi, N.; Ogawa, K.; Kobuke, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17212.

ces assemblages est fonction de l'angle puisque afin d'obtenir un cycle, la somme angulaire doit être de 360° .

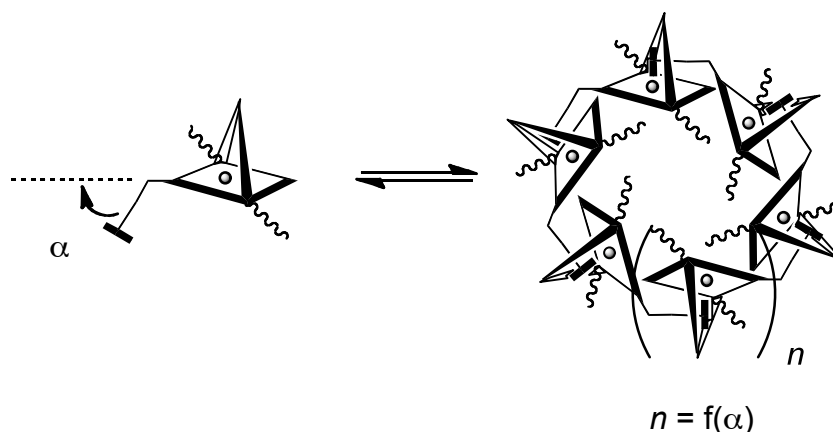


Figure 2.4 : Principe de l'auto-assemblage d'édifices cycliques à partir de Porphen.

Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser un phényle pour des raisons stratégiques évidentes. En positionnant l'éthynyle en position *meta* par rapport à la porphyrine (ce qui induit un angle de 60° entre le plan de la porphyrine et la direction du bras imidazole), on obtient un espaceur coudé en s'inspirant de la stratégie de synthèse de son analogue droit (fig. 2.4). Là encore, les chaînes C_8 ont été sélectionnées ; elles apportent suffisamment de solubilité et sont celles qui risquent de moins perturber l'assemblage.

2/ Synthèse des plateformes porphyrines à anse phénanthroline

2.1/ Synthèse de la Porphen

La Porphen⁶² **5** est la molécule de base à partir de laquelle toutes les molécules cibles sont synthétisées. Elle est obtenue par condensation en milieu acide dilué de deux équivalents de dipyrrométhane **3**⁷⁵ sur un dialdéhyde **4**⁷⁶ comportant la structure phénanthroline (schéma 2.1). La cyclisation de cette porphyrine superstructurée se fait avec des rendements exceptionnels pour ce type de structures, de l'ordre de 70%, ce qui permet de la produire à l'échelle de plusieurs grammes. On dispose ainsi d'une plateforme de départ vers les différentes synthèses des molécules cibles à grande échelle. Les fonctions phénols masquées

⁷⁵ Wang, Q.; Bruce, W. D. *Synlett*. **1972**, 3769.

⁷⁶ Koepf, M.; Melin, F.; Jaillard, J.; Weiss, J. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 139.

pourront, après déprotection, servir de nucléophile en vue de l'introduction des chaînes latérales.

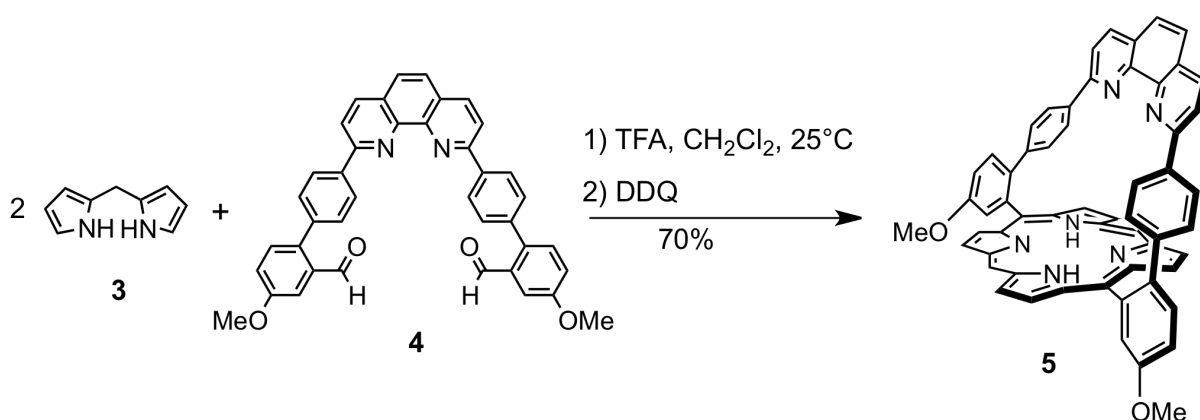


Schéma 2.1 : Synthèse de la diméthoxy Porphén 5.^{75,76}

2.2/ Introduction des chaînes latérales et bromation

2.2.1/ Introduction des chaînes alkyles

L'introduction des chaînes grasses se fait par substitution nucléophile du carbone portant le groupement partant sur l'agent alkylant par les fonctions phénol, préalablement déprotégées par action d'un excès de BBr₃ en milieu anhydre sur la Porphén 5 (schéma 2.2).⁷⁶

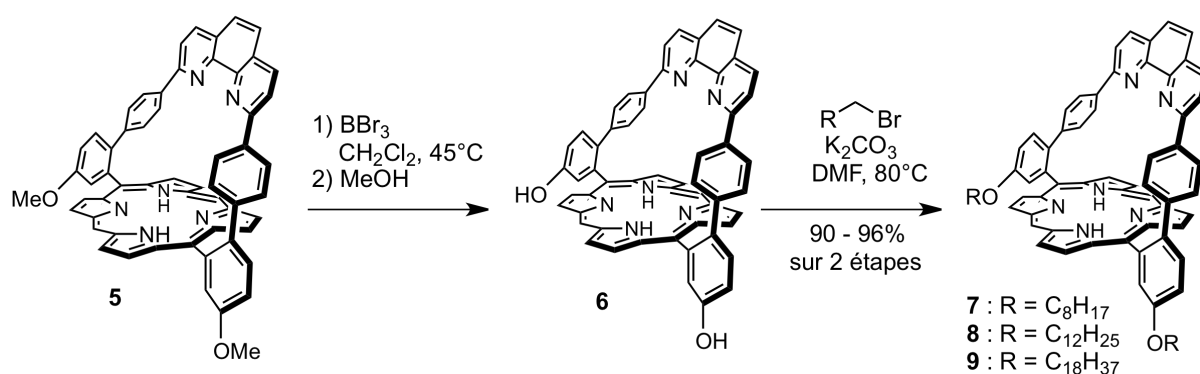


Schéma 2.2 : Déprotection des phénols et introduction des chaînes alkyles.⁷⁶

La présence des deux fonctions alcool rend le produit de déprotection 6 particulièrement insoluble. Afin d'éviter des pertes inutiles avec une purification compliquée, on réalise l'alkylation sans purifier l'intermédiaire 6. La substitution nucléophile est opérée en milieu basique dans la DMF avec un gros excès de bromure d'alkyle (10 équivalents par fonction alcool). Les rendements calculés pour ces deux étapes sont compris entre 90 et 96%.

Cette voie de synthèse permet l'accès aux porphyrines substituées par des chaînes latérales en C₈, C₁₂ et C₁₈ (respectivement **7**, **8**, **9**).

2.2.2/ Bromation

La fonctionnalisation du squelette Porphén pour l'introduction du motif imidazole nécessite la fonctionnalisation d'une ou des deux positions *meso* libres. Des conditions de bromation électrophile utilisant la *N*-bromosuccinimide décrites dans la littérature⁷⁷ et adaptées à nos molécules permettent d'obtenir, avec une sélectivité relative (statistique), des Porphénos mono ou dibromés en position *meso*.^{78a} Ces conditions, mises au point originellement sur des porphyrines sans anse, se sont révélées moyennement satisfaisantes avec la Porphén base libre, donnant des rendements de l'ordre de 45%. La présence d'un sous-produit β -bromé en quantité non négligeable (15 - 20%) rend la purification délicate car ce dernier co-élue avec le produit monobromé en *meso*. La bromation en position β a été limitée grâce à l'utilisation de zinc qui augmente la régiosélectivité de la réaction en *més*o (schéma 2.3).^{78b} Après la démetallation en milieu acide trifluoroacétique, et malgré l'utilisation de moins d'un équivalent de NBS, on obtient un mélange statistique de produits bromés en position *meso* uniquement : 55-65% du produit monobromé (**10-12**), 20-25% de celui dibromé (**13-15**) et le produit de départ.

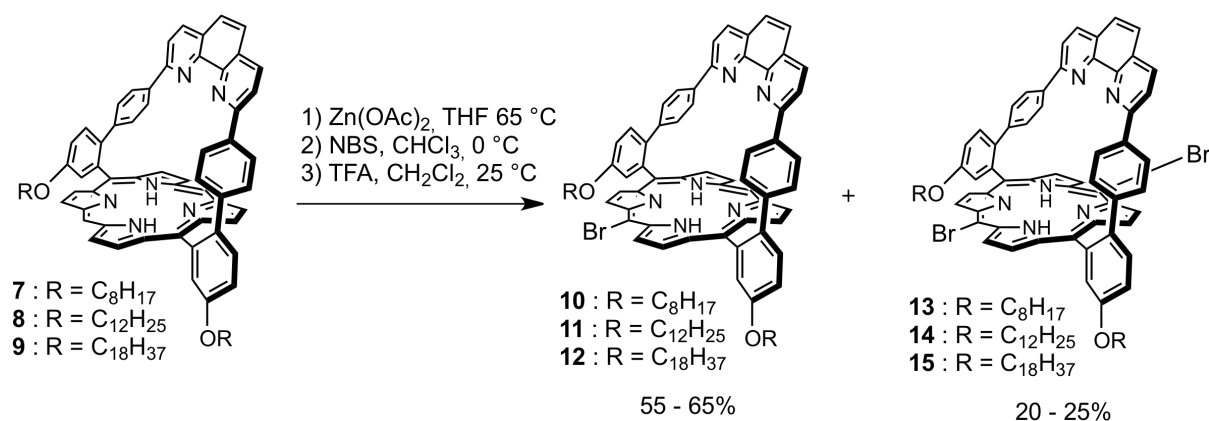


Schéma 2.3 : Bromation de la Porphén.⁷⁸

⁷⁷ Nudy, L.; Hutchinson, H.; Schieber, C.; Longo, F. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2359.

⁷⁸ a) Melin, F.; Choua, S.; Bernard, M.; Turek, P.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10750, b) Catalano, M.; Crossley, M.; King, H., L., G. *J. Chem. Soc.*, **1984**, 1535.

2.2.3/ Introduction des chaînes polaires

La purification des produits de bromation repose normalement sur la faible différence de polarité entre les produits monobromés et dibromés. Après l'alkylation avec les chaînes PEG, les porphyrines sont tellement polaires que la différence de polarité entre le produit bromé et le produit dibromé n'est plus suffisante pour permettre la séparation. Il faut réaliser les étapes dans l'ordre inverse en commençant d'abord par effectuer la bromation, puis la déprotection, et enfin l'alkylation (schéma 2.4). Pour introduire les chaînes PEG, on utilise le tosylate de triéthylèneglycol monométhyléther **18** comme agent alkylant pour obtenir **19**.

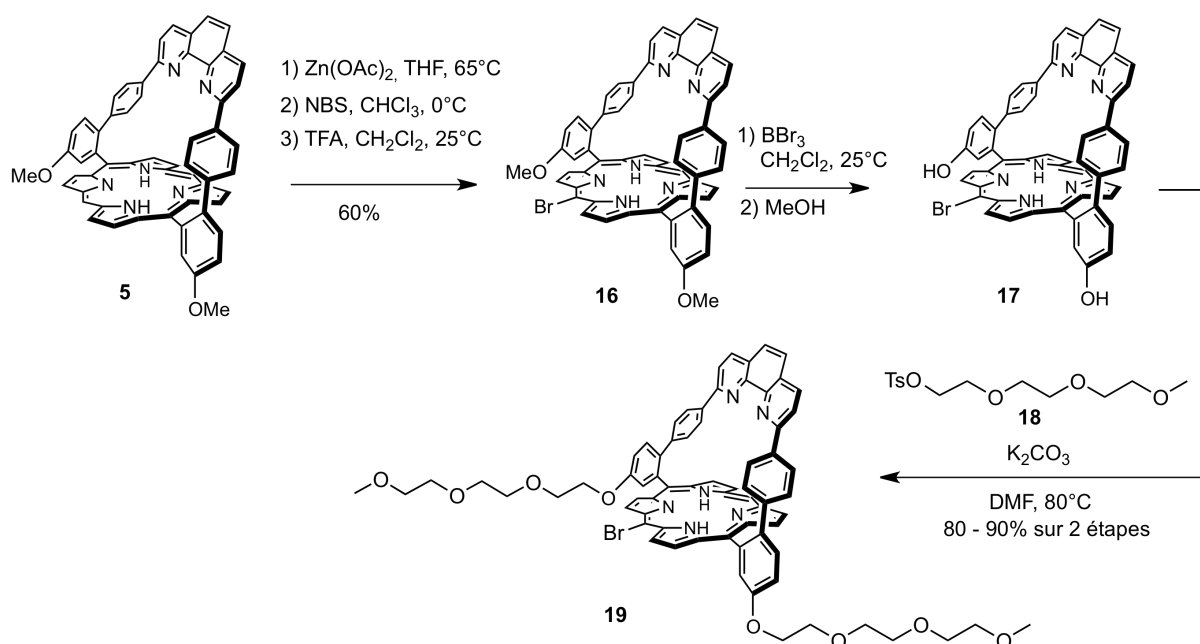


Schéma 2.4 : Bromation et introduction des chaînes PEG.

La fonctionnalisation de porphyrines par des chaînes à terminaison ester ou acide carboxylique n'avait encore jamais été réalisée au laboratoire. De manière à tester l'affinité de la Porphen avec ces fonctions pour ZnO, elles ont été introduites sur des molécules non destinées à l'auto-assemblage, donc sans bras imidazole (schéma 2.5).

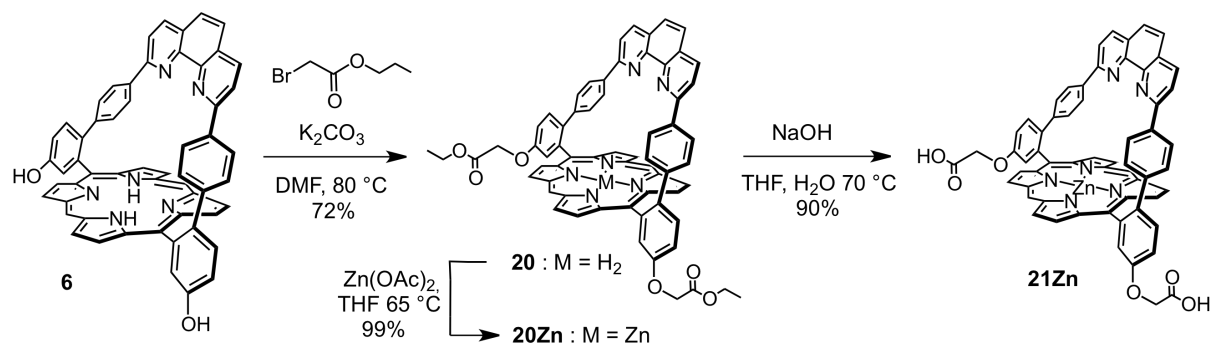


Schéma 2.5 : Fonctionnalisation de la Porphen avec des groupements ester et acide carboxylique.

Le diphénol **6** réagit en milieu basique avec un excès de 1-bromoacétate d'éthyle pour fournir le produit disubstitué avec 72% de rendement. À partir du diester **20**, le dérivé terminé par des acides carboxyliques a également été préparé. Après métallation au zinc, une double saponification en milieu NaOH aqueux conduit à la formation du dicarboxylate correspondant, qui est isolé sous la forme du diacide **21Zn** avec 90% de rendement. Le diacide est très insoluble dans les solvants organiques usuels, sauf le DMSO. Il est en revanche soluble dans l'eau.

La présence de la fonction ester peut servir à l'introduction d'une grande variété de chaînes latérales terminées par un alcool en réalisant une transestérification. Ceci ouvre la voie vers une stratégie alternative à l'alkylation d'un phénol pour introduire des chaînes latérales. Maintenant que leur synthèse a été mise au point et si les études d'adsorption sur ZnO sont concluantes, ces fonctions polaires seront utilisées sur des porphyrines fonctionnalisées pour l'auto-assemblage.

Les synthèses étaient communes jusqu'à maintenant (pour une chaîne latérale donnée). Elles divergent à présent et ont été regroupées en fonction de la nature de l'espaceur utilisé.

3/ Synthèse des porphyrines à espaceur court

3.1/ Molécules cibles

La figure 2.5 présente les molécules ciblées **22Zn-25Zn** répondant aux critères d'études définis dans l'introduction de ce chapitre concernant la réduction de la taille de l'espaceur du bras imidazole.

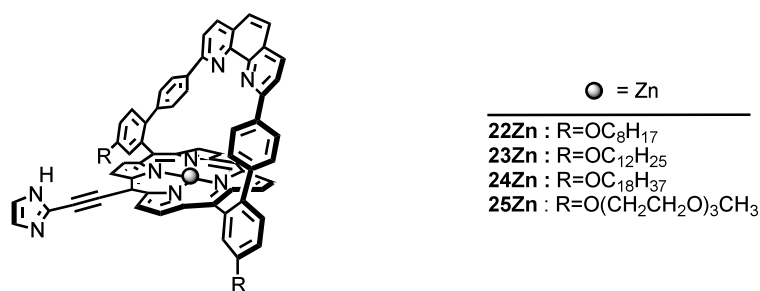


Figure 2.5 : Molécules à espaceur court ciblées.

3.2/ Synthèse du 2-éthynylimidazole : choix de la méthode de Bestmann

Les trois bras imidazoles, court (éthynyle), long (*p*-phényléthynyle) et coudé (*m*-phényléthynyle), ont pour point commun le motif 2-éthynylimidazole. Lors des premières études utilisant des connecteurs éthynyles sur les porphyrines, le 2-éthynyl-*N*-SEM-imidazole

(SEM-26) était un intermédiaire de la stratégie de synthèse de l'espaceur phényléthynyle (schéma 2.6).⁶⁹ Cette voie de synthèse est longue, les rendements sont aléatoires (notamment en raison de la faible régiosélectivité de la lithiation de l'imidazole protégé), et une étape de déprotection du groupement SEM est nécessaire après couplage.

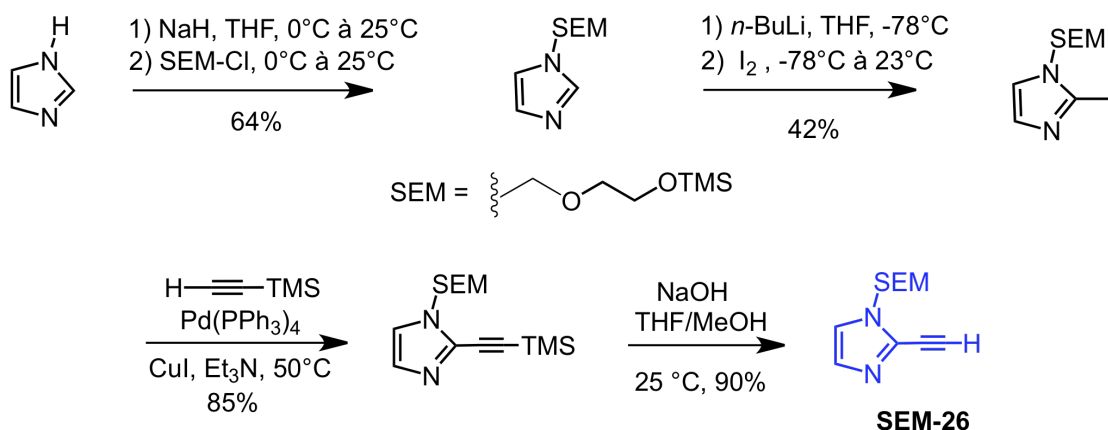


Schéma 2.6 : Ancienne synthèse du 2-éthynylimidazole protégé.⁶⁷

Une nouvelle stratégie de synthèse des bras imidazole a été développée mettant à profit le réactif de Bestmann.⁷⁹ Ce dernier est très utilisé en synthèse totale car il permet la transformation d'aldéhydes en éthyne en une seule étape en atmosphère inerte et dans des conditions douces (25 °C, K₂CO₃, MeOH).^{80,81} Dans notre cas, il permet l'accès au 2-éthynylimidazole **26** en une seule étape à partir de 2-formylimidazole commercial (schéma 2.7).⁸² L'imidazole **26** est ensuite utilisé directement pour la formation des Porphens à espaceur court, ou alors rallongé par un motif phényle (droit ou coudé).

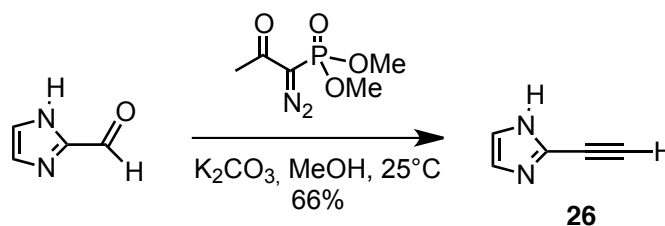


Schéma 2.7 : Utilisation du réactif de Bestmann pour la synthèse de 2-éthynylimidazole.⁸²

L'accès au 2-éthynylimidazole est facilité car on passe d'une stratégie à quatre étapes avec un rendement global de 20% à une stratégie à une seule étape avec un rendement de

⁷⁹ Roth, G.J.; Liepold, B.; Muller, S.G.; Bestmann, H.J., *Synthesis* **2004**, 1, 59.

⁸⁰ Nicolaou, K. C.; Gray, D. L. F.; Tae, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 613.

⁸¹ Trost, B. M.; Seganish, W. M.; Chung, C. K.; Amans, D., *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2948.

⁸² Codsford, N. D.; Kamenencka, T.; Roppe J. R., *U.S. Patent 20050085523*, **2005**.

66%. Par contre, l'aldéhyde de départ et le produit **26** ne sont pas séparables par chromatographie. L'imidazole n'étant pas protégé, la forte polarité commune à l'aldéhyde et à **26** permet seulement d'isoler le mélange d'imidazoles. La présence d'aldéhyde ne pose pas de problème puisqu'il est inerte dans l'étape suivante, un couplage de Sonogashira. Un autre bénéfice de cette stratégie réside dans la possibilité de se passer de groupement protecteur SEM, dont le chlorure utilisé pour la protection est cher. En plus d'augmenter l'accessibilité de **26**, cette nouvelle voie de synthèse a également ouvert la voie à une variété d'autres motifs pour connecter la porphyrine et l'imidazole.

3.3/ Synthèse des monomères à espaceur éthynyle

La synthèse des molécules cibles à espaceur court s'achève par le couplage du 2-éthynylimidazole **26** sur les différentes monobromo-Porphens, puis la métallation au zinc des porphyrines (schéma 2.8). L'introduction du bras imidazole se fait par couplage de Sonogashira en absence de cuivre^{83,84} afin d'éviter la métallation de la porphyrine par du cuivre. Cette réaction donne de bons rendements dans le cas des porphyrines à chaînes alkyles (80–90%), en revanche, la purification difficile de la porphyrine à chaînes glycol entraîne des rendements moins bons (65%). La métallation au zinc de ces porphyrines base libre fournit les molécules cibles **22Zn**, **23Zn**, **24Zn**, et **25Zn**.

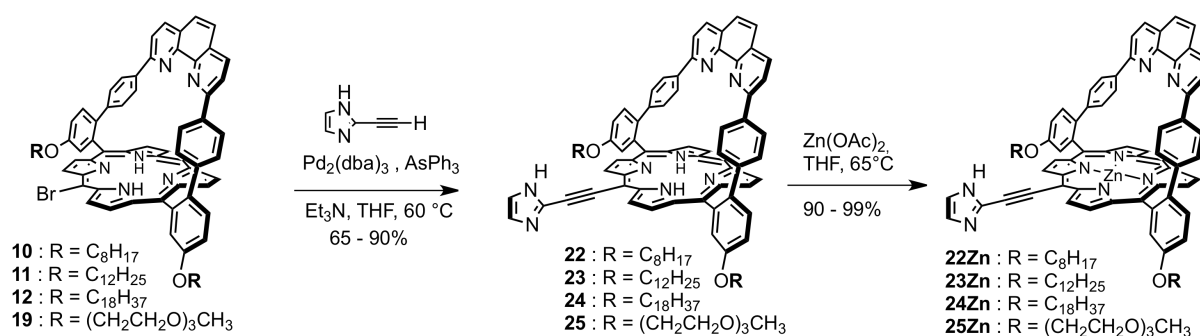


Schéma 2.8 : Couplage de Sonogashira et métallation.⁸²

⁸³ Wagner, R.; Johnson, T.; Li, F.; Lindsey, J. J. *Org. Chem.* **1995**, 65, 5266.

⁸⁴ Satake, A.; Shoji, O.; Kobuke, Y. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 635.

4/ Synthèse des porphyrines à espaceur long

4.1/ Molécules cibles

La figure 2.6 présente les porphyrines à espaceurs long synthétisées. Cette partie comprend la validation d'une nouvelle stratégie de synthèse limitant le nombre d'étapes pour l'accès à **1Zn** et **2Zn**, la synthèse de l'analogue à chaînes C₈ (**27Zn**) et l'insertion de deux bras imidazoles sur le composé **28**.

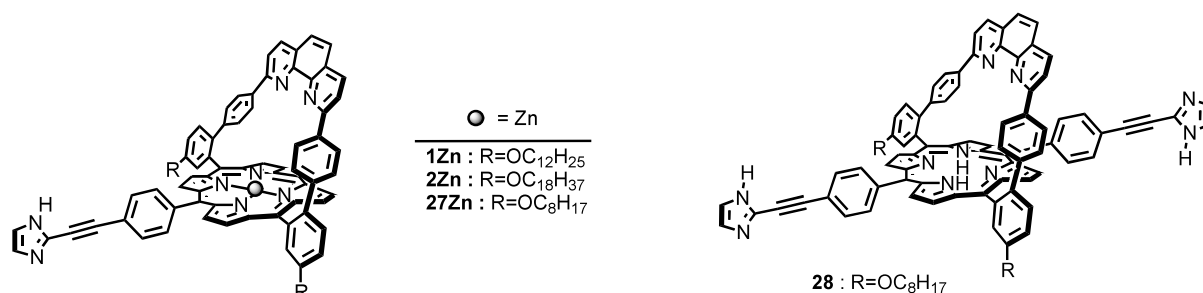


Figure 2.6 : Molécules à espaceurs long ciblées.

4..2/ Synthèse du bras imidazole phényléthynyle

L'ancienne voie de synthèse de l'acide boronique **30**, détaillée ci-dessous (schéma 2.9), impliquait, à partir du 2-*N*-SEM-éthynylimidazole (**SEM-26**), l'introduction du motif phényle à l'aide d'un couplage de Sonogashira avec du 1,4-iodobromobenzène. Le groupement bromure du produit de couplage **SEM-29** sert ensuite pour sa fonctionnalisation en acide boronique **30** avec du *t*-BuLi par échange halogène métal.

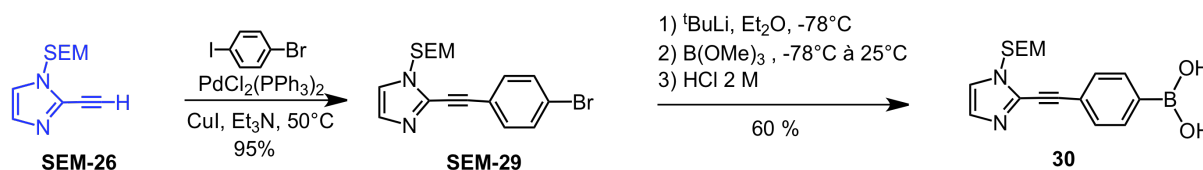


Schéma 2.9 : Suite de l'ancienne stratégie de synthèse de l'espaceur long.⁶⁷

La voie de synthèse utilisant le réactif de Bestmann permet l'accès au 2-éthynylimidazole déprotégé **26**. Afin de limiter le nombre d'étapes conduisant aux molécules à espaceur phényléthynyle, l'insertion du motif phényle a été envisagée sur la porphyrine en vue d'un couplage de Sonogashira entre le 2-éthynylimidazole et un phénol activé par un

groupement triflate (schéma 2.10).⁸⁵ L'avantage de cette stratégie est d'utiliser le 2-éthynylimidazole **26** sans modification supplémentaire.

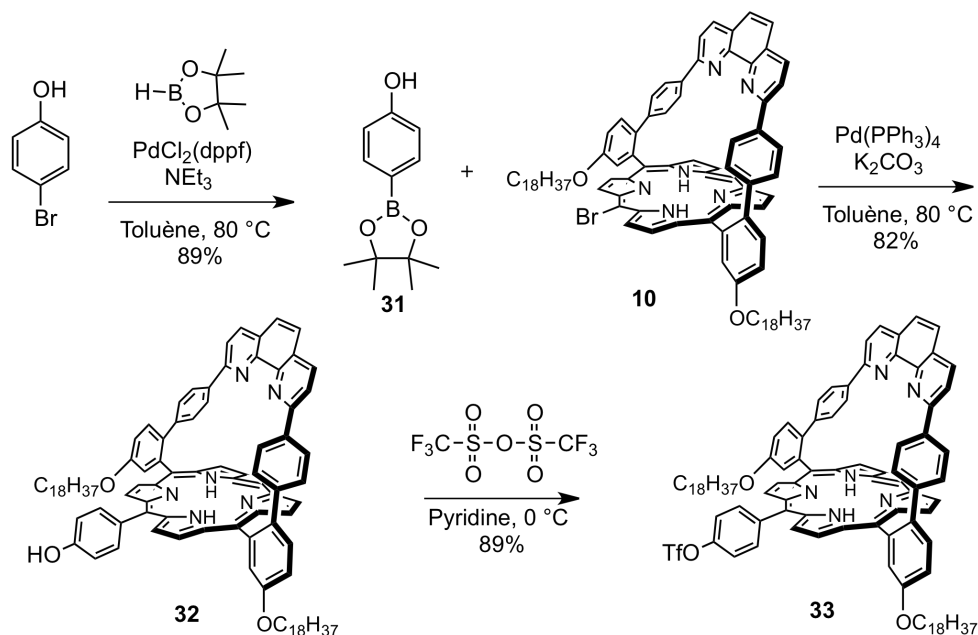


Schéma 2.10 : Alternative n°1 à la synthèse d'origine des porphyrines à espaceur long.

Le *p*-bromophénol commercial est d'abord transformé en ester boronique **31** par un couplage de Miyaura⁸⁶ dans du toluène anhydre. La réaction ne nécessite pas la protection de l'alcool malgré la nature basique du milieu réactionnel. L'ester boronique **31** est ensuite couplé avec la bromo-Porphén **10** dans des conditions anhydres dans du toluène. La *p*-phénol-Porphén **32** est obtenue avec un bon rendement de 82%. La fonction alcool est ensuite activée grâce à l'anhydride triflique dans la pyridine à 0 °C avec un très bon rendement de 89% (**33**). Le couplage de Sonogashira entre le 2-éthynylimidazole **26** et le triflate **33**⁸³ n'a malheureusement pas donné le produit de couplage. Des conditions classiques ainsi que les conditions utilisées pour la synthèse des porphyrines à espaceur court ont également été testées, mais aucune d'elles n'a été concluante.^{20,85} Il est possible que la réaction d'homocouplage soit trop favorable par rapport au couplage croisé, consommant ainsi un des réactifs et empêchant la formation de ce dernier.

Comme alternative, le phényle a été introduit sur la partie espaceur (schéma 2.11). Un couplage de Sonogashira dans des conditions classiques ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI, NEt_3) entre l'éthynylimidazole **26** et du *p*-iodobromobenzène donne le produit de couplage **29**.²⁰ À l'issue

⁸⁵ Kissel, P.; Weibel, F.; Federer, L.; Sakamoto, J.; Schlüter, A. *Synlett* **2008**, 12, 1793.

⁸⁶ Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508.

de cette réaction, les produits de départ et d'arrivée sont à nouveau inséparables et un mélange (X = I ou Br) est isolé.

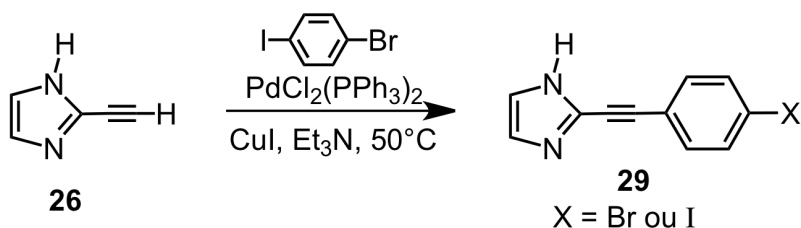


Schéma 2.11 : Couplage de Sonogashira à partir de 2-éthynylimidazole déprotégé.

À partir de là, deux possibilités d'intégrer la partie espaceur à la porphyrine *via* un couplage de Suzuki ont été envisagées. Premièrement, sans protection de l'imidazole ; l'espaceur ou la porphyrine sont fonctionnalisés avec la partie acide ou ester boronique. Plusieurs groupes ont utilisé les conditions de couplage de Miyaura pour introduire un ester boronique sur une position *meso* de porphyrines sans anse.^{87,88,89} Ces conditions se sont révélées inappropriées aux structures de type bromo-Porphén du laboratoire, malgré les différents solvants et catalyseurs essayés. Le manque de réactivité du brome sur l'espaceur n'a pas permis non plus d'isoler l'ester boronique sur l'espaceur, rendant ces alternatives caduques.

Deuxièmement, en protégeant l'imidazole ; un échange halogène-métal est réalisé à l'aide de *t*-BuLi comme c'était le cas dans la synthèse d'origine. Afin d'éviter l'utilisation du groupement SEM comme agent protecteur, le groupement trityle a été utilisé puisqu'il est résistant aux conditions de lithiation. La protection est efficace, en revanche, à l'issue des étapes de lithiation et de piégeage du lithien, l'acide boronique n'a jamais été isolé.

Ces échecs successifs ont suggéré un retour à l'ancienne stratégie de synthèse, et par là même, un retour à l'utilisation du SEM. Toutefois, l'accès au bromophényléthyne imidazole **29** par la voie de Bestmann permet de réaliser la protection directement sur ce dernier. Les quantités de SEM ainsi utilisées sont significativement moindres et le nombre d'étapes restant est suffisamment limité pour que la réutilisation du SEM n'ait pas d'impact sur le coût de l'opération. La nouvelle voie de synthèse est décrite dans le schéma 2.12.

⁸⁷ Zhou, X.; Shan, K. S., *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 99.

⁸⁸ Hyslop, A. G.; Kellett, M. A.; Iovine, P. M.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12676.

⁸⁹ Beyler, M.; Beemelmans, C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 17, 2801.

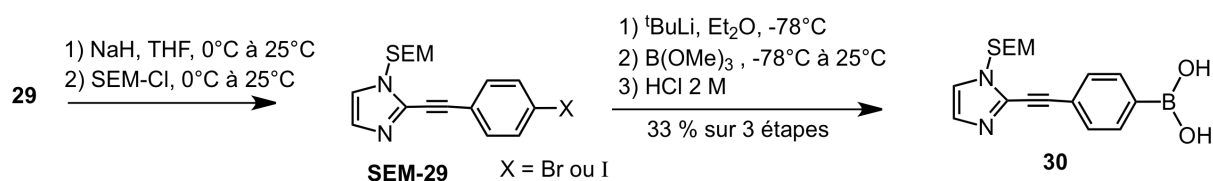


Schéma 2.12 : Nouvelle voie de synthèse de l'espaceur long.

La protection du mélange d'imidazoles dans lequel est présent le composé **29** ne permet toujours pas de séparer les deux produits halogénés. On obtient ainsi un mélange protégé **SEM-29**. La transformation de **SEM-29** en acide boronique est ensuite réalisée, donnant l'acide boronique **30** avec un rendement de 33 % à partir de **26**. Ce dernier sera par la suite couplé sur les bromo-Porphens **10**, **11** et **12**.

4.3/ Couplage de Suzuki et métallation

L'introduction du bras imidazole est faite par couplage de Suzuki dans des conditions classiques (schéma 2.13).¹⁹

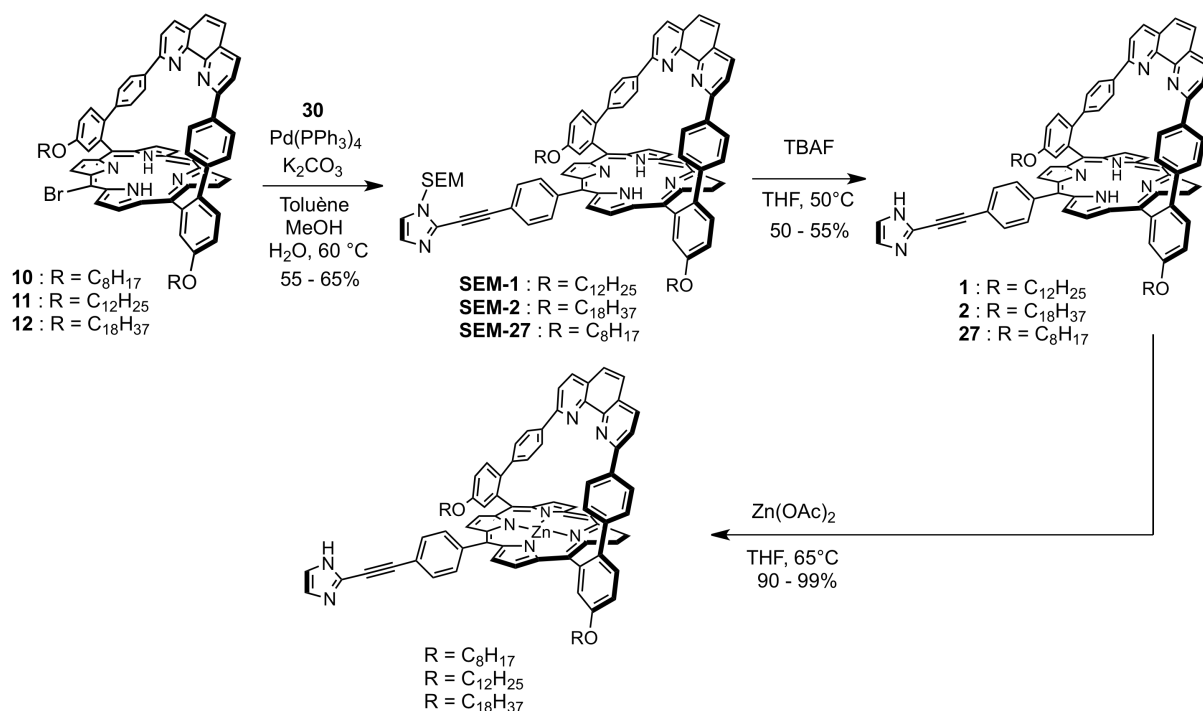


Schéma 2.13 : Couplage de Suzuki, déprotection et métallation.⁶⁸

Les produits de couplage **SEM-1**, **SEM-2** et **SEM-27** sont obtenus avec des rendements de 55 à 65%, puis déprotégés à l'aide d'un excès de Bu₄NF avec des rendements

de 50 à 55%. Les purifications à l'issue de ces deux étapes sont très délicates et responsables de ces faibles rendements. Les bases libres correspondantes **1**, **2** et **27** sont ainsi obtenues avec des rendements globaux allant de 27 à 35%. Leur métallation avec de l'acétate de zinc dans le THF fournit quasi quantitativement les molécules cibles **1Zn**, **2Zn** et **27Zn**. La famille des porphyrines à espaceur long se voit donc complétée par la porphyrine avec des chaînes latérales alkyle en C₈.

4.4/ Double couplage de Suzuki pour la bisfonctionnalisation

L'introduction des deux bras imidazoles se fait grâce au même couplage que les porphyrines monosubstituées mais en utilisant deux équivalents de bras imidazole **30** et en partant de la porphyrine dibromée **13** (schéma 2.14).

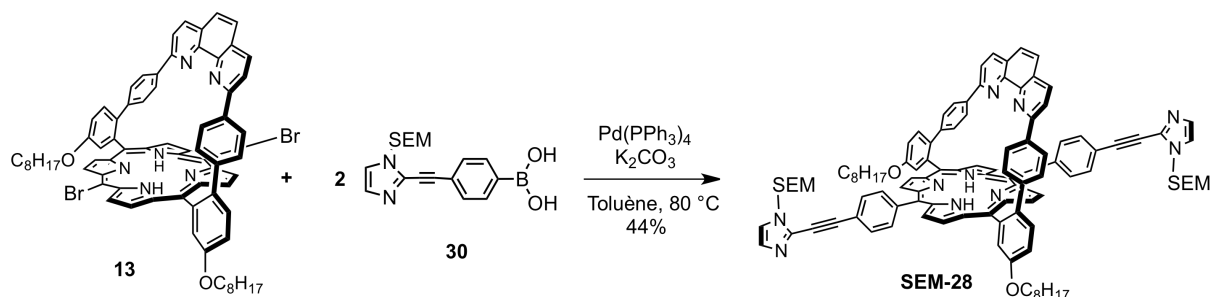


Schéma 2.14 : Bifonctionnalisation de la Porphén avec deux bras imidazole.

La porphyrine **13** est un sous-produit de la réaction de monobromation (schéma 2.3), mais elle peut être préparée par la même méthode avec deux équivalents de NBS.⁹⁰ Le double couplage de Suzuki permet d'obtenir le dérivé protégé dicouplé **SEM-28** avec un rendement de 44%. Les étapes de déprotection des groupements SEM et de métallation n'ont pas encore été réalisées, mais elles ne devraient cependant pas poser de problème majeur car l'étape déterminante de cette synthèse est le double couplage de Suzuki. Elle reste d'ailleurs à optimiser car le rendement global ne correspond qu'à 65% par acte élémentaire de couplage.

⁹⁰ DiMagno, S. G.; Lin, V. S. Y.; M. J. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5983.

5/ Synthèse de la porphyrine à espaceur coudé

La voie de synthèse conduisant à l'espaceur coudé est la même que celle décrite pour l'espaceur long (schéma 2.12) mais le *p*-iodobromobenzène y est remplacé par du *m*-iodobromobenzène (schéma 2.15).

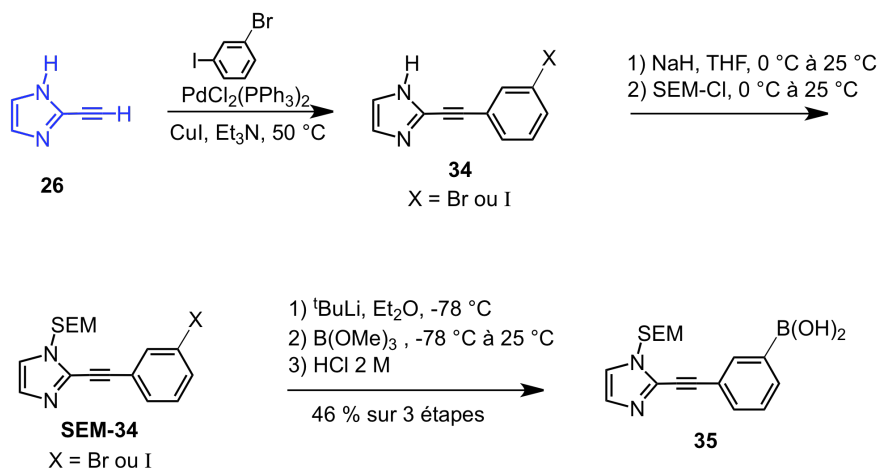


Schéma 2.15 : Synthèse du bras imidazole coudé.

Cette synthèse démarre également avec du 2-éthynylimidazole **26**. Un couplage de Sonogashira dans des conditions classiques avec du *m*-iodobromobenzène permet d'obtenir aisément le mélange de produits de couplage **34**. Ce dernier est utilisé pour la réaction de protection avec le SEM, puis les produits protégés et halogénés sont séparés. L'échange halogène-métal est ensuite réalisé avec le *t*-BuLi en milieu anhydre à -78 °C. Le piégeage du lithien formé par du borate de méthyle permet à nouveau, après hydrolyse acide, d'obtenir l'acide boronique **35** souhaité avec un rendement de 46 % sur 3 étapes. Le rendement global est sensiblement meilleur que dans le cas de l'espaceur droit (env. 10% de mieux). L'halogénure est visiblement plus réactif lorsqu'il est en position *meta* par rapport à l'imidazole, probablement moins désactivé par l'effet attracteur de l'imidazole.

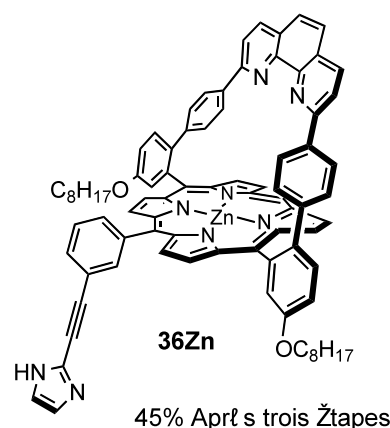


Schéma 2.16 : La porphyrine cible **36Zn**.

L'introduction du bras imidazole se fait selon le procédé utilisé pour l'analogue linéaire (cf. schéma 2.16). La porphyrine cible **36Zn** est ainsi obtenue avec un rendement global de 45% après couplage, déprotection et métallation.

6/ Conclusion

L'utilisation du réactif de Bestmann appliquée aux différentes stratégies de synthèse des espaceurs a largement contribué à l'élaboration de nouvelles molécules pour l'auto-assemblage. En effet, le 2-éthynylimidazole est le motif générique de tous ces espaceurs, et grâce à un accès facilité et plus rapide, plusieurs variétés d'espaceurs sont devenues accessibles et utilisables. Ces améliorations d'ordre synthétique ont permis la synthèse de molécules visant à étudier l'influence de la géométrie et du nombre de liaisons de coordination dans notre système d'auto-assemblage.

Parallèlement, des méthodes de fonctionnalisation des porphyrines par des chaînes à caractère polaire ont été mises au point. La structure Porphen peut maintenant être fonctionnalisée de manière à modifier son interaction avec une surface donnée.

Le panel des différents espaceurs et des différentes chaînes latérales qu'il est possible d'introduire montre que cette molécule est une plateforme de travail polyvalente. Il est possible de changer sa structure de manière fine afin de modifier seulement un paramètre intervenant dans l'auto-assemblage à la fois. La suite de ce manuscrit est consacrée à l'étude en solution et sur surface des processus d'assemblage impliquant les monomères dont la synthèse vient d'être détaillée.

CHAPITRE 3

CARACTÉRISATIONS ET ÉTUDES EN SOLUTION

1/ Propriétés spectroscopiques générales des porphyrines	55
1.1/ Spectroscopie RMN du proton	55
1.2/ Propriétés spectrophotométriques	56
2/ Études des porphyrines à espaceur courts	58
2.1/ Études RMN de 22Zn , 23Zn , 24Zn et 25Zn	58
2.1.1/ Caractérisation par RMN ^1H de la base libre 22 et de son complexe de zinc 22Zn	59
2.1.2/ Études RMN ^1H à température variable sur le complexe de zinc 24Zn	60
2.1.3/ Suivi RMN ^1H de la formation du complexe d'inclusion entre 22Zn et le 2-méthyle imidazole	62
2.1.4/ Études RMN ^1H avec de la pyridine	64
2.1.5/ RMN DOSY des complexes de zinc 22Zn et 25Zn dans la pyridine	65
2.2/ Études UV-visible de 22 et 22Zn	67
2.2.1/ Spectres d'absorption de la base libre 22 dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	68
2.2.2/ Spectres d'absorption de 22Zn dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	69
2.2.3/ Titration de solutions de 22Zn par des solutions d'imidazole et de N-méthyle imidazole	72
2.2.4/ Étude d'une solution de 22Zn dans la pyridine	74
2.2.5/ Conclusions	75
3/ Étude de la porphyrine à espaceur coudé 36Zn	77
3.1/ Études RMN de 36 et 36Zn	77
3.1.1/ RMN ^1H de la base libre 36	77
3.1.2/ RMN ^1H du complexe de zinc 36Zn	78
3.1.3/ Études RMN DOSY du complexe de zinc 36Zn	80
3.2/ Études UV-visibles sur 36Zn	81
3.2.1/ Dosage en concentration de 36Zn	81
3.2.2/ Dosage de 36Zn par l'imidazole et le 2-Melm	82
3.2.3/ Conclusion	84

CHAPITRE 3

CARACTÉRISATIONS ET ÉTUDES EN SOLUTION

Le chapitre précédent a présenté la synthèse de nombreux motifs itératifs pour l'auto-assemblage. Le comportement de ces molécules a été étudié en solution grâce à plusieurs méthodes, principalement la résonance magnétique nucléaire (RMN) et les spectrophotométries d'absorption UV-visible et d'émission. Les études RMN ont été réalisées soit de manière autonome soit au Service Commun de RMN de la faculté de chimie de Strasbourg, tandis que les études UV-visibles ont été réalisées sous la supervision du Dr Elhabiri Mourad (Equipe de Chimie Bioorganique et Médicinale au laboratoire de Chimie Moléculaire de Strasbourg). Ces analyses ont porté sur l'étude des bases libres et des complexes de zinc dans des gammes de concentration allant de 10^{-4} M à 10^{-2} M pour la RMN, tandis que les études UV-visible nous ont permis de travailler dans des gammes de concentration de 10^{-7} M à 10^{-4} M. Avant de passer à la description de ces études proprement dites, nous commencerons par rappeler quelques propriétés spectroscopiques générales des porphyrines et des assemblages multiporphyriniques.

Nota Bene : Aucune étude supplémentaire n'a été réalisée sur la série des porphyrines à espaceur phényléthynyle linéaire (**1Zn**, **2Zn** et **27Zn**).

1/ Propriétés spectroscopiques générales des porphyrines

1.1/ Spectroscopie RMN du proton

La délocalisation des 18 électrons π impliqués dans l'aromaticité du macrocycle entraîne un courant de cycle important comme dans tous les composés aromatiques. Le champ magnétique ainsi généré est suffisamment important pour modifier les fréquences de résonance des protons du macrocycle. L'effet principal de ce champ magnétique est la création d'un cône d'anisotropie (fig. 3.1) au sein duquel les noyaux sont blindés et à l'extérieur duquel les noyaux sont déblindés.

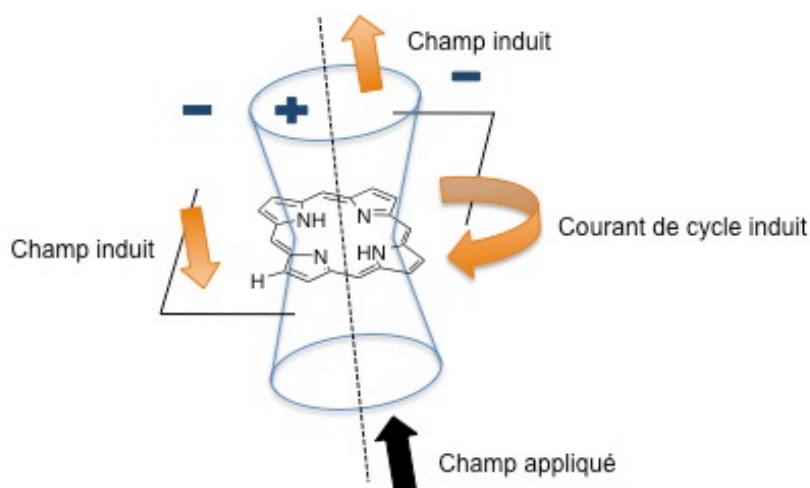


Figure 3.1 : Cône d'anisotropie magnétique d'une porphyrine.

La signature spectrale des porphyrines, même isolées, est ainsi très caractéristique. Les protons de cœur du macrocycle, seulement présents dans les bases libres (NH) vont subir un fort blindage et généralement apparaître à des déplacements chimiques négatifs.¹ À l'inverse, les protons sur les positions β et *meso* vont être déblindés. Ces propriétés sont utiles lors d'études d'assemblages supramoléculaires car elles peuvent apporter des informations sur les positions relatives des chromophores par le biais du blindage ou déblindage de certains protons en raison de leur proximité avec le cône d'anisotropie d'une molécule voisine.

1.2/ Propriétés spectrophotométriques

La signature spectrale des systèmes porphyriniques est définie par deux groupes de bandes d'absorption caractéristiques attribuées à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.^{2,3} Une bande d'absorption très intense (ϵ souvent supérieur $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) nommée bande de Soret ou bande B qui se situe en général entre 380 et 440 nm. Une série de bandes d'intensité plus faible (ϵ de l'ordre de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) appelées bandes Q qui se situe entre 500 nm et 700 nm et leur nombre peut varier en fonction du degré de symétrie de la molécule. Par exemple, pour des porphyrines base libre de symétrie D_{2h} , elles sont au nombre de quatre, alors que pour les porphyrines métallées, ayant un plus haut degré de symétrie (D_{4h}), elles ne sont plus qu'au nombre de deux.

¹ Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *Porphyrin Handbook*, **2000**, 5, Academic Press, San Diego.

² Thomas, D.; Martell, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 1338.

³ Edwards, L.; Dolphin, D.; Gouterman, M.; Adler, A. *J. Mol. Spectrosc.*, **1971**, 38, 16.

Les transitions électroniques responsables de ces bandes d'absorption ont été étudiées, entre autres par Gouterman,⁴ et attribuées à des transitions entre quatre orbitales π centrées sur le macrocycle (2HOMO – 2LUMO). Ces transitions sont décrites suivant les axes de symétrie de la porphyrine (x et y), qui sont équivalents dans le cas d'une porphyrine métallée (D_{4h}), et différenciés dans le cas des bases libres (D_{2h}) (fig. 3.2).

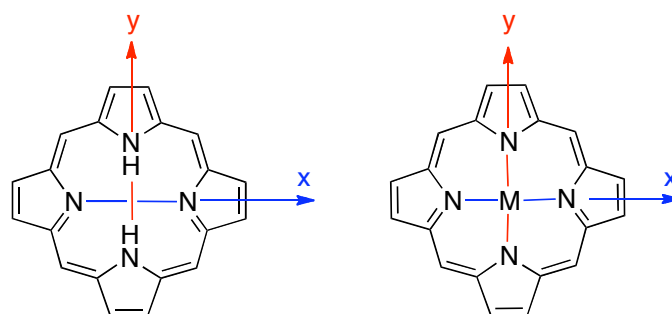


Figure 3.2 : Représentation des axes de symétrie des porphyrines.

La figure 3.3 représente les transitions électroniques HOMO-LUMO pour des porphyrines de symétrie D_{4h} .⁵

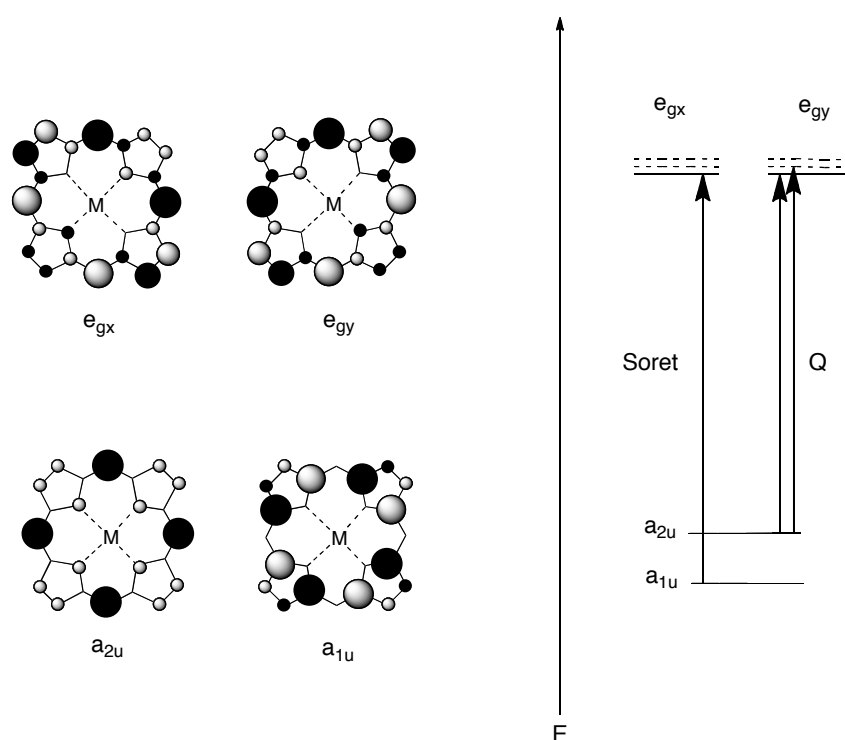


Figure 3.3 : Représentation des quatre orbitales frontières pour des porphyrines de symétrie D_{4h} portant des groupements phényles ou alkyles en position meso ainsi que le diagramme énergétique des transitions électroniques (HOMOs et LUMOs) au sein du système.⁵

⁴ Gouterman, M. *Chem. Phys.*, **1959**, 30, 1139.

⁵ Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.*, **1961**, 6, 138.

Ce diagramme des orbitales moléculaires frontières des porphyrines D_{4h} montre deux orbitales HOMO occupées, a_{1u} et a_{2u} . Dans ce modèle pour les porphyrines substituées par des phényles ou des groupements alkyles en positions *meso*, l'orbitale a_{1u} est généralement de plus faible énergie que l'orbitale a_{2u} (l'orbitale a_{2u} est déstabilisée par rapport à a_{1u} du fait de la forte probabilité de présence de densité électronique dans les quatre positions méso). Les orbitales LUMO, e_{gx} et e_{gy} , sont en revanche dégénérées.

La bande de Soret correspond au passage à l'état excité d'un électron de l'orbitale HOMO de plus basse énergie (HOMO-1) vers une des deux orbitales LUMO (LUMO et LUMO+1). Dans cet exemple (fig.3.3), il s'agirait d'une transition $a_{1u} \rightarrow e_{gx}, e_{gy}$. Cette transition est permise (fort coefficient d'extinction molaire) et a lieu entre l'état fondamental et le deuxième état excité singulet ($S_0 \rightarrow S_2$).

Pour les bandes Q, il s'agit de la transition électronique de l'autre orbitale HOMO, celle de plus haute énergie, vers les orbitales LUMO. Dans cet exemple (fig. 3.3), il s'agit de la transition interdite (faible coefficient d'extinction molaire) entre l'orbitale $a_{2u} \rightarrow e_{gx}, e_{gy}$ ($S_0 \rightarrow S_1$). Deux transitions vibroniques sont ici observées, 0-0 et 0-1, expliquant le nombre de deux bandes d'absorption. Dans le cas des porphyrines de symétrie D_{2h} , la dégénérescence e_{gx} et e_{gy} est levée. Il y a donc deux transitions vibroniques 0-0 et 0-1 pour chaque orbitale, et donc au final quatre bandes Q.

2/ Études des porphyrines à espaceur courts

2.1/ Études RMN de ^{22}Zn , ^{23}Zn , ^{24}Zn et ^{25}Zn

Des caractérisations courantes réalisées grâce à la RMN ont mis en évidence un comportement très différent pour le système à espaceur court par rapport au système à espaceur long. L'auto-assemblage est permis à partir du moment où la porphyrine est métallée au zinc. Autrement dit, la comparaison entre les spectres ^1H de la base libre et de son complexe de zinc doit permettre de tirer des informations sur la nature de l'assemblage.

2.1.1/ Caractérisation par RMN ^1H de la base libre **22** et de son complexe de zinc **22Zn**

Les études des complexes d'inclusion d'imidazoles avec la Porphén ont mis en avant certains déplacements significatifs des signaux témoignant de l'inclusion du noyau imidazole dans la cavité de l'anse phénanthroline :⁶³⁻⁶⁵

- Un signal vers 14 ppm attribuée au proton NH de l'imidazole signe de la formation de la liaison hydrogène bifurquée avec les azotes de la phénanthroline.
- Le blindage des autres protons de l'imidazole subissant l'effet du cône de blindage de la porphyrine.
- Le blindage des protons en position *meta* de l'espaceur phényle de l'anse phénanthroline subissant l'effet du courant d'anneau de l'imidazole.

Ces déplacements chimiques caractéristiques de l'inclusion d'imidazole dans la cavité de l'anse ont permis la caractérisation aisée des dimères de **1Zn** et **2Zn**.⁶⁸ Néanmoins, ces outils de caractérisation n'ont pas été d'une grande aide lors des études réalisées sur les assemblages de complexes de zinc **22Zn**, **23Zn**, **24Zn** et **25Zn**. Leurs spectres RMN ^1H respectifs montrent des signaux très mal définis indiquant la présence probable d'espèces polydisperses (fig. 3.4c). On peut en déduire que la formation exclusive de dimère est ici hors de propos. *Pour l'attribution complète du spectre RMN ^1H de **22**, cf. annexes p. 162.*

Dans du CD_2Cl_2 , le spectre de **22** est mal défini (fig 3.4a). L'ajout d'une goutte de méthanol deutéré permet d'empêcher la formation de liaisons hydrogène qui sont vraisemblablement la raison de la mauvaise définition du spectre ^1H . On obtient ainsi le spectre ^1H bien défini de **22** (fig.3.4b). On notera l'absence des signaux des protons NH pyrroliques à -2 ppm sur le spectre de la base libre, en raison de la présence de méthanol deutéré dans la solution.

Sur le spectre ^1H de **22Zn**, toute attribution précise des signaux est impossible. Toutefois, sa comparaison avec le spectre de la base libre **22** apporte quelques informations importantes. Tout d'abord, un signal apparaît vers 0 ppm. Ceci laisse penser qu'il s'agirait du proton H_{Im4} puisque lors de la complexation d'imidazole dans la cavité de l'anse, ce proton donne un signal résonnant vers ce déplacement chimique. Un autre signal apparaît vers -2 ppm. Il ne s'agit pas de résidu de base libre non métallée puisque la métallation quantitative de la base libre a été vérifiée par chromatographie sur couche mince. Un groupe de protons subit un effet de blindage important dû à l'assemblage, mais son attribution est impossible à

cause de la mauvaise définition générale du reste du spectre. Enfin, on notera une nette modification du groupe de signaux Ho/Hm de l'espaceur phényle de l'anse, témoignant des perturbations liées à la complexation d'imidazole au sein de l'anse.

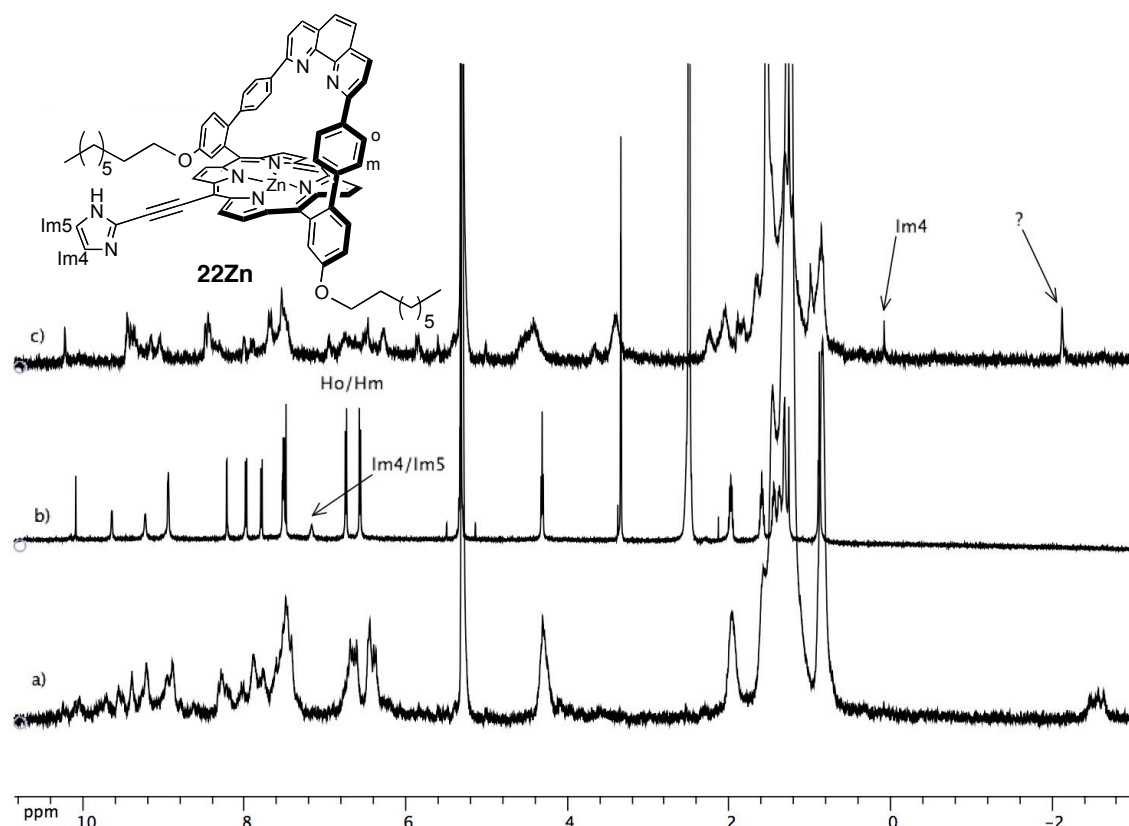


Figure 3.4 : Comparaison des spectres RMN ^1H de **22** et **22Zn** à 25 °C (300 MHz). a) **22** (CD_2Cl_2), b) **22** (CD_2Cl_2 + une goutte de CD_3OD), c) **22Zn** (CD_2Cl_2). Concentration approximative des solutions 10^{-3} M.

Les composés **23Zn**, **24Zn** et **25Zn** ont montré un comportement similaire à **22Zn**. La présence de chaînes latérales n'influe pas sur le comportement en solution dans des gammes de concentration utilisées pour les études RMN. Ces études suggèrent que l'on obtient un mélange d'espèces dans ces conditions (solvant, concentration, et température). Il est toutefois impossible d'en déduire quelque information supplémentaire à ce stade de la caractérisation.

2.1.2/ Études RMN ^1H à température variable sur le complexe de zinc **24Zn**

Avec l'idée de perturber les éventuels équilibres mis en jeu dans les solutions de complexes de zinc, des études de RMN unidimensionnelle à température variable ont été réalisées. Le chauffage a été choisi pour deux raisons ; il permet d'accélérer la formation des espèces thermodynamiquement plus stables si le mélange d'espèces est un mélange entre un produit cinétique et un produit thermodynamique ; dans le cas d'une distribution de produits

thermodynamiques, le chauffage permet d'homogénéiser le mélange d'espèces. Des solutions de complexe de zinc **24Zn** ont été préparées dans le tétrachloroéthane deutéré (fig. 3.5) permettant le chauffage des solutions jusqu'à 110 °C puisqu'il a un point d'ébullition haut (146 °C).

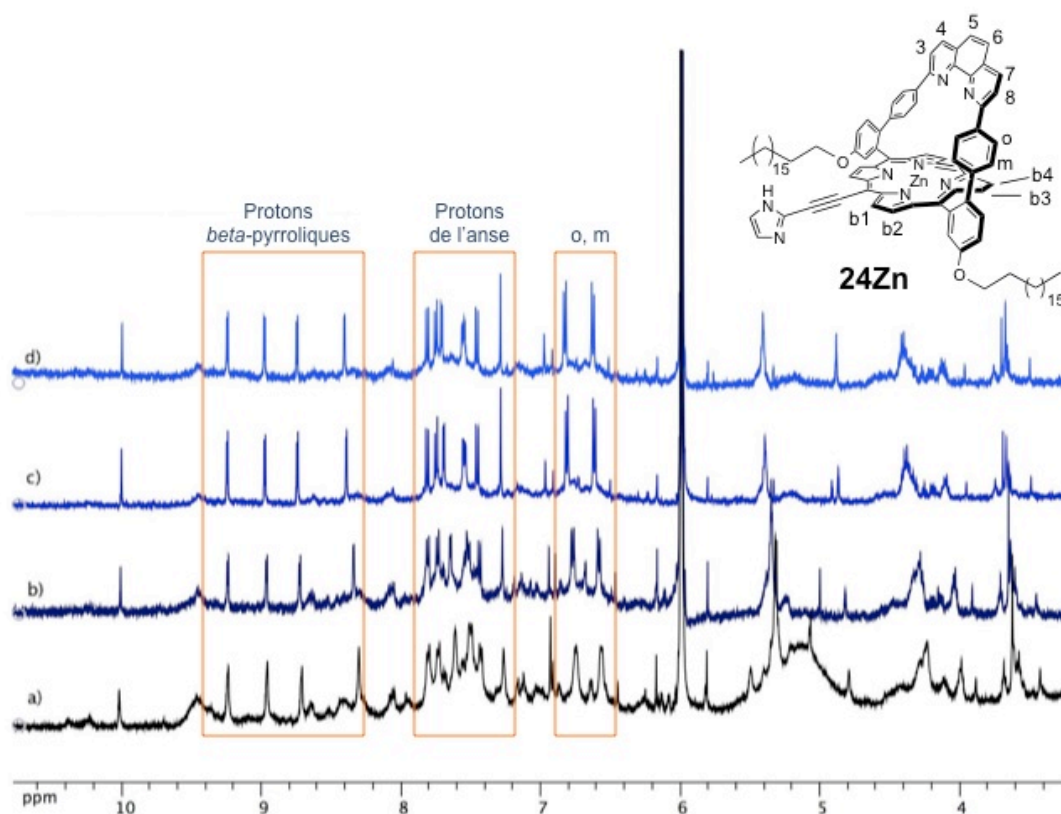


Figure 3.5 : Spectres RMN ^1H (agrandissement entre 3 et 11 ppm) de **24Zn** réalisés à températures variables ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400 MHz). a) -14 °C, b) 25 °C, c) 86 °C et d) 110 °C. Concentration approximative de la solution 10^{-4} M.

Afin de maximiser l'influence de la température sur le système, la solution utilisée était volontairement très diluée pour des études RMN ($C = 10^{-4}$ M). Un agrandissement de la zone de 3 à 11 ppm est présenté pour améliorer la clarté de la figure 3.5. Les signaux des protons aliphatiques polluent la zone occultée et n'apportent pas d'information supplémentaire.

On observe que le spectre à température ambiante (b) est légèrement mieux défini que celui de **22Zn** (fig. 3.4b), la dilution aidant, mais reste témoin d'un mélange d'espèces. D'une manière générale, le chauffage de -14 °C à 110 °C permet l'affinement des signaux avec l'augmentation de la température. Les signaux les plus affectés sont les protons de la zone aromatique (b1 à b4, 3 à 8, o et m). Le chauffage homogénéise les espèces en solution puisque les spectres se simplifient notablement. À la température la plus élevée (110 °C), une espèce semble prédominante. Les déplacements chimiques des protons o et m de cette espèce sont

très proches de ceux des mêmes protons dans la base libre **22**. Ceci suggère que dans l'espèce prédominante à 110 °C, la cavité de l'anse phénanthroline est vide. Il pourrait par conséquent s'agir d'un monomère ou en tout cas d'une espèce dissociée temporairement sous l'effet du chauffage. La zone des protons aromatiques est bien définie, cependant il reste toujours des signaux à d'autres déplacements chimiques qui compromettent l'attribution générale.

Cette expérience ne permet donc pas de préciser la structure des assemblages, même à 110 °C. Elle renseigne en revanche sur le caractère dynamique (réversibilité) du système car après refroidissement, les spectres mesurés à des températures plus basses sont identiques à ceux avant le chauffage. Plusieurs chauffages successifs ne font pas évoluer le système non plus. La présence d'un produit cinétique susceptible d'évoluer vers un produit thermodynamique semble pouvoir être exclue et le mélange d'espèces en solution est une distribution d'espèces thermodynamiquement stables en équilibre.

*2.1.3/ Suivi RMN ^1H de la formation du complexe d'inclusion entre **22Zn** et le 2-méthyle imidazole*

Le chauffage n'est pas suffisant pour homogénéiser de manière définitive les différentes espèces résultant de l'auto-assemblage du complexe de zinc **24Zn**. Une base azotée exogène a donc été utilisée pour entrer en compétition avec l'assemblage dont la force motrice est, rappelons le, l'inclusion d'imidazole de **22Zn** dans l'anse de **22Zn**. Le but de l'ajout d'imidazole est de former un complexe discret d'inclusion d'imidazole isolé dans **22Zn**. Le 2-méthyle imidazole (2-MeIm) a été sélectionné car le signal RMN du méthyle est une sonde adéquate pour suivre le processus de complexation. La figure 3.6 montre la superposition des spectres RMN ^1H dans le CDCl_3 avec 0 équivalents de 2-MeIm (a), 0,5 (b), 0,75 (c) et 1 équivalent (d). Afin de permettre au système d'atteindre l'équilibre, chaque mesure a été réalisée 24 h après l'ajout d'imidazole.

Avec l'augmentation de la concentration en imidazole, le spectre devient de mieux en mieux défini, ce qui signifie clairement que les assemblages multiporphyriniques sont déstabilisés. On observe l'apparition de deux signaux caractéristiques de la formation du complexe d'inclusion ZnPorphen + imidazole, le signal du proton H5 à 4,3 ppm, et le méthyle de l'imidazole blindé à -2 ppm.⁶⁵ On note également la disparition du massif de signaux inconnus vers -2,5 ppm avec le premier ajout de 2-MeIm (0,5éq.), indiquant que ce signal est issu d'un assemblage qui est détruit lors de l'ajout. Le proton H4 n'est malheureusement pas visible sur ces spectres en raison de la présence des signaux des protons des chaînes

aliphatiques dans la région de 1 ppm. Le proton H_x impliqué dans la liaison hydrogène avec la

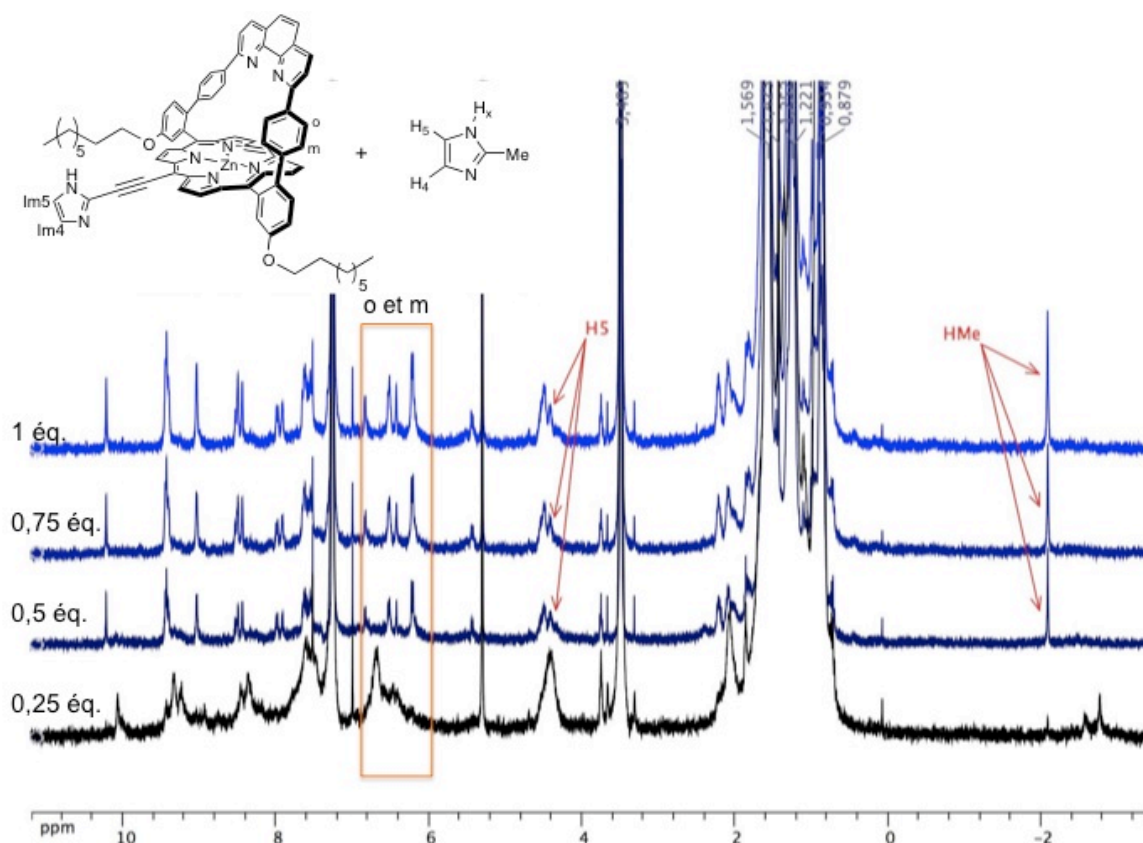


Figure 3.6 : Spectres RMN 1H du dosage de **22Zn** (1×10^{-4} M) par le 2-MeIm ; a) 0 éq., 2-MeIm, b) 0,5 éq., c) 0,75 éq., d) 1 éq., ($CDCl_3$, 500 MHz).

phénanthroline n'est pas visible non plus, probablement en raison d'échanges dans le milieu qui perturbent sa résonance.

Les précédentes études RMN⁶⁵ sur la formation de complexes d'inclusion entre la ZnPorphen simple et différents imidazoles permettent de confirmer la formation du complexe d'inclusion car le profil des protons o et m est affecté par la présence de 2-MeIm au sein de la cavité. Avec de l'imidazole et du 2-MeIm, la résonance des protons o et m est modifiée. Dans le cas du *N*-MeIm, le méthyle en position 1 empêche la reconnaissance de l'imidazole dans la cavité de la Porphen. Les protons o et m ne sont alors pas affectés et résonnent aux mêmes déplacements chimiques que dans la Porphen de zinc seule ou la base libre.⁶⁵

Dans notre cas, ce massif subit des modifications au cours du dosage. Il se passe donc quelque chose au sein de la cavité de l'anse phénanthroline. Dans le complexe 1:1, le profil des signaux des protons o et m est identique à celui observable lors de la formation des dyades donneur-accepteur réalisée pendant le doctorat de Matthieu Koepf.⁶⁸ Les signaux sont blindés de 0,5 ppm par le noyau imidazole, de plus, ceux du proton m sont éclatés en deux

doublets à la place d'un seul dans la base libre (fig. 3.4). Dans le cas d'une Porphén symétrique, l'imidazole peut se positionner de deux façons identiques. Dans le cas des dyades ou de notre dosage, une de ces positions est défavorisée par la présence du bras imidazole, forçant la complexation du côté de la position *meso* libre. La présence de 2-MeIm dans la cavité différencie ainsi l'environnement chimique de ces protons conduisant à la différenciation de leur résonance.

L'ajout ultérieur d'un excès de 2-MeIm n'a aucun effet sur les spectres RMN, ce qui indique qu'un équivalent d'imidazole est suffisant pour déstabiliser l'assemblage complètement dans ces conditions expérimentales (10^{-4} M⁻¹, CDCl₃, 25 °C). Cette étude a permis de caractériser la porphyrine de zinc sous forme de son complexe d'inclusion avec le 2-MeIm, cette caractérisation impliquant néanmoins de dissocier l'assemblage.

2.1.4/ Études RMN ¹H avec de la pyridine

La pyridine a été choisie pour des expériences supplémentaires de déstabilisation de l'assemblage. Elle possède une affinité moins élevée que l'imidazole pour la Porphén de zinc (10^3 M⁻¹ dans le dichlorométhane)⁶⁵ et de plus, sa forme deutérée est commerciale.

Un excès de pyridine-d₅ a d'abord été ajouté à une solution de **22Zn** dans le chloroforme deutéré. Le spectre RMN ¹H de cette solution n'a pas révélé de changement notable par rapport au spectre dans le chloroforme seul. Il a alors été décidé d'utiliser la pyridine deutérée comme solvant afin de complètement empêcher la formation d'assemblages par coordination.

Le spectre RMN ¹H de **22Zn** dans la pyridine a montré la présence d'une espèce majoritaire dont le spectre présente des raies assez larges (fig. 3.7a). Afin de vérifier si des échanges entre des formes d'assemblage étaient responsables de cet élargissement, la solution a été chauffée à 80 °C pendant quatre jours. Il apparaît alors une nouvelle série de signaux ne correspondant pas à l'espèce présente avant le chauffage (fig. 3.7b) et c'est seulement après huit jours de chauffage que l'aspect du spectre n'évolue plus (fig. 3.7c) et que la nouvelle espèce formée est unique. Contrairement aux études à température variable, les changements spectraux ne sont pas réversibles et l'espèce formée est donc stable, les tracés de spectres représentés correspondant à des enregistrements à température ambiante. Le même comportement a été constaté avec les composés **23Zn**, **24Zn** et **25Zn**.

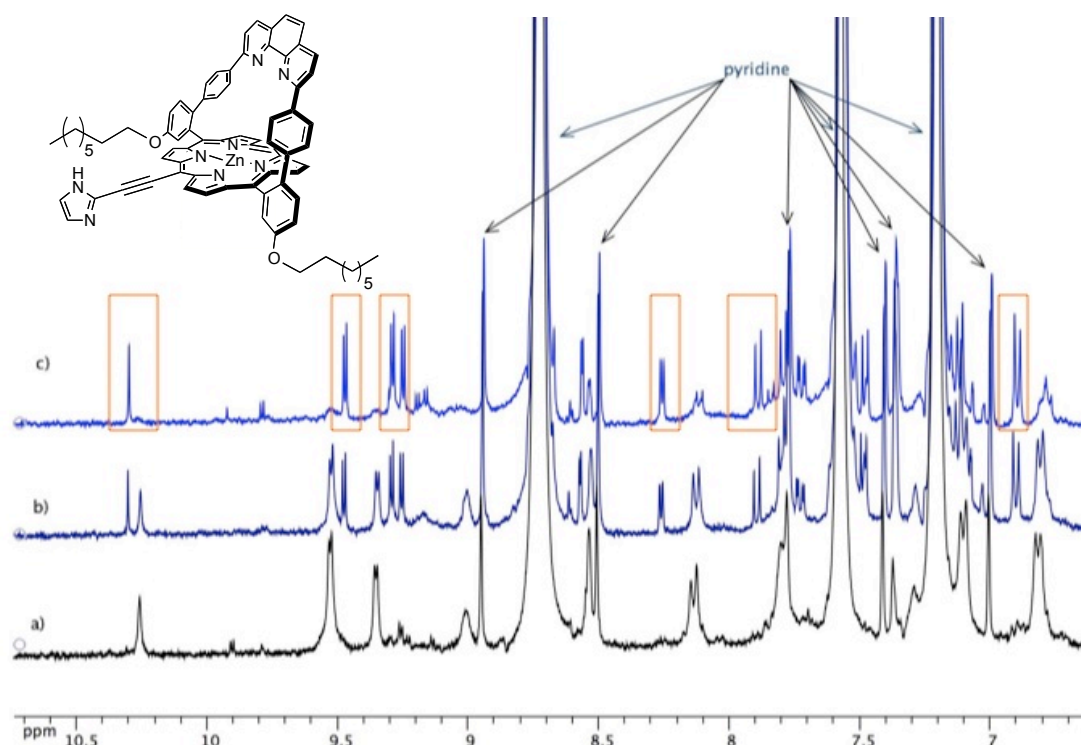


Figure 3.7 : Spectres RMN ^1H de **22Zn** dans la pyridine- d_5 à température ambiante (agrandissement de 7 à 10 ppm) (400 MHz). a) spectre après préparation de la solution, b) spectre après 4 jours de chauffage à 80 °C, c) spectre après 8 jours de chauffage à 80 °C. Concentration approximative de la solution 5×10^{-4} M. Les signaux encadrés en orange appartiennent au composé et non au solvant.

Ces études, qui avaient pour objectif de suivre la déstabilisation des espèces résultant de l'auto-assemblage, ont mis en évidence un déplacement d'équilibre très lent dans la pyridine. Le fait de fournir une forte énergie (chauffage du système pendant huit jours à 80 °C) témoigne de la difficulté qu'il existe pour modifier la distribution entre les espèces monomériques, dimériques ou oligomériques probablement coexistantes en solution, et par la même explique les difficultés rencontrées pour la caractérisation de ces composés.

2.1.5/ RMN DOSY des complexes de zinc **22Zn** et **25Zn** dans la pyridine

Des études par RMN DOSY ont été entreprises afin d'évaluer la taille des espèces majoritaires présentes dans les solutions de pyridine. Cette méthode permet de mesurer les coefficients de diffusion des molécules. En appliquant une approximation d'un modèle sphérique, on peut calculer le rayon hydrodynamique d'une espèce donnée et ainsi évaluer le volume qu'elle occupe.

Des mesures ont été réalisées sur des solutions de **22Zn** et **25Zn** avant chauffage et une fois les solutions à l'équilibre après chauffage. Les solutions utilisées sont peu concentrées, et le faible rapport signal-bruit ne permet pas des mesures très précises dans ces

conditions. Les valeurs de coefficients de diffusion observées doivent donc être appréciées avec une certaine marge d'erreur. La figure 3.8 présente la superposition des mesures réalisées sur les solutions de **22Zn**. L'espèce majoritaire présente avant le chauffage a un coefficient de diffusion de $310 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ donnant un volume estimé de $3379 \text{ \AA}^3$. Pour l'espèce majoritaire après chauffage, le coefficient de diffusion est de $248 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ donnant un volume estimé de $1730 \text{ \AA}^3$. L'espèce obtenue après chauffage serait donc moins volumineuse que celle avant le chauffage. Le rapport des volumes étant presque égal à deux, il semblerait que l'on passe très probablement d'un dimère à un monomère pendant le processus de chauffage. Le rapport de volume entre un monomère et un dimère n'est pas nécessairement égal à deux, cependant, si des espèces plus grandes étaient en jeu dans ces équilibres, le rapport devrait être plus grand.

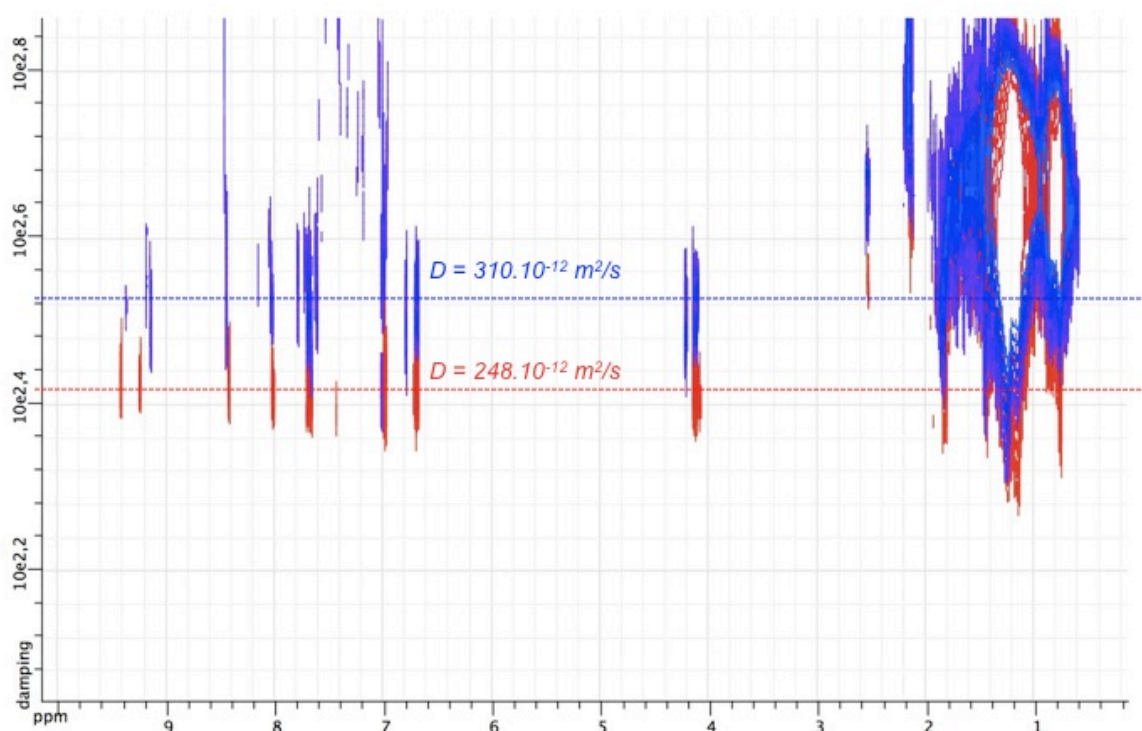


Figure 3.8 : Superposition des mesures RMN DOSY sur des solutions de **22Zn** dans la pyridine- d_5 . En rouge, solution avant chauffage ; en bleu, solution après chauffage. Concentration approximative de la solution $5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Les mesures réalisées sur les solutions de **25Zn** dans la pyridine- d_5 (fig. 3.9) sont en accord avec les hypothèses émises pour les solutions de **22Zn**. Avant le chauffage, le coefficient de diffusion est de $214 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ donnant un volume estimé de $5259 \text{ \AA}^3$. Après le chauffage, le coefficient de diffusion est de $271 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ donnant un volume de $2590 \text{ \AA}^3$. Ces volumes sont plus grands que pour les monomères et dimères respectifs de **22Zn** ce

qui est normal puisque les chaînes latérales PEG sont plus longues. On remarque aussi que le rapport entre le volume estimé avant et après chauffage est également proche de deux.

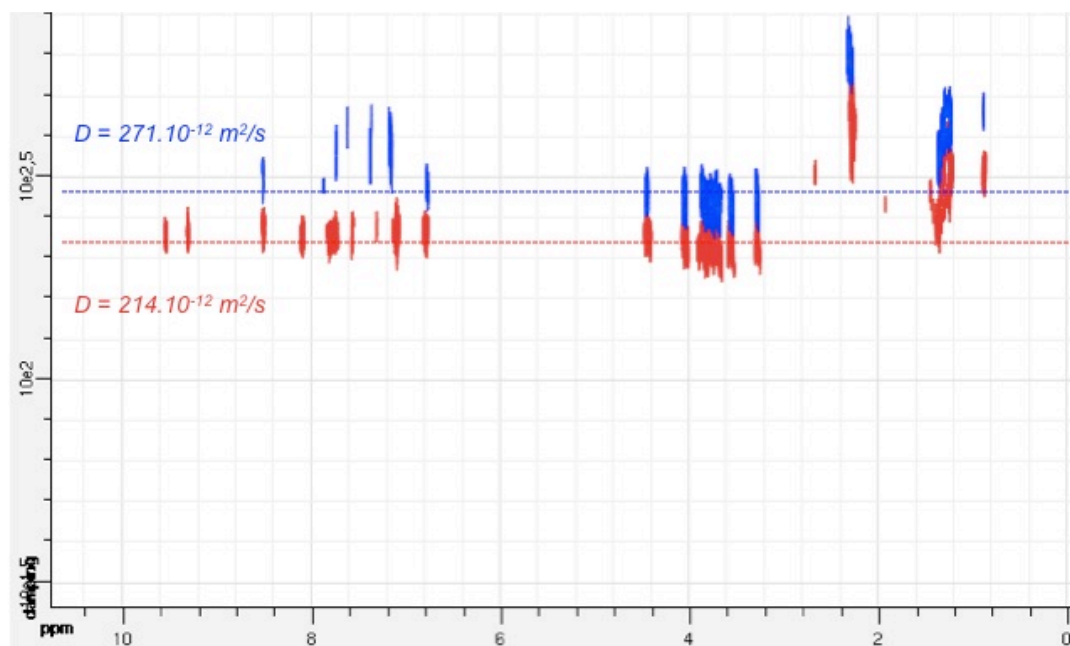


Figure 3.9 : Superposition des mesures RMN DOSY sur des solutions de **25Zn** dans la pyridine- d_5 . En rouge, solution avant chauffage ; en bleu, solution après chauffage. Concentration approximative de la solution $5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Toutes ces études RMN ont permis de vérifier la complexation de l'imidazole dans la cavité de l'anse phénanthroline, mais pas réellement de déterminer la structure précise des assemblages en solution. Toutefois, il est évident que la réduction de la taille de l'espaceur rend le système dynamique en solution, probable conséquence de l'introduction de gêne stérique intermoléculaire. Les difficultés de caractérisation dans les solvants non coordinants suggèrent que l'objectif visant la déstabilisation d'une espèce de type dimère est atteint puisqu'un mélange d'espèces est obtenu. Il est cependant nécessaire d'utiliser d'autres méthodes d'analyses afin de pouvoir mieux décrire ce système.

2.2/ Études UV-visible de **22** et **22Zn**

Le comportement en solution des composés zingués à espaceur court est plus difficile à interpréter et à caractériser que celui des analogues à espaceur long. Des études UV-visible ont été entreprises afin de caractériser les espèces présentes en solution, d'en déterminer les stabilités respectives, et d'étudier leur déstabilisation par des bases azotées exogènes. La partie suivante décrit les études réalisées sur les composés **22** et **22Zn** et seront comparées

aux résultats issus des expériences menées sur **1Zn** et **2Zn**.^{68,69,6,7} Les précédentes expériences témoignent du fait que les composés étudiés se comportent de la même façon quelles que soient les chaînes latérales utilisées dans des gammes de concentration allant de 10^{-7} à 10^{-4} M. Les études réalisées ont donc uniquement concerné **22** et **22Zn**.

2.2.1/ Spectres d'absorption de la base libre **22** dans $C_2H_4Cl_2$

Les études RMN 1H de **22** ont montré que les spectres étaient mal définis sans l'ajout d'une très petite quantité de méthanol deutéré dans une solution de $CDCl_3$ (fig. 3.4a). La présence potentielle d'assemblages ou d'agrégats de la base libre uniquement dus à des liaisons hydrogènes entre l'imidazole et les protons de cœur en plus de la liaison avec la phénanthroline de la porphyrine a été envisagée. Un titrage en concentration de **22** dans $C_2H_4Cl_2$ a été réalisé pour observer l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration entre 10^{-7} et 10^{-4} M (fig. 3.10). Le tracé du titrage spectrophotométrique dénote une évolution totalement linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration. Entre 10^{-7} et 10^{-4} M, la base libre respecte la loi de Beer-Lambert (voir variation à $\lambda = 436$ nm, $\epsilon^{436} = 3.78 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, fig. 3.10), ce qui indique clairement qu'aucun assemblage et agrégat ne se sont formés à ces concentrations.

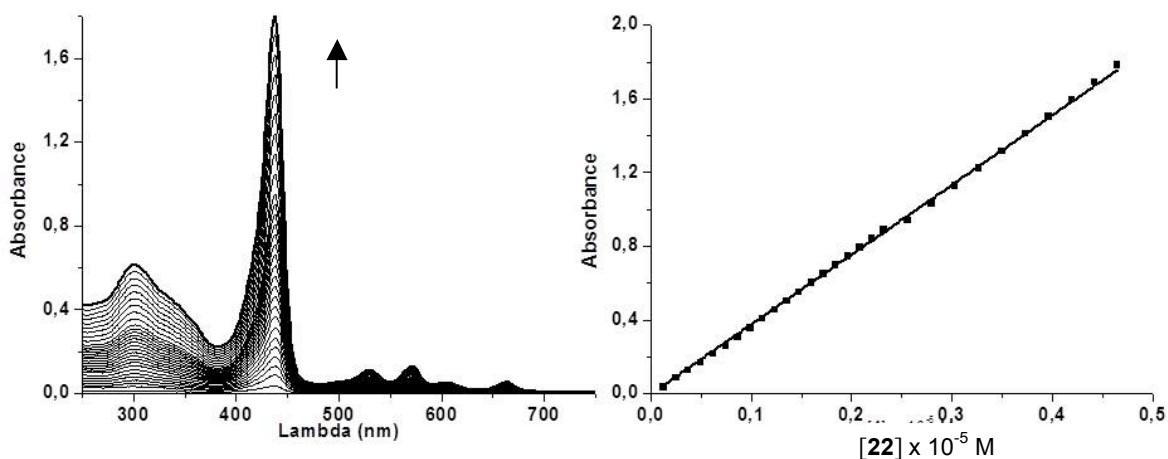


Figure 3.10 : Spectres d'absorption de **22** entre 10^{-7} et 10^{-4} M (à gauche) et tracé de l'absorbance à 436 nm en fonction de la concentration en **22** (à droite) ($T = 25$ °C, $C_2H_4Cl_2$).

⁶ Trabolsi, Ali. *Thèse de doctorat*, **2006**, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

⁷ Brandel, J.; Trabolsi, A.; Traboulsi, H.; Mélin, F.; Koepf, M.; Wytko, J. A.; Elhabiri, M.; Weiss, J.; Albrecht-Gary, A. M.; *Inorg. Chem.*, **2008**, 48, 3743.

2.2.2/ Spectres d'absorption de **22Zn** dans $C_2H_4Cl_2$

Les échanges lents constatés en RMN DOSY pour le composé **22Zn** se sont vérifiés lors des études d'absorption UV-visible. Dans un domaine de concentrations compris entre 5×10^{-6} et 5×10^{-5} M, une solution de **22Zn** met environ une semaine à atteindre l'équilibre, empêchant ainsi la mise en œuvre de titrages spectrophotométriques directs (méthodes des ajouts d'aliquotes successives). Afin de contourner ce problème, les mesures ont été réalisées sur des séries de solutions préparées une semaine à l'avance afin qu'elles puissent atteindre l'équilibre thermodynamique. Cette procédure a été utilisée pour toutes les études sur **22Zn**.

Comme pour **22**, des dosages en concentration entre 10^{-7} et 10^{-4} M ont été réalisés afin d'étudier l'évolution de l'absorbance de **22Zn** en fonction de la concentration (fig. 3.11). Contrairement à la base libre, l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration n'est pas linéaire. Un déplacement bathochrome de 13 nm de la bande de Soret et des bandes

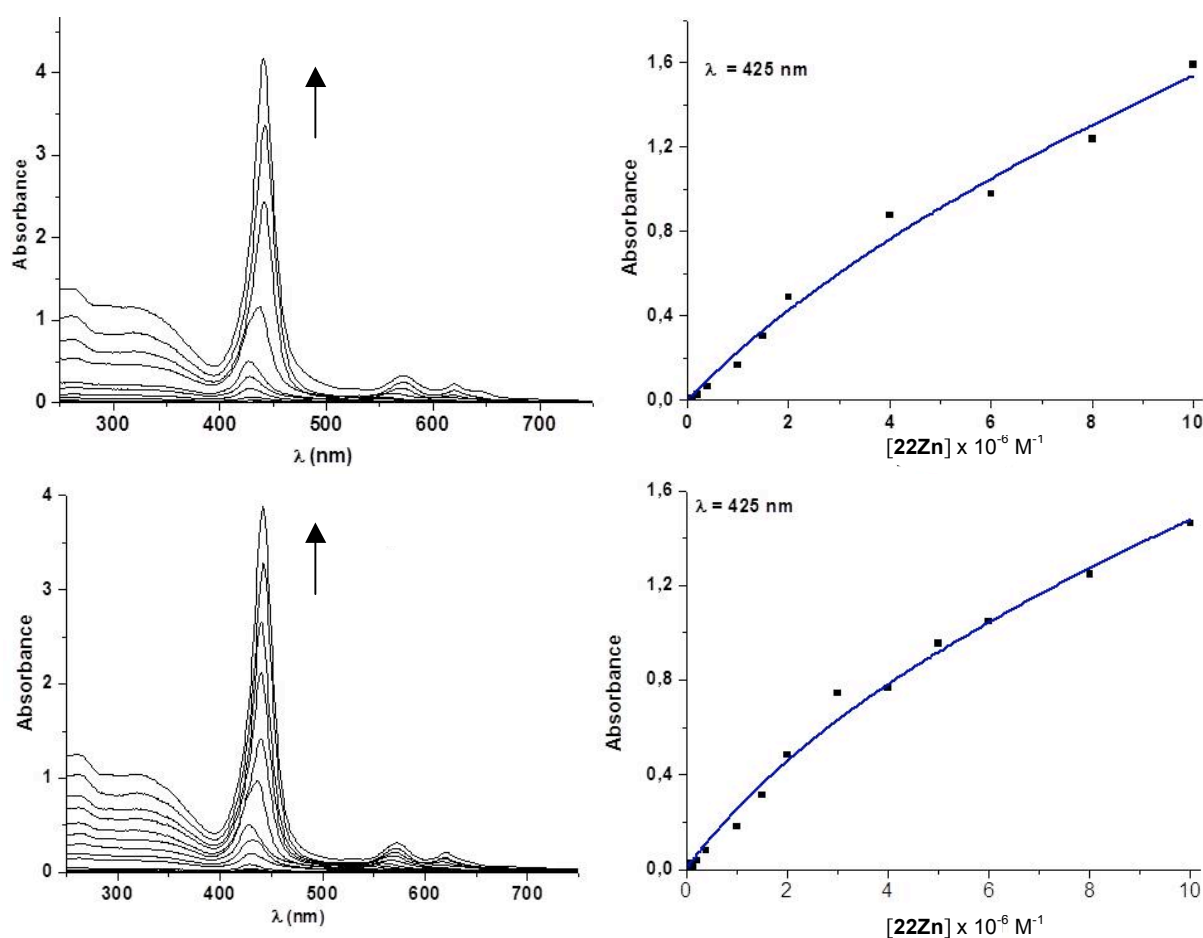


Figure 3.11 : Spectres d'absorption de **22Zn** sur deux dosages en concentration de 10^{-7} à 10^{-4} M (à gauche) et évolution de l'absorbance à 425 nm en fonction de la concentration en **22Zn** (à droite) ($T = 25^\circ C$, $C_2H_4Cl_2$).

Q est observé lorsque la concentration des solutions augmente. Le titrage de porphyrines à anse phénanthroline par des ligands imidazoles montre un déplacement bathochrome comparable.⁶⁸ Le déplacement observé dans le cas de **22Zn** a donc été attribué à la coordination d'imidazole sur le zinc, autrement dit, à la formation d'un assemblage. De plus, l'analyse des courbes d'absorbance en fonction de la concentration coïncide avec le modèle mathématique de la formation d'un dimère (fig. 3.11 courbe bleue).

Une constante de formation du dimère a ainsi pu être déterminée : $K_{\text{dim}} \sim 4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ($(3,7 \pm 0,2) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ pour l'expérience 1, et $(3,8 \pm 0,3) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ pour l'expérience 2). La valeur de cette constante de formation du dimère semble particulièrement faible (5 ordres de grandeur) par rapport à celle de $(\mathbf{1Zn})_2$ et $(\mathbf{2Zn})_2$, même en admettant que de la gêne stérique défavorise l'assemblage. La prudence à l'égard de cette valeur semble donc de rigueur, car il est possible qu'elle exprime une constante apparente de la formation de trois formes de dimères, de conformations différentes (in-in, in-out, out-out) en compétition (fig. 3.12). La considération de ces différents modes de coordination permettrait par ailleurs d'expliquer la complexité des spectres en RMN ^1H .

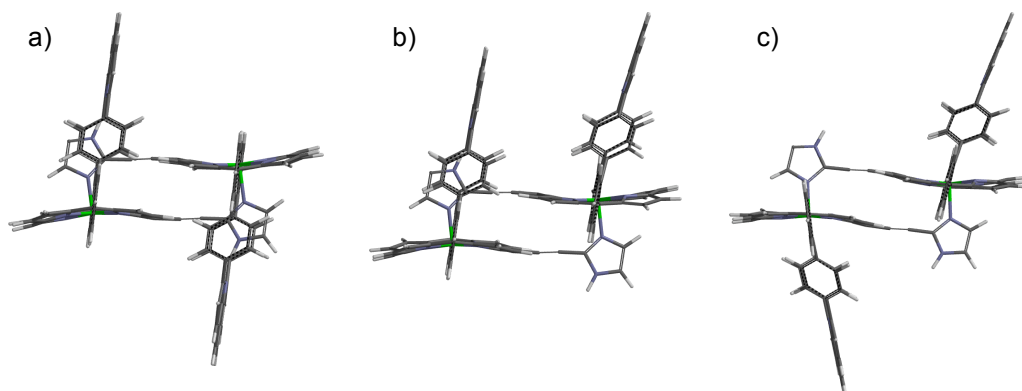


Figure 3.12 : Modélisation des trois types d'associations possibles pour la formation d'un dimère, a) in-in, b) in-out, c) out-out.

Les spectres électroniques apparents du monomère et du dimère ont néanmoins été calculés en considérant que bien qu'il existe trois formes possibles pour le dimère, leurs signatures spectrales respectives devraient être proche en raison de l'établissement de deux liaisons de coordination d'azote sur le zinc dans chaque cas (fig. 3.13). Le coefficient d'extinction molaire ϵ du dimère apparent à longueur d'onde du maximum d'absorption ($\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$) est de l'ordre de $1,7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ce qui est dans l'ordre de grandeur généralement observé pour des dimères de porphyrines de zinc. En revanche, le ϵ du monomère est anormalement bas puisqu'il n'atteint que $3,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ au maximum

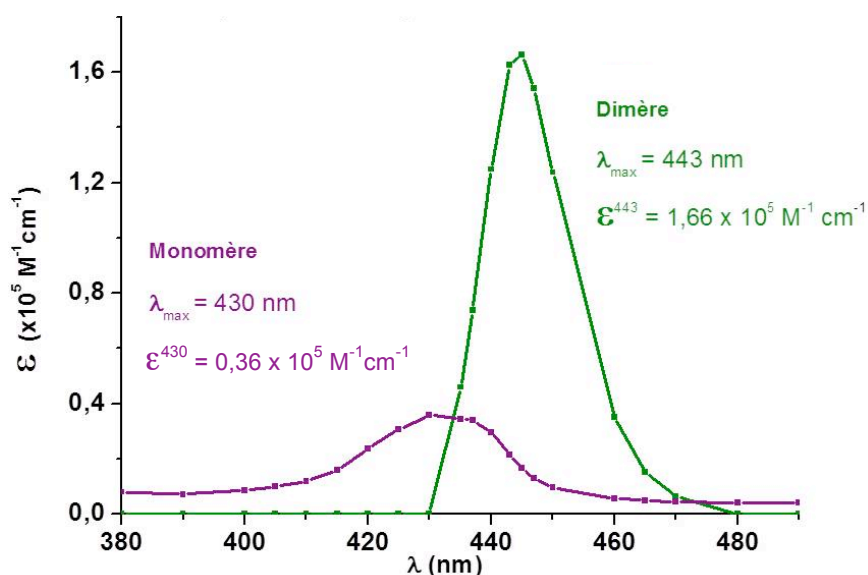


Figure 3.13 : Spectres électroniques recalculés du monomère **22Zn** et de son dimère.

d'absorption de sa bande de Soret ($\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$). Cette valeur est inférieure de près d'un ordre de grandeur à celles généralement observées pour des porphyrines de zinc ($2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Cette anomalie n'a toujours pas été expliquée à l'heure de la rédaction cependant une piste est privilégiée. La largeur de la bande Soret (50 nm) est importante pour une bande d'absorption de cette intensité ce qui laisse penser qu'il pourrait s'agir d'un mélange d'espèces plutôt que d'un monomère. Ceci corroborerait l'hypothèse des espèces multiples en équilibre avec des constantes de formation proches mais suggérerait que ces espèces ont des constantes d'association nettement différentes alors que notre hypothèse de départ les considérait sensiblement identiques pour une résultante aux environs de 10^4 .

Cette expérience traduit donc la formation d'un dimère avec une constante d'association apparente de l'ordre de 10^4 M^{-1} (mesures effectuées entre 10^{-7} M et 10^{-4} M dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), mais il est fortement probable que les équilibres en jeu fassent intervenir plus d'espèces que seulement un monomère et un dimère. La valeur de cette constante de dimérisation reste très inférieure à celle de la formation des dimères de **1Zn** et **2Zn** qui est de 10^9 M^{-1} dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. L'ajout d'une contrainte stérique (raccourcissement de l'espaceur) modifie donc l'auto-assemblage de ces Porphens à espaceur court et affecte en particulier les paramètres cinétiques de dimérisation/dissociation. Dans le cas de **1Zn**, $k_{\text{dimérisation}} = 3,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_{\text{dissociation}} = 4,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, pour $t_{1/2}$ (dissociation) $\sim 4,4 \text{ h}$,⁶⁷ à comparer à plusieurs jours pour **22Zn**.

Afin de vérifier ces résultats, des études de compétition avec des bases azotées exogènes ont été également menées sur le complexe **22Zn**.

2.2.3/ Titration de solutions de **22Zn** par des solutions d'imidazole et de *N*-méthyle imidazole

Afin d'étudier plus en détail l'association d'imidazole avec **22Zn**, des bases azotées exogènes ayant une plus grande affinité ($K = 10^6 \text{ M}^{-1}$) pour la ZnPorphén ont été utilisées. Il s'agit de l'imidazole et du *N*-MeIm, déjà utilisés lors des études de complexation de la ZnPorphén, et également lors des études de **1Zn** et **2Zn**.^{64,68,69} Avec l'imidazole, on souhaite la formation d'un complexe d'inclusion, modèle de l'association entre deux molécules de **22Zn** dans une espèce linéaire. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus avec la *N*-MeIm, qui ne permet pas la formation du complexe d'inclusion car la coordination a lieu sur la face externe de la ZnPorphén.

Une solution de **22Zn** à $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ a été titrée par une solution d'imidazole et par une solution de *N*-MeIm à $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Cette concentration pour la solution de **22Zn** a été choisie car les supposés monomères et dimères y coexistent (cf. dosage en concentration). Comme attendu, l'analyse des spectres d'absorption en fonction du nombre d'équivalents ajoutés montre la formation d'un complexe 1:1 entre **22Zn** et l'imidazole (de vert à rouge fig. 3.14). Ce complexe 1:1 est stable jusqu'à l'ajout d'un large excès d'imidazoles (plus de 10 équivalents) et qui entraîne la formation d'une nouvelle espèce (en bleu fig. 3.14). Lors de ce processus, la dégénérescence des bandes Q est levée. Il ne s'agit pas de démetallation du complexe de zinc puisque la démetallation aurait un effet hypsochrome (lorsque l'on métalle au zinc, les bandes d'absorption se déplacent vers le rouge). Le zinc ayant une géométrie de coordination de pyramide à base carrée, aucune autre liaison de coordination supplémentaire n'est possible et la formation d'un complexe 2:1 peut être exclue (elle n'a jamais été observée lors d'études précédentes).

La constante d'association entre **22Zn** et l'imidazole a été déterminée⁸ en faisant abstraction de la formation du composé inconnu, donc sur la présence des seuls dimères et monomères en solution initiale. Elle est égale à $K = (4,2 \pm 0,2) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ce qui est plus faible que les constantes d'associations généralement observées pour des ZnPorphén et l'imidazole (de l'ordre de 10^6 M^{-1}).⁶⁸ À nouveau, une explication possible serait l'existence de plusieurs

⁸ Specfit, *A Program for Global Least Squares Fitting of Equilibrium and Kinetics Systems Using factor Analysis and Marquardt Minimisation*, Version 1-26, 4 Spectrum Software Associates, Chapel Hill, NC-USA. 1996.

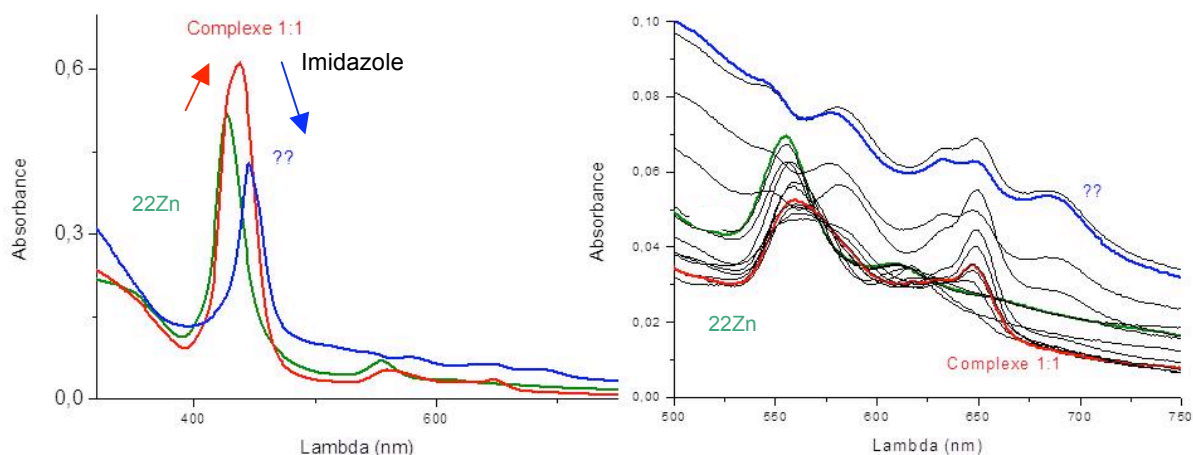


Figure 3.14 : Tracés des dosages de **22Zn** ($2 \cdot 10^{-5}$ M dans $C_2H_4Cl_2$ à $T = 25$ °C) par l'imidazole.

dimères et non un seul, le calcul de la constante ne prenant en compte qu'un seul dimère de constante d'association $4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$.

Avec le *N*-méthyle imidazole, un complexe 1:1 se forme avec une constante de formation de $K = (4,2 \pm 0,2) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Cette valeur est de l'ordre de ce qui est observé pour toutes les Porphen de zinc en général. Il semble ainsi que le modèle de calcul soit plus adapté à la complexation de *N*-MeIm. Même si plusieurs espèces sont en équilibre, la déstabilisation des espèces se fait obligatoirement par la coordination du *N*-MeIm sur la face dégagée, ce qui en apparence pourrait mieux convenir pour le calcul de la constante d'association. Le constat le plus important à retenir de cette expérience est que dans ce cas, l'ajout d'un très large excès de *N*-MeIm ne conduit pas à la formation de l'espèce dont la structure n'a pour l'instant été élucidée. Il semble donc que la formation de cette nouvelle espèce implique une coordination à l'intérieur de l'anse phénanthroline, donc la formation préalable (intermédiaire) d'un complexe d'inclusion (impossible avec du *N*-MeIm).

Il est pour l'heure délicat de tirer des conclusions de ces expériences car la présence de plusieurs espèces au départ du dosage complique singulièrement la détermination des constantes d'associations. Afin de mieux interpréter le comportement de ces composés, une molécule modèle va être étudiée (fig. 3.15). L'absence d'imidazole imposera une formation classique de complexe d'inclusion lors des dosages avec des imidazoles, le récepteur étant

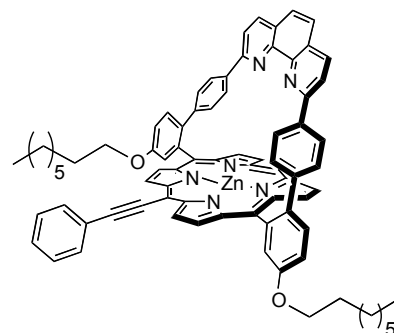


Figure 3.15 : Molécule modèle envisagée pour aider à l'interprétation des dosages de **22Zn** par l'imidazole et la *N*-MeIm.

obligatoirement sous la forme d'un monomère. Ce modèle fournira de plus une référence de signature spectrale pour un récepteur Porphén de zinc conjugué avec un groupement éthyne, en présence et en absence d'imidazoles.

2.2.4/ Étude d'une solution de **22Zn** dans la pyridine

Des études ont été menées en utilisant la pyridine comme solvant afin de se placer dans les mêmes conditions que pour les études RMN ^1H dans la pyridine- d_5 , mais à des concentrations plus faibles. Une solution de **22Zn** à 10^{-5} M a été préparée, puis son spectre d'absorption a été mesuré au moment de la préparation, après 8 heures, puis au bout d'une semaine (fig. 3.16). Après une semaine à des concentrations 50 fois plus diluées qu'en RMN, la distribution des espèces ne semble pas avoir évolué. Excepté la dilution de ces systèmes (concentration inférieure à 10^{-6} - 10^{-7} M), il semble donc que le chauffage à 80 °C en présence de pyridine soit le seul moyen d'obtenir du monomère, puisque sans chauffage, les espèces dimériques (ou oligomériques) restent stables en solution.

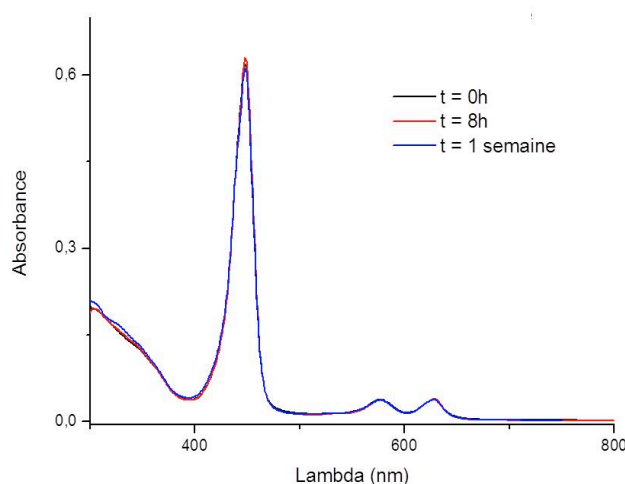


Figure 3.16 : Evolution de l'absorption de **22Zn** à $C = 10^{-5}$ M dans la pyridine sur une semaine ($T = 25$ °C).

Une expérience qualitative a été menée par la suite sur une solution de **22Zn** chauffée dans la pyridine pendant 10 jours à 80 °C. Un spectre d'absorption de cette solution a été enregistré (fig. 3.17 en rouge). Le passage à la forme monomérique conduit à un déplacement de 3 nm vers le bleu. La variation du maximum d'absorption est minime puisque l'on remplace des liaisons de coordination azote (imidazole)-zinc par des liaisons azote(pyridine)-zinc. La pyridine est ensuite évaporée et remplacée par le même volume de CH_2Cl_2 . L'évolution de l'absorption de cette solution a été enregistrée en UV-visible sur 12 jours (fig. 3.17). On observe dans un premier temps une baisse d'intensité de la bande de Soret d'environ un quart entre le moment de la dilution dans le CH_2Cl_2 et la solution de pyridine. Ceci provient probablement du fait que lors de l'évaporation de la pyridine, des assemblages se forment déjà à cause de la concentration de la solution. Le suivi de l'évolution de l'absorption de la solution montre ensuite une diminution lente ainsi qu'un élargissement de l'intensité de la bande de Soret à partir du temps $t=0$ de la dissolution.

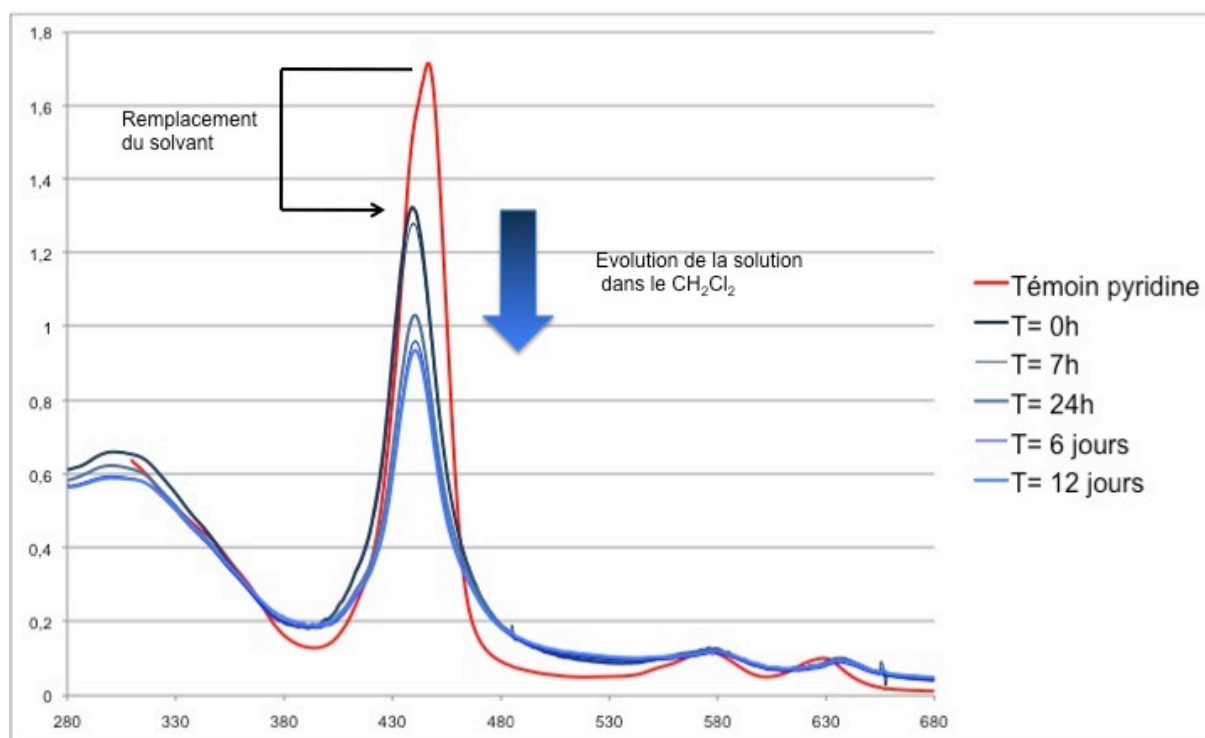


Figure 3.17: Etude qualitative du remplacement de la pyridine par du CH_2Cl_2 dans une solution de monomère **22Zn** et évolution au cours du temps. Concentration des solutions : $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Ces observations corroborent l'hypothèse de la formation d'un mélange d'espèces (dimériques ou non) avec une cinétique lente puisqu'il faut attendre 12 jours avant d'atteindre l'état d'équilibre. Cette expérience montre par ailleurs que les coefficients d'absorption molaires de l'espèce supposée être un monomère dans un solvant chloré sont de l'ordre des valeurs standard généralement observées pour des porphyrines de zinc. Même si malheureusement il a été impossible de les calculer compte tenu du caractère qualitatif de l'expérience, ceci remet en cause les spectres calculés dans le paragraphe 2.2.2/ où le coefficient d'absorption molaire était cinq fois plus faible que celui du dimère. Des variables supplémentaires sont donc à prendre en compte lors des calculs effectués pour interpréter le comportement de ces composés.

2.2.5/ Conclusions

La constante apparente de dimérisation de l'ordre de 10^4 M^{-1} montre que l'objectif de défavoriser le dimère est atteint car elle semble témoigner du dynamisme des équilibres entre plusieurs espèces. Il est toutefois difficile de connaître précisément la composition du mélange pour l'instant. Dans tous les cas, avec des espèces moins stables que les dimères $(1\text{Zn})_2$ et $(2\text{Zn})_2$, le gain énergétique des interactions stabilisantes entre les chaînes latérales

et la surface devrait faciliter la stabilisation des monomères, nécessaires pour la formation des fils moléculaires.

En ce qui concerne la déstabilisation des équilibres par des imidazoles, il est trop tôt pour tirer des conclusions. Le comportement des composés à espaceur court est plus compliqué à interpréter que ceux ne présentant pas de conjugaison directe de l'éthynyle imidazole avec la porphyrine. Des études supplémentaires sont requises, notamment l'étude d'une molécule modèle (fig. 3.15) qui devrait simplifier l'interprétation des résultats, au moins en termes de spectres électroniques.

Comme dans le cas des études RMN, sans chauffage, une solution de **22Zn** dans la pyridine n'évolue que très peu au cours du temps. La barrière d'activation à franchir pour déstabiliser le mélange d'espèces et former un complexe monomère-pyridine est vraisemblablement très élevée, conduisant à une cinétique de formation du monomère très lente. Sur une semaine, la solution n'évolue presque pas à température ambiante. On note tout de même qu'avec une constante d'association d'environ $K = 10^3 \text{ M}^{-1}$ avec une Porphén de zinc ne portant aucun substituant, la pyridine utilisée comme solvant devrait déstabiliser facilement un dimère de Porphén dont la constante de stabilité est de 10^4 M^{-1} . Ces constatations remettent à nouveau en cause les hypothèses faites lors du calcul des constantes de formation du dimère. Des études supplémentaires sont donc requises pour cerner définitivement le comportement en solution de ces composés car il est difficile de dire si les difficultés rencontrées viennent d'effets thermodynamiques inattendus ou si elles sont dues à des cinétiques de formation et de dissociation des complexes très lentes.

La seule certitude est que la pyridine est le seul solvant qui permet l'obtention du monomère en solution grâce au chauffage. Une fois l'espèce monomérique obtenue, cette dernière évolue très lentement vers un mélange d'espèces si on remplace la pyridine par un solvant non coordonnant ce qui permet à nouveau le processus d'assemblage. Cette constatation aura son importance dans le chapitre suivant qui concerne l'optimisation des conditions de dépôt d'assemblages sur des surfaces.

3/ Étude de la porphyrine à espaceur coudé 36Zn

3.1/ Études RMN de 36 et 36Zn

3.1.1/ RMN ^1H de la base libre 36

Les spectres RMN ^1H 300 MHz de **36** dans le CDCl_3 montrent la présence de deux conformères due à la rotation du bras imidazole. On observe ainsi un mélange équimolaire de deux espèces en RMN ^1H . La différence de la fréquence de résonance des protons des deux espèces est suffisamment grande sur un spectromètre de 400 MHz pour que les signaux des deux espèces soient différenciés sur le spectre ^1H (fig. 3.18 en noir). En revanche, pour une fréquence de rotation du bras identique, la même expérience sur un spectromètre de 300 MHz (fig. 3.18 en bleu) ne montre plus ce dédoublement des signaux. Dans ce dernier cas, la différence de fréquence de résonance des protons des deux espèces n'est plus assez grande pour que les signaux enregistrés soient distincts.

La présence de ces conformères observables en RMN est intéressante dans l'optique de la métallation. Si des assemblages se forment après métallation, la rotation du bras imidazole sera stoppée. Si la rotation du bras n'est plus observable sur un spectromètre de 400 MHz, cela signifiera qu'un assemblage s'est formé.

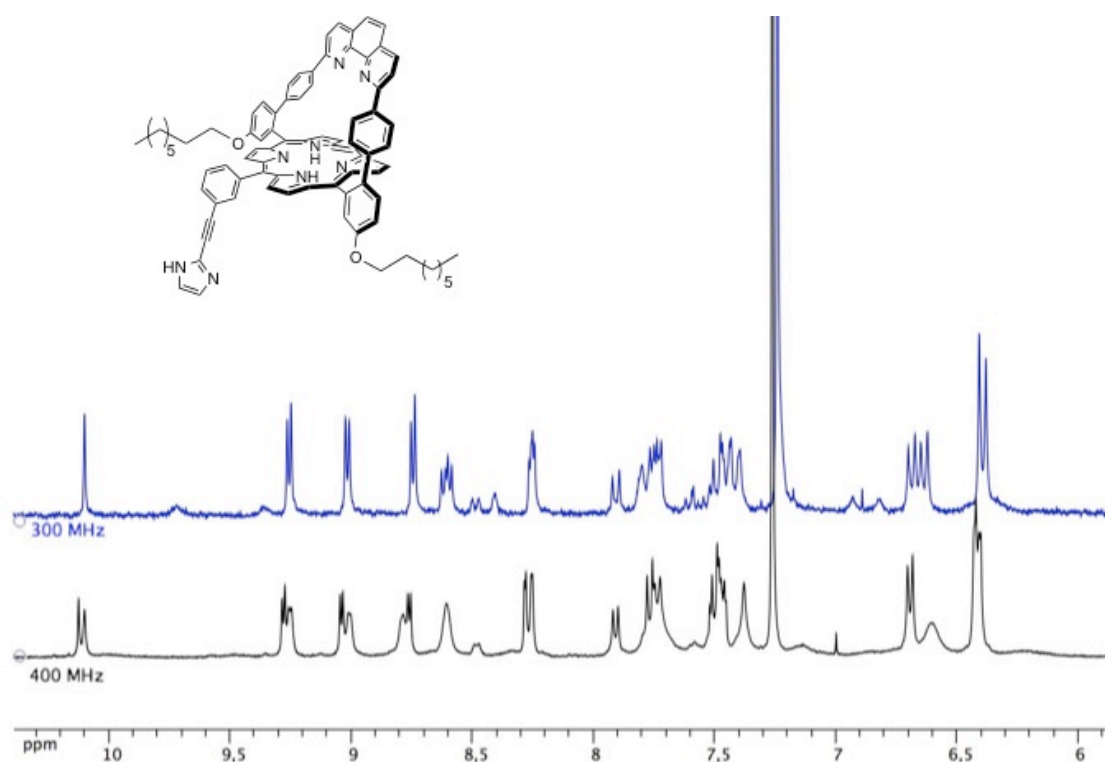


Figure 3.18 : Superposition des spectres RMN ^1H de **36** dans CDCl_3 sur des spectromètres de 400 MHz et 300 MHz ; mise en évidence de la rotation du bras imidazole.

3.1.2/ RMN ^1H du complexe de zinc **36Zn**

La présence d'un angle de 120° sur l'espaceur laissait penser que la formation d'un dimère était compromise. Des simulations d'associations réalisées avec le logiciel *Spartan* ont permis de constater visuellement que sans modifier la géométrie de la liaison de coordination et la position de l'anse phénanthroline, l'auto-assemblage de ces composés devrait générer des oligomères, ou, dans le cas idéal, des objets cycliques discrets (fig. 3.19).

Nous nous attendions ainsi à un spectre proton mal défini à cause de la présence d'oligomères, dans l'esprit de celui observé pour les porphyrines à espaceur court. Il se trouve

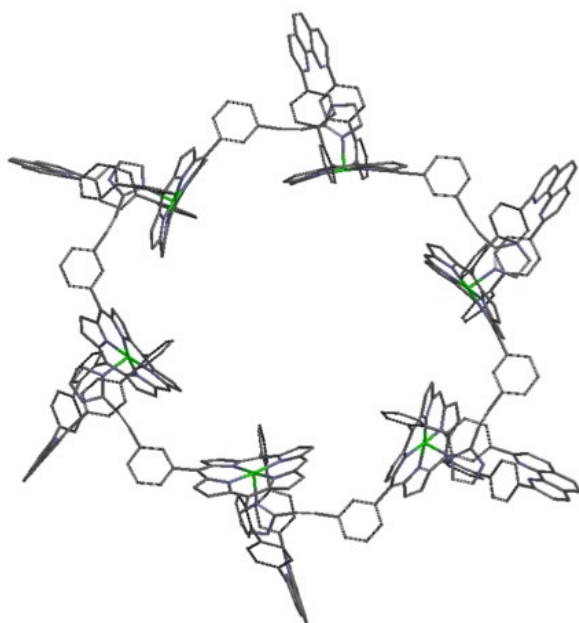


Figure 3.17 : Modélisation avec le logiciel *Spartan* d'un hexamère cyclique formé par auto-assemblage de **36Zn**.

que le spectre RMN ^1H de **36Zn** dans CDCl_3 est très bien défini (fig. 3.20 en vert). Il ne s'agit donc pas d'espèces dynamiques ou polydisperses mais d'une espèce discrète. On note que les modifications spectrales caractéristiques de la complexation de l'imidazole au sein de la cavité de l'anse phénanthroline sont observables. Le signal du proton de la liaison hydrogène bifurquée apparaît à 14 ppm et les protons de l'imidazole H_5 et H_4 sont fortement blindés à respectivement à 4,2 ppm et 0,02 ppm au lieu de 7,1 ppm. Ceci élimine la possibilité de présence du monomère dans la solution.

*Pour l'attribution complète du spectre RMN ^1H de **36Zn**, cf. annexes p. 163-166.*

D'autres signaux subissent des déplacements significatifs de leurs zones de résonance par rapport à celles dans le monomère. Les protons o et m forment un singulet mal défini dû la superposition de deux doublets traditionnellement observés. Leur résonance est toujours affectée par la complexation de l'imidazole dans la cavité de l'anse phénanthroline,^{65,68,69} mais ce type de signal n'a encore jamais été observé, ce qui signifie que la position de l'imidazole par rapport aux phényles de l'anse est différente des positions de l'imidazole déjà constatées sur toutes les études du laboratoire impliquant la formation d'un complexe d'inclusion.

Des études RMN en deux dimensions COSY et ROESY ont permis l'attribution des quatre protons en position β -pyrroliques. Les protons b1 et b2 sont mal définis et blindés

d'environ 1 ppm alors que b3 et b4 ne sont pas affectés. On peut en déduire que l'association se fait tête-bêche car si ce n'était pas le cas, b3 et b4 devraient également être affectés par l'assemblage, suggérant que l'assemblage est un dimère. Avec **1Zn** ou **2Zn**, b1 et b2 ne subissent pas d'effet de blindage dans les dimères symétriques car les distances entre les porphyrines sont trop grandes pour que les protons subissent l'effet de leurs cônes d'anisotropie respectives.⁶⁸ Or, dans le cas d'un dimère de **36Zn**, la présence de l'angle sur l'espaceur réduirait nécessairement la distance entre les deux porphyrines. Il est donc possible que le blindage des protons b1 et b2 provienne de l'effet du cône d'anisotropie de l'autre porphyrine d'un dimère. Ces observations convergent nettement vers la formation d'un dimère symétrique plutôt inattendue. En dehors de l'attribution des protons β -pyrroliques et des protons du phényle du bras imidazole, les études RMN 2D (NOESY et ROESY) n'ont pas permis d'observer de corrélations permettant de déterminer la nature de l'assemblage.

Afin de déstabiliser l'espèce assemblée, un peu de méthanol- d_4 a été ajouté à une solution de **36Zn** dans $CDCl_3$ avant d'être légèrement chauffée (40 °C). Cette méthode est utilisée par le groupe de Kobuke dans le cadre de l'obtention d'espèces cycliques.⁵⁵ Le chauffage d'une solution contenant du méthanol permet à leurs assemblages d'évoluer vers des espèces discrètes, plus stables thermodynamiquement. Dans notre cas, l'ajout de méthanol à la solution provoque un changement de couleur où la solution passe du vert au rose. Un spectre RMN 1H a été enregistré après ajout de méthanol et montre la présence exclusive de monomère (fig. 3.20 en rose). Comme pour la base libre **36**, on observe le spectre des deux

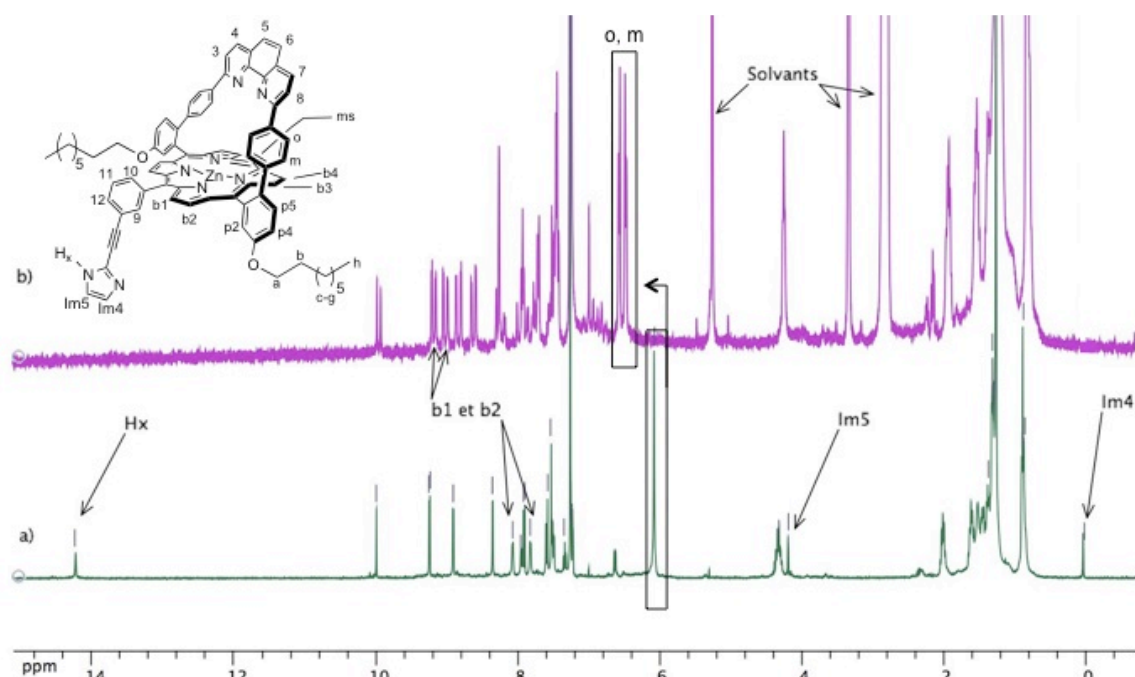


Figure 3.20 : Spectres RMN 1H de **36Zn** ; a) **36Zn** dans $CDCl_3$, b) **36Zn** dans $CDCl_3$ et une goutte de MeOD. Mise en évidence du monomère (en rose). Concentration approximative des solutions $\times 10^{-4}$ M ($T = 25$ °C).

conformères, signe que le bras imidazole est en rotation. Le méthanol suffit donc à détruire l'assemblage et à permettre l'existence exclusive du monomère en solution (probablement avec une molécule de méthanol coordonnée sur le zinc).

Ces études préliminaires permettent d'affirmer qu'il s'agit d'une espèce discrète mais pas encore d'en déterminer la nature. Deux possibilités, une espèce cyclique et un dimère, semblent plausibles, même si pour le moment les résultats convergent vers la formation d'un dimère. L'utilisation de méthanol s'est révélée être un outil simple pour détruire les assemblages et son action contrôlée pourrait permettre de déclencher l'assemblage ou le désassemblage.

Des études sur la taille des composés grâce à la RMN DOSY ont ensuite été entreprises afin de comparer les volumes estimés des espèces assemblées et désassemblées.

*3.1.3/ Études RMN DOSY du complexe de zinc **36Zn***

Des études RMN DOSY sur la base libre **36** et son complexe de zinc **36Zn** ont été réalisées dans CDCl_3 . Le volume qui sera estimé pour la base libre sera nécessairement comparable à celui du monomère, établissant ainsi une référence pour y comparer le volume estimé du complexe de zinc. La figure 3.21 présente une superposition des deux spectres de diffusion obtenus.

Les mesures de la solution de **36** donnent un coefficient de diffusion de $4,02 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, ce qui permet d'estimer le volume (toujours en approximation du modèle sphérique) à $4497 \text{ \AA}^3$. Pour le complexe de zinc, le coefficient de diffusion est de $3,20 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, ce qui donne un volume approximatif de $8916 \text{ \AA}^3$. Le rapport des volumes entre le complexe de zinc et la base libre est environ égal à 2. On peut estimer que le volume d'un assemblage cyclique serait supérieur à deux fois le volume de la base libre, ce qui converge encore une fois vers la formation d'un dimère.

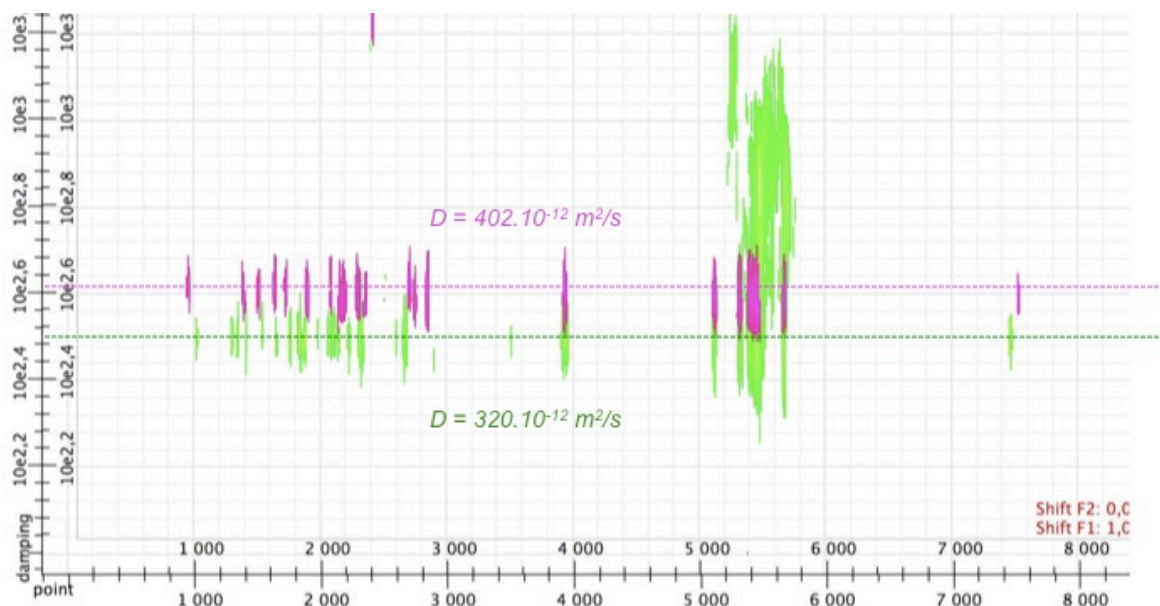


Figure 3.21 : Superposition des mesures RMN DOSY sur des solutions de **36** (en rose) et **36Zn** (en vert). Concentration approximative des solutions 5×10^{-4} M dans le CDCl_3 .

3.2/ Études UV-visibles sur **36Zn**

3.2.1/ Dosage en concentration de **36Zn**

Afin d'étudier l'assemblage présent en solution, un titrage spectrophotométrique en fonction de la concentration de **36Zn** sur une gamme de concentration allant de 10^{-7} M à 10^{-4} M a été réalisé. Le but de l'étude était de connaître l'évolution de l'espèce sur cette gamme de concentration, et éventuellement de déterminer des constantes d'association si certaines espèces sont identifiables. La figure 3.22 présente l'évolution de l'absorbance de **36Zn** dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ pour des solutions de plus en plus concentrées en porphyrine. Aucun déplacement des bandes Q ou de la bande de Soret n'est observé dans cette gamme de concentration. L'espèce en solution est stable de 10^{-7} à 10^{-4} M, ce qui ne laisse que deux possibilités, soit il s'agit du monomère et la constante de formation de l'espèce assemblée observée en RMN est inférieure à $K = 10^4 \text{ M}^{-1}$, soit il s'agit de l'espèce assemblée et sa constante de formation est supérieure à $K = 10^7 \text{ M}^{-1}$. Or, d'après les études RMN, seule l'espèce assemblée est présente en solution à des concentrations de 10^{-4} M dans CDCl_3 . L'espèce observée lors du titrage spectrophotométrique est donc nécessairement l'espèce issue de l'assemblage. Afin de

déterminer la constante de stabilité de l'espèce, des dosages compétitifs avec des imidazoles exogènes ont été réalisés.

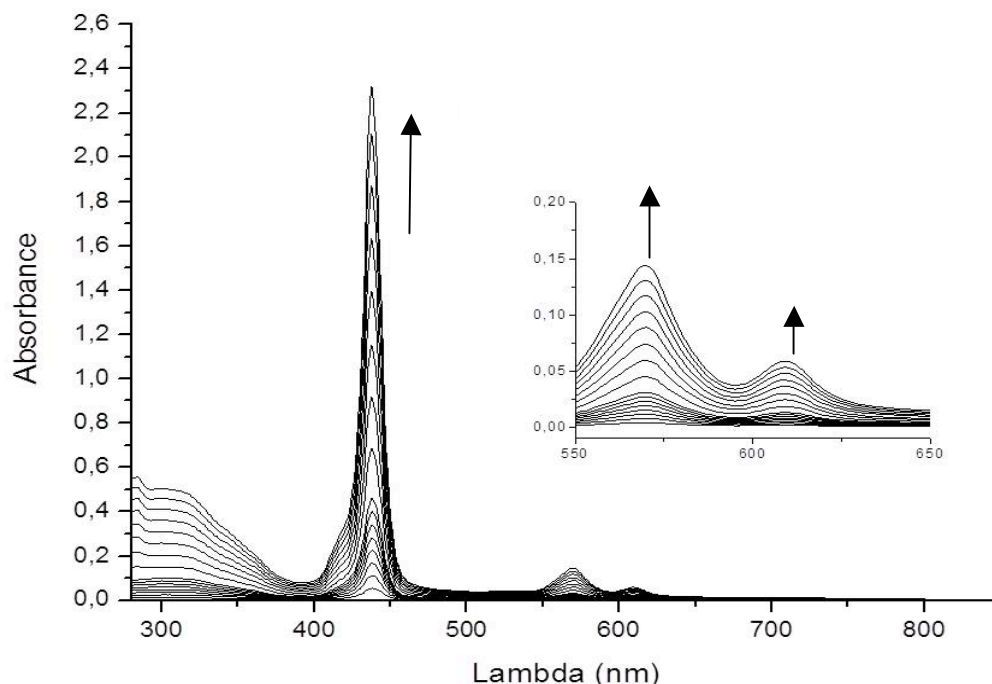


Figure 3.22 : Dosage en concentration de **36Zn** entre 10^{-7} M et 10^{-4} M. Spectres d'absorption et agrandissement sur les bandes Q ($T = 25$ °C, $C_2H_4Cl_2$).

3.2.2/ Dosage de **36Zn** par l'imidazole et le 2-MeIm

Lors des études sur **1Zn** et **2Zn**, la constante de dimérisation avait été déterminée par compétition avec plusieurs noyaux imidazoles.¹⁰⁰ Les constantes d'associations entre ces imidazoles et la Porphén sont connues. Comme le dosage du dimère par un des noyaux imidazole conduit à la formation d'une espèce dont la constante de stabilité est connue, il est possible d'évaluer de manière indirecte la constante de stabilité de l'espèce auto-assemblée.

Dans notre cas, nous sommes partis de l'hypothèse que l'espèce à déstabiliser était un dimère. Si ce n'est pas le cas, la formation du complexe d'inclusion entraînera la formation de plusieurs intermédiaires avant d'arriver au complexe 1:1. On devrait ainsi pouvoir évaluer la nature de l'espèce issue de l'assemblage de **36Zn** et quantifier sa stabilité.

Deux dosages de compétition ont alors été réalisés, un avec de l'imidazole, et un autre avec le 2-MeIm, et la formation des complexes **36Zn**-imidazoles a été suivie (fig. 3.23). Les constantes d'association des complexes imidazole-**1Zn** ($K = 10^6$ M⁻¹) et 2-MeIm-**1Zn** ($K = 10^7$ M⁻¹) sont supposées être très proches de celles des complexes imidazole-**36Zn** et 2-MeIm-**36Zn**. Elles ont ainsi été arbitrairement utilisées en tant que constantes de stabilité des

complexes d'arrivée afin de déterminer la stabilité de l'espèce de départ (cf. partie expérimentale p. 148).⁹⁸

Les deux dosages révèlent clairement la formation d'un complexe 1:1 qui ne semble passer par aucun autre intermédiaire, signe que l'espèce déstabilisée pourrait effectivement correspondre à un dimère. Les constantes de dimérisation calculées⁹⁸ sont $K_{\text{dim}} = (9,65 \pm 0,04) \times 10^9 \text{ M}^{-1}$ pour le titrage avec le 2-MeIm, et de $K_{\text{dim}} = (9,3 \pm 0,02) \times 10^9 \text{ M}^{-1}$ pour le titrage avec l'imidazole. Les mêmes titrages ont été effectués et suivis par spectrométrie d'émission et ont permis de confirmer les premières valeurs des constantes de dimérisation issues des mesures par spectrophotométrie d'absorption.

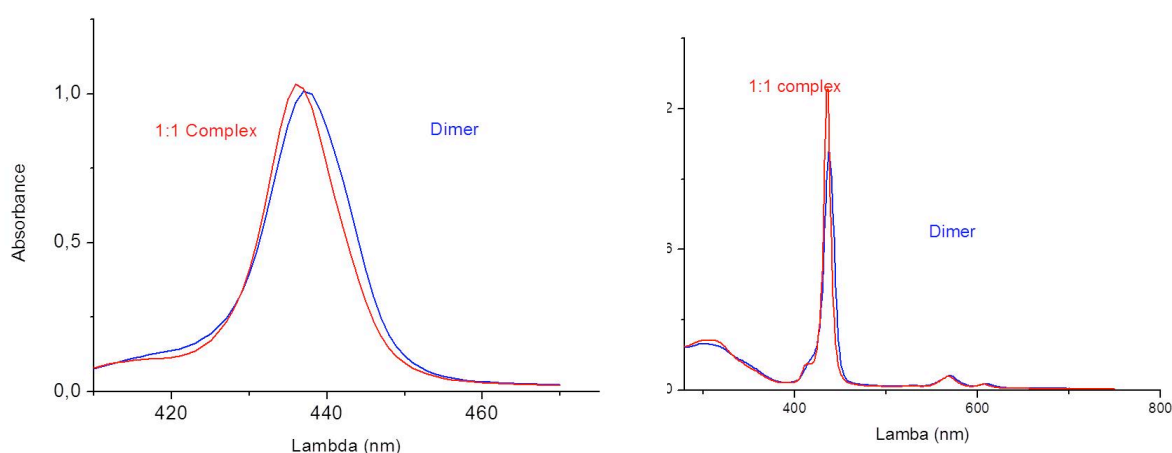


Figure 3.23 : Tracés des spectres d'absorption limites des dosages de **36Zn** par l'imidazole (à gauche) et le 2-MeIm (à droite) ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$).

Il est intéressant de noter que dans les deux cas, la formation du complexe d'inclusion avec le 2-MeIm entraîne un déplacement hypsochrome des bandes d'absorption. Or, dans le cas d'une Porphén de zinc simple, la formation du complexe 1:1 avec de l'imidazole ou du 2-MeIm provoque toujours un déplacement bathochrome des bandes d'absorption. On peut donc en déduire que la communication des porphyrines du dimère de **36Zn** ajoute un effet bathochrome plus important que celui de la complexation d'imidazole sur le zinc,^{9,10} justifiant ainsi le déplacement hypsochrome observé lors de la déstabilisation des dimères.

Une modélisation de ce dimère a été réalisée à l'aide du logiciel *Spartan* (fig. 3.24). Sa géométrie est bien moins intuitive que celle des dimères de **1Zn** et **2Zn**. Il semble néanmoins que la flexibilité du macrocycle porphyrinique et un positionnement légèrement différent de l'imidazole au sein de la cavité de l'anse phénanthroline suffisent à gommer l'angle de 120° pour permettre au dimère de se former. L'observation du modèle permet également d'émettre

⁹ Kasha, M. *Radiat. Res.*, **1963**, 20, 55.

¹⁰ Kasha, M.; Rawls, H.; El-Baouni, M.; Ashraf, M. *Pure Appl. Chem.*, **1965**, 11, 371.

plusieurs hypothèses quant au blindage des protons b1 et b2 (fig. 3.20). Soit les porphyrines sont suffisamment proches pour que b1 et b2 subissent l'effet de blindage du cône d'anisotropie de l'autre porphyrine du dimère, soit b1 et b2 sont affectés par le positionnement des espaceurs dans le dimère, ou enfin, leur résonance est moins déblindée par le courant aromatique de leur macrocycle puisqu'ils sont décalés par rapport au plan de ce dernier.

3.2.3/ Conclusion

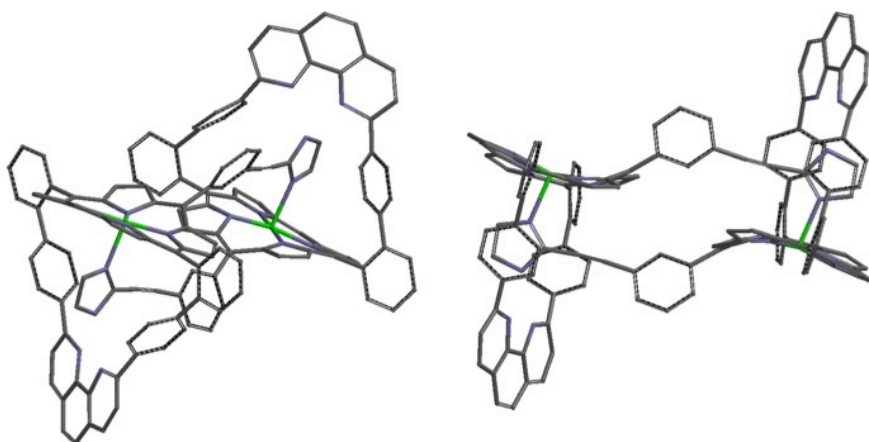


Figure 3.24 : Modélisation de la forme dimérique de **36Zn** réalisée avec le logiciel Spartan.

L'introduction d'un angle sur l'espaceur ne perturbe pas la dimérisation du composé puisque la constante d'association est de l'ordre de 10^9 M^{-1} . Cette valeur est identique à celle du dimère à espaceur long et linéaire.⁶⁸ La formation spontanée d'une espèce discrète cyclique n'a donc pas été observée, l'assemblage en dimère étant probablement trop favorable pour laisser le temps au composé de s'auto-organiser autrement. La souplesse des liaisons hydrogènes et de la liaison de coordination, et probablement la possibilité de déformer légèrement le macrocycle porphyrinique sont autant de facteurs qui doivent permettre à la dimérisation de ne pas être défavorisée (fig. 3.23).

Nous nous trouvons dans un cas similaire à celui de **1Zn** et **2Zn** qui nécessite une aide de la surface pour s'associer en fils. Il va donc falloir trouver un moyen pour permettre à **36Zn** de former un assemblage cyclique plutôt qu'un dimère. L'utilisation d'un template comme du C_{60} pourrait être une piste afin d'inciter l'assemblage à se faire autour de ce dernier.

CHAPITRE 4

ÉTUDES SUR SURFACE ET APPLICATIONS

1/ La microscopie en champ proche	86
1.1/ Principe de l'AFM	87
1.2/ Modes d'imagerie	88
1.3/ Choix de la méthode	89
1.4/ Préparation des échantillons	90
2/ Caractérisation des assemblages par AFM	91
2.1/ Dimension des espèces linéaires	92
2.2/ Caractérisation de 24Zn : Influence de la concentration	92
2.3/ Caractérisation de 22Zn, 23Zn et 24Zn par spincasting	94
2.4/ Caractérisation de 22Zn, 23Zn et 24Zn par dropcasting	95
2.4.1/ Dropcast avec des solutions dans CHCl ₃	95
2.4.2/ Dropcast avec des solutions dans le THF	96
2.4.3/ Dropcast à partir de solutions préchauffées dans la pyridine	98
2.5/ Caractérisation de 25Zn sur mica et HOPG	101
2.5.1/ Dropcast sur HOPG	101
2.5.2/ Dropcast sur du mica	103
2.6/ Conclusions des études AFM	105
3/ Développements exploratoires et applications	107
3.1/ Cellules solaires photovoltaïques à colorant	107
3.2/ Dépôt sur des nanotubes de carbone	110

CHAPITRE 4

ÉTUDES SUR SURFACE ET APPLICATIONS

Ce chapitre présente les études concernant l'observation des composés **22Zn**, **27Zn**, **22Zn**, **23Zn**, **24Zn**, et **25Zn** sur des supports solides au moyen de la microscopie à force atomique (AFM). Nous commencerons par présenter brièvement cette technique de microscopie afin de rappeler ses particularités ainsi que les raisons qui en font une technique de choix pour l'étude d'auto-assemblages en général et de nos composés en particulier. L'observation des fils moléculaires sur surface sera ensuite détaillée avant la présentation des perspectives qu'offrent les objets moléculaires décrits dans ce manuscrit ainsi que les études en cours au travers de diverses collaborations.

1/ La microscopie en champ proche

Les microscopies en champ proche sont des techniques d'analyse dont le développement a commencé dans les années 80. Dans leur globalité, elles utilisent des capteurs submicrométriques pour balayer une surface à des distances suffisamment proches de manière à générer des interactions de proximité.¹ Si le principe général reste le même, plusieurs techniques existent et tirent profit de l'interaction avec la surface par la mesure de grandeurs physiques de nature différente. Le groupe de Binnig a développé la première de ces techniques, la microscopie à effet tunnel (STM).^{2,3} Elle est basée sur la mesure de courant entre une sonde (pointe) et une surface ce qui permet de cartographier l'échantillon étudié. D'autres techniques à sonde locale ont ensuite vu le jour comme la microscopie à champ de force,⁴ la microscopie optique en champ proche,⁵ ou la microscopie thermique.⁶ Le développement de ces méthodes d'observation est allé de pair avec l'évolution des nanotechnologies et rend possible à l'heure actuelle non seulement la visualisation directe des nanoobjets, mais aussi la rationalisation, voire la modification de leurs propriétés.

¹ Aigouy, L.; De Wilde, Y.; Frétygny, C., *Les nouvelles microscopies : A la découverte du nanomonde*, Editions Belin, Paris, **2006**.

² Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., *Helv. Phys. Acta.* **1982**, *55*, 726.

³ Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178.

⁴ Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C., *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *46*, 930.

⁵ Pohl, D. W.; Denk, W.; Lanz, M., *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *44*, 651.

⁶ Williams, C. C.; Wickramasinghe, H. K., *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1587.

La microscopie à champ de force (AFM) mesure l'interaction mécanique entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon. La répulsion de la sonde par la surface durant le balayage de la surface permet ainsi de connaître la topographie de l'échantillon. Cette méthode permet aussi de mesurer des données physiques locales sur un échantillon donné, par exemple des grandeurs mécaniques, électriques ou magnétiques, en adaptant des pointes spécialisées sur le microscope. L'outil permet donc de caractériser une surface par observation, mais également d'étudier certaines propriétés physiques des échantillons à un niveau nanométrique ce qui a motivé son utilisation pour la caractérisation des auto-assemblages étudiés dans ce manuscrit.

1.1/ Principe de l'AFM

La sonde d'un microscope AFM se constitue de plusieurs éléments : une pointe très fine fixée sur un levier flexible (le cantilever), un tube piézoélectrique (qui peut être sous l'échantillon ou alors soutenir le cantilever), une diode laser et un détecteur (fig. 4.1). Le tube piézoélectrique contrôle la position du cantilever (dans le cas où ce dernier est fixé dessus) ou de la surface (dans le cas où la surface est déposée dessus). Les forces de répulsion générées lors du balayage entraînent une déformation du cantilever. C'est la déflexion du rayon laser focalisé sur ce dernier, mesurée par des diodes photoélectriques, qui permet de retranscrire la topographie de l'échantillon étudié, ou plus précisément de la surface « accessible » à la pointe avec une précision atomique.

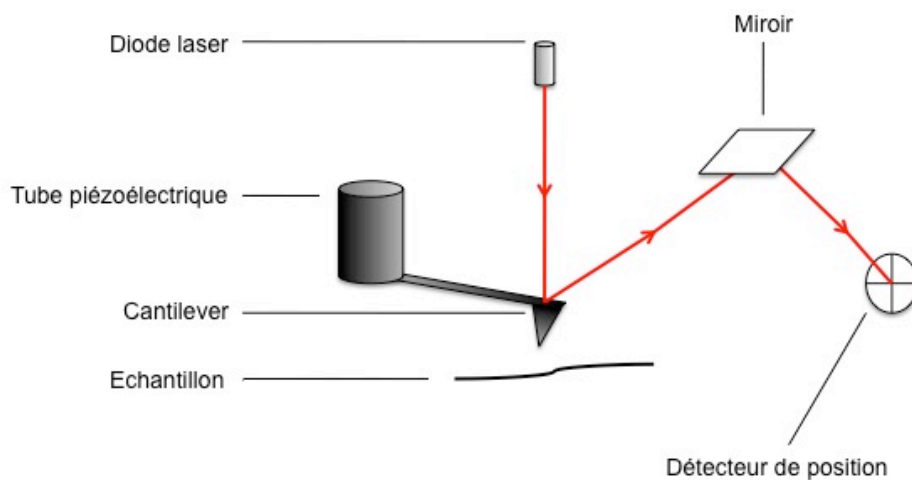


Figure 4.1 : Représentation schématique d'un microscope AFM (cas où le tube piézoélectrique supporte le cantilever).

1.2/ Modes d'imagerie

Plusieurs modes de fonctionnement de l'appareillage décrit ci-dessus sont possibles. Ils correspondent à des modes d'imagerie et permettent de recueillir des informations distinctes selon le mode utilisé, avec contact ou non de la pointe, à la résonance du cantilever ou à une fréquence nulle, ou encore en faisant vibrer l'échantillon. Les paragraphes qui suivent présentent brièvement les principaux modes utilisés ainsi que leurs intérêts respectifs.

Le mode contact

Le mode contact a été le premier mode développé et correspond à un fonctionnement de la pointe à la limite du mur de répulsion de la surface. Autrement dit, la pointe est au contact de la surface et décrit sa topographie en la touchant. L'utilisation de ce mode peut engendrer des déformations de l'échantillon par la pointe ce qui altère la qualité des images. Ce mode reste toutefois le plus simple et le plus rapide à mettre en pratique. Il est souvent couplé à des mesures de frottement, d'adhérence ou de raideur.

Le mode résonnant

Dans le mode résonnant on fait osciller le cantilever à sa fréquence de résonance loin de la surface et avec une amplitude faible. Le gradient des forces subies par le cantilever modifie sa fréquence de résonance ce qui permet de renseigner sur la répulsion locale. Dans ce mode, le cantilever est plus loin de la surface que dans le mode contact. Il est par conséquent moins adapté pour des études topographiques, mais permet plutôt d'analyser des forces à longue portée électriques ou magnétiques en utilisant des pointes chargées ou magnétiques.

Le mode tapping

Le mode tapping est également un mode où l'on fait osciller le cantilever, par contre, l'amplitude de l'oscillation est plus grande, et sa position moyenne est plus proche de la surface. À chaque cycle, la pointe entre en contact avec la surface. C'est un mode très utilisé pour les études topographiques car les forces appliquées à l'échantillon peuvent être très faibles, et la durée de contact très courte. On évite ainsi les problèmes de déformation et

d'usure de l'échantillon. De plus, puisque le contact n'est pas permanent, la définition latérale est nettement améliorée par rapport au mode contact car la pointe ne suit plus la surface, réduisant ainsi les effets d'élargissement de la pointe AFM. Ce mode permet également de mesurer le déphasage entre l'excitation mécanique de la pointe et sa réponse en vibration. Les images recueillies ainsi sont appelées images de phase et peuvent révéler de légères hétérogénéités sur une zone donnée.

1.3/ Choix de la méthode

La microscopie AFM est un outil relativement simple d'utilisation qui permet de recueillir de nombreuses informations locales par l'étude d'échantillons variés. De plus, cette technique propose une très bonne résolution verticale ($\sim 0,1$ nm) et en fonction du mode d'imagerie utilisé, permet une résolution latérale très fine, notamment grâce au mode *tapping*. Dans le cadre de l'observation des fils moléculaires uniques, ce sont typiquement les informations topographiques qui nous intéressent puisque leur observation doit nous renseigner sur la morphologie et la taille des fils. Dans notre cas, la précision de la microscopie AFM est certes inférieure à la définition que pourrait proposer la microscopie STM, cependant, la tolérance permise en termes de conditions utilisables ainsi que la rapidité de mise en œuvre des études AFM sont des avantages dans le cadre de ces recherches. De plus, l'observation d'édifices en STM impliquerait une orientation définie des porphyrines appropriée en surface. Pour le moment aucune information quant au positionnement final des plans des porphyrines sur HOPG n'a été obtenue et les études en STM semblaient prématurées. La préférence a été donnée à une étude quasi systématique de l'influence des conditions de dépôt. Une vaste gamme de conditions doit être essayée (solvant, concentration, surface) afin de déterminer les conditions idéales pour la croissance de nos espèces linéaires. Une fois les conditions de formation de fils mises au point, l'utilisation de la microscopie STM deviendra envisageable.

La microscopie AFM a déjà été utilisée pour l'observation des nanoobjets formés à partir de **1Zn** et **2Zn**.^{69,98} L'utilisation de cette même technique pour les études des composés **22Zn**, **23Zn**, **24Zn**, **25Zn** et **27Zn** permettra de comparer directement les nouvelles études aux anciennes.

1.4/ Préparation des échantillons

Les interactions qui se développent entre les molécules et les surfaces de dépôt dépendent fortement de facteurs extérieurs comme le solvant, la température, la concentration ou la durée d'évaporation du solvant. Ces équilibres sont très subtils, et de légères modifications d'un paramètre peuvent conduire à des résultats très différents. Pour mieux cerner le processus d'assemblage d'un composé donné, il est donc nécessaire de réaliser des expériences en utilisant de manière systématique plusieurs conditions de dépôt. La méthode de préparation des échantillons est donc déterminante pour contrôler l'assemblage, et par conséquent les variables comme la nature de la surface, le solvant de dépôt, et la concentration des solutions de dépôt sont à maîtriser.

Dans notre cas, les études sur les composés **1Zn** et **2Zn** ont montré que la stabilisation du monomère par la surface est également indispensable pour la formation des fils moléculaires. L'affinité des chaînes alkyles de **1Zn** et **2Zn** pour HOPG permet la croissance de fils moléculaires sur HOPG, mais sur du mica, aucune affinité pour la surface ne stabilise l'existence de monomère et aucun fil ne se forme.⁶⁹ La durée d'interaction des composés avec la surface est donc une autre variable déterminante à maîtriser car l'adsorption du monomère sur la surface est nécessaire. Cette dernière peut être contrôlée par l'utilisation de différentes méthodes de dépôt qui agissent principalement sur la durée pendant laquelle les interactions molécule-surface se développent. Afin de rappeler les différentes techniques de dépôt et leurs avantages, voici une rapide description de celles qui ont été utilisées.

- Dépôt direct (*Dropcasting*)

Cette technique consiste à déposer une goutte de solution de l'échantillon sur une surface puis de laisser le solvant s'évaporer. Il s'agit d'une technique simple et rapide, mais qui est très dépendante du point d'ébullition du solvant utilisé et des qualités de mouillage de la surface par ce même solvant. L'évaporation du solvant à l'air ne permet pas réellement que des interactions molécule-surface se développent car le temps de séchage est en général assez court. L'évaporation peut aussi se faire en atmosphère saturée en vapeurs de solvant, ce qui permet une évaporation très lente de ce dernier. Les interactions molécule-surface ont alors le temps de se développer et cette méthode est la plus adaptée lorsqu'on veut en tirer un bénéfice.

- Dépôt direct sur tournette (*Spincasting*)

Il s'agit encore d'un dépôt direct mais cette fois il est réalisé sur une surface en rotation. De cette manière, la goutte de solvant est très rapidement évacuée ce qui limite considérablement le temps d'évaporation du solvant. Cette technique permet de piéger les espèces en solution à la surface de l'échantillon, sans que la surface n'intervienne dans l'équilibre d'assemblage.

2/ Caractérisation des assemblages par AFM

Toutes les études AFM réalisées pour l'observation des molécules synthétisées pendant cette thèse sont le fruit d'une collaboration avec le Dr. Yoshihiro Kikkawa, collaborateur du Dr. Masatoshi Kanesato, à l'Institut de Recherche Photonique du *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* (AIST) à Tsukuba au Japon.⁷

L'expertise de ce groupe se situe essentiellement dans le domaine de l'organisation 2D en surface de composés organiques et de complexes de coordination. A titre d'exemple de leurs travaux récents on peut citer des études sur des 2,2'-bipyridines (bipy) modifiées qui ont montré que la coordination d'un métal par la bipy permet de modifier la structure d'une monocouche formée en absence de métal en raison de la modification de l'espacement des sous unités bipys.⁸ D'autres études ont prouvé qu'il existait un effet pair/impair du nombre de carbone des chaînes alkyles utilisées sur l'arrangement en surface des bipy et qu'il était possible de faire converger la structure des monocouches formées à partir des ces composés en ajoutant un métal pour la coordination.⁹ Enfin, ils ont démontré que la dimension et le nombre de substituants alkyles étaient également des moyens de contrôle de l'agencement moléculaire au sein des monocouches.^{10,11}

Les objectifs de ce travail concernent le contrôle morphologique d'objets individuels, en opposition à la morphologie de monocouches denses. Ils s'inscrivent naturellement comme une extension des travaux de cette équipe de l'AIST qui collabore déjà avec le laboratoire

⁷ Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8562, Japan.

⁸ Kikkawa, Y.; Koyama, E.; Tsuzuki, S.; Fujiwara, K.; Miyake, K.; Tokuhisa, H.; Kanesato, M., *Langmuir* **2006**, 22, 6910.

⁹ Kikkawa, Y.; Koyama, E.; Tsuzuki, S.; Fujiwara, K.; Miyake, K.; Tokuhisa, H.; Kanesato, M., *Chem. Commun.* **2007**, 1343.

¹⁰ Kikkawa, Y.; Koyama, E.; Tsuzuki, S.; Fujiwara, K.; H.; Kanesato, M., *Langmuir* **2010**, 26, 3376.

¹¹ Kikkawa, Y.; Koyama, E.; Aoyagi, M.; Schneider, N.; Takahashi, M.; Fujiwara, K.; Kanesato, M., *Supramolecular Chemistry* **2011**, 23, 9.

CLAC pour l'observation STM de dimères et tétramères de porphyrines assemblées par coordination exocyclique (voir Chapitre 1).

2.1/ Dimension des espèces linéaires

Afin de pouvoir extraire des informations des expériences AFM, il est nécessaire d'avoir une estimation de la dimension des molécules observées. La structure des composés **22Zn**, **23Zn**, et **24Zn** est identique en termes de hauteur et de largeur (à chaînes équivalentes) aux composés **1Zn** et **2Zn**. Les dimensions de ces derniers vont pouvoir servir de référence pour les analyses des images AFM des dépôts des molécules à espaceur court (fig 4.2a).⁶⁹ La hauteur des espèces attendues devrait correspondre à la hauteur d'un monomère, soit environ 1,3 nm. En ce qui concerne la largeur des espèces, elle dépend fortement de la manière dont se disposent les chaînes latérales sur la surface. Elle sera nécessairement inférieure ou égale à la largeur d'un monomère dont les chaînes latérales sont étendues au maximum, soit environ 5,5 nm, 4,4 nm, et 3,8 nm respectivement pour les chaînes C₁₈, C₁₂ et C₈.

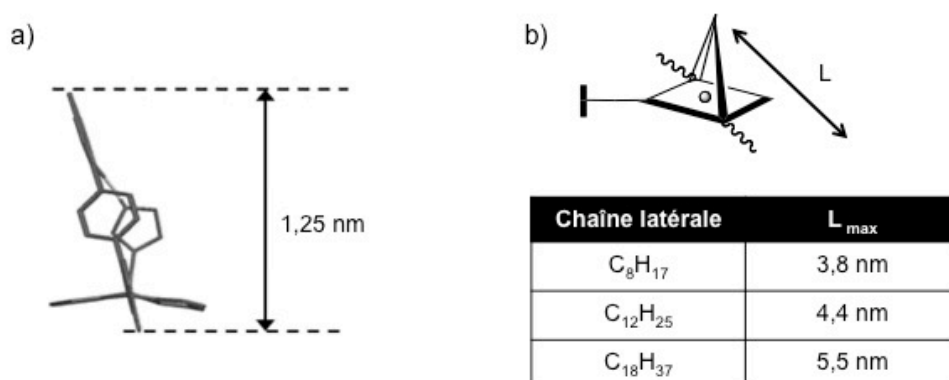


Figure 4.2 : Hauteur (a) et largeur (b) de **22Zn**, **23Zn** et **24Zn**.

2.2/ Caractérisation de **24Zn** : Influence de la concentration

La concentration des solutions de dépôt est très importante puisque la présence de monomère est indispensable pour la formation de fils. Dans le cas de **1Zn** et **2Zn**, la forte constante de dimérisation de 10^9 M^{-1} obligeait à utiliser des solutions très diluées (entre 10^{-7} et 10^{-6} M) pour s'assurer de la présence du monomère en solution. Avec les composés à espaceur court, cette constante de dimérisation est bien plus faible (10^4 M^{-1}), il a donc semblé intéressant dans un premier temps d'utiliser des solutions avec des concentrations supérieures.

Des expériences par *dropcast* de solutions de **24Zn** de concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^{-4} M dans CHCl_3 ont été réalisées sur HOPG (fig. 4.3).

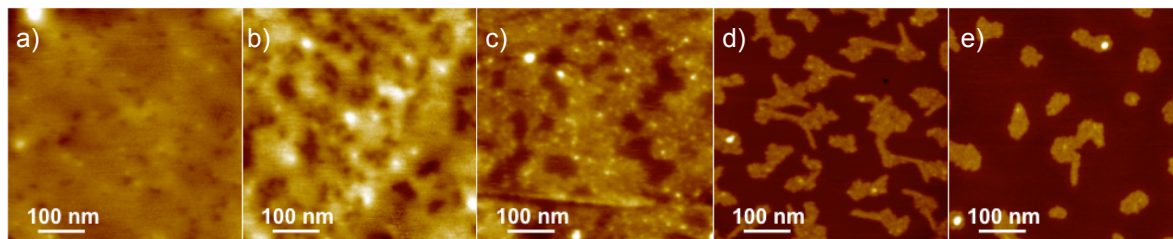


Figure 4.3 : Images AFM de **24Zn** sur HOPG. Dropcast de solutions de CHCl_3 à différentes concentrations : a) 1 mM, b) 0,75 mM, c) 0,5 mM, d) 0,25 mM, e) 0,1 mM.

L'évaporation des solutions les plus concentrées (fig. 4.3 a-c) ne révèle aucun signe d'assemblage linéaire mais plutôt de dépôts non structurés. À une concentration de 0,25 mM (fig. 4.3 d), la quantité de composé déposé sur la surface n'est pas répartie pour qu'une monocouche dense soit formée et la matière tend à rester concentrée dans des îlots isolés. Bien qu'une organisation soit difficile à déceler, on observe néanmoins des excroissances linéaires qui se forment à la périphérie des îlots. Elles sont trop larges (entre 10 et 15 nm d'épaisseur) pour constituer un fil unique mais il pourrait s'agir de deux à trois fils alignés par interdigitation des chaînes latérales, comme c'était le cas dans certaines conditions pour **1Zn** et **2Zn**.⁶⁹ À une concentration de 0,1 mM (fig. 4.3e), ces excroissances ont disparu et on observe seulement les îlots isolés.

Les solutions concentrées ne semblent par conséquent pas adaptées à la formation d'objets uniques. Déposer trop de produit sur la surface peut limiter le développement d'interactions avec la surface, d'une part simplement par encombrement, d'autre part si les produits interagissent entre eux plutôt qu'avec la surface. Il en découle que les essais suivants ont été orientés vers l'utilisation de concentrations inférieures à 0,5 mM.

Dès la première série de dépôts de solutions **24Zn** dans chloroforme sur HOPG, des structures linéaires rectilignes encourageantes allant jusqu'à une centaine de nanomètres de long ont été observées. Les études sur **1Zn** et **2Zn** n'avaient pas permis d'observer d'espèces aussi longues, surtout lors de l'utilisation de solutions de concentration supérieure à 0,1 mM. Le fait que la formation d'espèces linéaires soit observée dans un dépôt réalisé à 0,25 mM autorise deux hypothèses : soit il s'agit d'espèces présentes en solution piégées par la surface, soit il s'agit par chance de conditions qui ont permis la croissance de fils sur la surface pendant l'évaporation du solvant. Le fait que les espèces linéaires soient alignées selon les

axes directionnels du graphite suggère qu'il s'agisse plutôt de la deuxième possibilité. Afin de vérifier si des espèces sont présentes en solution, des dépôts par *spincast* ont été réalisés.

2.3/ Caractérisation de ^{22}Zn , ^{23}Zn et ^{24}Zn par *spincasting*

Les études en solution détaillées au chapitre 3 semblant indiquer la présence d'espèces plus complexes que des dimères en solution (cf. chapitre 3), le *spincasting* semblait être adapté pour apporter des éléments de choix entre les deux hypothèses de formation des fils. Cette technique devrait permettre de visualiser une situation figée des espèces en équilibre en solution. Les constats RMN et UV-visible ayant mis en évidence plusieurs espèces présentes en solution à des concentrations de 10^{-4} M cette concentration a été sélectionnée pour des études en *spincasting*. La figure 4.4 présente un résumé des résultats obtenus pour ces expériences.

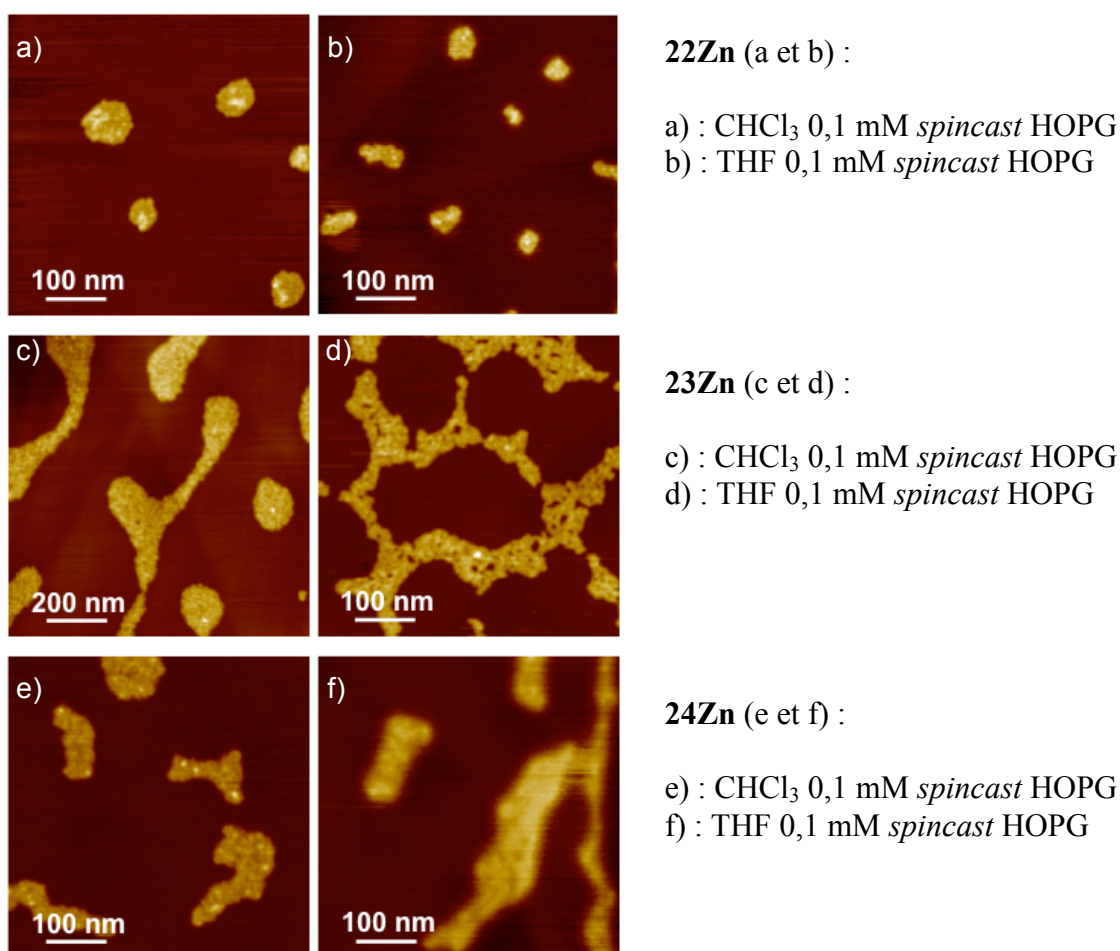


Figure 4.4 : Images AFM de ^{22}Zn , ^{23}Zn et ^{24}Zn sur HOPG. Dépôt de solutions à 0,1 mM par *spincasting* (3000 t/min).

Aucune des images recueillies n'a permis d'observer d'espèces linéaires avec la méthode du *spincasting*. On observe seulement des îlots sans structuration apparente. Ces

images suggèrent que les espèces assemblées en solution ne sont pas des fils moléculaires mais plutôt des agrégats désordonnés de monomère ou de dimères. Elles suggèrent également que les espèces linéaires observées par *dropcast* (fig. 4.3 d) sont dues aux interactions développées avec la surface pendant la courte durée de l'évaporation après le dépôt et non aux espèces piégées de la solution.

Seul le *dropcast* ayant permis l'observation d'objets linéaires, des séries d'expériences plus systématiques utilisant cette méthode de dépôt ont été menées.

2.4/ Caractérisation de **22Zn**, **23Zn** et **24Zn** par *dropcasting*

Les études préliminaires détaillées dans les paragraphes 2.2 et 2.3 ont été réalisées à des concentrations élevées par rapport à celles qui sont idéales pour **1Zn** et **2Zn**. De plus, les dépôts par *spincasting* n'ont révélé aucune trace d'espèces linéaires se formant en solution. Ces résultats ont dirigé les études vers l'utilisation de solutions bien moins concentrées (10 et 5 μM). Dans cette gamme de concentration, le monomère est très majoritaire en solution. On espère ainsi favoriser le dépôt de ces monomères sur la surface pour déclencher l'assemblage en fil. Des analyses par *dropcast* ont alors été réalisées dans le CHCl_3 et du THF sur HOPG.

2.4.1/ *Dropcast* avec des solutions dans CHCl_3

La figure 4.5 résume les résultats des expériences sur des solutions de **22Zn**, **23Zn** et **24Zn** dans le chloroforme sur HOPG.

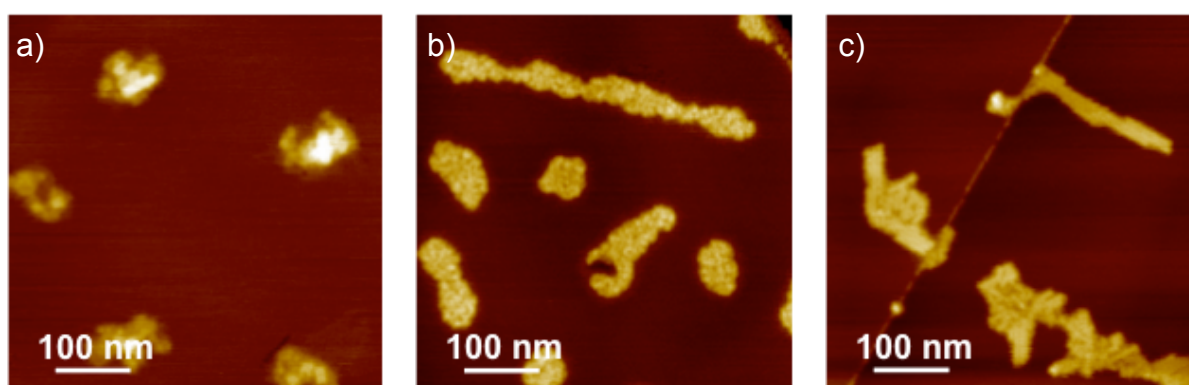


Figure 4.5 : Images AFM de **22Zn**, **23Zn** et **24Zn** (5 μM dans le CHCl_3) *dropcast* sur HOPG : a) **22Zn**, b) **23Zn** c) **24Zn**.

Pour les deux premiers composés **22Zn** (fig. 4.5a) et **23Zn** (fig. 4.5b), on observe des îlots amorphes comme dans le cas du *spincast*. Dans le cas de **24Zn** (fig. 4.5c), on distingue une structuration au sein des îlots. Quelques espèces linéaires courtes et des îlots rectilignes

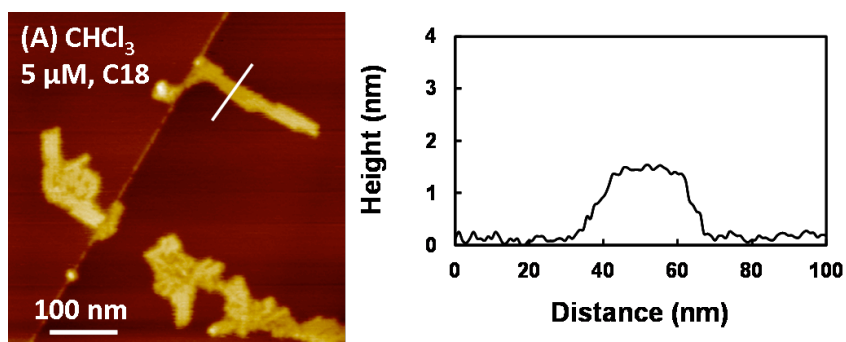


Figure 4.6 : Mesure de la hauteur des espèces observée sur l'image fig.4.4c) par analyse de la section de l'image AFM et représentation des dimensions d'un monomère de Porphen.

contenant plusieurs fils de taille plus élevée peuvent être observés. La taille des espèces les plus longues dépasse les 200 nm ce qui est presque quatre fois supérieur aux fils observés avec **1Zn** ou **2Zn**. Leur hauteur est de $1,5 \pm 0,1$ nm et correspond à la hauteur d'un monomère déposé sur la surface (fig. 4.6). La largeur des espèces (± 20 nm) suggère que plusieurs espèces sont alignées (4-5 largeurs de molécules), en témoigne les variations de largeur observées. À plusieurs endroits de la surface, les orientations à 120° des axes du graphite sont clairement visibles au sein même des îlots. Ce comportement est similaire à celui de **1Zn** et **2Zn** où l'agrégation latérale des fils était déjà observée, favorisée par l'interdigitation des chaînes latérales.

Ces premières analyses montrent que la longueur des chaînes grasses a une influence importante sur l'assemblage. Les chaînes courtes des composés **22Zn** et **23Zn** ne sont pas assez longues pour figer le positionnement du monomère sur la surface dans ces conditions. Avec **24Zn**, des espèces linéaires se forment, soit grâce à un meilleur pouvoir adhérent sur la surface, soit grâce à la stabilisation induite par l'interdigitation des chaînes latérales sur la surface.

2.4.2/ Dropcast avec des solutions dans le THF

Afin de perturber les équilibres en jeu lors du dépôt, du THF a été utilisé comme solvant. Son caractère légèrement coordonnant devrait le faire entrer en compétition avec la complexation de l'imidazole sur le zinc des Porphens, et potentiellement augmenter les chances de formation de monomère libre avant le dépôt. La figure 4.7 résume les résultats des expériences sur des solutions de **22Zn**, **23Zn** et **24Zn** dans le THF sur HOPG.

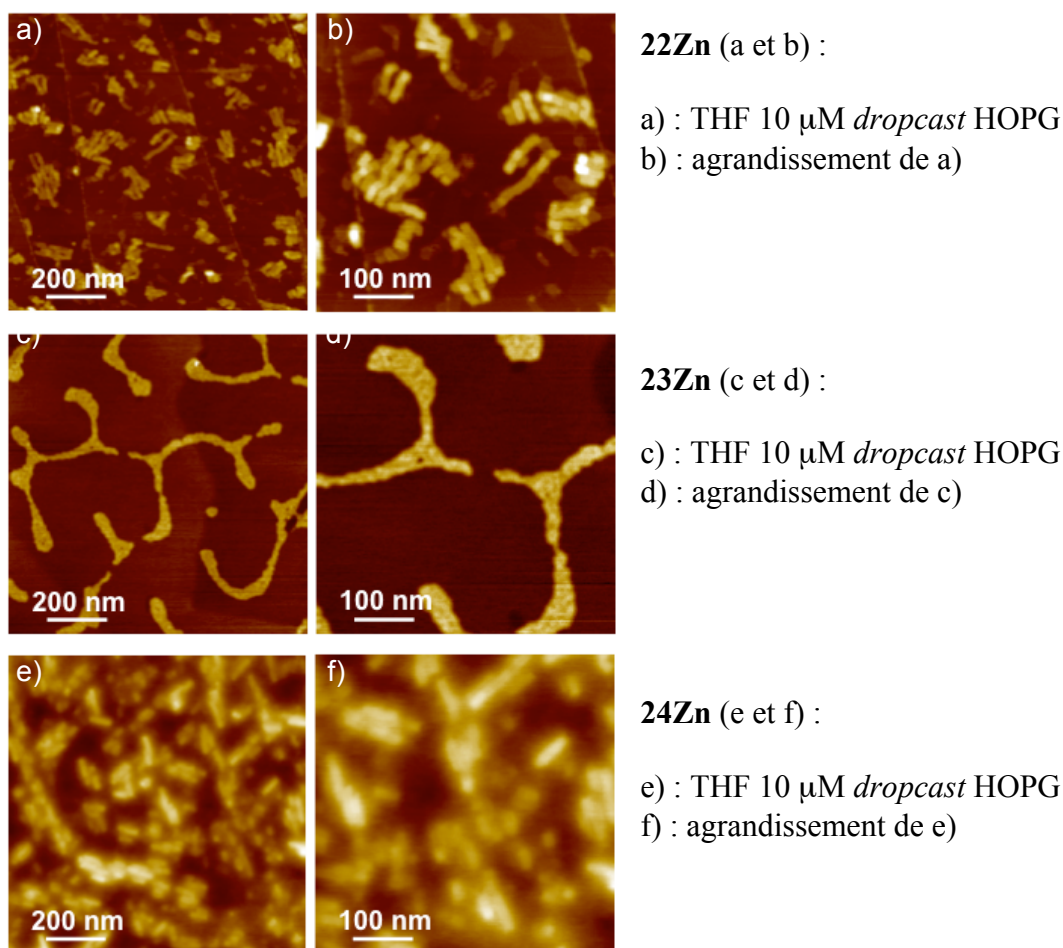


Figure 4.7 : Images AFM de **22Zn**, **23Zn** et **24Zn** dropcast sur HOPG : a) **22Zn** 10 μ M, b) **23Zn** 10 μ M, c) **24Zn** 10 μ M.

L'observation de ces images indique que ces conditions sont bien plus efficaces que les précédentes. Des fils moléculaires sont obtenus à partir des solutions de **22Zn** et **24Zn**. Leur formation n'est pas localisée, ils sont présents sur toute la surface de HOPG. Leur longueur moyenne est légèrement plus élevée dans le cas de **22Zn**, en revanche ils sont plus rectilignes avec **24Zn**. La mobilité accrue des Porphens **22Zn** avec les chaînes C₈ favorise la mobilité des porphyrines en limitant les interactions C-H/HOPG et conduit dans ces conditions à l'obtention de fils plus longs. Par contre, les chaînes C₈ conduisent à des espèces moins rectilignes car l'orientation des assemblages est probablement moins soumise aux directions préférentielles du graphite. Il est bon de noter que lors des études avec le chloroforme, cette longueur de chaînes n'était pas suffisante pour favoriser la croissance des fils. Il semble que la nature du solvant joue également un rôle important puisqu'il détermine la force des interactions C-H/HOPG développées sur la surface. Le chloroforme, de nature

lipophile, ne favorise pas le développement de ces interactions hydrophobes tandis que cela semble être le cas pour le THF qui a une nature polaire.

L'analyse de la coupe de l'image fig. 4.7b (fig. 4.8) montre un fil avec une hauteur correspondante à un monomère ($1,5 \pm 0,3$ nm en prenant en compte l'épaule à la base du relief) et un autre dont l'épaisseur est plus élevée ($3,0 \pm 0,1$ nm) attribuée à la superposition de deux fils, visible grâce à une marche à mi-hauteur du massif. On observe également un épaulement dans le plus haut des massifs correspondant à la hauteur d'un seul fil. Encore une fois, les espèces semblent être constituées de quatre à cinq espèces agrégées latéralement.

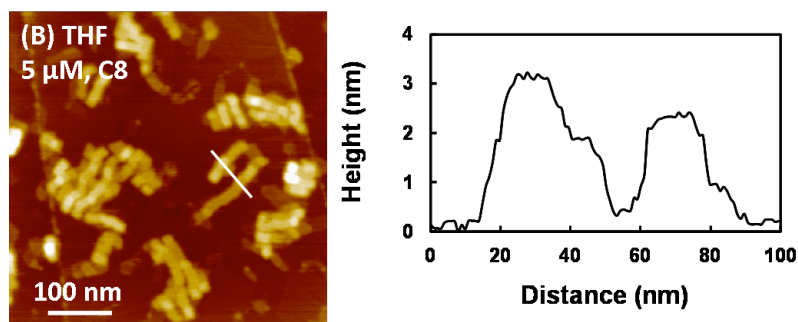


Figure 4.8 : Mesure de la hauteur des espèces observée sur l'image fig.4.7b) par analyse de la section de l'image.

Curieusement, les solutions de **23Zn** n'ont pas engendré la formation de fils moléculaires. Ceci indique que même si ils sont observables avec les autres composés, leur formation repose sur un équilibre subtil qui n'a pas été atteint dans ce cas précis. Ces expériences n'ont pas encore été reconduites ce qui empêche de pouvoir réellement conclure sur l'influence de la longueur de la taille des chaînes latérales avec ces conditions de dépôt. Il semble néanmoins, dans le cas du THF, que la meilleure mobilité des monomères permise par des chaînes courtes est un atout en faveur de la formation d'espèces plus longues.¹²

Les études AFM qui viennent d'être décrites sont, chronologiquement, les premières à avoir été réalisées. Pendant qu'elles étaient en cours, le comportement en solution des composés a été clarifié grâce aux études détaillées dans le chapitre précédent. Après avoir confirmé que l'utilisation de la pyridine garantissait la présence exclusive de monomère en solution, une nouvelle procédure de préparation des échantillons pour les études AFM a été mise au point.

2.4.3/ Dropcast à partir de solutions préchauffées dans la pyridine

¹² Rauch, V.; Wytko, J. A.; Takahashi, M.; Kanesato, M.; Kikkawa, Y.; Weiss, J. *Org. Lett.*, **2012**, 14, 1998.

Les études RMN en solution ont révélé que l'utilisation de pyridine déplace totalement les équilibres en solution vers l'existence de monomère après un chauffage à 80 °C pendant plusieurs jours. La présence de monomère est un facteur clé pour l'auto-assemblage en fils moléculaires et l'utilisation de solutions de pyridine chauffées pendant 8 jours et conservées comme solutions mères permet de contrôler la nature des espèces introduites dans le processus d'auto-assemblage sur surface. Les différentes étapes de la procédure offrant l'accès à ces solutions mères de monomères sont relatées ci-après.

Procédure générale de préparation des solutions de monomères

Une solution de Porphén (**22Zn**, **23Zn** ou **24Zn**) dans la pyridine est préparée à une concentration millimolaire. Cette concentration a été choisie de manière à ce que lors de la dilution préliminaire au dépôt de goutte, la quantité de pyridine présente dans le dépôt devienne très faible (100 fois inférieure au solvant de dilution). Dans ces conditions la perturbation de l'assemblage par la pyridine devait être limitée (cf. études RMN). La solution de pyridine est chauffée à 80 °C (8 jours sont nécessaires pour déplacer totalement l'équilibre vers le monomère). La solution passe du vert au brun comme observé lors des études RMN. Après chauffage, la solution contient exclusivement du monomère. Elle est diluée environ 100 fois dans un solvant d'étude pour ajuster la concentration à 10 μM . À cette concentration, le monomère est initialement majoritaire en solution, même dans CH_2Cl_2 (cf. chapitre 3). La solution est déposée sur HOPG puis laissée en atmosphère contrôlée jusqu'à évaporation complète du solvant.

Les figures 4.9 et 4.10 résument les résultats des expériences sur des solutions de respectivement **22Zn** et **24Zn** dans le CH_2Cl_2 sur HOPG en utilisant ce procédé.

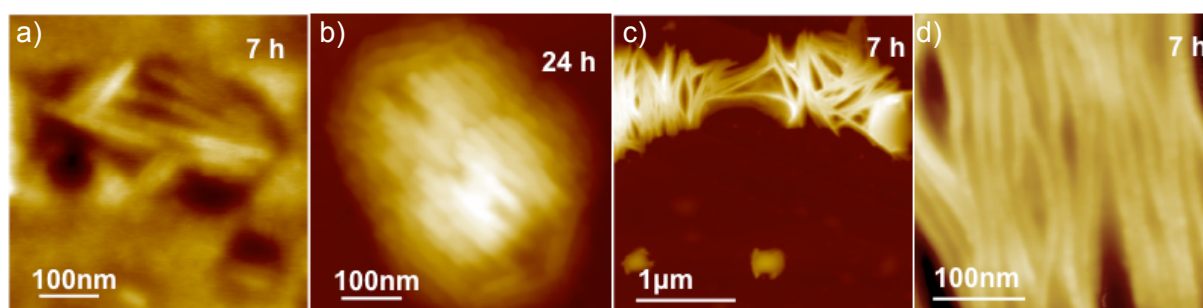


Figure 4.9 : Images AFM des dépôts de solutions de **22Zn** (10 μM , dropcast, CH_2Cl_2 , HOPG) : **a)** solution de pyridine chauffée 4 jours puis évaporation contrôlée sur 7 h de la goutte déposée sur HOPG, **b)** solution de pyridine chauffée 4 jours puis évaporation contrôlée sur 24 h de la goutte déposée sur HOPG, **c)** solution de pyridine chauffée 8 jours puis évaporation contrôlée sur 7 h de la goutte déposée sur HOPG, **d)** agrandissement de c).

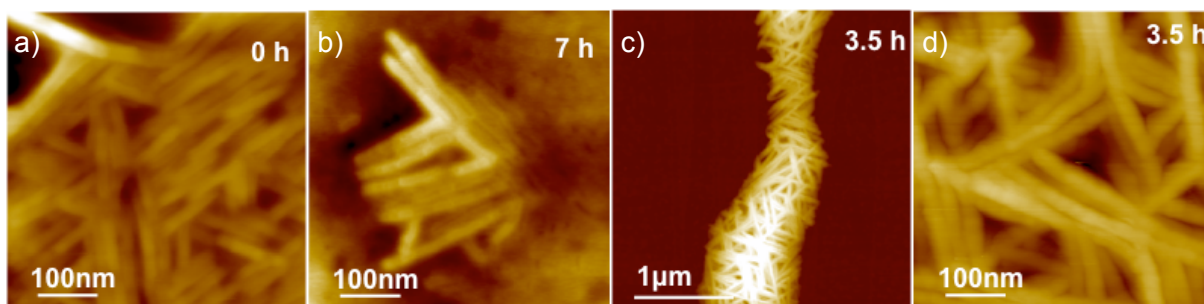


Figure 4.10 : Images AFM des dépôts de solutions de **24Zn** (10 μ M, dropcast, CH_2Cl_2 , HOPG) : **a)** solution de pyridine chauffée 4 jours dépôt direct, **b)** solution de pyridine chauffée 4 jours puis évaporation contrôlée sur 7 h de la goutte déposée sur HOPG, **c)** solution de pyridine chauffée 8 jours puis évaporation contrôlée sur 3,5 h, de la goutte déposée sur HOPG **d)** agrandissement de **c)**.

Ces conditions particulières de dépôt spécialement adaptées à cette série de composés ont permis l'obtention d'édifices linéaires dont certains mesurent près d'un micromètre. La dissociation par chauffage 8 jours dans la pyridine permet de déposer exclusivement des monomères sur la surface. L'évaporation en atmosphère contrôlée permet d'optimiser le développement des interactions surface-molécule et la mobilité des composants nécessaires à la formation de fils moléculaires. Dans les deux cas décrits Figure 4.10a et 4.10b, un désassemblage partiel des espèces en solution (chauffage dans la pyridine seulement 4 jours) conduit à des édifices linéaires moins longs que si le désassemblage est total. Une quantité moindre de monomère est présente lors du dépôt ce qui limite la quantité de matière utile pour la croissance des fils. Ces derniers sont principalement observés dans les figures de démouillage ce qui signifie qu'ils se forment durant la concentration de la solution qui accompagne le processus d'évaporation.

Ce comportement confirme, comme c'était le cas dans les études précédentes, que les fils ne résultent pas d'oligomères piégés venant de la solution, mais qu'ils se forment grâce aux interactions développées par le monomère avec la surface. S'il y a un piégeage, c'est celui du monomère par la surface qui est à considérer. La largeur des espèces linéaires, entre 10 et 15 nm pour les fils de **22Zn** et entre 20 et 25 nm pour les fils de **24Zn**, suggère que plusieurs fils constituent une fibre. De plus, ces fibres ont un calibrage très régulier ce qui suggère que des interactions entre les espèces linéaires sont également à prendre en compte pour expliquer leur structure. Une explication pourrait être la superposition tête-bêche de deux fils moléculaires par intercalage des anses phénanthroline. Malheureusement, les espèces linéaires sont présentes dans des amas de plusieurs fils, ce qui empêche des mesures précises de hauteur ou de largeur.

Ces résultats montrent que la dissociation des espèces en solution grâce à l'utilisation de pyridine de manière à obtenir exclusivement du monomère est un bon moyen de contrôle pour obtenir des espèces linéaires. Les dépôts de solutions de monomères réalisés après la dissociation sont idéaux pour optimiser le développement des interactions surface-monomères, permettant la croissance des objets linéaires présentés.

Par ailleurs, ces résultats indiquent que l'influence de la taille des chaînes latérales qui semblait primordiale n'est peut-être pas aussi importante qu'elle le semblait maintenant qu'une procédure standard et performante de dépôt est établie. Les fils moléculaires obtenus à partir de **24Zn** semblent en moyenne plus courts de 15 à 20 % que ceux avec **22Zn**, mais ils demeurent tellement longs que cela importe peu. Si la taille des chaînes perd de son influence sur la nature de l'assemblage, il reste néanmoins intéressant de vérifier si la nature de la chaîne joue un rôle dans le contrôle morphologique des dépôts dans des conditions identiques.

2.5/ Caractérisation de **25Zn** sur mica et HOPG

Après les différents dépôts des composés à espaceur court et à chaînes grasses effectués sur HOPG, la caractérisation du composé **25Zn** à chaînes PEG sur HOPG a été réalisée. Des solutions de ce composé ont été préparées en utilisant la nouvelle procédure basée sur le chauffage dans la pyridine, puis déposées sur HOPG et sur mica.

2.5.1/ Dropcast sur HOPG

La figure 4.11 présente un résumé des études réalisées avec **25Zn** en utilisant la nouvelle procédure. La solution chauffée de pyridine a été diluée dans CH_2Cl_2 après chauffage.

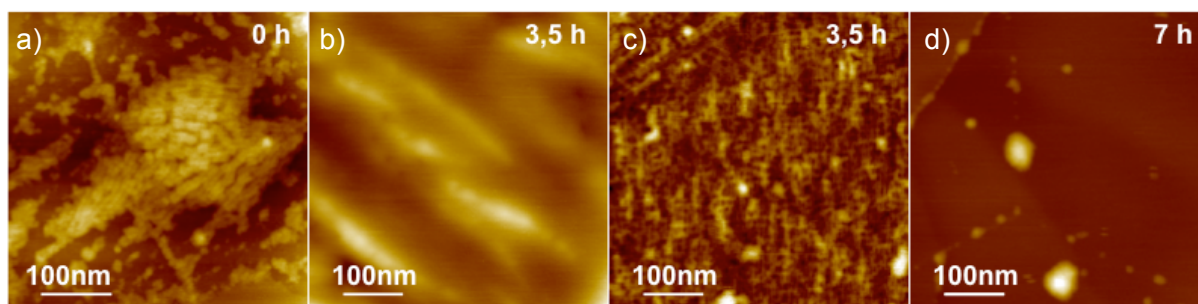


Figure 4.11 : Images AFM des dépôts de solutions **25Zn** (10 μM , dropcast, CH_2Cl_2 , HOPG) : **a)** solution de pyridine chauffée 8 jours dépôt direct, **b)** et **c)** solution de pyridine chauffée 8 jours puis évaporation contrôlée sur 3,5 h de la goutte déposée sur HOPG, **d)** solution de pyridine chauffée 8 jours puis évaporation contrôlée sur 7 h de la goutte déposée sur HOPG.

L'image du dépôt direct de la solution de CH_2Cl_2 (fig. 4.11a) laisse entrevoir des îlots structurés par des espèces linéaires courtes. En laissant évaporer la goutte de solvant en atmosphère contrôlée, on peut distinguer des édifices linéaires mal définis mais plus longs (fig. 4.11b). L'évaporation en atmosphère contrôlée augmente la taille des rares objets linéaires, qui reste par ailleurs très inférieure à celle constatée dans le cas des composés à chaînes grasses. D'autres zones de l'échantillon ne présentent aucune trace apparente de fils (fig. 4.11c). L'augmentation de la durée d'évaporation est relativement stérile, voire défavorable, plus aucun îlot structuré n'étant observé après 7 h (fig. 4.11d).

Visiblement, les interactions entre les chaînes PEG et HOPG sont peu favorisées dans le CH_2Cl_2 . Les mêmes expériences ont été réalisées en utilisant du THF comme solvant de dilution à la place de CH_2Cl_2 afin d'étudier l'influence du solvant. La figure 4.12 résume des résultats obtenus pour ces expériences.

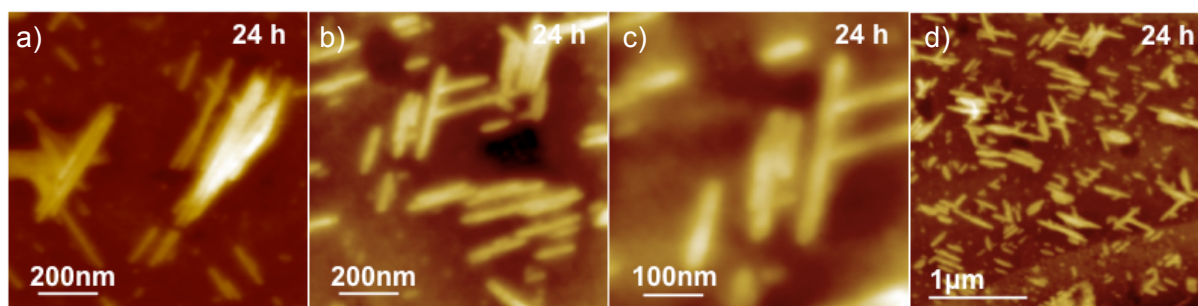


Figure 4.12 : Images AFM des dépôts de solutions de **25Zn** (10 μM , dropcast, THF, HOPG) : **a)** à **d)** images du même échantillon à différents degrés d'agrandissement.

Le passage au THF comme solvant de dilution permet à nouveau d'obtenir des images de fils moléculaires de très bonne qualité morphologique, orientés selon les directions épitaxiales du graphite. Les édifices ont une hauteur de $11,5 \pm 3,4$ nm, une largeur de l'ordre de 20 nm pour des longueurs allant de 150 à 400 nm. Il semble donc encore une fois que plusieurs fils constituent ces fibres.

Ces images permettent par ailleurs d'affirmer que le solvant de dépôt joue un rôle très important dans la croissance des fils moléculaires ; il est le médiateur qui permet aux interactions surface-molécule de se développer. Ces études confirment encore une fois que la formation des fils est dépendante de ces interactions que la nature du solvant est à même de moduler.

De plus, contrairement aux dépôts à partir de solutions de CH_2Cl_2 (fig. 4.9 et 4.10), les fils sont présents de manière relativement homogène sur l'ensemble de la surface (fig. 4.12d) au lieu d'être confinés dans les figures de démouillage. En première analyse, cette répartition plus régulière résulte probablement du meilleur pouvoir mouillant du THF par rapport au

CH_2Cl_2 . L'évaporation du THF se fait de manière plus homogène sur la surface et non en formant des gouttes localisées. Ces résultats complètent les informations sur les paramètres à contrôler durant les dépôts sur surface.

2.5.2/ Dropcast sur du mica

À l'origine, les composés à chaînes PEG étaient destinés à être déposés sur des surfaces polaires et diélectriques comme le SiO_2 ou le mica. Les expériences présentées dans le paragraphe 2.5.1 ont été reproduites à l'identique à l'exception de la surface de dépôt qui a été remplacée par du mica. La figure 4.13 présente un résumé des résultats obtenus en utilisant CH_2Cl_2 et du THF comme solvant de dilution de la solution de pyridine.

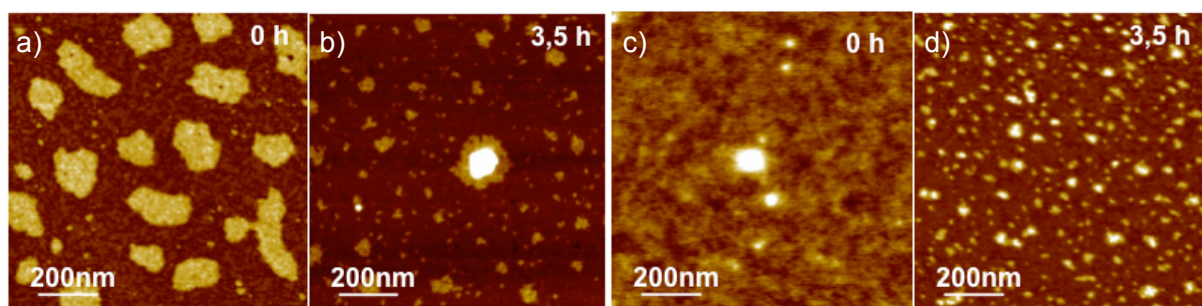


Figure 4.13 : Images AFM des dépôts de solutions de **25Zn** ($10\ \mu\text{M}$, dropcast, mica) : **a)** et **b)** solution de pyridine chauffée 8 jours puis diluée dans CH_2Cl_2 , **c)** et **d)** solution de pyridine chauffée 8 jours puis diluée dans du THF.

Peu importe le solvant ou la durée d'évaporation contrôlée utilisé pour les dépôts, aucune condition n'a permis l'observation de fils moléculaires, ou de quelconque structuration que ce soit. Clairement, les chaînes PEG ne sont pas adaptées à la croissance d'espèces linéaires sur le mica dans ces conditions de dépôt. Soit les interactions développées entre les chaînes PEG et cette surface ne sont pas assez fortes pour permettre la croissance des fils moléculaires. Soit, au contraire, les interactions sont trop fortes et les monomères restent collés à la surface empêchant leur rencontre pour former des fils. Ceci confirme encore une fois, cette fois à notre dépend, que les interactions surface-molécule sont le facteur clé à maîtriser pour permettre la croissance des fils.

Des études visant la réduction des interactions entre la surface et les chaînes PEG sont à mener parallèlement à des études visant à augmenter ces interactions. Il sera alors possible de déterminer si les chaînes PEG adhèrent trop ou pas assez sur la surface. Pour déstabiliser l'interaction avec la surface, l'ajout de solvants polaires comme de l'eau au solvant de dépôt, ou même de la pyridine pure en tant que tel devrait diminuer l'affinité des chaînes pour la

surface. À l'inverse, pour augmenter l'affinité, des chaînes ester ou acide (bien plus polaires) seront introduites à la place de chaînes PEG.

2.6/ Caractérisation de 2Zn sur HOPG

Nos collaborateurs japonais, particulièrement intéressés par les molécules avec de longues chaînes grasses, ont conduit des expériences additionnelles sur l'ancien composé **2Zn** afin de tester la procédure de dépôt mise au point pour les composés à espaceur court. Peu d'images sont disponibles, mais les conclusions à tirer de ces expériences sont édifiantes (fig. 4.14).

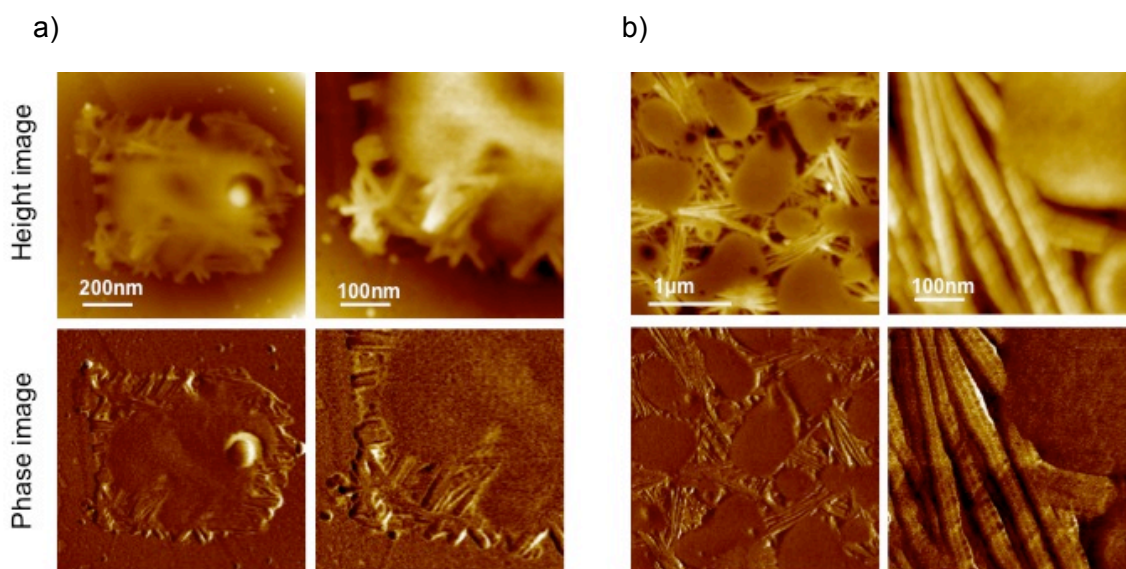


Figure 4.14 : Images AFM des dépôts de solutions de **2Zn** (10 μM , CH_2Cl_2 , dropcast, HOPG): **a)** solution de pyridine chauffée 4 jours avant dilution, **b)** solution de pyridine chauffée 8 jours avant dilution, en haut : images topographiques, en bas : images de phase.

La première série d'images (fig. 4.14a) présente le dépôt d'une solution de **2Zn** à 10 μM dans CH_2Cl_2 après la dilution d'une solution de pyridine chauffée 4 jours (comme pour **22Zn**, **23Zn** et **24Zn**). On y observe des îlots déstructurés (contenant probablement du dimère) à partir desquels croissent des fils moléculaires ayant le même aspect caractéristique que ceux observées pour les composés à espaceur court. La deuxième série d'images (fig. 4.14b) présente le même dépôt mais à partir d'une solution de pyridine chauffée 8 jours. Les îlots amorphes sont toujours présents, mais ils sont moins massifs. On observe également des objets linéaires réalisant des jonctions entre ces îlots. La longueur moyenne de ces fibres est de l'ordre du micromètre pour une largeur d'environ 50 nm, et les images de phase permettent de distinguer trois fils moléculaires dans chaque fibre.

Ces résultats montrent que les conditions de dépôt à partir de solutions chauffées dans la pyridine sont également des conditions adaptées pour les molécules à espaceur long. La présence persistante des îlots même après 8 jours de chauffage montre que la solution n'est *a priori* pas composée exclusivement de monomères lors du dépôt, ce qui est cohérent avec la constante de dimérisation bien plus élevée (10^9 M^{-1}) des composés à espaceur long.

2.6/ Conclusions des études AFM

En faisant abstraction de la procédure utilisant le chauffage dans la pyridine, **22Zn** et **24Zn** permettent l'obtention d'espèces linéaires jusqu'à quatre fois plus longues que **1Zn** et **2Zn**. Le nivellement de toutes les constantes d'équilibre qui régissent l'assemblage de nos composés obtenu grâce au raccourcissement de l'espaceur a donc un impact positif sur la croissance des oligomères sur la surface. Par la suite, les études sur les composés **2Zn**, **22Zn**, **24Zn** et **25Zn** ont permis la formation de fils moléculaires d'une taille, d'une homogénéité et d'une linéarité remarquables grâce au chauffage des solutions dans de la pyridine. Le composé **23Zn**, dont les études préliminaires n'ont pas donné de bons résultats reste à étudier dans des conditions faisant appel à cette nouvelle procédure de dépôt. Étant donné que les chaînes PEG sont susceptibles de former des fils sur HOPG, **23Zn** devrait également convenir. Grâce à la pyridine, il est possible de contrôler la formation exclusive de monomère en solution qui s'est encore une fois révélée primordiale pour l'assemblage en fils moléculaires.

Le nivellement des toutes les constantes d'association laissait imaginer une possibilité pour que des espèces linéaires se forment déjà en solution. Les études AFM par *spincasting* ont prouvé qu'aucun assemblage linéaire n'était présent en solution malgré le caractère dynamique des espèces. Les équilibres observés sont donc liés à la formation d'espèces disperses, probablement des agrégats aléatoires, quand il ne s'agit pas de dimères.

La croissance de fils moléculaires avec nos composés est par conséquent seulement possible avec assistance de la surface. Les conditions qui se sont montrées adéquates pour leur croissance comportaient toutes un temps d'incubation avec la surface, laissant ainsi le temps aux monomères de se réarranger grâce à leur mobilité pour former des fils. Dans certains cas, ce temps a été long, dans d'autres moins, mais au final, sans cette interaction, il n'y a pas d'assemblage linéaire. Le fait que les fils soient la plupart du temps alignés le long

des axes directionnels du graphite est d'ailleurs une preuve supplémentaire du rôle de la surface dans l'assemblage.

Si l'assistance de la surface est requise, c'est l'affinité des chaînes latérales du composé pour la surface, modulée par le solvant de dépôt qui doit favoriser les interactions chaînes-surface et sans doute leur caractère dynamique. Plusieurs combinaisons efficaces : chaînes alkyles-CH₂Cl₂-HOPG, chaînes alkyles-THF-HOPG, chaînes PEG-THF-HOPG ont pu être obtenues, tandis que d'autres n'ont produit que des dépôts amorphes : chaînes PEG-THF-mica, chaînes PEG-CH₂Cl₂-mica.

Il semblerait par ailleurs que des interactions molécule-molécule soient à prendre en compte lors de l'assemblage étant donné que les dimensions des espèces observées sont plus importantes que celles de fils uniques.

Les difficultés rencontrées pour la caractérisation des composés à espaceur court ont au final permis l'élaboration d'une procédure qui fournit des fils moléculaires plus de vingt fois plus longs, plus homogènes, et plus rectilignes que ceux observés lors des premières études sur les composés **1Zn** et **2Zn**.⁶⁹

Les espèces linéaires les plus longues observées (plus d'1 µm) l'ont toutes été après chauffage dans la pyridine, avec **22Zn**, **24Zn**, **25Zn** et **2Zn**. Cette nouvelle procédure s'est montrée efficace pour l'auto-assemblage de tous les composés, indépendamment de la nature ou de la taille des chaînes, ou la longueur de l'espaceur. Ces conditions sont un moyen de contrôle très spécifique adapté à l'interaction principale de l'assemblage de nos molécules qu'est la coordination de l'imidazole au sein de la cavité de la Porphén. Même si les interactions molécule-surface sont indispensables pour la croissance des fils, la possibilité de contrôler complètement la coordination de notre système rend cette procédure très polyvalente vis-à-vis des Porphén à bras imidazole.

Concernant les études AFM, de nombreuses pistes restent encore à explorer. Les images AFM n'ont pas permis de caractériser précisément la structure de l'assemblage au sein du fil. Des études STM sont prévues afin de pouvoir la déterminer si la disposition des espèces sur la surface le permet. Il reste également à trouver des chaînes latérales ou les conditions de solvant qui permettront la croissance des fils sur surfaces polaires, puis d'en observer les dépôts. Des études sur les nouveaux composés portant deux bras imidazole sont également prévues une fois leur synthèse menée à terme, en particulier leur métallation.

3/ Développements exploratoires et applications

Plusieurs collaborations ont été démarrées avec d'autres laboratoires ciblant l'exploration de débouchés potentiels impliquant les assemblages préparés au cours de ce travail. Ces collaborations sont récentes et aucune d'elles n'est pour le moment aboutie. Quelques résultats préliminaires semblent toutefois prometteurs, justifiant leur présence dans ce manuscrit. Les pages qui suivent présentent ces projets en cours ainsi que leur état d'avancement relatif.

3.1/ Cellules solaires photovoltaïques à colorant

Les travaux pour l'élaboration de cellules photovoltaïques ont été réalisés par le Dr Jonas Conradt au sein du groupe de recherche du Pr. Kalt à l'Institut de Physique Appliquée au *Karlsruhe Institute of Technology* en Allemagne. Ce dernier travaille sur l'élaboration de cellules solaires photovoltaïques à colorant (DSC) de type Grätzel^{13,14} en utilisant du ZnO en tant que semi-conducteur à la place du TiO₂.¹⁵

Principe de fonctionnement des DSC (fig. 4.15)

Les DSC tirent profit de l'excitation d'un colorant (S) par la lumière. L'électron de l'état excité ainsi généré est transféré (injecté) dans la bande de conduction du semi-conducteur sur lequel le colorant est adsorbé (TiO₂ dans les dispositifs initiaux). L'électron perdu par le colorant est rendu par sa réduction grâce à un électrolyte (I⁻ / I₃⁻ dans les dispositifs initiaux) dont la régénération est assurée par réduction à la cathode. Le colorant tient le rôle principal de ces dispositifs car sa nature influe sur deux paramètres fondamentaux qui régissent le fonctionnement de la cellule, la capacité à générer un état excité et la durée de vie de ce dernier.

Plus un colorant est facile à exciter, plus la proportion de photons engendrant une excitation sera grande. Pour deux cellules avec des colorants différents, celle qui contient le colorant avec la plus grande capacité à être excité nécessitera moins de puissance d'irradiation pour le même rendement.

¹³ Hagfeldt, A.; Grätzel, M., *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269.

¹⁴ Grätzel, M., *J. Photochem. Photobiol., C : Photochem Rev.* **4**, **2003**, 145.

¹⁵ Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P., *Nature Mater.* **2005**, 4, 455.

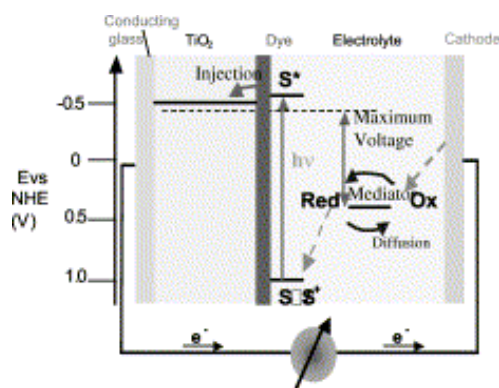


Figure 4.15 : Principe de fonctionnement et niveaux d'énergie au sein d'une DSC.¹²

L'autre paramètre limitant de ces dispositifs est la rapidité du transfert d'électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur. Plus la durée de vie de l'état excité générée sur le colorant est longue, plus il y a de chance de transfert.

L'idée à la base de notre collaboration était d'étudier des DSC incorporant **25Zn** en tant que colorant. Utiliser un fil moléculaire de colorants plutôt qu'un colorant simple pourrait améliorer la collecte d'énergie. En supposant que les états excités générés sur nos fils moléculaires soient stabilisés par délocalisation sur le fil, la durée de vie de l'état excité serait allongée, augmentant ainsi la chance de transfert de l'état excité dans la bande de conduction du semi-conducteur.

La procédure pour la croissance de fils faisant appel au chauffage d'une solution mère de **25Zn** de concentration 10^{-3} M dans la pyridine a été utilisée. Cette solution est ensuite diluée 10^{-5} M dans le THF pour le dépôt sur des nanoparticules de ZnO. Malheureusement, il est impossible d'être certain de la présence des espèces linéaires. Des DSC à partir de **37Zn** (fig. 4.16) seront donc également préparées afin de comparer les deux types de cellules photovoltaïques ; une où des fils moléculaires sont susceptibles de se former sur le ZnO (avec **25Zn**), et une où ce n'est pas le cas (avec **37Zn**).

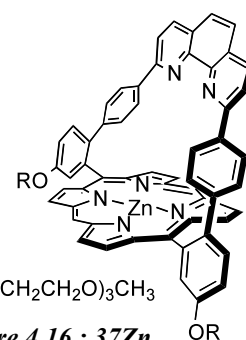


Figure 4.16 : **37Zn**.

À l'heure de la rédaction, seule une cellule photovoltaïque préparée par dépôt de **25Zn** sur des nanoparticules de ZnO (70 nm) a été réalisée. Elle a dans un premier temps été

comparée avec une cellule identique contenant le colorant de référence à base de ruthénium N719.¹⁶ La figure 4.16 compare l'évolution du courant généré en fonction du voltage.

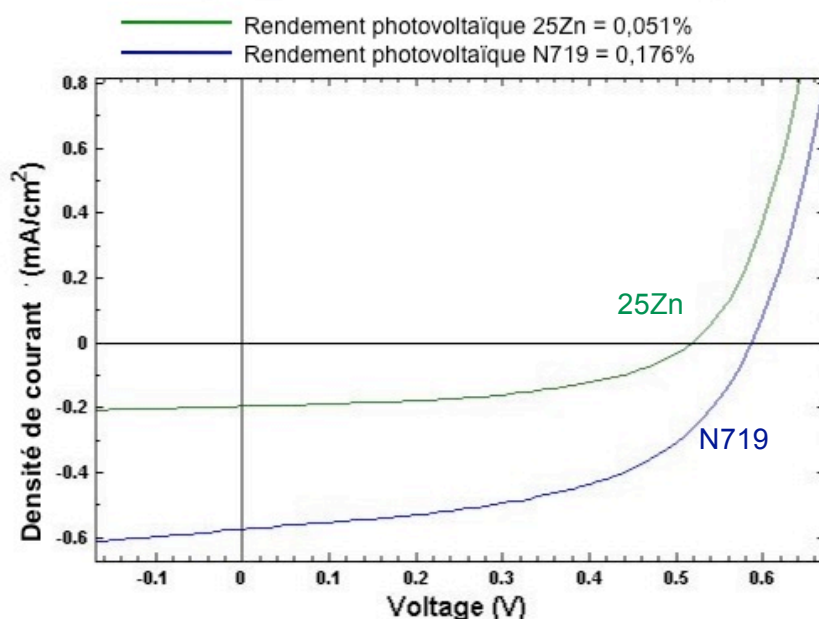


Figure 4.17 : Comparaison des tracés de densité de courant en fonction du voltage pour les DSC de **25Zn** et N719.

La DSC élaborée à partir de **25Zn** (fig. 4.17 en vert) a un voltage d'ouverture de circuit légèrement plus faible et un voltage de court-circuit plus faible que celle élaborée à partir de N719. Le rendement photovoltaïque global de la DSC est de ce fait plus faible, 0,051% pour la DSC de **25Zn** contre 0,179% pour la DSC de N719, soit environ trois fois moins efficace. Le colorant N719 est un absorbeur optimisé qui détient des records d'efficacité depuis quelques années. À ce titre, le Dr Conradt pense que ces résultats sont encourageants, d'autant plus que les paramètres de sensibilisation de la DSC de **25Zn** sont loin d'être optimisés.

À l'heure de la rédaction, les DSC à partir de **37Zn** n'ont pas encore été fabriquées. Leur réalisation constitue la prochaine étape de ces recherches puisque l'étude de ces DSC permettra d'établir une référence, **37Zn** n'étant pas susceptible de former des fils moléculaires. La comparaison de l'efficacité photovoltaïque des DSC de **25Zn** et **37Zn** pourrait donc renseigner sur la présence ou non de fils moléculaires.

¹⁶ Formule chimique : *Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)*.

3.2/ Dépôt sur des nanotubes de carbone

Une deuxième collaboration a été démarrée avec le Dr Stéphane Campidelli, chercheur dans le Service de l'Etat Physique Condensé au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA/IRAMIS) à Saclay. Son domaine de recherche concerne la fonctionnalisation de nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT), notamment par des pyrènes, des porphyrines ou des phthalocyanines.^{17,18} Des transferts d'énergie photoinduits ont été mis en évidence dans les SWCNT fonctionnalisés, et des cellules photovoltaïques ont été élaborées en les utilisant comme matériau photoactif.¹⁹

La possibilité de greffer nos fils moléculaires sur des SWCNT et de les incorporer dans des cellules photovoltaïques est donc la motivation de cette collaboration. De récents travaux d'Anderson déjà mentionnés ont mis en évidence la fixation, sur des SWCNT, d'oligomères de deux à six porphyrines fonctionnalisées par des chaînes latérales en C₈ (fig. 4.18).⁷¹

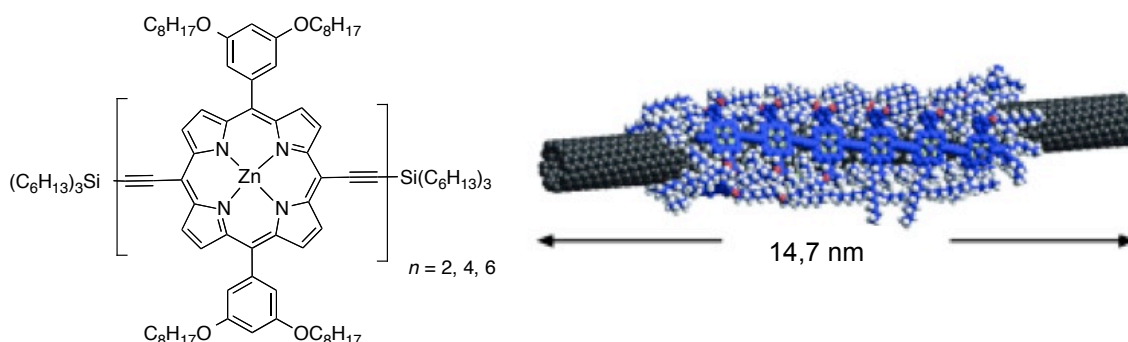


Figure 4.18 : Structure des oligomères et modélisation de l'association entre un nanotube et l'oligomère $n = 6$ à l'aide de logiciel Hyper Chem.⁷¹

La constante d'association des oligomères $n = 4$ et $n = 6$ sur les SWCNT est supérieure à $K = 10^{11} \text{ M}^{-1}$. D'après la modélisation, il semble que seule une des deux chaînes soit réellement impliquée dans l'association avec le nanotube. En faisant abstraction de la chaîne n'intervenant pas dans l'association, la position des chaînes C₈ est identique à celle sur les Porphens **27Zn** et **22Zn**, suggérant que ces dernières devraient avoir une grande affinité pour les SWCNT. De plus, l'affinité de ces composés pour des supports hydrophobes a déjà été démontrée puisque les fils moléculaires les plus longs ont été obtenus sur HOPG. La

¹⁷ Sgobba, V.; Rahman, G. M. A.; Guldi, D. M.; Jux, N.; Campidelli, S.; Prato, M., *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2264.

¹⁸ Ehli, C.; Guldi, D. M.; Herranz, M. Á.; Martín, N.; Campidelli, S.; Prato, M., *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 1498.

¹⁹ Campidelli, S.; Ballesteros, B.; Filoramo, A.; Díaz Díaz, D.; De la Torre, G.; Torres, T.; Rahman, G. M. A.; Ehli, C.; Kiessling, D.; Werner, F.; Sgobba, V.; Guldi, D. M.; Cioffi, C.; Prato, M.; Bourgoïn, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11503.

nature des SWCNT devrait donc favoriser le développement d'interactions stabilisantes entre le nanotube et les chaînes C₈ des Porphens, nécessaire à la croissance des fils moléculaires.

La possibilité d'obtenir des fils moléculaires sur des SWCNT est très attrayante en elle-même, mais cette approche permet en plus d'envisager une application pour les fils moléculaires à chaînes grasses, en se passant de la nécessité de les adapter à une surface polaire, ce qui pose encore quelques problèmes.

Les études préliminaires se sont concentrées sur **27Zn**. Les conditions de dépôt utilisées lors des premières études AFM⁶⁹ ont été sélectionnées dans un premier temps car elles sont très simples à mettre en œuvre. Des SWCNT purifiés ont d'abord été déposés sur une surface de silicium préalablement traitée avec de la polylysine sans quoi les nanotubes ne sont pas retenus par la surface. Une solution de **27Zn** à 10⁻⁶ M dans l'acétone a ensuite été déposée par *dropcast*, puis l'échantillon a été observé en AFM. La figure 4.19 compare les images de SWCNT sur la surface de silicium, avant et après *dropcast* de la solution de **27Zn**.

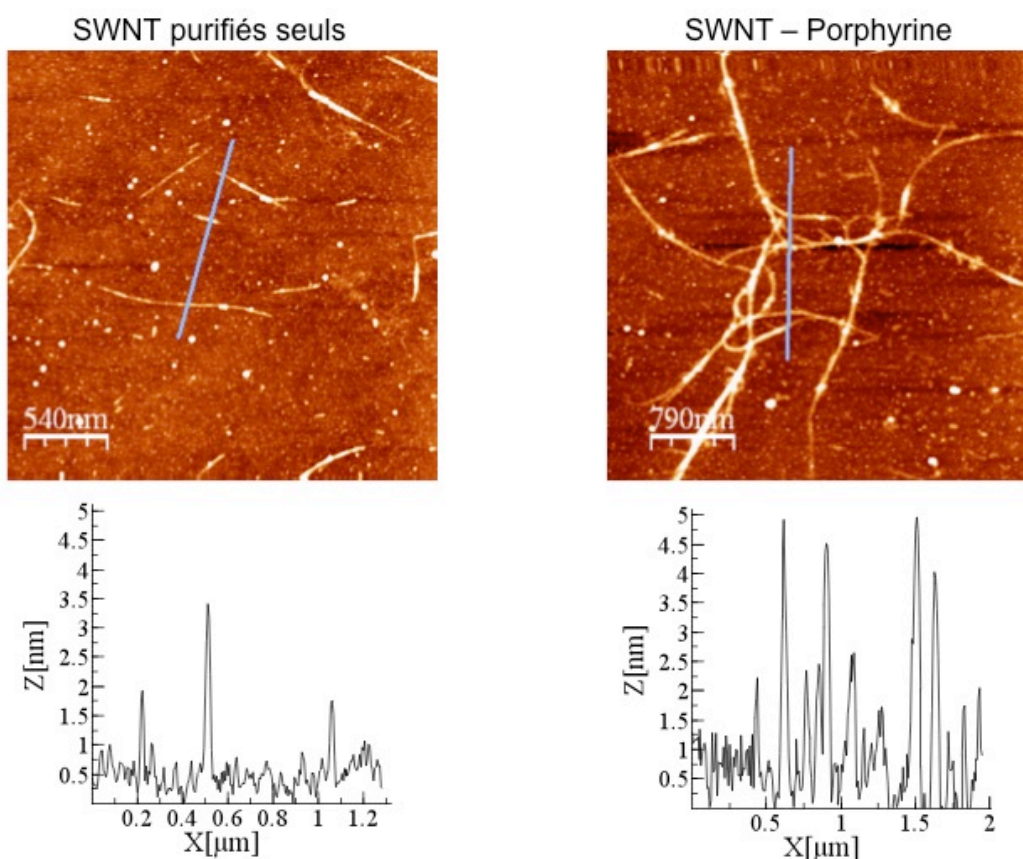
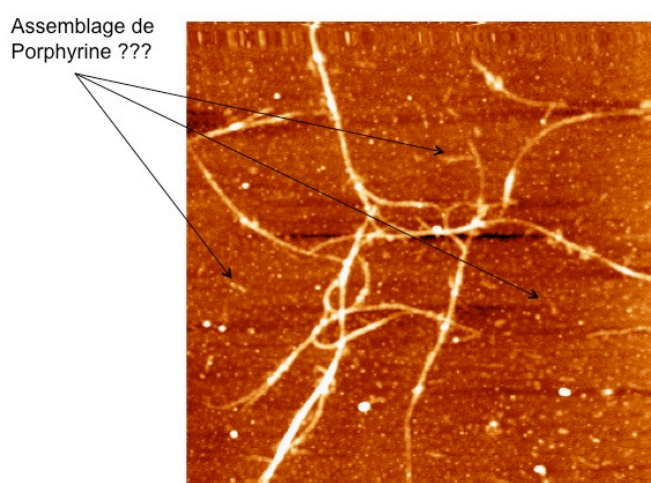


Figure 4.19 : Comparaison d'images AFM et de coupes de SWCNT sur surface de SiO₂ avant et après *dropcast* de la solution de porphyrine **27Zn**.

La comparaison des profils transverses des nanotubes avant et après dépôt des solutions de **27Zn** met visuellement en évidence une augmentation de leur hauteur. La fixation des porphyrines sur les SWCNT semble avoir lieu. On constate que les zones où les nanotubes sont recouverts de porphyrine sont assez étendues, mais irrégulières. Il est impossible avec ces études préliminaires de déterminer si l'enrobage des nanotubes est structuré en fils moléculaires ou non. On notera que les images révèlent l'absence d'amas pouvant correspondre à des dépôts de porphyrines amorphes, mais en revanche, on peut distinguer quelques objets qui pourraient être de rares fils isolés (fig. 4.20). Des images



similaires ont été obtenues avec des solutions dans lesquelles les porphyrines et les nanotubes ont été mélangés avant dépôt sur la surface. Le seul fait notable est que l'adhésion des SWCNT sur la surface n'est plus tributaire du traitement du silicium par de la polylysine, confirmant ainsi la modification de la surface du nanotube en présence de **27Zn**.

Figure 4.20: Possible présence de fils moléculaires à même la surface.

Afin de s'assurer que les différences de hauteurs n'étaient pas un artéfact dû à une disparité morphologique des SWCNT observés dans différentes zones de la surface, des études complémentaires ont été effectuées. Dans un premier temps, des plots d'or sont déposés sur la surface de silicium pour servir de repères dans le positionnement de la pointe. Dans un second temps, les SWCNT sont déposés, repérés et imagés, puis l'incubation avec une solution de **27Zn** dans l'acétone a lieu. La figure 4.21 montre la comparaison d'épaisseur d'un nanotube de carbone repéré entre deux plots d'or.

Ces images établissent bien que l'épaisseur d'un même nanotube avant et après le dépôt de **27Zn** subit une augmentation significative de 1,5 et 3 nm, or un monomère à chaîne latérale sur une surface à une hauteur de 1,3 à 1,5 nm (fig. 4.2 et paragraphe 2.4.1). La différence d'épaisseur entre les nanotubes avant et après dépôt de **27Zn** peut correspondre à celle d'un monomère, d'un fil unique, de deux fils superposés, d'un enrobage du tube. Un dépôt de dimère n'étant pas exclus non plus, des études complémentaires sont requises.

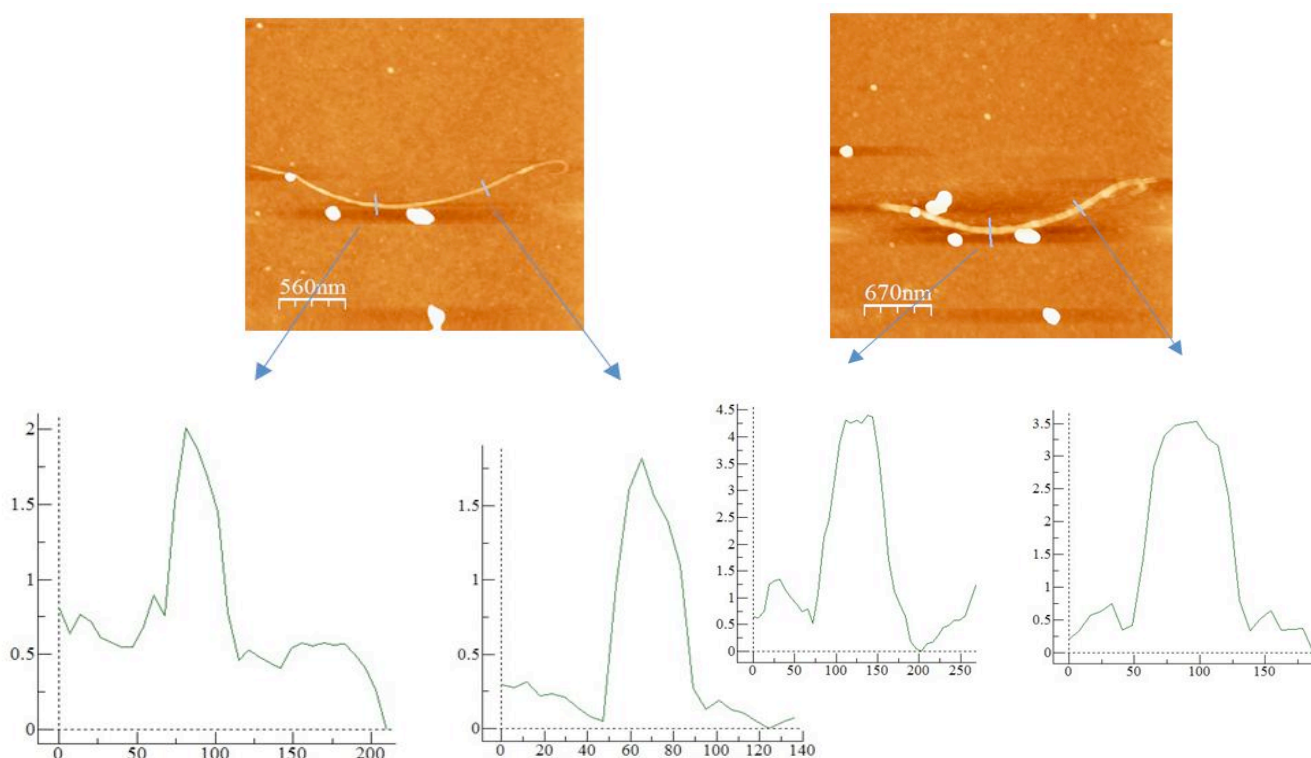


Figure 4.21 : Comparaison d'images AFM et de coupes de SWCNT repérés sur surface de SiO₂, avant (à gauche) et après (à droite) dropcast de la solution de porphyrine **27Zn** (échelles en nm).

Ces études sont les seules à avoir été réalisées à l'heure de la rédaction. Les résultats sont très encourageants, d'une part car ils ont permis de vérifier que l'association entre **27Zn** et les SWCNT est possible, d'autre part car ils ont été obtenus en utilisant des conditions de dépôt qui ne sont pas les plus efficaces. La suite nécessitera dans un premier temps la caractérisation des fils moléculaires afin de prouver leur formation à la surface du nanotube. Dans un second temps, d'autres expériences seront réalisées afin d'optimiser les conditions de dépôt, notamment en utilisant le chauffage de solutions de porphyrine dans la pyridine qui devrait favoriser la croissance des fils.

Quoi qu'il en soit, le succès de ces premières expériences a ouvert une nouvelle voie vers le développement de dispositifs nanométriques utilisant des Porphens.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'auto-assemblage est une technique d'approche séduisante pour la conception de nouveaux matériaux ou dispositifs et propose une alternative intéressante à la synthèse covalente. Néanmoins, l'un des défis majeurs de l'auto-assemblage réside dans le contrôle morphologique des édifices préparés. L'utilisation d'une porphyrine à anse phénanthroline superstructurée a déjà prouvé son intérêt pour la conception d'assemblage supramoléculaire grâce à sa capacité de récepteur de noyau imidazole, notamment pour la croissance d'oligomères de porphyrines auto-assemblables.

L'objectif premier des recherches présentées dans ce manuscrit était de synthétiser de nouveaux composés pour l'auto-assemblage afin d'optimiser la croissance de fils moléculaires sur surface. La réalisation de cet objectif passait par l'étude de l'assemblage à proprement parler des composés en modifiant leur structure (espaceurs et chaînes latérales) sans modifier l'interaction principale de l'assemblage afin de rationaliser le rôle des interactions faibles secondaires dans l'assemblage sur surface.

Des progrès synthétiques décrits dans le chapitre 2 ont permis l'accès à une nouvelle famille de composé avec un espaceur plus court que les molécules de l'ancienne génération (**22Zn**, **23Zn**, **24Zn** et **25Zn**). L'utilisation du réactif de Bestmann dans la stratégie de synthèse a été déterminante, et a nettement facilité l'accès à un composé clé dans la conception des édifices, l'éthynyle imidazole. Ce faisant, des stratégies alternatives de synthèse pour des composés déjà obtenus par des voies moins efficaces ont été élaborées. Ces nouvelles méthodes ont également ouvert l'accès à des molécules portant deux bras imidazole, et des composés avec un espaceur coudé qui sont des candidats potentiels à l'utilisation de métaux autres que le zinc(II) ou à la préparation d'auto-assemblages discrets.

En ce qui concerne les modifications de chaînes latérales, chaque famille de composés (long et court) a été synthétisée avec des chaînes C₈, C₁₂ et C₁₈. Des chaînes à terminaison ester ou acide ont également été introduites sur des Porphens sans bras imidazole, ainsi que des chaînes PEG sur des squelettes Porphen à espaceur court, en vue de dépôts sur des surfaces polaires.

D'une manière générale, les résultats obtenus dans l'amélioration des stratégies de synthèse utilisées ont élargi le panel de molécules accessibles.

Les études en solution se sont concentrées sur les composés à espaceur court (**22Zn**, **23Zn**, **24Zn** et **25Zn**) et celui à espaceur coudé (**36Zn**). Ce dernier, conçu pour favoriser la formation d'assemblages cycliques, a montré un comportement inattendu en solution identique à **1Zn** et **2Zn**, formant un dimère très stable ($K = 10^9 \text{ M}^{-1}$). Les études sur l'assemblage de ce composé s'orientent maintenant vers l'utilisation d'une matrice (template) comme le C_{60} qui pourrait éventuellement favoriser un assemblage cyclique discret.

Les études en solution sur les composés à espaceur court se sont en revanche avérées bien plus compliquées que les études entreprises jusqu'alors sur les Porphens et les composés à espaceur long. L'objectif initial, qui était de défavoriser la formation du dimère en y introduisant de la gêne stérique, a visiblement été atteint puisque des modes d'assemblage en équilibre ont été observés. La cinétique de formation des assemblages a été grandement modifiée car les mélanges d'espèces peuvent mettre plus de dix jours à atteindre l'équilibre dans des conditions données. Bien que perturbant les études thermodynamiques en solution, ces cinétiques lentes ne sont pas dérangeantes pour le dépôt sur surface. L'utilisation de chauffage dans la pyridine génère exclusivement des monomères en solutions, ce qui permet de connaître la composition initiale des solutions lors de leur dépôt sur des surfaces.

L'observation des espèces issues de l'assemblage des Porphens de nouvelle génération (**22Zn**, **23Zn**, **24Zn** et **25Zn**) grâce à la microscopie AFM a constitué la dernière étape de caractérisation des composés. Tout comme pour leurs prédécesseurs **1Zn** et **2Zn**, des espèces linéaires ont pu être observées. Ces études ont par ailleurs confirmé que le développement d'interactions surface-molécule était indispensable pour la formation des espèces linéaires, et que les espèces agrégées en solution n'étaient pas des fils moléculaires.

La mise au point d'une procédure permettant le dépôt de solutions contenant majoritairement des monomères par le biais de chauffage des solutions mères dans la pyridine a permis d'obtenir des espèces très longues et régulières. Ces conditions se sont révélées très polyvalentes puisque la formation d'espèces linéaires sur tous les composés a été observée (**3Zn**, **22Zn**, **24Zn**, et **25Zn**). Au final, le contrôle de l'établissement de l'interaction principale d'assemblage grâce à une compétition avec la pyridine s'est trouvé être bien plus utile que l'apport de modifications fines comme la longueur de l'espaceur ou la longueur des chaînes latérales.

La bonne reproductibilité de la formation des fils moléculaires a par la suite motivé le démarrage de deux collaborations visant à l'exploitation des fils moléculaires dans des dispositifs fonctionnels dans les domaines photovoltaïques, soit par dépôt sur des nanotubes de carbone, soit sur des nanoparticules de ZnO .

La nouvelle famille de composés à espaceur court s'est donc révélée être une alternative à **1Zn** et **2Zn** plus accessible et tout aussi appropriée pour la synthèse des fils moléculaires. Bien que la thermodynamique et la cinétique de formation des assemblages en solution restent encore à explorer à l'aide de composés modèles et éventuellement d'études théoriques, la compréhension et la maîtrise des assemblages sur les surfaces a été significativement augmentée, ouvrant la porte au développement d'applications dans des édifices fonctionnels.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

GENERAL

Reagents and solvents of reagent-grade were purchased and used without further purification. THF and Et₂O were distilled over sodium/benzophenone under argon. Anhydrous Na₂SO₄ was used as a drying agent after aqueous workup. Evaporation and concentration in vacuo were carried out at H₂O-aspirator pressure. Column chromatography was performed with silica Merck (Kieselgel 60; 40-63 μm) or with alumina from Merck (aluminium oxide 90 standardized, activity II-III according to Brockmann). UV-visible absorption spectra were recorded on an Agilent Cary 5000 spectrophotometer and on a Perkin Elmer LS50 B for the fluorescence spectra. Tapping mode AFM imaging was performed using the Nanoscope IIIa multimode SPM system (Veeco Instruments, CA), Silicon cantilevers (OMCL-AC240TS-W2, Olympus, Japan) with a spring constant of 2 N/m and frequency of 70 kHz (nominal value) were used for the AFM observations in air (25 °C). Height and phase images were simultaneously obtained. Mass spectra were performed by le Service de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Chimie, Université de Strasbourg. Elemental analyses were performed by le Service d'Analyse Elementaire de l'Institut Universitaire de Technologie, Strasbourg, Sud, and le Service d'Analyse Elementaire de l'Institut de Chimie, Université de Strasbourg. ¹H NMR spectra were recorded on Bruker Advance 300 (300 MHz), 400 (400 MHz) or 500 (500 MHz) spectrometers. DOSY spectra were recorded on Bruker Advance or Advance 500 (500 MHz) spectrometer. Chemical shifts were determined by taking the solvent as a reference: CDCl₃ (7.26 ppm); CD₂Cl₂ (5.30 ppm); pyridine-*d*₅ (7.19, 7.55, 8.71 ppm); acetone-*d*₆ (2.09 ppm).

The compounds below were prepared according to literature references:

Didodecanoxyphenanthroline-strapped *meso*-phenyl-*p*-ethynylimidazole porphyrin **(1): 69**

Diocetadecanoxypheanthroline-strapped *meso*-phenyl-*p*-ethynylimidazole porphyrin **(2): 69**

Dipyrrylmethane **(3): 75**

Dialdehyde **(4): 76**

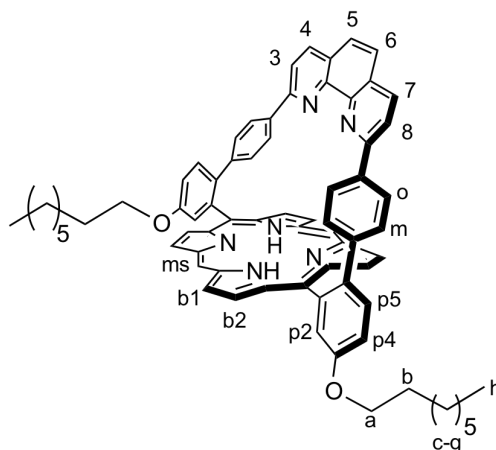
Dimethoxy-phenanthroline strapped porphyrin (Porphen) **(5): 76**

Dihydroxy-phenanthroline strapped porphyrin **(6): 76**

2-ethynylimidazole **(26): 83**

SYNTHETIC PROCEDURES

Diocetanoxyphenanthroline-strapped porphyrin (**7**):



Crude porphyrin **6** (156 mg, 0.189 mmol) was reacted with an excess of 1-bromooctane (1.27 g, 3.82 mmol, 20 eq.) and K_2CO_3 (527 mg, 3.82 mmol) in 200 mL of DMF. The reaction mixture was heated at 80 °C for 20 h. The solvents were removed under vacuum, and the residue was dissolved in dichloromethane. This solution was washed with water three times, dried over Na_2SO_4 and filtered. The solvents were removed under vacuum and the remaining solid was purified by column chromatography (Al_2O_3 , CH_2Cl_2 /cyclohexane: 1/1) to afford 232 mg of **7** as a violet solid (0.174 mmol, 92%). 1H NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 10.14 (s, 2H, H_{ms}), 9.25 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_{b1}), 8.99 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_{b2}), 8.34 (d, $J = 2.7$ Hz, 2H, H_{p2}), 7.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $H_{4,7}$), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H_{p4}), 7.50 (m, 4H, $H_{p5,3,8}$), 7.45 (s, 2H, $H_{5,6}$), 6.69 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, H_o), 6.36 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, H_m), 4.32 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, H_a), 1.99 (m, 4H, H_b), 1.64-1.27 (m, 20H, H_{c-g}), 0.88 (s, 6H, H_h), -2.91 (s, 2H, H_{NH}).

UV-visible: CH_2Cl_2 , λ_{max} (ϵ in $M^{-1} cm^{-1}$): 302 (63 000), 338 shoulder (56 000), 416 (233 000), 507 (14 000), 541 (4 000), 579 (5 000), 635 (1 000).

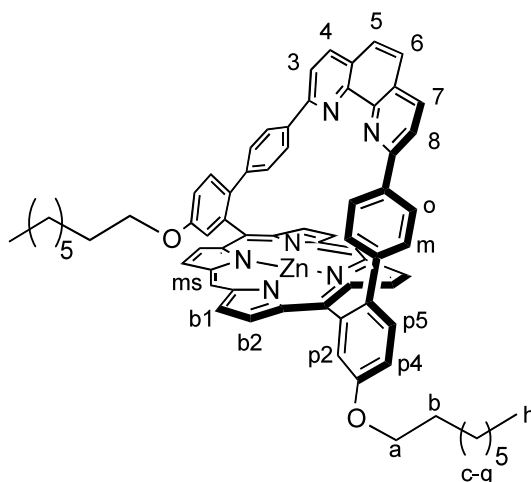
Mass spectrometry (ESI): mass calculated for $M + H^+$: 1047.53; found: 1047.53.

Elemental analysis: calculated for $C_{72}H_{66}N_6O_2 + H_2O$: C, 81.17; H, 6.43; N, 7.89; found: C, 81.21; H, 6.42; N, 8.02

The analogs with C_{12} and C_{18} side chains, didodecanoxyphenanthroline-strapped porphyrin (**8**) and dioctadecanoxypheanthroline-strapped porphyrin (**9**), were prepared according to the procedure described in literature.⁷⁶

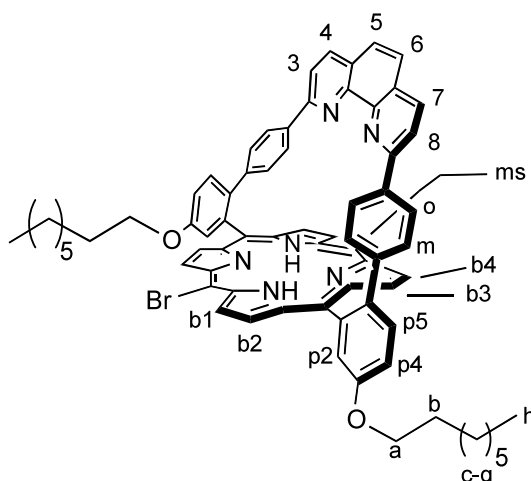
5-bromo-dioctanoxy phenanthroline-strapped porphyrin (10)

Metallation conditions:



To a solution of **7** (232 mg, 0.174 mmol) in THF (100 mL), zinc(II) acetate (381 mg, 1.74 mmol) was added. The mixture was stirred at 60 °C for 2 h. After evaporation of the solvent, the residue was dissolved in CHCl₃. The organic layer was carefully washed with water, dried over Na₂SO₄ and filtered. Solvent was removed under reduced pressure. The crude product **7Zn** was used without further purification in the next step. The stoichiometry of the brominating agent was calculated based on the initial quantity of free base porphyrin **7**. The metallation is supposed to be quantitative. ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 10.12 (s, 2H, H_{ms}), 9.26 (d, *J* = 4.3 Hz, 4H, H_{b1}), 9.07 (d, *J* = 4.3 Hz, 4H, H_{b2}), 8.34 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H, H_{p2}), 7.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{4,7}), 7.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{p4}), 7.48 (m, 6H, H_{p5,3,5,6,8}), 6.59 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H_o), 6.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H_m), 4.32 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, H_a), 1.99 (m, 4H, H_b), 1.60 (m, 4H, H_c), 1.45-1.30 (m, 16H, H_{d-g}), 0.88 (s, 6H, H_h).

Bromination conditions:



To a solution of **7Zn** in chloroform (200 mL) at 0 °C was added *N*-bromosuccinimide (27.7 mg, 0.156 mmol). After stirring for 10 min, the reaction was quenched with acetone (10 mL). After evaporation of the solvent, the mixture was dissolved in CH₂Cl₂ (200 mL), and trifluoroacetic acid (10 mL) was added. The solution was stirred for 10 min, then was washed twice with 2 M Na₂CO₃ (aq). The organic layer was dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was removed under vacuum. Purification by column chromatography (Al₂O₃, C₆H₁₂/CH₂Cl₂: 2/3) gave the product **10** as a purple powder (127 mg, 0.113 mmol, 65% based on starting material **7**). ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 10.01 (s, 1H, H_{ms}), 9.60 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_{b1}), 9.14 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_{b2}), 8.89 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_{b3,b4}), 8.26 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H, H_{p2}), 7.93 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{4,7}), 7.81 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H_{p5}), 7.50 (m, 6H, H_{3,8,5,6,p4}), 6.75 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H_o), 6.39 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H_m), 4.30 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, H_a), 1.99 (m, 4H, H_b), 1.64-1.27 (m, 20H, H_{c-g}), 0.88 (m, 6H, H_h), -2.81 (s, 2H, H_{NH}).

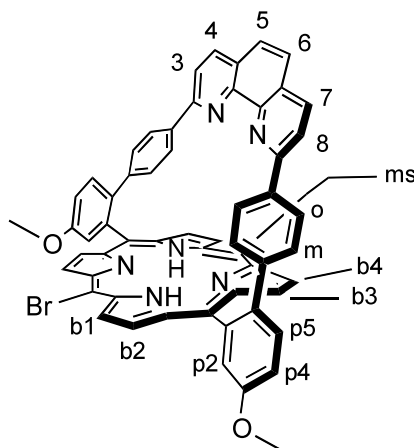
UV-visible: CH₂Cl₂, λ_{max} (ε in M⁻¹ cm⁻¹): 285 (70000), 422 (260000), 516 (16000), 550 (5000), 592 (5000), 649 (2000).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1137.65; found 1137.64.

Elemental analysis: calculated for C₇₂H₆₅N₆O₂Br + H₂O: C, 75.58; H, 5.90; N, 7.34; found C, 75.94; H, 6.08; N, 7.53.

The analogs with C₁₂ and C₁₈ side chains, 5-bromo-didodecanoxy phenanthroline-strapped porphyrin (**11**) and 5-bromo-dioctadecanoxy phenanthroline-strapped porphyrin (**12**), were prepared according to the procedure described in literature.⁶⁹

5-bromo-dimethoxy phenanthroline-strapped porphyrin (**16**):



This compound was prepared according to the procedure for the preparation of **10**, using the

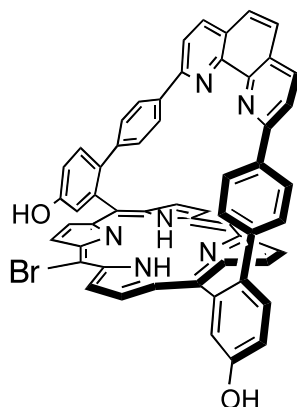
following starting materials: **5Zn** (355 mg, 0.38 mmol), NBS (59 mg, 0.33 mmol), 100 mL of CHCl₃ and 10 mL of acetone. Column chromatography purification (Al₂O₃, C₆H₁₂/CH₂Cl₂: 2/3) afforded the product **16** (309 mg, 0.22 mmol, 58% based on starting material **5**) as a glassy purple solid. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 10.01 (s, 1H, H_{ms}), 9.58 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_{b1}), 9.14 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_{b2}), 8.88 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, H_{b3}), 8.26 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H, H_{p2}), 7.97 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{4,7}), 7.80 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H_{p5}), 7.48 (m, 6H, H_{p4,3,8,5,6}), 6.72 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H_o), 6.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H_m), 4.11 (s, 6H, H_{Me}), -2.81 (s, 2H, H_{NH}).

UV-visible: CH₂Cl₂, λ_{max} (ε in M⁻¹ cm⁻¹): 285 (70000), 422 (260000), 516 (16000), 550 (5000), 592 (5000), 649 (2000).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 929.223; found: 929.231.

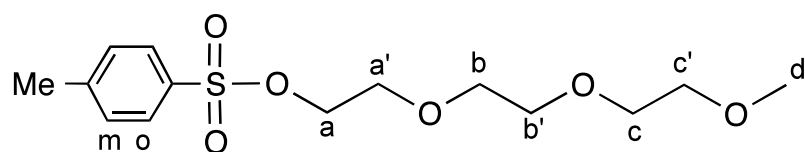
Elemental analysis: calculated for C₅₈H₃₇N₆O₂Br + H₂O: C, 73.49; H, 4.15; N, 8.87; found: C, 73.74; H, 4.00; N, 8.63.

5-bromo-dihydroxy phenanthroline-strapped porphyrin (**17**):



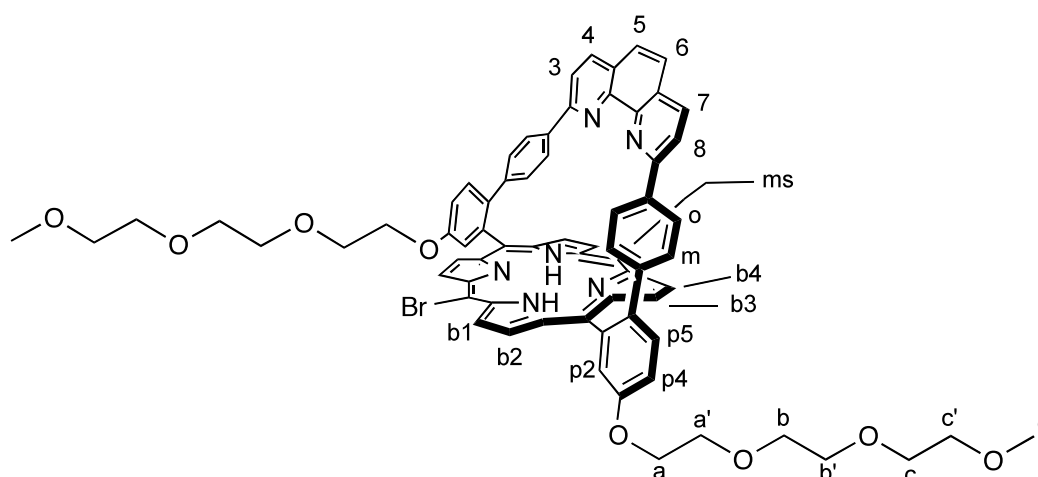
This compound was prepared in the same way as dihydroxy porphyrin **6** using the following materials: brominated porphyrin **16** (450 mg, 0.30 mmol), BBr₃ (15 mL of a 1 M solution in CH₂Cl₂, 15 mmol) in 100 mL CH₂Cl₂. Crude **17** was used without further purification.

Triethyleneglycol monomethylether tosylate (**18**):



To a solution of monomethoxy triethyleneglycol (10 g, 61 mmol) in 50 mL of CH_2Cl_2 at 0 °C, were added tosyl chloride (11.6 g, 60.9 mmol) and 15 mL of NEt_3 (203 mmol). The mixture was stirred for 4 h at r.t. The mixture was then washed with a saturated solution of $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ (1 x 50 mL) and with water (2 x 50 mL). The organic phase was dried over Na_2SO_4 , filtered, and the solvent was removed under vacuum. Column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 5%) afforded **18** as a colorless oil (17.9 g, 56 mmol, 92%). ^1H NMR (CDCl_3): 7.78 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, H_o), 7.32 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, H_m), 4.15 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_a), 3.68 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{a'}$), 3.58 (m, 6H, $\text{H}_{b,b',c}$), 3.52 (m, 2H, $\text{H}_{c'}$), 3.36 (s, 3H, H_d), 2.44 (s, 3H, H_{Me}).

5-bromo-glycoloxy phenanthroline-strapped porphyrin (**19**):

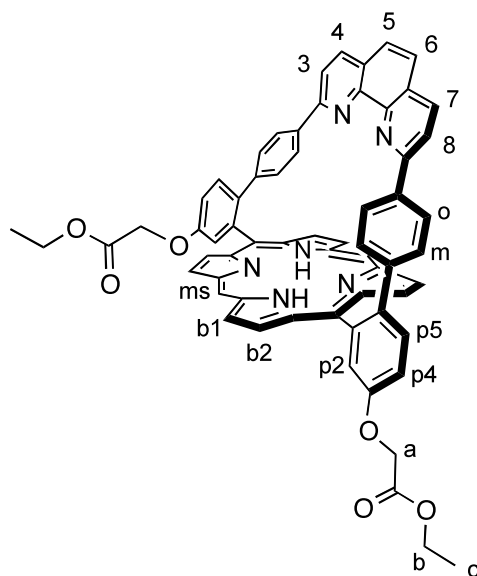


This compound was prepared in the same way as porphyrin **10** using the following materials: **17** (460 mg, 0.56 mmol), glycol tosylate **18** (3.56 g, 11.2 mmol) and K_2CO_3 (1.55 g, 11.2 mmol) in 200 mL of DMF. Column chromatography (Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetone}$: 95/5) afforded **19** (374 mg, 0.34 mmol, 60% based on starting porphyrin **16**). The product was used without further purification. ^1H NMR (CDCl_3): 10.01 (s, 1H, H_{ms}), 9.58 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_{b1}), 9.14 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_{b2}), 8.88 (d, $J = 4.9$ Hz, 4H, $\text{H}_{b3,b4}$), 8.26 (d, $J = 2.7$ Hz, 2H, H_{p2}), 7.97 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,7}$), 7.80 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H_{p5}), 7.48 (m, 6H, $\text{H}_{p4,5,6,3,8}$), 6.72 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H, H_o), 6.4 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H, H_m), 4.49 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H, H_a), 4.04 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{a'}$), 3.85 (m, 4H, H_b), 3.76 (m, 4H, $\text{H}_{b'}$), 3.68 (m, 4H, H_c), 3.54 (m, 4H, $\text{H}_{c'}$), 3.35 (s, 6H, H_d), -2.91 (s, 2H, H_{NH}).

UV-visible: CH_2Cl_2 , λ_{max} (ϵ in $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 285 (70000), 422 (260000), 516 (16000), 550 (5000), 592 (5000), 649 (2000).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for $M + H^+$: 1193.381; found 1193.338.

Diethylacetate phenanthroline strapped porphyrin (20):

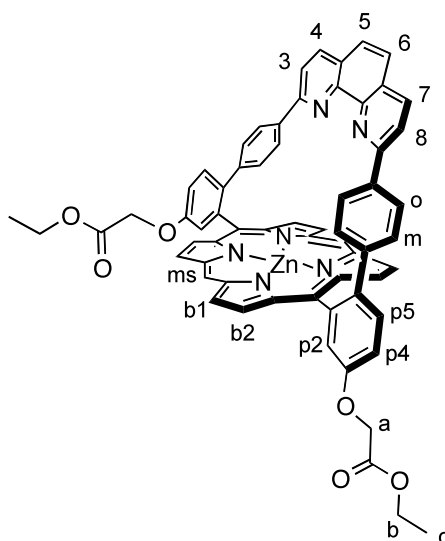


Crude porphyrin **6** (116 mg, 0.141 mmol) was reacted with an excess of 2-bromoethylacetate (0.471 mg, 2.82 mmol, 20 eq.) and K_2CO_3 (389 mg, 2.82 mmol) in 100 mL of DMF. The mixture was heated at 80 °C for 20 h. The solvents were removed under vacuum, and the residue was dissolved in dichloromethane. This solution was washed with water three times, dried over Na_2SO_4 and filtered. The crude solid was recrystallized from $CHCl_3/EtOH$ to afford 101 mg of **20** as a violet solid (0.101 mmol, 92%). 1H NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 10.14 (s, 2H, H_{ms}), 9.24 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H_{b1}), 8.95 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H_{b2}), 8.31 (d, $J = 2.8$ Hz, 2H, H_{p2}), 7.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $H_{4,7}$), 7.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H_{p4}), 7.55 – 7.45 (m, 6H, $H_{p5,3,8,5,6}$), 6.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, H_o), 6.35 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, H_m), 4.97 (s, 4H, H_a), 4.36 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H, H_b), 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, H_c), -2.94 (s, 2H, H_{NH}).

UV-visible: CH_2Cl_2 , λ_{max} (ϵ in $M^{-1} cm^{-1}$): 302 (55 000), 417 (220 000), 508 (15 000), 540 (5 000), 579 (5 000), 634 (1 000).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for $M + H^+$: 995.35; found: 995.352.

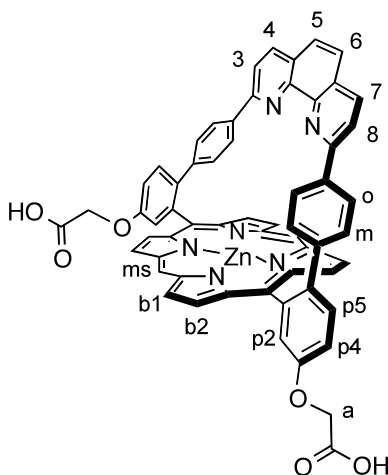
Diethylacetate phenanthroline strapped zinc(II)porphyrin (**20Zn**):



To a solution of **20** (93 mg, 93 μmol) in DMF (100 mL), zinc(II) chloride (127 mg, 0.934 mmol) was added. The mixture was stirred at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h. After evaporation of the solvent, the residue was dissolved in CHCl_3 . The organic layer was carefully washed with water, dried over Na_2SO_4 , and filtered. Solvent was removed under reduced pressure. The crude solid was recrystallized from $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ to afford 73 mg of **20Zn** as a pink solid (69 μmol , 74%). ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 10.10 (s, 2H, H_{ms}), 9.26 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H_{b1}), 8.98 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H_{b2}), 8.16 (m, 4H, $\text{H}_{\text{p2,4,7}}$), 7.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H_{p4}), 7.63 (s, 2H, $\text{H}_{5,6}$), 7.55 (m, 4H, $\text{H}_{\text{p5,3,8}}$), 6.87 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, H_{o}), 6.57 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, H_{m}), 4.93 (s, 4H, H_{a}), 4.31 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H, H_{b}), 1.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, H_{c}).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for $\text{M} + \text{H}^+$: 1057.26; found: 1057.27.

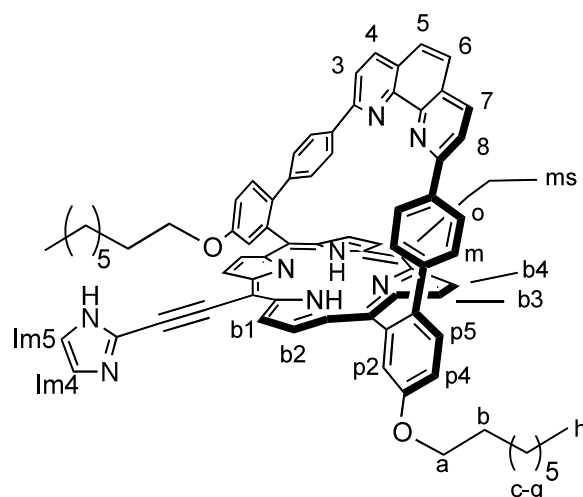
Diacetic acid phenanthroline strapped zinc(II) porphyrin (**21Zn**):



To a solution of **20Zn** (10 mg, 9 μ mol) in 4 mL of THF was added 3 mL of a 1 M aqueous solution of NaOH. The mixture was heated for 48 h and filtered over a fritted glass funnel. The remaining solid was carefully washed with water (3 x 20 mL), EtOH (3 x 20 mL) and CHCl₃ (3 x 20 mL) before being dried to afford pure **21Zn** as a pink solid (10 mg, 9 μ mol, 99%). ¹H NMR (DMSO-d₆) δ ppm: 10.18 (s, 2H, H_{ms}), 9.35 (d, J = 4.3 Hz, 4H, H_{b1}), 8.89 (d, J = 4.3 Hz, 4H, H_{b2}), 8.19 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{4,7}), 8.12 (d, J = 2.7 Hz, 2H, H_{p2}), 7.76 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{p5}), 7.67 (m, 4H, H_{3,8,5,6}), 7.46 (dd, J_1 = 8.6 Hz, J_2 = 2.7 Hz, 2H, H_{p4}), 6.59 (d, J = 8.0 Hz, 4H, H_o), 6.38 (d, J = 8.0 Hz, 4H, H_m), 4.46 (s, 4H, H_a).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1001.24; found: 1001.21.

Dioctanoxyporphanthroline-strapped *meso*-ethynylimidazole porphyrin (**22**):



To a degassed solution of porphyrin **10** (60 mg, 53 μ mol) in 10 mL of THF and 2 mL of NEt₃, Pd₂(dba)₃ (2.6 mg, 2.8 μ mol), triphenylarsine (6.5 mg, 22 μ mol, 0.4 eq.) were added. The solution was degassed and the formylimidazole/ethynylimidazole mixture (1:1) **26** (10.8 mg, 59 μ mol, 1.1 eq. of ethynylimidazole) was added. The mixture was heated at 50 °C for 4 h. The solvents were then removed under vacuum. The remaining solid was dissolved in CH₂Cl₂, washed with a saturated NH₄Cl aqueous solution (1 x 50 mL) and then with water (2 x 50 mL), dried over Na₂SO₄ and filtered. The solvents were removed under vacuum and the crude solid was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 0.5%) to afford **22** as a violet solid (50 mg, 44 μ mol, 83%). ¹H NMR ((CD₃)₂CO) δ ppm: 10.06 (s, 1H, H_{ms}), 9.64 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{b1}), 9.19 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{b2}), 8.96 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{b3}), 8.91 (d, J = 4.6 Hz, 2H, H_{b4}), 8.25 (d, J = 2.7 Hz, 2H, H_{p2}), 8.00 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{4,7}), 7.82 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{p5}), 7.56 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{3,8}), 7.52 (m, 4H, H_{p4,5,6}), 7.21 (d, J = 1.1 Hz,

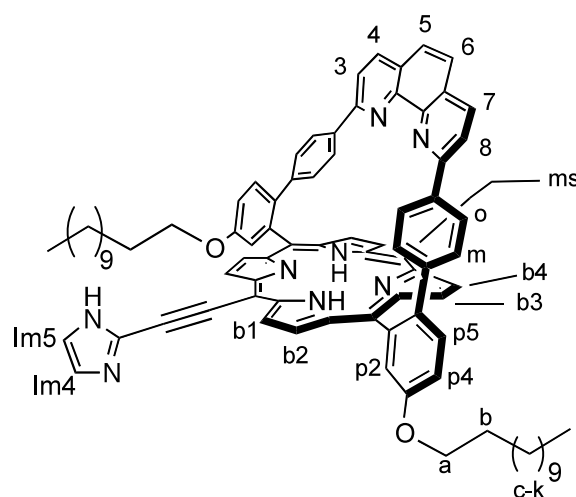
¹H, H_{Im4}), 7.13 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H_{Im5}), 6.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H_o), 6.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H_m), 4.31 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, H_a), 1.98 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H, H_b), 1.5 (m, 26H, H_{c-h}), -2.41 (s, 2H, H_{NH}).

UV-visible: CH₂Cl₂, λ_{max} (ε in M⁻¹ cm⁻¹): 303 (77000), 436 (255000), 527 (14000), 565 (12000), 602 (6000), 659 (5000).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1137.65; found 1137.64.

Elemental analysis: calculated for C₇₇H₆₈N₈O₂ + H₂O: C, 80.04; H, 6.11; N, 9.70; found: C, 80.04; H, 6.92; N, 9.49.

Didodecanoxyphenanthroline-strapped *meso*-ethynylimidazole porphyrin (**23**):



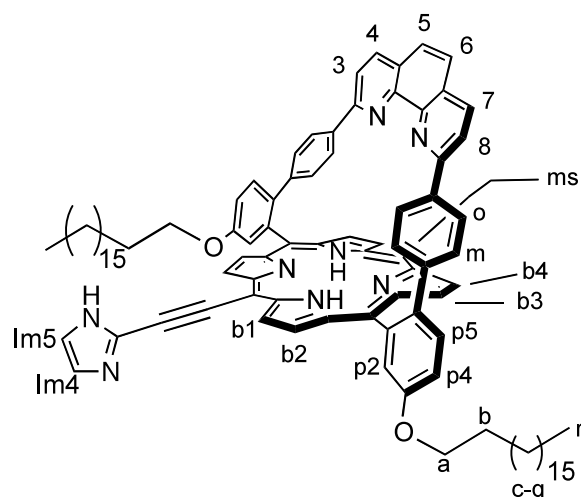
This compound was prepared according to the same procedure used for the preparation of **22**, using the following starting materials: porphyrin **11** (95 mg, 79 μmol) in 10 mL of THF and 2 mL of NEt₃, Pd₂(dba)₃ (3.9 mg, 4.2 μmol), triphenylarsine (8.4 mg, 28 μmol, 0.4 eq.) and the formylimidazole/ethynylimidazole mixture **26** (16.0 mg, 87 μmol, 1.1 eq. of ethynylimidazole). Column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 0.5%) afforded **23** as a violet solid (60 mg, 48 μmol, 61%). NMR ¹H (CD₂Cl₂/CD₃OD) δ ppm: 10.06 (s, 1H, H_{ms}), 9.66 (m, 2H, H_{b1}), 9.22 (m, 2H, H_{b2}), 8.94 (m, 4H, H_{b3,b4}), 8.19 (s, 2H, H_{p2}), 7.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{4,7}), 7.77 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H_{p5}), 7.50 (m, *J* = 8.4 Hz, 6H, H_{3,8,5,6,p4}), 7.18 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H_{Im4,Im5}), 6.72 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H_o), 6.58 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H_m), 4.29 (m, 4H, H_a), 1.95 (m, 4H, H_b), 1.55 (m, 42H, H_{c-l}).

UV-visible: CH₂Cl₂, λ_{max} (ε in M⁻¹ cm⁻¹): 303 (77000), 436 (255000), 527 (14000), 565 (12000), 602 (6000), 659 (5000).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for $M + H^+$: 1294.705; found 1294.679.

Elemental analysis: calculated for $C_{85}H_{84}N_8O_2$: C, 81.03; H, 7.03; N, 8.61. found: C, 80.77; H, 7.10; N, 8.34.

Diocadecanoxyphenanthroline-strapped *meso*-ethynylimidazole porphyrin (24**):**



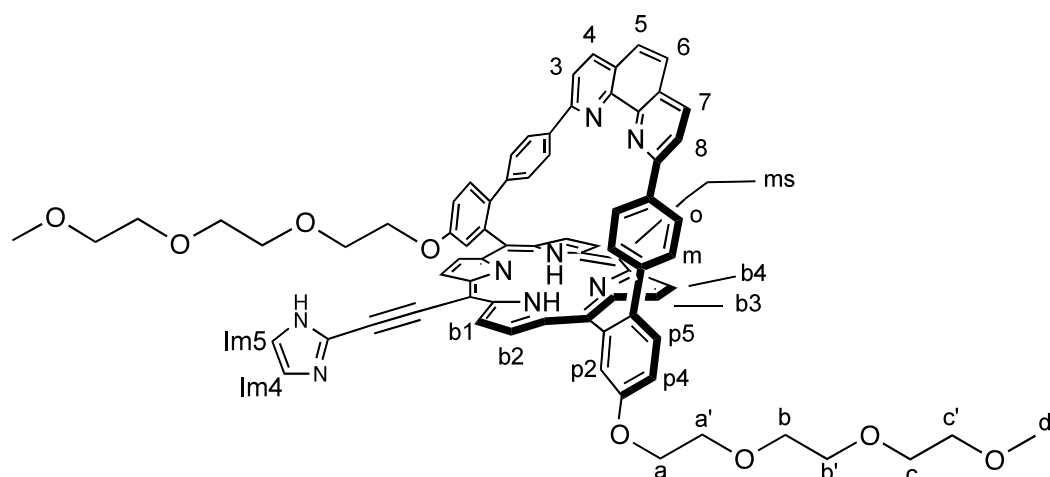
This compound was prepared according to the procedure for the preparation of **22**, using the following starting materials: porphyrin **12** (100 mg, 68 μ mol), 10 mL of THF, 2 mL of NEt_3 , $Pd_2(dba)_3$ (4.9 mg, 5 μ mol), triphenylarsine (7.0 mg, 23 μ mol, 0.4 eq.) and the formylimidazole/ethynylimidazole mixture **26** (13.7 mg, 75 μ mol, 1.1 eq. of ethynylimidazole). Column chromatography (SiO_2 , $CH_2Cl_2/MeOH$ 0.5%) afforded **24** as a violet solid (77 mg, 54 μ mol, 80%). 1H NMR (CD_2Cl_2/CD_3OD) δ ppm: 10.06 (s, 1H, H_{ms}), 9.66 (m, 2H, H_{b1}), 9.22 (m, 2H, H_{b2}), 8.94 (m, 4H, $H_{b3,b4}$), 8.19 (s, 2H, H_{p2}), 7.98 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, $H_{4,7}$), 7.77 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H_{p5}), 7.50 (m, $J = 8.4$ Hz, 6H, $H_{3,8,5,6,p4}$), 7.18 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H, $H_{Im4,Im5}$), 6.72 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, H_o), 6.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, H_m), 4.29 (m, 4H, H_a), 1.95 (m, 4H, H_b), 1.55 (m, 66H, H_{c-r}).

UV-visible: CH_2Cl_2 , λ_{max} (ϵ in $M^{-1} cm^{-1}$): 303 (77000), 436 (255000), 527 (14000), 565 (12000), 602 (6000), 659 (5000).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for $M + H^+$: 1417.95; found 1417.94.

Elemental analysis: calculated for $C_{97}H_{108}N_8O_2 + CH_3OH$: C, 81.18; H, 7.79; N, 7.73. found: C, 81.34; H, 7.87; N, 7.65.

Diglycoloxyphenanthroline-strapped *meso*-ethynylimidazole porphyrin (25):

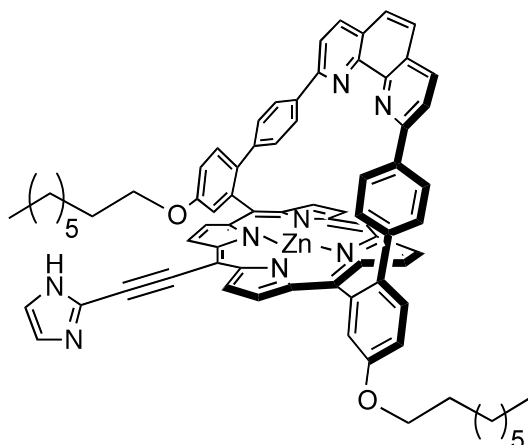


This compound was prepared according to the procedure for the preparation of **22**, using the following starting materials: porphyrin **19** (61 mg, 0.051 mmol), Pd₂(dba)₃ (2.6 mg, 0.003 mmol), AsPh₃ (20 mg, 0.064 mmol), and formylimidazole/ethynylimidazole mixture **26** (9.4 mg, 0.102 mmol of ethynylimidazole) in 10 mL of THF and 3 mL of NEt₃. Column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOAc: 7/3, then CH₂Cl₂/MeOH/NEt₃: 9/0.5/0.5) afforded **25** as a glassy violet solid (40 mg, 0.033 mmol, 65%). ¹H NMR ((CD₃)₂CO): 10.17 (s, 1H, H_{ms}), 9.81 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_{b1}), 9.32 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_{b2}), 9.03 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, H_{b3,b4}), 8.36 (d, *J* = 2.8 Hz, 2H, H_{p2}), 8.14 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{4,7}), 7.88 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H_{p5}), 7.66 (m, 4H, H_{3,8,p4}), 7.60 (s, 2H, H_{5,6}), 7.31 (s, 2H, H_{Im4,Im5}), 6.77 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H_o), 6.60 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H_m), 4.57 (t, *J* = 4.6 Hz, 4H, H_a), 4.04 (t, *J* = 4.6 Hz, 4H, H_{a'}), 3.78 (m, 4H, H_b), 3.66 (m, 4H, H_{b'}), 3.59 (m, 4H, H_c), 3.44 (m, 4H, H_{c'}), 3.22 (s, 6H, H_d).

UV-visible: CH₂Cl₂, λ_{max} (ε in M⁻¹ cm⁻¹): 303 (77000), 436 (255000), 527 (14000), 565 (12000), 602 (6000), 659 (5000).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1205.492; found: 1205.447.

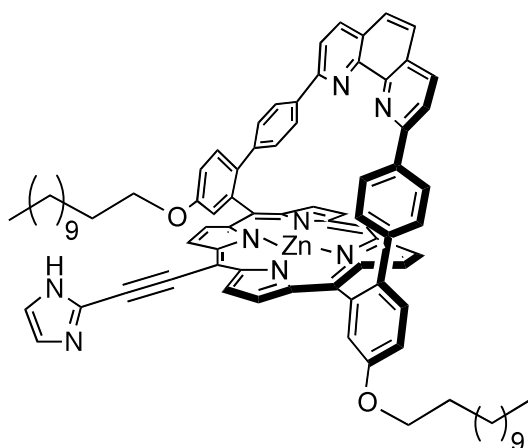
Diocetanoxyphenanthroline-strapped *meso*-ethynylimidazole zinc(II)-porphyrin (22Zn):



To a solution of **22** (30 mg, 26 μmol) in 10 mL of THF, an excess of zinc(II) acetate was added (57 mg, 0.26 mmol). The mixture was stirred at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 4 h. The solvents were removed under vacuum, and the solid residue was taken in dichloromethane. This solution was washed carefully with water (4x), and then dried over Na_2SO_4 . The solvents were removed under vacuum, and the remaining solid was purified by recrystallization (THF/MeOH) to afford **22Zn** as a green solid (31 mg, 26 μmol , 99%).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for $\text{M} + \text{H}^+$: 1198.46; found: 1198.38.

Didodecanoxyphenanthroline-strapped *meso*-ethynylimidazole zinc(II)-porphyrin (23Zn):

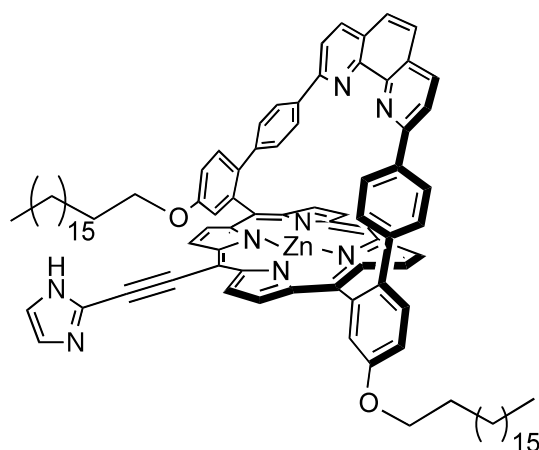


To a solution of **23** (38 mg, 31 μmol) in 10 mL of THF, an excess of zinc(II) acetate was added (69 mg, 0.31 mmol). The mixture was stirred at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 4 h. The solvents were removed under vacuum, and the solid residue was taken in dichloromethane. This solution

was washed carefully with water (4x), dried over Na₂SO₄ and filtered. The solvents were removed under vacuum, and the remaining solid was purified by recrystallization (THF/MeOH) to afford **23Zn** as a green solid (38 mg, 30 μmol, 95%).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1310.59; found: 1310.53.

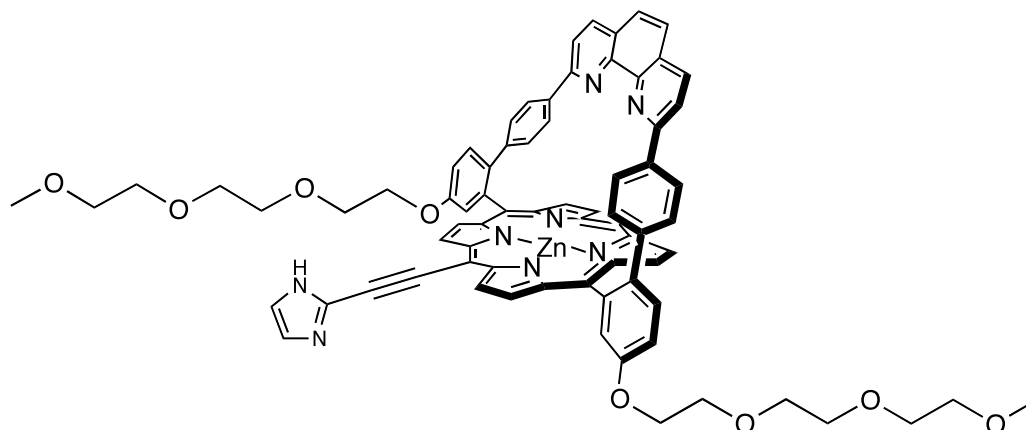
Diocadecanoxyphenanthroline-strapped *meso*-ethynylimidazole zinc(II)porphyrin (24Zn):



To a solution of **24** (20 mg, 14 μmol) in 10 mL of THF, an excess of zinc(II) acetate was added (30.9 mg, 0.14 mmol). The mixture was stirred at 60 °C for 4 h. The solvents were removed under vacuum, and the solid residue was taken in dichloromethane. This solution was washed carefully with water (4x), dried over Na₂SO₄ and filtered. The solvents were removed under vacuum, and the remaining solid was purified by recrystallization (THF/MeOH) to afford **24Zn** as a green solid (20 mg, 14 μmol, 96%).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1478.77; found: 1478.72.

Diglycoloxyphenanthroline-strapped *meso*-ethynylimidazole zinc(II)porphyrin (25Zn):

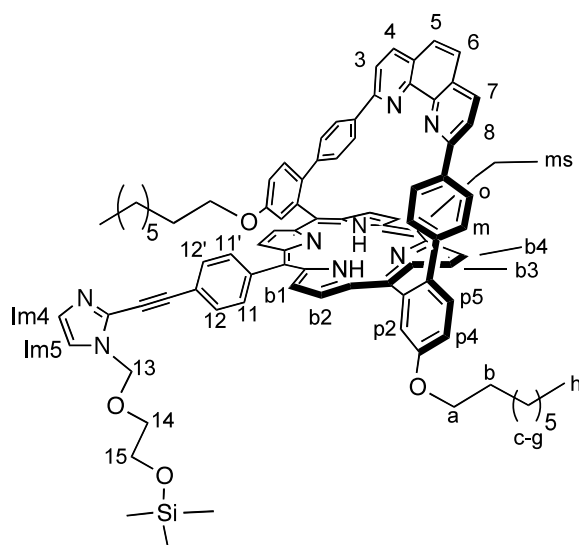


To a solution of **25** (30 mg, 25 μ mol) in 10 mL of THF, an excess of zinc(II) acetate was added (110 mg, 0.5 mmol). The mixture was stirred at 60 $^{\circ}$ C for 4 h. The solvents were removed under vacuum, and the solid residue was taken in dichloromethane. This solution was washed carefully with water (4x), dried over Na₂SO₄ and filtered. The solvents were removed under vacuum, and the remaining solid was purified by recrystallization (THF/cyclohexane) to afford **25Zn** as a green solid (30 mg, 24 μ mol, 96%).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1267.40; found: 1267.45.

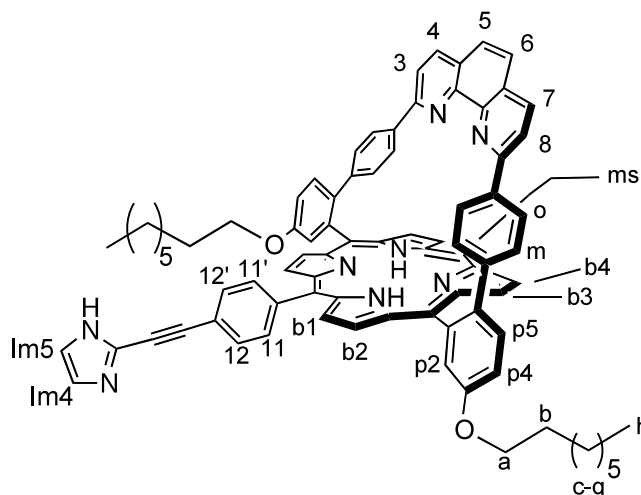
Diocetanoxyphenanthroline-strapped *meso*-phenyl-*p*-ethynylimidazole porphyrin (27):

This compound was prepared according to the procedure for the preparation of **1** and **2** described in literature,⁶⁹ using the following starting materials and solvents:



Suzuki coupling step:

5-Bromoporphyrin **10** (81 mg, 72 μ mol), boronic acid **30** (31 mg, 86 μ mol), K_2CO_3 (95 mg, 0.71 mmol), 10 mL of toluene, 1 mL of water and 1 mL of methanol. Column chromatography (Al_2O_3 , C_6H_{12}/CH_2Cl_2 : 1/1) was conducted in the dark to yield the SEM protected derivative **SEM-27** (73 mg, 52 μ mol, 72%) as a violet solid. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 10.11 (s, 1H, H_{ms}), 9.26 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b1}), 9.03 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b2}), 8.81 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b3}), 8.65 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b4}), 8.54 (br s, 1H, $H_{11/11'}$), 8.28 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, H_{p2}), 7.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $H_{4,7}$), 7.85 (br s, 2H, $H_{11/11',12/12'}$), 7.81 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H_{p5}), 7.56-7.48 (m, 7H, $H_{12,5,6,3,8,p4}$), 7.20 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, H_{Im4}), 7.18 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, H_{Im5}), 6.76 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_o), 6.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_m), 5.55 (s, 2H, H_{13}), 4.28 (m, 4H, H_a), 3.68 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, H_{14}), 1.99 (m, 4H, H_b), 1.55-1.25 (m, 20H, H_{c-g}), 1.00 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, H_{15}), 0.88 (m, 6H, H_h), 0.02 (s, 9H, H_{TMS}), -2.75 (s, 2H, H_{NH}).



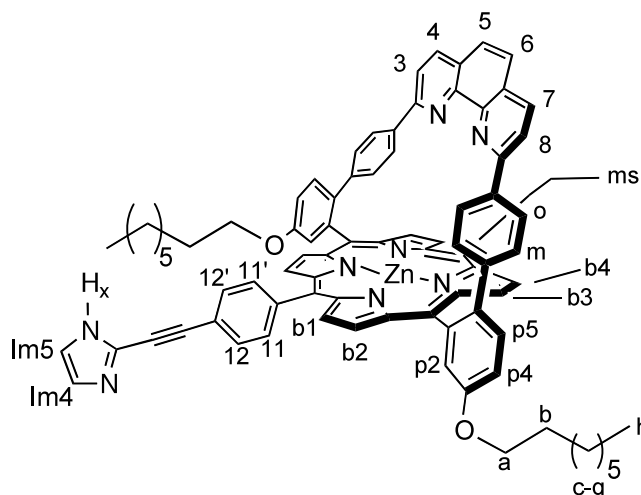
Deprotection step:

SEM-27 (76 mg, 56 μ mol), Bu_4NF (0.56 mL of a 1 M solution in THF, 0.56 mmol) in 8 mL of THF. Column chromatography (Al_2O_3 , C_6H_{12}/CH_2Cl_2 : 1/3) was conducted in the dark to yield the product **27** (61 mg, 50 μ mol, 89%) as a purple solid. The product was used without further purification. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 10.12 (s, 1H, H_{ms}), 9.27 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b1}), 9.03 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b2}), 8.77 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b3}), 8.65 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b4}), 8.42 (br s, 1H, $H_{11/11'}$), 8.25 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, H_{p2}), 7.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $H_{4,7}$), 7.83-7.59 (m, 5H, $H_{11/11',12/12',p5}$), 7.55-7.40 (m, 6H, $H_{p4,3,8,5,6}$), 7.20 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, H_{Im4}), 7.18 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, H_{Im5}), 6.68 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_o), 6.41 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_m), 4.25 (m, 4H, H_a), 1.92 (m, 4H, H_b), 1.55-1.25 (m, 20H, H_{c-g}), 0.87 (m, 6H, H_h), -2.75 (s, 2H, H_{NH}).

UV-visible: CH₂Cl₂, λ_{max} (ϵ in M⁻¹ cm⁻¹): 286 (87000), 421 (360000), 513 (15000), 548 (4300), 587 (4600), 643 (1600).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1213.58; found: 1213.58.

Diocetanoxyphenanthroline-strapped *meso*-phenyl-*p*-ethynylimidazole zinc(II)porphyrin (27Zn):

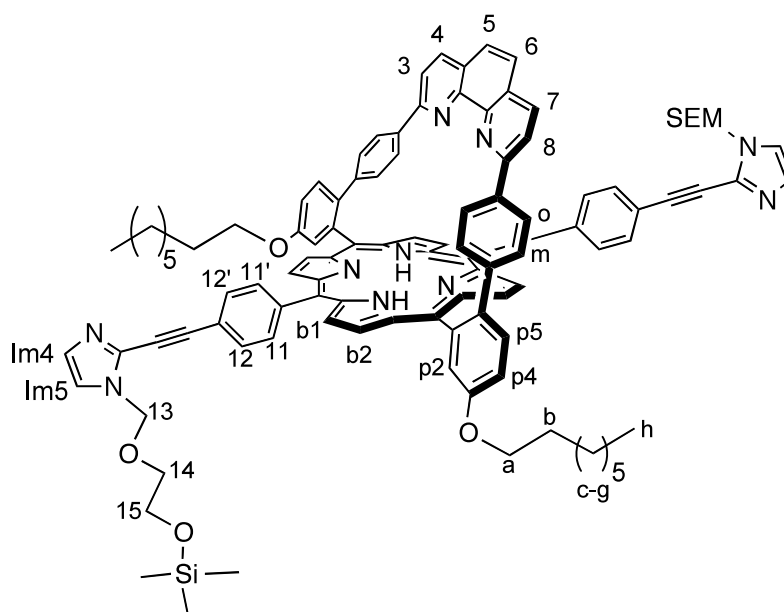


To a solution of **27** (25 mg, 21 μ mol) in 10 mL of THF, an excess of zinc(II) acetate was added (90 mg, 0.412 mmol). The reaction mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The solvents were removed under vacuum, and the solid residue taken in dichloromethane. This solution was washed carefully with water (4x), and then dried over Na₂SO₄. The solvents were removed under vacuum, and the remaining solid was recrystallized (THF/MeOH) to afford **27Zn** as a green solid (25 mg, 20 μ mol, 93%). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 14.52 (s, 1H, H_x), 10.01 (s, 1H, H_{ms}), 9.28 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_{b1}), 9.05 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_{b2}), 8.90 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_{b3}), 8.78 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_{b4}), 8.40 (d, J = 3 Hz, 2H, H_{p5}), 8.32 (d, J = 6.5 Hz, 1H, H_{11/11'}), 8.03 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{4,7}), 7.78 (d, J = 6.5 Hz, 1H, H_{11/11'}), 7.58 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{p5}), 7.55 (s, 2H, H_{5,6}), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{3,8}), 7.22 (dd, J_1 = 3 Hz, J_2 = 8.8 Hz, 2H, H_{p4}), 6.96 (d, J = 6.5 Hz, 1H, H_{12/12'}), 6.78 (d, J = 6.5 Hz, 1H, H_{12/12'}), 6.42 (d, J = 8.0 Hz, 4H, H_m), 6.37 (d, J = 8.0 Hz, 4H, H_o), 4.39 (s, 1H, H_{Im5}), 4.31 (m, 4H, H_a), 1.98 (m, 4H, H_b), 1.59 (m, 4H, H_c), 1.48-1.25 (m, 16H, H_{d-g}), 0.87 (m, 6H, H_h), 0.18 (s, 1H, H_{Im4}).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1274.44; found: 1274.49.

The analogs with C₁₂ and C₁₈ side chains, didodecanoxyphenanthroline-strapped *meso*-phenyl-*p*-ethynylimidazole zinc(II)porphyrin (**1Zn**) and dioctadecanoxyphenanthroline-strapped *meso*-phenyl-*p*-ethynylimidazole zinc(II)porphyrin (**2Zn**), were prepared according to the procedure described in literature.⁶⁹

Dioctanoxyphenanthroline-strapped *meso,meso*-bis(phenyl-*p*-ethynyl-*N*-SEM-imidazole) zinc(II)porphyrin (SEM-28):



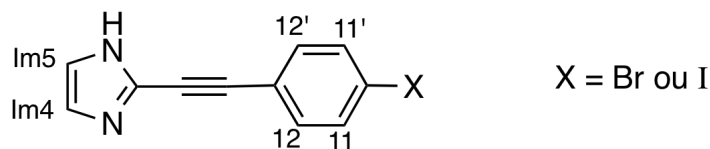
This compound was prepared according to the procedure for the preparation of **SEM-27**, using the following starting materials and solvents:

Suzuki coupling step:

5,15-Bromoporphyrin **13** (50 mg, 41 μ mol), boronic acid **30** (32 mg, 87 μ mol), K₂CO₃ (57 mg, 0.41 mmol), 10 mL of toluene, 1 mL of water and 1 mL of methanol. Column chromatography (Al₂O₃, C₆H₁₂/CH₂Cl₂: 1/1) was conducted in the dark to yield the SEM protected derivative **SEM-28** (30 mg, 18 μ mol, 44%) as a violet solid. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) of the mixture of the two atropoisomers: 8.84 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H_{b1}), 8.74 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H_{b2}), 8.58 (br s, 2H, H_{11/11'}), 8.23 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H, H_{p2}), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{4,7}), 7.85 (br m, 6H, H_{11/11',12/12'}), 7.78 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H_{p5}), 7.55 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H_{3,8}), 7.51 (s, 2H, H_{5,6}), 7.47 (dd, *J*₁ = 8.6 Hz, *J*₂ = 2.6 Hz, 2H, H_{p4}), 7.21 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, H_{Im4}), 7.18 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, H_{Im5}), 6.76 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H_o), 6.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H_m), 5.57 (s, 4H, H₁₃), 4.26 (m, 4H, H_a), 3.68 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H, H₁₄), 1.95 (m, 4H, H_b), 1.55-

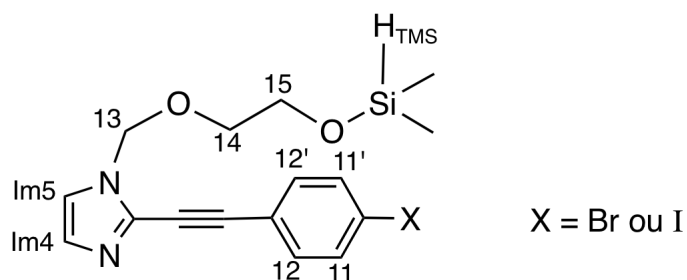
1.25 (m, 20H, H_{c-g}), 1.00 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H, H_{15}), 0.88 (m, 6H, H_h), -0.06 (s, 18H, H_{TMS}), -2.75 (s, 2H, H_{NH}).

2-[2-(4-halogenophenyl)ethynyl]imidazole (29):



To a degassed solution of **26** (1:1 mixture with 2-formylimidazole) (47.5 mg, 0.51 mmol) and *p*-bromiodobenzene (150 mg, 0.51 mmol) in 15 mL of NEt_3 and 5 mL of THF, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (2.9 mg, 0.04 mmol) and CuI (1 mg, 0.01 mmol) were added. The mixture was degassed 10 min and then heated at 50 °C for 4 h under argon. The solvents were removed under vacuum. The remaining solid was dissolved in CH_2Cl_2 and washed with sat. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ (3 x). The organic phase was dried over Na_2SO_4 , filtered and evaporated under vacuum. The crude was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/2\%$ MeOH) to afford an inseparable mixture of imidazole containing, the product **29**, the starting material **26**, and 2-formylimidazole. The product was used without further purification for the next step. ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): 7.52 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, $H_{11/11'}$), 7.43 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, $H_{12/12'}$), 7.11 (s, 2H, $H_{\text{Im4, Im5}}$).

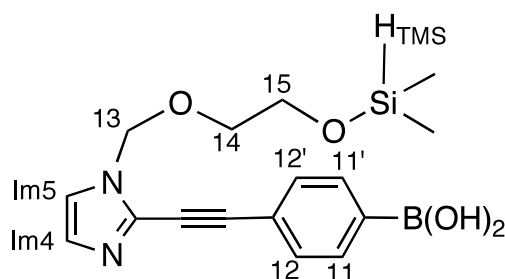
N-SEM-2-[2-(4-halogenophenyl)ethynyl]imidazole (SEM-29):



To degassed solution of the imidazole mixture containing **29** (0.58 mmol assuming 100% yield in the coupling step) in 10 mL of freshly distilled THF at 0 °C, NaH (22.5 mg of a 60% suspension in oil, 0.56 mmol) was added. The mixture was allowed to warm to r.t for 30 min. SEM-chloride (90 μL , 0.51 mmol) was added at 0 °C and the reaction mixture was again allowed to warm to r.t over 24 h. The reaction was quenched by the addition of 10 mL of a

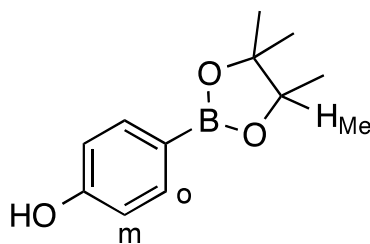
saturated $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ solution. The solvent was removed under vacuum. The remaining aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (4 x 50 mL). The organic phases were combined, dried over Na_2SO_4 , filtered, and the solvent was removed under vacuum. Column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/2\%$ MeOH) afforded **SEM-29** as a brown oil. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.51 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{11/11'}$), 7.41 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{12/12'}$), 7.16 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Im}4}$), 7.12 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Im}5}$), 5.45 (s, 2H, H_{13}), 3.57 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H, H_{14}), 0.98 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H, H_{15}), -0.04 (s, 9H, H_{TMS}).

Boronic acid (**30**):



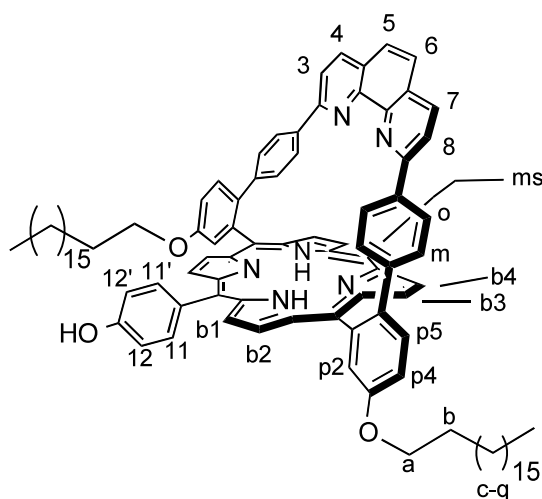
To a degassed solution of imidazole **SEM-29** (0.9 g, 2.4 mmol) in 100 mL of freshly distilled Et_2O at -78°C , $t\text{-BuLi}$ (3.5 mL of a 1.6 M solution in hexane, 5.6 mmol) was added. The mixture was stirred at -78°C for 45 min under Ar. Trimethylborate (1.1 mL, 1 g, 9.6 mmol) was introduced. The mixture was stirred for another hour at -78°C and then allowed to warm to r.t over 2 h. The mixture was washed with water (3 x 100 mL), then with 1 M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (2 x 100 mL). The basic aqueous phases were combined and carefully neutralized (pH adjusted to 6.5–7). The precipitate was filtered over a fritted glass funnel to afford **30** (488 mg, 1.43 mmol, 68%) as a beige powder. This compound was used without further purification for subsequent steps. ^1H NMR (acetone- d_6 , 300 MHz): 7.82 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H_{12}), 7.66 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H_{11}), 7.40 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Im}4}$), 7.10 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Im}5}$), 5.57 (s, 2H, H_{13}), 3.69 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, H_{14}), 0.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, H_{15}), -0.02 (s, 9H, H_{TMS}).

***p*-tetramethyldioxaborolanephenol (**31**):**



To a degassed solution of *p*-bromophenol (200 mg, 1.16 mmol) in 20 mL of dry toluene and 2 mL of dry NEt₃ were added pinacol borane (0.66 mL, 4.62 mmol) and PdCl₂(dppf) (5 mg, 7 μmol). The mixture was heated at 80 °C for 6 h and then quenched with 10 mL of brine. The organic phase was washed with a saturated solution of NH₄Cl_(aq) (1 x 50 mL) and then with water (2 x 50 mL), dried over Na₂SO₄, filtered, and the solvents were evaporated under vacuum. Column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/1% acetone) afforded **31** (228 mg, 1.03 mmol, 89%) as a white solid. The product was used without further purification. ¹H NMR (CDCl₃): 7.70 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H, H_o), 6.82 (d, *J* = 8.6 Hz, H_m), 5.66 (s, 1H, H_{OH}), 3.68 (s, 12H, H_{Me}).

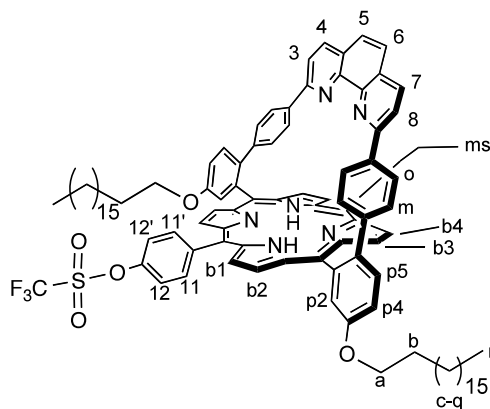
Didecaoctanoxyphenanthroline-strapped *meso*-phenol porphyrin (32**):**



To a solution of porphyrin **12** (40 mg, 27 μmol) in 10 mL of dry toluene were added borolane **31** (60 mg, 0.272 mmol), and K₂CO₃ (56 mg, 0.41 mmol). The solution was degassed under argon for 15 min before Pd(PPh₃)₄ (3 mg, 3 μmol) was added. The mixture was heated at 80

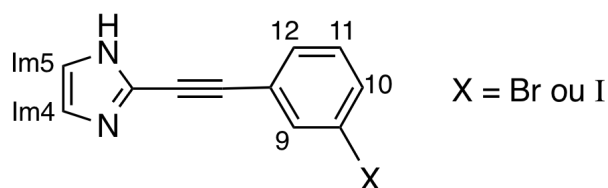
°C for 24 hours. The solution was washed with a saturated solution of $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ (1 x 50 mL) and then with water (2 x 50 mL), dried over Na_2SO_4 , filtered, and the solvent was evaporated under vacuum. Column chromatography (Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$ 1:1 $\rightarrow$ CH_2Cl_2) afforded **32** (32 mg, 22 μmol , 81%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 10.01 (s, 1H, H_{ms}), 9.24 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_{b1}), 9.02 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_{b2}), 8.75 (m, 4H, $\text{H}_{\text{b3,b4}}$), 8.37 (br d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H_{l1}), 8.28 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, H_{p2}), 7.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{4,7}}$), 7.77 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H_{p5}), 7.67 (br d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H_{l1}), 7.50 (m, 6H, $\text{H}_{\text{p4,3,8,4,7}}$), 7.04 (br d, 2H, H_{l2}), 6.75 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H_{o}), 6.39 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H_{m}), 5.1 (s, 1H, H_{OH}), 4.28 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, H_{a}), 1.98 (m, 4H, H_{b}), 1.55-1.25 (m, 60H, $\text{H}_{\text{c-q}}$), 0.87 (m, 6H, H_{r}), -2.70 (s, 2H, H_{NH}).

Didecaoctanoxyphenanthroline-strapped *meso*-phenoltriflate porphyrin (**33**):



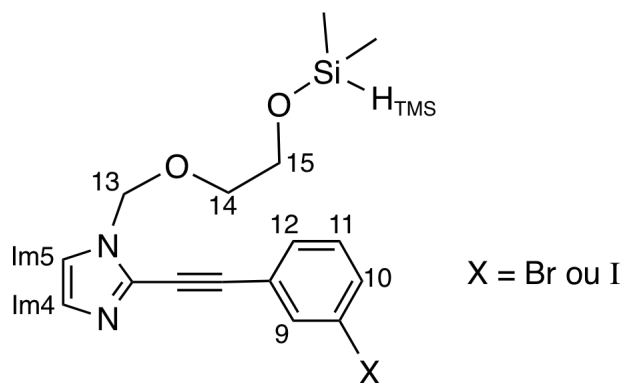
To a solution of porphyrin **32** (25 mg, 17 μmol) in 10 mL of pyridine at 0 °C was added triflic anhydride (10 mg, 34 mmol). The reaction mixture was stirred at 0 °C for 3 h and 10 mL of water were added to quench the reaction. The solvent was removed under vacuum. The remaining solid was taken in CH_2Cl_2 and washed with water (3 x 50 mL), dried over Na_2SO_4 , and filtered. The solvent was evaporated under vacuum to afford **33** as a purple solid (24 mg, 15 μmol , 88%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 10.01 (s, 1H, H_{ms}), 9.29 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_{b1}), 9.08 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_{b2}), 8.75 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_{b3}), 8.58 (s+d, $J = 4.8$ Hz, 3H, $\text{H}_{\text{b4,11/11'}}$), 8.28 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, H_{p2}), 7.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{4,7}}$), 7.90 (br d, $J = 8.5$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{l1/11'}}$), 7.77 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H_{p5}), 7.50 (m, 8H, $\text{H}_{\text{l2/12',p4,3,8,4,7}}$), 6.74 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H_{o}), 6.39 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H_{m}), 4.28 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, H_{a}), 1.98 (m, 4H, H_{b}), 1.55-1.25 (m, 60H, $\text{H}_{\text{c-q}}$), 0.87 (m, 6H, H_{r}), -2.70 (s, 2H, H_{NH}).

2-[2-(3-halogenophenyl)ethynyl]imidazole (**34**):



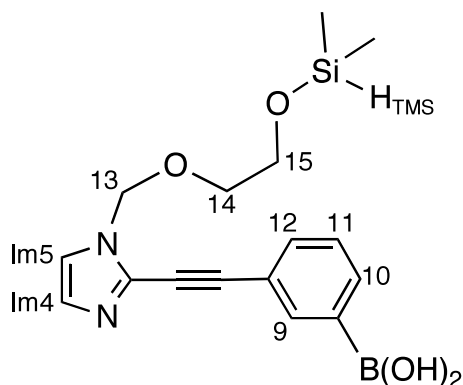
This compound was prepared according to the procedure for the preparation of **29**, using the following starting materials and solvents: 150 mg of the mixture containing **26** (1.63 mmol), 1,3-iodobromobenzene, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (8.7 mg, 0.12 mmol), CuI (0.3 mg, 0.03 mmol) in 20 mL of NEt₃ and 10 mL of THF. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/2% MeOH) to afford an inseparable mixture containing the product **34** (X= Br or I), the starting material **26**, and 2-formylimidazole. The product was used without further purification for the next step. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.82 (s, 1H, H₉), 7.64 (br d, 1H, H₁₀), 7.40 (m, 1H, H₁₂), 7.31 (m, 1H, H₁₁), 7.18 (s, 1H, H_{Im4}), 7.13 (s, 1H, H_{Im5}).

N-SEM-2-[2-(3-halogenophenyl)ethynyl]imidazole (**SEM-34**):



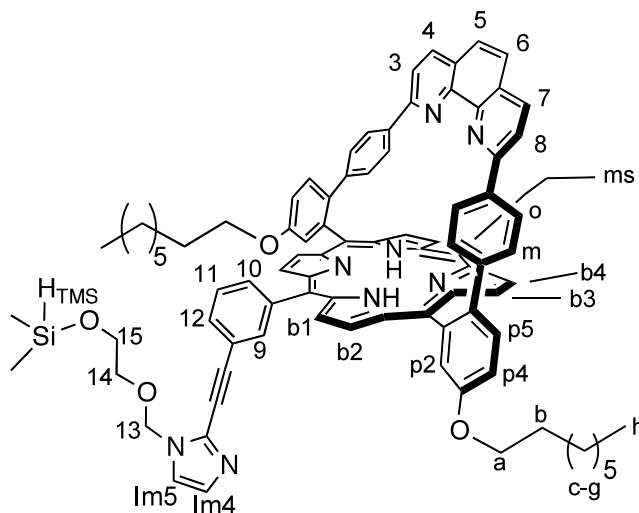
This compound was prepared according to the procedure for the preparation of **SEM-29**, using the following starting materials and solvents: **34** (390 mg, 1.58 mmol), NaH (70 mg of a 60% suspension in oil, 1.73 mmol), SEM-chloride (0.279 mL, 1.58 mmol) in 20 mL of dry THF. Compound **SEM-34** was obtained as a brown oil. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.80 (s, 1H, H₉), 7.66 (d, 1H, H₁₀), 7.44 (m, 1H, H₁₂), 7.34 (m, 1H, H₁₁), 7.18 (s, 1H, H_{Im4}), 7.14 (s, 1H, H_{Im5}), 5.45 (s, 2H, H₁₃), 3.57 (t, *J* = 8.2 Hz, 2H, H₁₄), 0.98 (t, *J* = 8.2 Hz, 2H, H₁₅), -0.04 (s, 9H, H_{TMS}).

***N*-SEM-2-(3-phenyl)ethynylimidazole boronic acid (**35**):**



This compound was prepared according to the same procedure used for the preparation of **30**, using the following starting materials and solvents: **SEM-34** (409 mg, 1.04 mmol), *t*-BuLi (1.6 M in hexane) (1.43 mL, 2.29 mmol), B(OMe)₃ (0.579 mL, 5.2 mmol). Compound **35** was obtained as yellow solid (260 mg, 0.73 mmol, 70%). The product was used without further purification for the next step. ¹H NMR (acetone-d₆, 300 MHz): 8.04 (s, 1H, H₁₂), 7.86 (d, 1H, H₁₀), 7.64 (m, 1H, H_{12'}), 7.44 (m, 1H, H₁₁), 7.36 (s, 1H, H_{Im4}), 7.06 (s, 1H, H_{Im5}), 5.55 (s, 2H, H₁₃), 3.64 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, H₁₄), 0.92 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, H₁₅), -0.04 (s, 9H, H_{TMS}).

Diethoxyphenanthroline-strapped *meso*-phenyl-*m*-ethynylimidazole porphyrin (36**):**

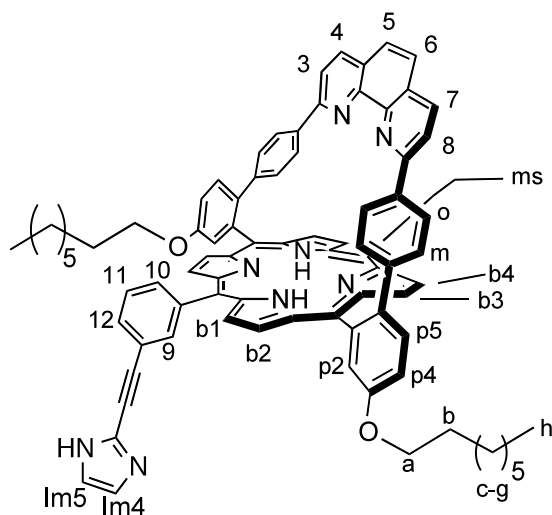


This compound was prepared according to the procedure for the preparation of **27**, using the following starting materials and solvents:

Suzuki coupling step:

5-Bromoporphyrin **10** (55 mg, 49 μmol), boronic acid **35** (21 mg, 59 μmol), K₂CO₃ (135 mg, 0.98 mmol), 10 mL of toluene, 1 mL of water and 1 mL of methanol. Column

chromatography (Al_2O_3 , $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$: 1/1) was conducted in the dark to yield the SEM protected derivative **SEM-36** (45 mg, 34 μmol , 70%) as a violet solid. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) of the mixture of the two atropoisomers: 10.12 (s, 1H, H_{ms}), 9.27 (m, 2H, H_{b1}), 9.02 (m, 2H, H_{b2}), 8.76 (m, 2H, H_{b3}), 8.74 (s, 0.5H, H_9), 8.64 (m, 2H, H_{b4}), 8.55 (d, $J = 7.7$ Hz, 0.5H, H_{10}), 8.28 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, H_{p2}), 8.02 (s, 0.5H, H_9), 7.97 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,7}$), 7.88 (m, 1H, H_{12}), 7.86 (d, $J = 7.7$ Hz, 0.5H, H_{10}), 7.77 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H, H_{p5}), 7.67 (t, $J = 7.7$ Hz, 0.5 H, H_{11}), 7.59 (t, $J = 7.7$ Hz, 0.5 H, H_{11}), 7.50 (m, 6H, $\text{H}_{\text{p4,3,8,5,6}}$), 7.11 (s, 0.5H, H_{Im5}), 7.06 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, H_{Im4}), 6.96 (s, 1H, H_{Im5}), 6.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, H_o), 6.42 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, H_m), 5.28 (s, 2H, H_{13}), 4.28 (m, 4H, H_a), 3.45 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, H_{14}), 1.99 (m, 4H, H_b), 1.55-1.25 (m, 20H, $\text{H}_{\text{c-g}}$), 1.00 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, H_{15}), 0.88 (m, 6H, H_h), 0.02 (s, 9H, H_{TMS}), -2.75 (s, 2H, H_{NH}).



Deprotection step:

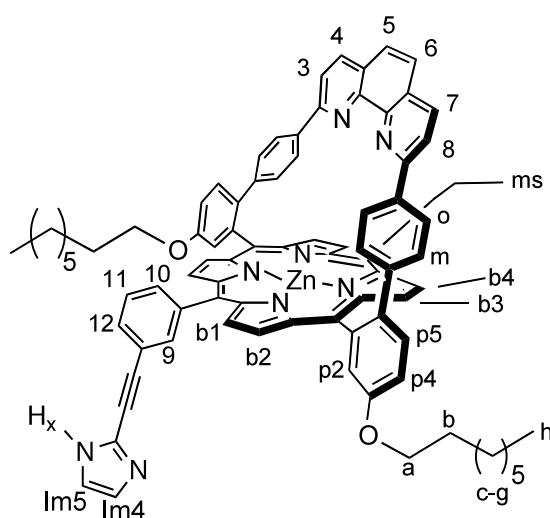
SEM-36 (36 mg, 27 μmol), Bu_4NF (0.27 mL of a 1 M solution in THF, 0.56 mmol) in 8 mL of THF. Column chromatography (Al_2O_3 , $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$: 1/3) was conducted in the dark to yield the product **36** (23 mg, 23 μmol , 85%) as a purple solid. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) of the mixture of the two atropoisomers: 10.11 (s, 1H, H_{ms}), 9.55 (br s, 0.5H, H_9), 9.26 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b1}), 9.02 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b2}), 8.78 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b3}), 8.61 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{b4}), 8.48 (br d, $J = 8.5$ Hz, 0.5H, H_{10}), 8.25 (m, 2.5H, $\text{H}_{\text{p2,9}}$), 7.91 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H_{12}), 7.77 (m, 4.5H, $\text{H}_{4,7,\text{p5},11}$), 7.58 (t, $J = 7.7$ Hz, 0.5 H, H_{11}), 7.49 (m, 4.5H, $\text{H}_{\text{p4,3,8,10}}$), 7.37 (s, 2H, $\text{H}_{5,6}$), 7.08 (br s, 1H, H_{Im4}), 6.82 (br s, 0.5H, H_{Im5}), 6.68 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_o), 6.59 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_o), 6.39 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_m), 6.11 (br s, 1H, H_{Im5}), 4.28 (m, 4H, H_a), 1.99 (m, 4H, H_b), 1.55-1.25 (m, 20H, $\text{H}_{\text{c-g}}$), 0.88 (m, 6H, H_h), -2.75 (s, 2H, H_{NH}).

UV-visible: CH₂Cl₂, λ_{max} (ϵ in M⁻¹ cm⁻¹): 286 (87000), 421 (360000), 513 (15000), 548 (4300), 587 (4600), 643 (1600).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1213.59; found: 1213.59.

Elemental Analysis calculated for C₈₃H₇₂N₈O₂ + 1/2 CH₂Cl₂: C 79.95, H 5.83, N 8.88; found: C 79.94, H 6.01, N 8.65.

Diocetanoxyphenanthroline-strapped *meso*-phenyl-*m*-ethynylimidazole zinc(II)porphyrin (36Zn**):**



To a solution of **36** (32 mg, 27 μ mol) in 10 mL of THF, an excess of zinc(II) acetate was added (32 mg, 0.23 mmol). The reaction mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The solvents were removed under vacuum, and the solid residue taken in dichloromethane. A drop of ethylene diamine was added to this solution before it was washed carefully with water (4x), and then dried over Na₂SO₄. The solvents were removed under vacuum, and the remaining solid was recrystallized (THF/MeOH) to afford **36Zn** as a green solid (30 mg, 24 μ mol, 88%). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 14.23 (s, 1H, H_x), 9.99 (s, 1H, H_{ms}), 9.24 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, H_{b3}), 8.90 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, H_{b4}), 8.35 (d, *J* = 3 Hz, 2H, H_{p2}), 8.07 (br d, *J* = 4.4 Hz 2H, H_{b1}), 7.95 (br d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H₉), 7.91 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{4,7}), 7.82 (br d, *J* = 4.4 Hz 2H,

H_{b2}), 7.59 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H_{3,8}), 7.6–7.50 (m, 6H, H_{p4,p5,5,6}), 7.34 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, H₁₁), 7.22 (s, 1H, H₁₂), 6.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H₁₀), 6.07 (br s, 8H, H_{o,m}), 4.31 (m, 4H, H_a), 4.18 (s, 1H, H_{lm5}), 1.98 (m, 4H, H_b), 1.55–1.25 (m, 20H, H_{c-g}), 0.87 (m, 6H, H_h), 0.02 (s, 1H, H_{lm4}).

UV-visible: CH₂Cl₂, $\lambda_{\max}$ (ϵ in M⁻¹ cm⁻¹): 284 (60000), 437 (240000), 570 (15000), 609 (6000).

Mass spectrometry (ESI): mass calculated for M + H⁺: 1275.49; found: 1275.44.

SPECTROPHOTOMETRIC TITRATIONS

Concentration titration of **22**:

A 10^{-4} M mother solution of **22** was prepared by dissolution of 1.2 mg (1 μ mol) of porphyrin in 10 mL of $C_2H_4Cl_2$. Aliquots (5 μ L) of mother solution were added in a 2 cm path length cell containing 4 mL of $C_2H_4Cl_2$ (between 10^{-7} and 10^{-5} M). Absorption spectra were recorded after each addition. Absorbance at 436 nm was plotted as a function of the concentration (fig. 3.10 p. 68).

Concentration titration of **22Zn**:

The dissociation of assembled species in solution was very slow. In order to reach the equilibrium, each of the following solutions was left in the dark for one week before being measured.

A 10^{-4} M mother solution of **22Zn** was prepared by dissolution of 1.2 mg (1 μ mol) of porphyrin in 10 mL of $C_2H_4Cl_2$. Increasing amounts of mother solution were added in 2 mL volumetric flasks (Table 1) and diluted to 2 mL of $C_2H_4Cl_2$. Absorption spectra were recorded for each solution. Absorbance for wavelengths from 380 nm to 490 nm were plotted as a function of the concentration (fig. 3.11 p. 69), and an apparent dimerization constant was calculated with *Origin 5.0* program by fitting the curves to a monomer-dimer model¹²⁰: $K_{dim} = 4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ in $C_2H_4Cl_2$, $(3.7 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ experiment 1, $(3.8 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ experiment 2.

μ L concentration (mol)	4	8	20	30	40	80	200	300
	2.10^{-7}	4.10^{-7}	1.10^{-6}	$1.5.10^{-6}$	2.10^{-6}	4.10^{-6}	1.10^{-5}	$1.5.10^{-5}$

μ L concentration (mol)	400	600	800	1000	1200	1600	2000
	2.10^{-5}	3.10^{-5}	4.10^{-5}	5.10^{-5}	6.10^{-5}	8.10^{-5}	1.10^{-4}

Table 1 : Aliquots and corresponding concentrations in **22Zn** of the solutions.

¹²⁰ Georges. J. *Spectrochimica Acta*, **1995**, 51, 985.

Titration of **22Zn** by 2-methylimidazole:

The dissociation of assembled species in solution was very slow. In order to observe the equilibrium state, each of the following solutions was left in the dark for one week after their preparation.

A 10^{-4} M solution of **22Zn** was prepared by dissolution of 1.2 mg of porphyrin in 10 mL of $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. After equilibration, 400 μL of this solution were introduced in 2 mL volumetric flasks. Increasing amounts of a 5×10^{-4} M 2-methylimidazole solution in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ were then introduced in the flasks (Table 2) and completed with $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ to 2 mL. Absorption spectra were recorded after each addition. Using the apparent dimerization constant from the previous experiment ($K_{\text{dim}} = 4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$), the association constant between **22Zn** and 2-methylimidazole was determined with the *Specfit* program⁹⁸: $K_{\text{ass}} = (4.2 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.⁹⁸

μL	4	8	12	16	20	24	28	32	36
equivalents of 2-MeIm	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

μL	40	50	60	70	80	120
equivalents of 2-MeIm	1	1.25	1.5	1.75	2	3

Table 2 : 2-MeIm aliquots and the corresponding equivalents of **22Zn**.

Titration of **22Zn** by *N*-methylimidazole:

This titration follows the same procedure as for the titration of **22Zn** by 2-methylimidazole using a 5×10^{-4} M solution of *N*-methylimidazole instead of a 2-methylimidazole solution (Table 3).

Using the apparent dimerization constant from the previous experiment ($K_{\text{dim}} = 4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$), the association constant between **22Zn** and *N*-methylimidazole was determined with the *Specfit* program^R: $K_{\text{ass}} = (4.1 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

μL	4	8	12	16	20	24	28	32	36
equivalents of <i>N</i> -MeIm	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

μL	40	50	60	70	80	120
equivalents of <i>N</i> -MeIm	1	1.25	1.5	1.75	2	3

Table 3 : *N*-MeIm aliquots and the corresponding equivalents of **22Zn**.

Concentration titration of **36Zn**:

This titration follows the same procedure as for the titration of **22** using a 1×10^{-4} M mother solution of **36Zn** prepared by the dissolution of 1.3 mg (1 μ mol) of porphyrin in 10 mL of $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Titration of **36Zn** by imidazole:

A 10^{-4} M solution of **36Zn** was prepared by dissolution of 1.3 mg of porphyrin in 10 mL of $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. This solution was diluted 25 times to obtain a 4×10^{-6} M mother solution. 2 mL of the mother solution were introduced in a 1 cm path length cell. First, $20 \times 10 \mu\text{L}$ aliquots of a 5×10^{-3} M imidazole solution in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (0.625 equivalents) were added, and then $10 \times 100 \mu\text{L}$ aliquots of the same solution (1.25 equivalents) were added. Absorption spectra were recorded after each addition. The stability of the **36Zn**-imidazole complex allowed the calculation of the stability constant of the dimer (**36Zn**)₂ with the *Specfit* program⁹⁸: $K_{\text{dim}} = (9.65 \pm 0.04) \times 10^9 \text{ M}^{-1}$ in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Titration of **36Zn** by 2-MeIm:

This titration follows the same procedure as for the titration of **36Zn** by imidazole using a 5×10^{-3} M solution of 2-methylimidazole instead of an imidazole solution.

The stability constant of the **36Zn**-imidazole complex allowed the calculation of the stability constant of the dimer (**36Zn**)₂ with the *Specfit* program⁹⁸: $K_{\text{dim}} = (9.3 \pm 0.02) \times 10^9 \text{ M}^{-1}$ in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Aviram, A.; Ratner, M. *Chem. Phys Lett.* **1974**, *19*, 277.
- [2] Lambert, C.; Nöll, G.; Schelter, J. *Nature Materials* **2002**, *1*, 69.
- [3] Rampi, M.; Whitesides, G. *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 373.
- [4] Cui, X.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O.; Moore, A.; Moore, T.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. *Science* **2001**, *294*, 571.
- [5] Tao, N. J. *Nature Nanotech.* **2006**, *1*, 173.
- [6] Jung, B. J.; Tremblay, N.; Yeh, M. L.; Katz, H. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 568.
- [7] Lucas, B.; Trigaud, T.; Videlot-Ackermann, C. *Polym. Int.* **2012**, *6*, 374.
- [8] Henze, O.; Feast, W. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1274.
- [9] Schenning, A. P. H. J.; Kilbinger, A.; Biscarini, F.; Cavallini, M.; Cooper, H.; Derrick, P.; Feast, W. J.; Lazzaroni, R.; Leclère, P.; McDonnell, L.; Meijer, E. W.; Meskers, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1269.
- [10] Surin, M.; Leclère, P.; De Feyter, S.; Abdel-Mottaleb, A.; De Schryver, F.; Henze, O.; Feast, W. J.; Lazzaroni, R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7898.
- [11] Mischenko, A.; Volanthen, D.; Meded, V.; Bürkle, M.; Li, C.; Pobelov, I.; Bagrets, A.; Viljas, J.; Paly, F.; Evers, F.; Mayor, M.; Wandlowski, T. *Nano Lett.* **2011**, *10*, 156.
- [12] Ashwell, G.; Wierchowicz, P.; Phillips, L.; Collins, C.; Gigon, J.; Robinson, B.; Finch, C.; Grace, I.; Lambert, C.; Buckle, P.; Ford, K.; Wood, B.; Gentle, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1859.
- [13] Walz, T.; Jamieson, S. J.; Bowers, C. M.; Bullough, P. A.; Hunter, C. N. *J. Mol. Biol.* **1998**, *282*, 833.
- [14] Conroy, M. J.; Westerhuis, W. H. J.; Parkes-Loach, P. S.; Loach, P.; Hunter, C. N.; Williamson, M. *J. Mol. Biol.* **2000**, *298*, 83.
- [15] Loach, P. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2000**, *97*, 5016.
- [16] McDermott, G.; Prince, S.; Freer, A.; Hawthornthwaite-Lawless, A.; Papiz, M.; Codgell, R. J.; Isaacs, N. *Nature* **1995**, *374*, 517.
- [17] Richter, M. F.; Baier, J.; Southall, J.; Codgell, R. J.; Oelleriche, S.; Köehler, J. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 20280.
- [18] Beletskaya, I.; Tyurin, V. S.; Tsivadze, A. S.; Guillard, R.; Stern, C. *Chem. Rev.* **2009**,

109, 1659.

- [19] Pour deux revues voir : a) Miyaura, N.; Suzuki, A., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457, b) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.
- [20] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467.
- [21] Wagner, R.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9759.
- [22] Ambroise, A.; Kirmaier, C.; Wagner, R.; Loewe, R.; Bocian, D.; Holten, D.; Lindsey, J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3811.
- [23] Anderson, H.; Martin, S.; Bradley, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 655.
- [24] Kawao, M.; Ozawa, H.; Tanaka, H.; Ogawa, T. *Thin Solid Films* **2006**, 499, 23.
- [25] Aratani, N.; Osuka, A. *The Chemical Record*, **2003**, 3, 225.
- [26] Grill, L.; Dyer, M.; Lafferentz, L.; Persson, M.; Peters, M.; Hecht, S. *Nature Nanotech.* **2007**, 2, 687.
- [27] Haq, S.; Hanke, F.; Dyer, M.; Persson, M.; Iavicoli, P.; Amabilino, D.; Raval, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12031.
- [28] Aratani, N.; Takagi, A.; Yanagawa, Y.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Yoon, Z.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3389.
- [29] Tsuda, A.; Osuka, A. *Science* **2001**, 293, 79.
- [30] Sedghi, G.; Sawada, K.; Esdaile, L.; Hoffman, M.; Anderson, H.; Bethell, D.; Wolfgang, H.; Higgins, S.; Nichols, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8582.
- [31] Eng, M.; Albinsson, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5626.
- [32] Kocherzhenko, A.; Patwardhan, S.; Grozema, F.; Anderson, H.; Siebbeles, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5522.
- [33] Grozema, F.; Houarn-Rassin, C.; Prins, P.; Siebbeles, L.; Anderson, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13370.
- [34] Anderson, H. *Chem. Commun.* **1999**, 2323.
- [35] Mohnani, S.; Bonifazi, D. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2342.
- [36] Koepf, M.; Chérioux, F.; Wytko, J. A.; Weiss, J. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2872-2892.
- [37] Sessler, J. L.; Wang, B.; Harriman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 704.
- [38] Drain, C.; Nifatis, F.; Vasenko, A.; Batteas, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2344.
- [39] Ogawa, K.; Kobuke, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4070.
- [40] Osama, S.; Satake, A.; Kobuke, Y. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 692, 635.
- [41] Furutsu, D.; Satake, A.; Kobuke, Y. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4460.

- [42] Ikeda, C; Fujiwara, E.; Satake, A.; Kobuke, Y. *Chem. Commun.* **2003**, 616.
- [43] Nagata, N.; Kugimiya, S.; Fujiwara, E.; Kobuke, A. *New J. Chem.* **2003**, 27, 743.
- [44] Michelsen, U.; Hunter, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 764.
- [45] Richeter, S.; Jeandon, C.; Ruppert, R.; Callot, H. *Chem. Commun.* **2002**, 266.
- [46] Ahrens, M.; Kelley, R.; Dance, Z.; Wasielewski, M. *Phys Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1469.
- [47] Ozawa, H.; Tanaka, H.; Kawao, M.; Uno, S.; Nakazato, K. *Chem. Commun.* **2009**, 45, 7411.
- [48] Ma, P.; Chen, Y.; Bian, Y.; Yiang, J. *Langmuir* **2010**, 26, 3678.
- [49] Schwab, A.; Smith, E.; Rich, C.; Young, E.; Smith, W.; De Paula, J. *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 11339.
- [50] Schwab, A.; Smith, D.; Bond-Watts, B.; Johnston, D.; Hone, J.; Johnson, A.; De Paula, J.; Smith, W. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1261.
- [51] Helmich, F.; Cameron, C.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16753.
- [52] Weiss J. Koepf M. Wytko J. A.; In *Supramolecular Chemistry: from Molecules to Nanomaterials*; Steed J. W.; Gale P. A.; Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, U.K.; **2012**, 5, 2115.
- [53] Van Hameren, R.; Rowan, A. E.; Elemans, J. A. A. W.; Nolte, R. J. M. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1251.
- [54] Peng, X.; Aratani, N.; Takagi, A.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Hwang, I.-W.; Ahn, T. K.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4468.
- [55] a) Shoji, O.; Tanaka, H.; Kaway, T.; Kobuke, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8598, b) Raymond, J.; Bhaskar, A.; Goodson, T.; Makiuchi, N.; Ogawa, K.; Kobuke, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17212.
- [56] Haino, T.; Watanabe, A.; Hirao, T.; Ikeda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1473.
- [57] Satake, A.; Fujita, M.; Kurimoto, Y.; Kobuke, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 1231.
- [58] Yeats, A.; Schwab, A.; Massare, B.; Johnston, D.; Johnson, A.; De Paula, J.; Smith, W. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 2170.
- [59] Elemans, J. A. A. W.; Lensen, M. C.; Gerritsen, H. W.; Van Kempen, H.; Speller, S.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 2070.

- [60] Lensen, M. C.; Van Dingenen, S.; Elemans, J. A. A. W.; Dijkstra, H.; Van Klink, G.; Van Koten, G.; Gerritsen, H. W.; Speller, S.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. *Chem. Commun.* **2004**, 762.
- [61] Ji, H. X.; Hu, J. S.; Wan, L. J. *Chem. Commun.* **2008**, 2653.
- [62] Wytko, J.; Graf, E.; Weiss, J. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1015.
- [63] Mélin, F. *Thèse de doctorat*, **2005**, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [64] Lo, M. *Thèse de doctorat*, **2009**, Université de Strasbourg, Strasbourg.
- [65] Froidevaux, J.; Ochsenbein, P.; Bonin, M.; Schenk, K.; Maltese, P.; Gisselbrecht, J. P.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12362.
- [66] Paul, D.; Wytko, J.; Koepf, M.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3699.
- [67] Leray, I.; Valeur, B.; Regnier, E.; Boudon, C.; Paul, D.; Wytko, J.; Weiss, J. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 280.
- [68] Koepf, M., *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [69] Koepf, M.; Wytko, J. A.; Bucher, J. P.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9994.
- [70] Tsuda, A.; Hu, H. F.; Tanaka, R.; Aida, T. *Angew. Chem. Int.* **2005**, 44, 4884.
- [71] Sprafke, J. K.; Stranks, S. D.; Warner, J. W.; Nicholas, R. J.; Anderson, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1.
- [72] a) Saarenpää, H.; Sariola-Leikas, E.; Pyymaki Perros, A.; Kontio, J. M.; Efimov, A.; Hayashi, H.; Lipsanen, H.; Imahori, H.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. *J. Phys. Chem.* **2012**, 116, 2336, et b) Lai C.H.; Lee W. F.; Wu I. C.; Kang C. C.; Chen D. Y.; Chen L. J.; Chou P. T. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 7284.
- [73] Ambroise, A.; Li, J.; Yu, Y.; Lindsey, J. S. *Org. Lett.* **2000**, 17, 2563.
- [74] Raymond, J.; Bhaskar, A.; Goodson, T.; Makiuchi, N.; Ogawa, K.; Kobuke, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17212.
- [75] Wang, Q.; Bruce, W. D. *Synlett.* **1972**, 3769.
- [76] Koepf, M.; Melin, F.; Jaillard, J.; Weiss, J. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 139.
- [77] Nudy, L.; Hutchinson, H.; Schieber, C.; Longo, F. *Tetrahedron* **1984**, 40, 2359.
- [78] Melin, F.; Choua, S.; Bernard, M.; Turek, P.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10750.
- [79] Roth, G.J.; Liepold, B.; Muller, S. G.; Bestmann, H. J. *Synthesis* **2004**, 1, 59.
- [80] Nicolaou, K. C.; Gray, D. L. F.; Tae, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 613.
- [81] Trost, B. M.; Seganish, W. M.; Chung, C. K.; Amans, D. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2948.
- [82] Codsford, N. D.; Kamenencka, T.; Roppe J. R. *U.S. Patent 20050085523*, **2005**.
- [83] Wagner, R.; Johnson, T.; Li, F.; Lindsey, J. *J. Org. Chem.* **1995**, 65, 5266.

- [84] Satake, A.; Shoji, O.; Kobuke, Y. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 635.
- [85] Kissel, P.; Weibel, F.; Federer, L.; Sakamoto, J.; Sclüter, A. *Synlett* **2008**, 12, 1793.
- [86] Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508.
- [87] Zhou, X.; Shan, K. S. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 99.
- [88] Hyslop, A. G.; Kellett, M. A.; Iovine, P. M.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12676.
- [89] Beyler, M.; Beemelmans, C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 17, 2801.
- [90] DiMagno, S. G.; Lin, V. S. Y.; M. J. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5983.
- [91] Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *Porphyrin Handbook*, **2000**, 5, Academic Press, San Diego.
- [92] Thomas, D.; Martell, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 1338.
- [93] Edwards, L.; Dolphin, D.; Gouterman, M.; Adler, A. *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, 38, 16.
- [94] Gouterman, M. *Chem. Phys.* **1959**, 30, 1139.
- [95] Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, 6, 138.
- [96] Trabolsi, A. *Thèse de doctorat*, **2006**, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [97] Brandel, J.; Trabolsi, A.; Traboulsi, H.; Mélin, F.; Koepf, M.; Wytke, J. A.; Elhabiri, M.; Weiss, J.; Albrecht-Gary, A. M. *Inorg. Chem.* **2008**, 48, 3743.
- [99] Kasha, M. *Radiat. Res.* **1963**, 20, 55.
- [100] Kasha, M.; Rawls, H.; El-Baouni, M.; Ashraf, M. *Pure Appl. Chem.*, **1965**, 11, 371.
- [101] Aigouy, L.; De Wilde, Y.; Frétigny, C. *Les nouvelles microscopies : A la découverte du nanomonde*, Editions Belin, Paris, **2006**.
- [102] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Helv. Phys. Acta.* **1982**, 55, 726.
- [103] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 178.
- [104] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 46, 930.
- [105] Pohl, D. W.; Denk, W.; Lanz, M. *Appl. Phys. Lett.* **1984**, 44, 651.
- [106] Williams, C. C.; Wickramasinghe, H. K. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1587.
- [108] Kikkawa, Y.; Koyama, E.; Tsuzuki, S.; Fujiwara, K.; Miyake, K.; Tokuhisa, H.; Kanetsato, M. *Langmuir* **2006**, 22, 6910.
- [109] Kikkawa, Y.; Koyama, E.; Tsuzuki, S.; Fujiwara, K.; Miyake, K.; Tokuhisa, H.; Kanetsato, M. *Chem. Commun.* **2007**, 1343.

- [110] Kikkawa, Y.; Koyama, E.; Tsuzuki, S.; Fujiwara, K.; H.; Kanesato, M. *Langmuir* **2010**, *26*, 3376.
- [111] Kikkawa, Y.; Koyama, E.; Aoyagi, M.; Schneider, N.; Takahashi, M.; Fujiwara, K.; Kanesato, M. *Supramolecular Chemistry* **2011**, *23*, 9.
- [112] Rauch, V.; Wytko, J. A.; Takahashi, M.; Kanesato, M.; Kikkawa, Y.; Weiss, J. *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 1998.
- [113] Hagfeldt, A.; Graätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.
- [114] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., C : Photochem Rev.* **2003**, *4*, 145.
- [115] Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. *Nature Mater.* **2005**, *4*, 455.
- [117] Sgobba, V.; Rahman, G. M. A.; Guldi, D. M.; Jux, N.; Campidelli, S.; Prato, M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2264.
- [118] Ehli, C.; Guldi, D. M.; Herranz, M. Á.; Martín, N.; Campidelli, S.; Prato, M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1498.
- [119] Campidelli, S.; Ballesteros, B.; Filoramo, A.; Díaz Díaz, D.; De la Torre, G.; Torres, T.; Rahman, G. M. A.; Ehli, C.; Kiessling, D.; Werner, F.; Sgobba, V.; Guldi, D. M.; Cioffi, C.; Prato, M.; Bourgoïn, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11503.
- [120] Georges, J. *Spectrochimica Acta*, **1995**, *51*, 985.

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Représentation schématique d'une diode moléculaire.

Figure 1.2 : Structure cristallographique des complexes antennes LH-1 et LH-2 des cyanobactéries.

Figure 1.3 : Deux fils photoniques au sein desquels l'énergie est acheminée d'un donneur d'énergie vers un accepteur d'énergie.

Figure 1.4 : Différentes stratégies de synthèses utilisant des couplages oxydants pour l'obtention d'oligomères de porphyrines en solution ou sur des surfaces.

Figure 1.5 : Schéma des oligomères de porphyrines de zinc et ruban de porphyrine obtenus par oxydation au Sc(III).

Figure 1.6 : Mesures de conductance sur un fil moléculaire unique entre des électrodes d'or.

Figure 1.7 : Oligomères de porphyrines dont on augmente la structuration par ajout de BIPY.

Figure 1.8 : Liste des interactions faibles ainsi qu'un ordre de grandeur de leur valeur respective.

Figure 1.9 : Trimères de porphyrines obtenus par reconnaissance de liaisons hydrogènes.

Figure 1.10 : Oligomères de porphyrines obtenus par coordination de porphyrines avec deux ou quatre sites de coordination avec respectivement du palladium et du platine.

Figure 1.11 : Oligomères de bis-(éthynylimidazolporphyrine) de zinc.

Figure 1.12 : Oligomères de coordination de porphyrines de cobalt (II) par le groupe d'Hunter.

Figure 1.13 : Oligomères de porphyrines conjuguées à taille ajustable.

Figure 1.14 : Agrégats H et agrégats J.

Figure 1.15 : Représentation d'agrégats H de porphyrines substituées par des pérylènes diimides formés par auto-assemblage par interaction π .

Figure 1.16 : Fibrilles et bicouches de porphyrines obtenues à partir de porphyrines quasiment identiques par modulation de la longueur des chaînes alkyles.

Figure 1.17 : Tétrasydronporphyrine utilisée pour la formation de bâtonnets.

Figure 1.18 : Agrégats H hélicoïdaux de porphyrines capables de conserver une information chirale.

Figure 1.19 : Macrocycles de porphyrines par le groupe d'Osuka et images STM sur surface de Cu.

Figure 1.20 : Macrocycles de coordination obtenus par le groupe de Kobuke.

Figure 1.21 : Images STM des oligomères du groupe d'Osuka et structure radiocristallographique des rubans de porphyrines.

Figure 1.22 : Suprapolymères obtenus par reconnaissance via interactions π d'une fluorénone par une pince de porphyrines.

Figure 1.23 : Croissance d'oligomères de coordination dirigée entre deux nanoparticules (AuNP-2), principe et image AFM.

Figure 1.24 : Images STM des hexamères de porphyrines de zinc.

Figure 1.25 : Photographies des bâtonnets de ZnOEP observés par « scanning electron microscopy », schéma du transistor à effet de champ et image AFM de ce dernier.

Figure 1.26 : Formation de polymères de porphyrines par activation de liaison C-Br par chauffage, formation de dimères, de fils et de réseaux.

Figure 1.27 : Formation de polymères de coordination sur surface de cuivre par activation de liaisons C-H.

Figure 1.28 : Complexe d'inclusion Porphén + imidazole.

Figure 1.29 : Porphyrines pour l'auto-assemblage en fils moléculaires ainsi que le comportement du système en fonction de la surface dépôt et du solvant.

Figure 2.1 : Principe de formation de fils moléculaires assistée par la surface, et couples chaînes latérales-surface développant des interactions stabilisantes utilisées.

Figure 2.2 : Dynamique d'assemblage avec l'espaceur court.

Figure 2.3 : Principe d'assemblage des Porphens doublement fonctionnalisées par un bras imidazole.

Figure 2.4 : Principe de l'auto-assemblage d'édifices cycliques à partir de Porphen.

Figure 2.5 : Molécules à espaceur court ciblées.

Figure 2.6 : Molécules à espaceurs long ciblées.

Figure 3.1 : Cône d'anisotropie magnétique d'une porphyrine.

Figure 3.2 : Représentation des axes de symétrie des porphyrines.

Figure 3.3 : Représentation des quatre orbitales frontières pour des porphyrines de symétrie D_{4h} portant des groupements phényles ou alkyles en position meso ainsi que le diagramme énergétique des transitions électroniques (HOMOs et LUMOs) au sein du système.

Figure 3.4 : Comparaison des spectres RMN 1H de **22** et **22Zn** à 25 °C (300 MHz).

Figure 3.5 : Spectres RMN 1H (agrandissement entre 3 et 11 ppm) de **24Zn** réalisés à températures variables.

Figure 3.6 : Spectres RMN 1H du dosage de **22Zn** (1×10^{-4} M) par le 2-MeIm.

Figure 3.7 : Spectres RMN 1H de **22Zn** dans la pyridine- d_5 à température ambiante (agrandissement de 7 à 10 ppm) (400 MHz).

Figure 3.8 : Superposition des mesures RMN DOSY sur des solutions de **22Zn** dans la pyridine- d_5 .

Figure 3.9 : Superposition des mesures RMN DOSY sur des solutions de **25Zn** dans la pyridine- d_5 .

Figure 3.10 : Spectres d'absorption de **22** entre 10^{-7} et 10^{-4} M et tracé de l'absorbance à 436 nm en fonction de la concentration en **22**.

Figure 3.11 : Spectres d'absorption de **22Zn** sur deux dosages en concentration de 10^{-7} à 10^{-4} M et évolution de l'absorbance à 425 nm en fonction de la concentration en **22Zn**.

Figure 3.12 : Modélisation des trois types d'associations possibles pour la formation d'un dimère, in-in, in-out, out-out.

Figure 3.13 : Spectres électroniques recalculés du monomère **22Zn** et de son dimère.

Figure 3.14 : Tracés des dosages de **22Zn** par l'imidazole.

Figure 3.15 : Molécule modèle envisagée pour aider à l'interprétation des dosages de **22Zn** par l'imidazole et la N-MeIm.

Figure 3.16 : Evolution de l'absorption de **22Zn** à $C = 10^{-5}$ M dans la pyridine sur une semaine.

Figure 3.17 : Etude qualitative du remplacement de la pyridine par du CH_2Cl_2 dans une solution de monomère **22Zn** et évolution au cours du temps.

Figure 3.18 : Superposition des spectres RMN 1H de **36** dans $CDCl_3$ sur des spectromètres de 400 MHz et 300 MHz ; mise en évidence de la rotation du bras imidazole.

Figure 3.18 : Modélisation avec le logiciel Spartan d'un hexamère cyclique formé par auto-assemblage de **36Zn**

Figure 3.20 : Spectres RMN 1H de **36Zn**. Mise en évidence du monomère.

Figure 3.21 : Superposition des mesures RMN DOSY sur des solutions de **36** et **36Zn**.

Figure 3.22 : Dosage en concentration de **36Zn** entre 10^{-7} M et 10^{-4} M. Spectres d'absorption et agrandissement sur les bandes Q.

Figure 3.23 : Tracés des spectres d'absorption limites des dosages de **36Zn** par l'imidazole et le 2-MeIm.

Figure 3.24 : Modélisation de la forme dimérique de **36Zn** réalisée avec le logiciel Spartan.

Figure 4.19 : Représentation schématisée d'un microscope AFM (cas où le tube piézoélectrique supporte le cantilever).

Figure 4.2 : Hauteur (a) et largeur (b) de **22Zn**, **23Zn** et **24Zn**.

Figure 4.3 : Images AFM de **24Zn** sur HOPG. Dropcast de solutions de CHCl_3 à différentes concentrations.

Figure 4.4 : Images AFM de **22Zn**, **23Zn** et **24Zn** sur HOPG. Dépôt de solutions à 0,1 mM par spincasting.

Figure 4.5 : Images AFM de **22Zn**, **23Zn** et **24Zn** (5 μM dans le CHCl_3) dropcast sur HOPG.

Figure 4.6 : Mesure de la hauteur des espèces observée sur l'image fig.4.4 c) par analyse de la section de l'image AFM et représentation des dimensions d'un monomère de Porphén.

Figure 4.7 : Images AFM de **22Zn**, **23Zn** et **24Zn** dropcast sur HOPG.

Figure 4.8 : Mesure de la hauteur des espèces observée sur l'image fig.4.7 b) par analyse de la section de l'image.

Figure 4.9 : Images AFM des dépôts de solutions de **22Zn** (10 μM , dropcast, CH_2Cl_2 , HOPG).

Figure 4.10 : Images AFM des dépôts de solutions de **24Zn** (10 μM , dropcast, CH_2Cl_2 , HOPG).

Figure 4.11 : Images AFM des dépôts de solutions **25Zn** (10 μM , dropcast, CH_2Cl_2 , HOPG).

Figure 4.12 : Images AFM des dépôts de solutions de **25Zn** (10 μM , dropcast, THF, HOPG).

Figure 4.13 : Images AFM des dépôts de solutions de **25Zn** (10 μM , dropcast, mica).

Figure 4.14 : Images AFM des dépôts de solutions de **2Zn** (10 μM , CH_2Cl_2 , dropcast, HOPG).

Figure 4.15 : Principe de fonctionnement et niveaux d'énergie au sein d'une DSC.

Figure 4.16 : **37Zn**.

Figure 4.17 : Comparaison des tracés de densité de courant en fonction du voltage pour les DSC de **25Zn** et N719.

Figure 4.18 : Structure des oligomères et modélisation de l'association entre un nanotube et l'oligomère $n = 6$ à l'aide de logiciel Hyper Chem.

Figure 4.19 : Comparaison d'images AFM et de coupes de SWCNT sur surface de SiO_2 avant et après dropcast de la solution de porphyrine **3Zn**.

Figure 4.20 : Possible présence de fils moléculaires à même la surface.

Figure 4.21 : Comparaison d'images AFM et de coupes de SWCNT repérés sur surface de SiO_2 , avant (à gauche) et après (à droite) dropcast de la solution de porphyrine **3Zn** (échelles en nm).

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 2.1 : Synthèse de la diméthoxy Porphén 5.

Schéma 2.2 : Déprotection des phénols et introduction des chaînes alkyles.

Schéma 2.3 : Bromation de la Porphén.

Schéma 2.4 : Bromation et introduction des chaînes PEG.

Schéma 2.5 : Fonctionnalisation de la Porphén avec des groupements ester et acide carboxylique.

Schéma 2.6 : Ancienne synthèse du 2-éthynylimidazole protégé.

Schéma 2.7 : Utilisation du réactif de Bestmann pour la synthèse de 2-éthynylimidazole.

Schéma 2.8 : Couplage de Sonogashira et métallation.

Schéma 2.9 : Suite de l'ancienne stratégie de synthèse de l'espaceur long.

Schéma 2.10 : Alternative n°1 à la synthèse d'origine des porphyrines à espaceur long.

Schéma 2.11 : Couplage de Sonogashira à partir de 2-éthynylimidazole déprotégé.

Schéma 2.12 : Nouvelle voie de synthèse de l'espaceur long.

Schéma 2.13 : Couplage de Suzuki, déprotection et métallation.

Schéma 2.14 : Bifonctionnalisation de la Porphén avec deux bras imidazole.

Schéma 2.15 : Synthèse du bras imidazole coudé.

Schéma 2.16 : La porphyrine cible **36Zn**.

RÉFÉRENCES RMN ^1H

p.162 : Spectre RMN ^1H de **22** avec attribution complète des signaux.

D'expérience, les Porphens de zinc présentent des spectres RMN ^1H très similaires à leurs analogues bases libres, hormis bien sûr les protons de cœur de la porphyrine qui ne sont plus présents à -2 ppm. Pour cette raison, il est supposé que les monomères **22Zn** ont une signature spectrale très proches de celle du spectre de **22** présenté ci-après.

De plus, la seule différence entre **22Zn**, **23Zn** et **24Zn** est la longueur des chaînes latérales. La zone comportant les signaux des protons aromatiques doit par conséquent être identique dans les espèces monomériques. Le même spectre de **22** peut donc également servir de référence pour l'identification des espèces monomériques de **23Zn** et **24Zn**.

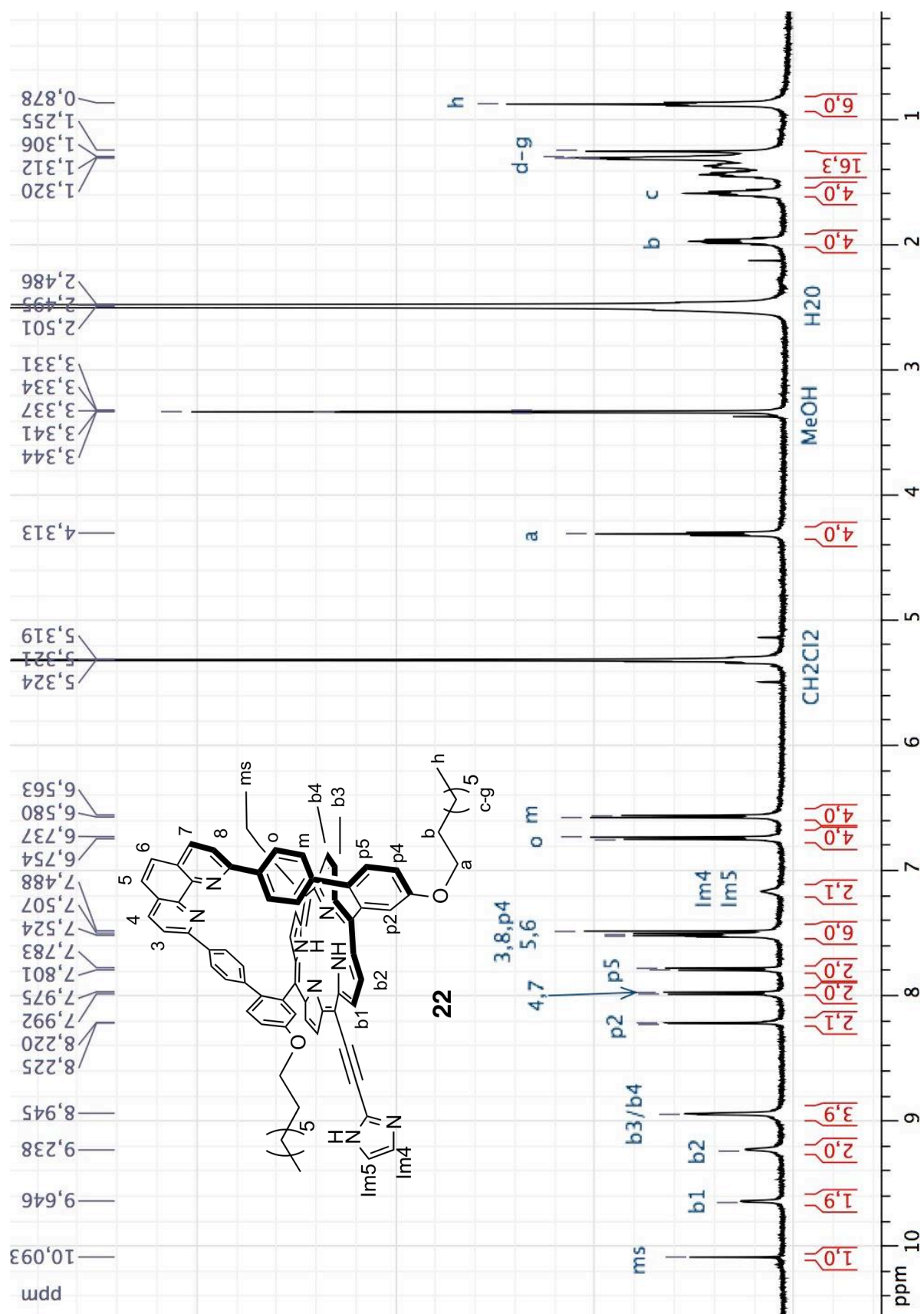
p. 163 : Spectre RMN ^1H du dimère **(36Zn)₂** avec attribution complète des signaux.

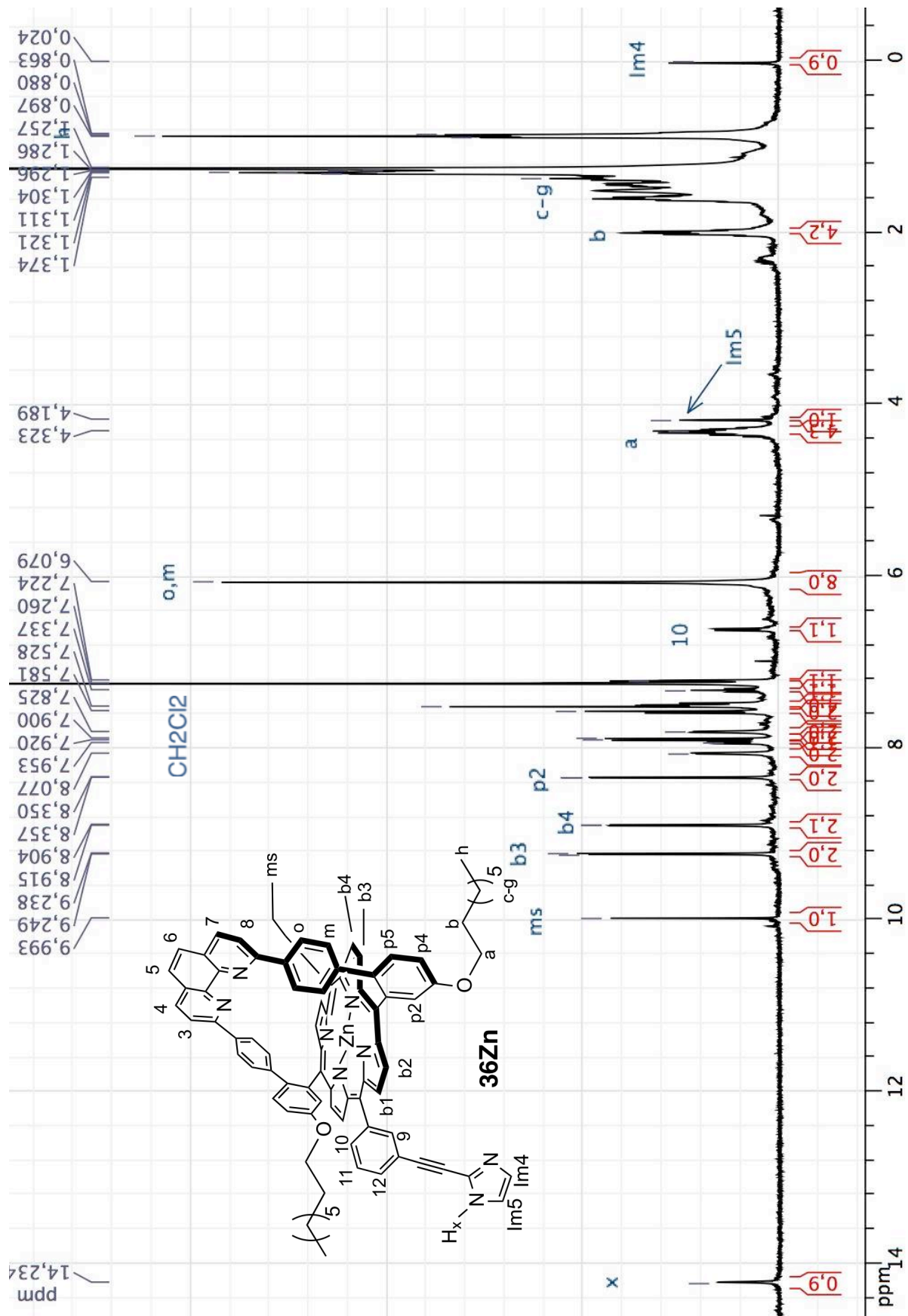
p. 164 : Agrandissement du spectre RMN ^1H du dimère **(36Zn)₂** entre 8,6 et 6,6 ppm.

p. 165 : Spectre RMN 2D ($^1\text{H}/^1\text{H}$) COSY du dimère **(36Zn)₂** entre 9,5 et 6 ppm. Mise en évidence de couplages vicinaux entre les deux massifs de protons β -pyrroliques.

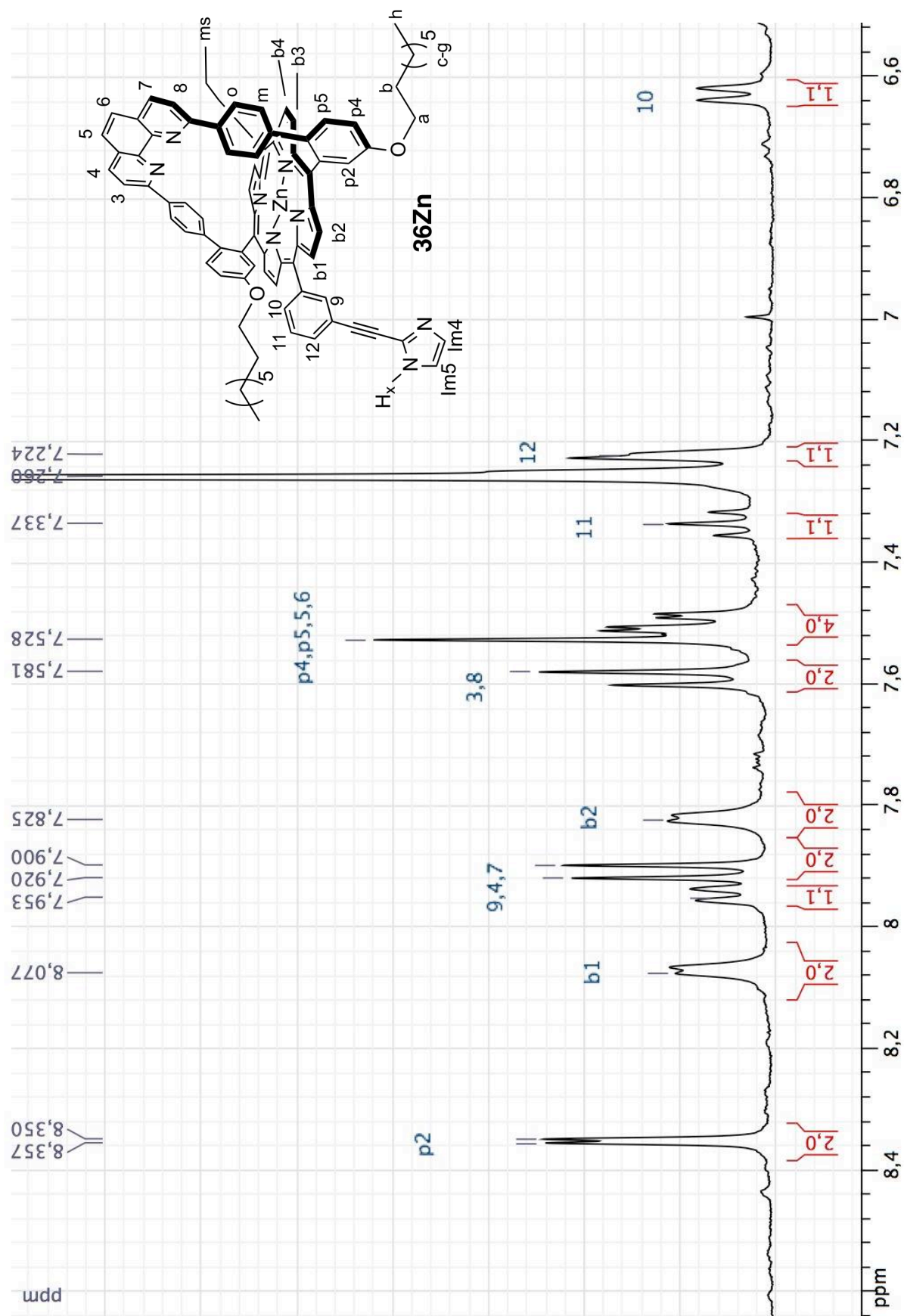
p. 166 : Spectre RMN 2D ($^1\text{H}/^1\text{H}$) ROESY du dimère **(36Zn)₂**.

RMN ^1H (400 MHz) : CD_2Cl_2



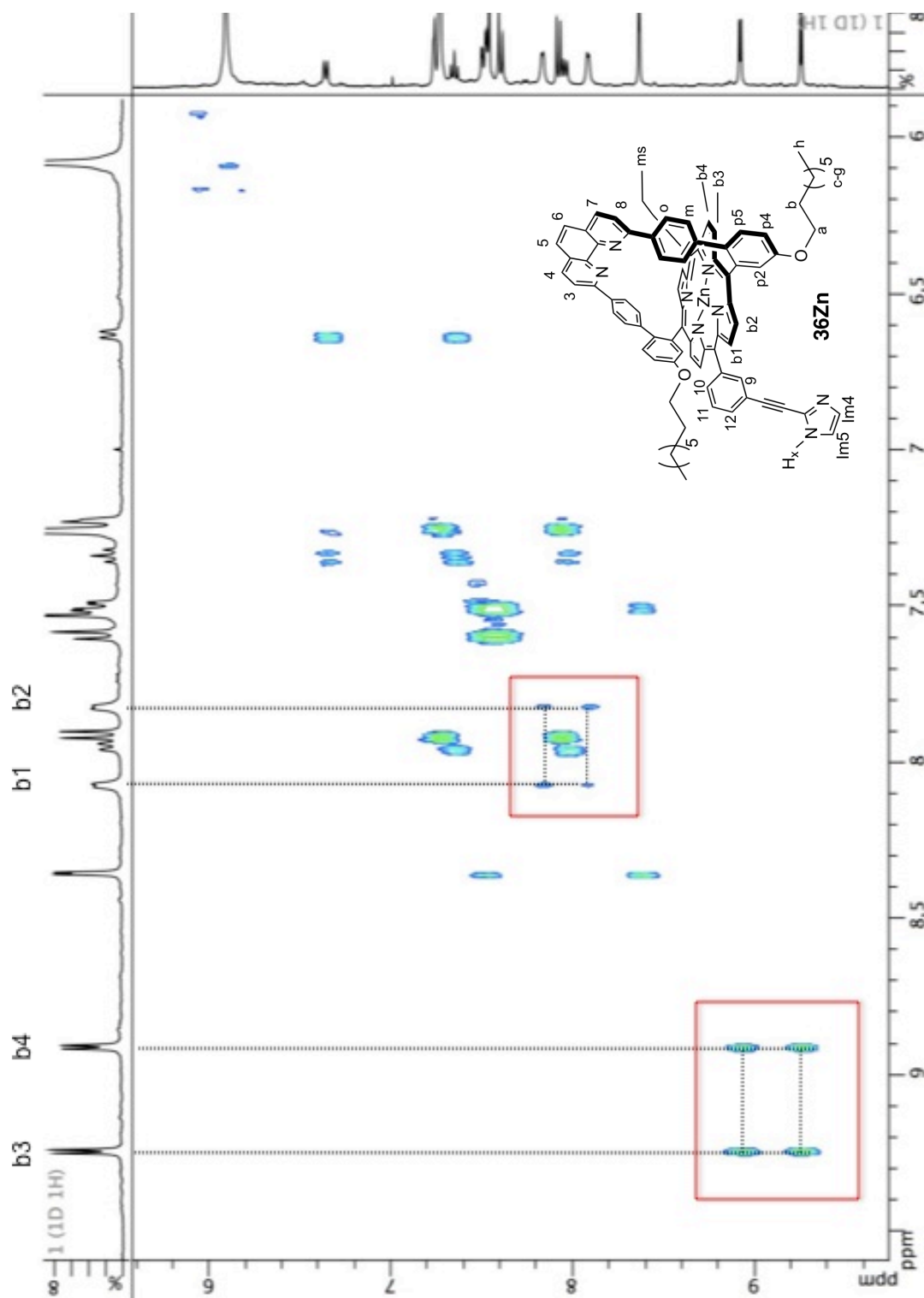


RMN ¹H (400 MHz) : CDCl₃



RMN ¹H (400MHz) : CDCl₃

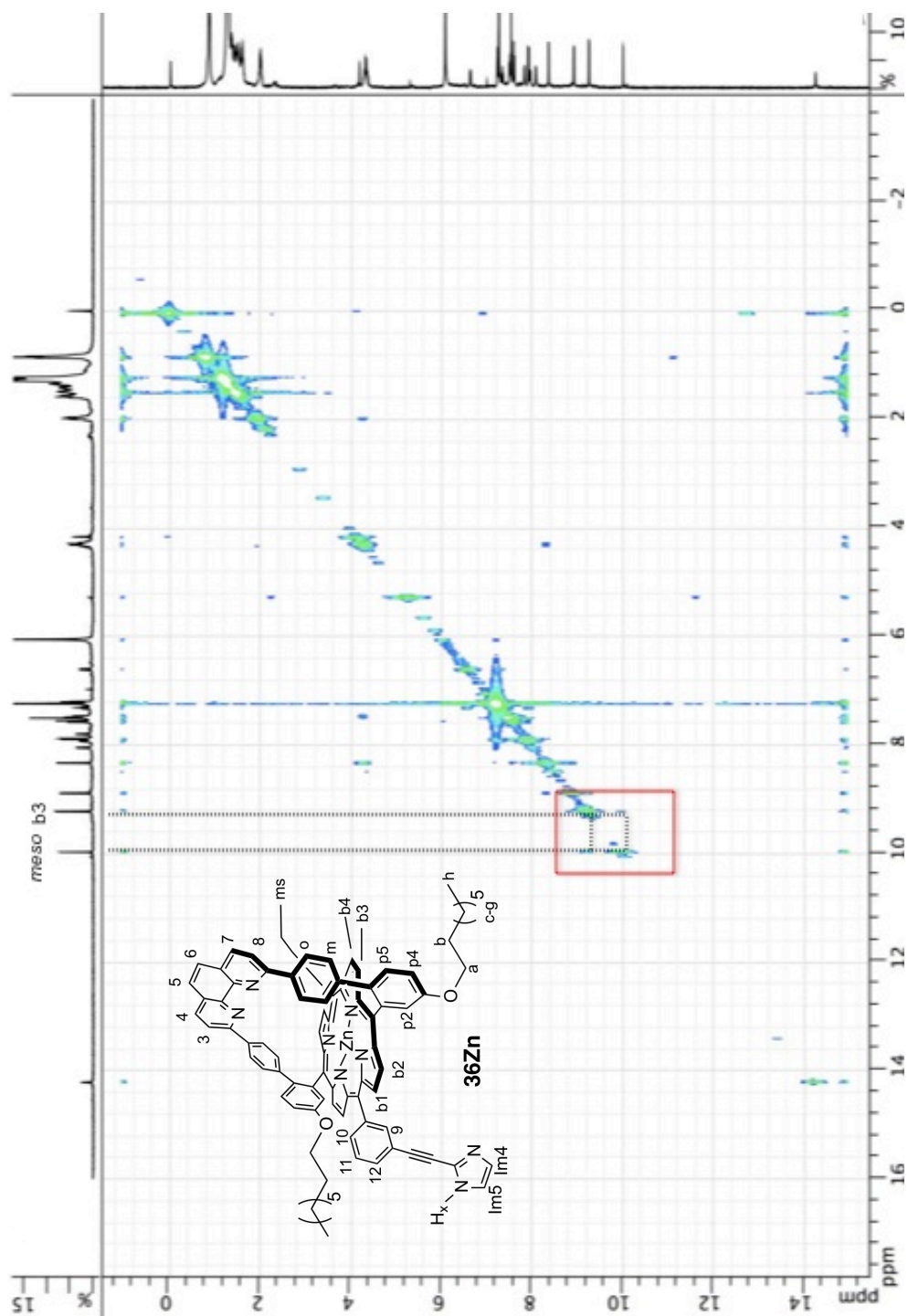
L'analyse du spectre 1D/¹H (p163-164) permet d'attribuer tous les signaux en dehors des protons β-pyrroliques. Cette étude 2D permet de vérifier le positionnement des signaux de ces protons en vérifiant leur corrélation mutuelle, mais pas de déterminer quel massif correspond à b1-b2 ni celui correspondant à b3-b4.



RMN 2D COSY (400MHz) : CDCl₃

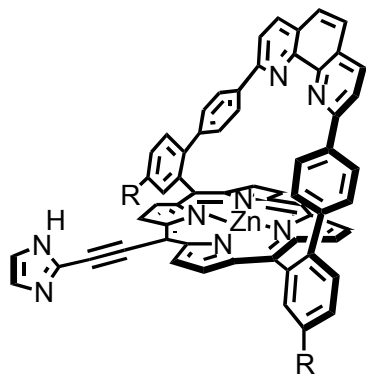
Mise en évidence du couplage spatial entre le proton *meso* et un des signaux appartenant à un des massifs de signaux des protons β -pyrroliques. Il s'agit ainsi nécessairement du proton b3. On peut ainsi en déduire l'attribution de b1, b2 et b4.

Cette étude ne montre en revanche aucune corrélation spatiale preuve de la formation du dimère.

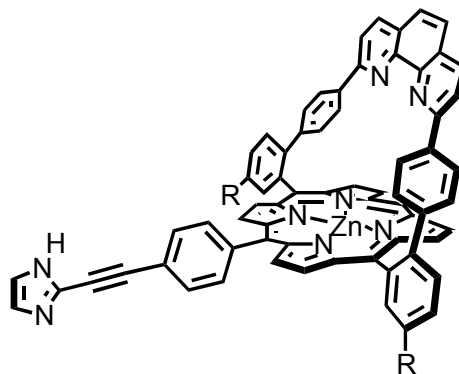


RMN 2D ROESY (400MHz) : CDCl_3

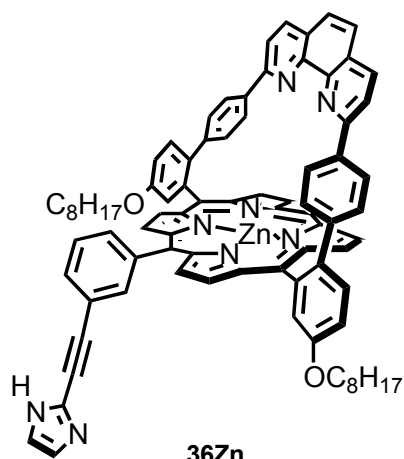
RÉCAPITULATIF DES COMPOSÉS



22Zn : $R = OC_8H_{17}$
23Zn : $R = OC_{12}H_{25}$
24Zn : $R = OC_{18}H_{37}$
25Zn : $R = O(CH_2CH_2O)_3CH_3$



1Zn : $R = OC_{12}H_{25}$
2Zn : $R = OC_{18}H_{37}$
27Zn : $R = OC_8H_{17}$



36Zn

Synthèse et étude d'architectures porphyriniques auto-assemblées

Résumé

L'objectif de ces travaux est la synthèse de molécules destinées à la formation de fils moléculaires par auto-assemblage. La reconnaissance sélective d'un noyau imidazole par une porphyrine de zinc à anse phénanthroline est utilisée comme outil pour l'assemblage. Plusieurs variations structurales ont été apportées aux blocs d'assemblage de manière à explorer différentes possibilités de contrôle sur la formation des fils moléculaires. Sont présentés dans ce document, les synthèses des molécules, ainsi qu'une partie des études réalisées pour interpréter la nature des assemblages formés à la fois en solution, mais également sur des surfaces. La microscopie à force atomique a mis en évidence des espèces linéaires régulières auto-assemblées dont la formation est assistée par la surface.

Mots-clés: Porphyrine, Auto-assemblage, Fils moléculaires, Chimie supramoléculaire, Microscopie à champ de force.

Résumé en anglais

The selective recognition of imidazole by a phenanthroline-strapped zinc porphyrin was used as a tool for the self-assembly of molecular wires. Several structural variations on the building blocks were explored as a way to control the formation of the molecular wires. This thesis presents the synthesis of the molecules investigated and studies of the assemblies formed in solution and on surfaces. Self-assembled linear species, whose formation was assisted by the surface, were observed by atomic force microscopy.

Keywords: Porphyrin, Self-assembly, Molecular wires, Supramolecular chemistry, Atomic force microscopy.